THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

École doctorale : I-MEP² - Ingénierie - Matériaux, Mécanique, Environnement, Energétique, Procédés, Production
Spécialité : 2MGE - Matériaux, Mécanique, Génie civil, Electrochimie
Unité de recherche : CEA/LITEN - Laboratoire d'Innovation pour les Technologies des Energies Nouvelles et les Nanomatériaux

Développement de couches minces déposées par ablation laser pulsée pour les cellules solaires tandem pérovskite sur silicium

Development of thin films by pulsed laser deposition for perovskite on silicon tandem solar cells

Présentée par :

Kilian ALCOCER

Direction de thèse :

Solenn BERSON DIRECTRICE DE RECHERCHE, CEA - Centre de Grenoble	Directrice de thèse
Florian DUPONT CEA	Co-encadrant de thèse

Rapporteurs :

Nathanaelle SCHNEIDER
DIRECTRICE DE RECHERCHE, CNRS délégation Ile-de-France Sud
Emmanuelle DELEPORTE
PROFESSEURE DES UNIVERSITES, ENS Paris-Saclay

Thèse soutenue publiquement le **2 février 2026**, devant le jury composé de :

Erwann FOURMOND, PROFESSEUR DES UNIVERSITES, INSA Lyon	Président
Solenn BERSON, DIRECTRICE DE RECHERCHE, CEA centre de Grenoble	Directrice de thèse
Nathanaelle SCHNEIDER, DIRECTRICE DE RECHERCHE, CNRS délégation Ile-de-France Sud	Rapporteure
Emmanuelle DELEPORTE, PROFESSEURE DES UNIVERSITES, ENS Paris-Saclay	Rapporteure
Daniel BELLET, PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Grenoble INP - UGA	Examinateur

Invités :

Florian DUPONT
INGENIEUR DE RECHERCHE, CEA Centre de Grenoble

Remerciements

Je dédie ce travail à tous ceux ayant contribué à son aboutissement, ainsi qu'à ceux qui s'en serviront.

En premier lieu, je souhaite remercier mon encadrement, Florian Dupont et Solenn Berson, pour leurs conseils, leurs enseignements, leur implication étroite et leur bienveillance tout au long de cette aventure humaine et scientifique.

Au sein du CEA Grenoble m'ayant accueilli quotidiennement, ma gratitude se tourne d'abord vers l'équipe PLD du LETI, en particulier Florian, Pierrick Morin, Elsa Parrat, Natalia Zambrano, Elise Foulon, Mathieu Bernard et Kevin Guy, pour nos échanges scientifiques ou plus informels, et votre aide précieuse autour de la PLD. Je souhaite remercier tout particulièrement Elise pour sa contribution au Chapitre 4 grâce aux manipulations réalisées dans le cadre de son stage. Pour leur soutien quotidien et leur bonne humeur, je remercie également les membres et ex-membres du bureau 530 non cités ci-dessus, notamment Benjamin Dey et Taha Vollaire. Pour son rôle clef dans la préservation des échantillons en boîte à gants et dans l'animation du SDEP, je souhaite remercier Sylvain Poulet. J'exprime aussi toute ma reconnaissance aux autres doctorants de Grenoble, Tiphaine, Louis-David, Laurent, Jules, Julie, Pierre, Amanda, Mathieu et bien d'autres, qui ont largement contribué à la bonne ambiance ayant régné durant cette thèse.

Côté CEA LITEN, à l'Institut National de l'Energie Solaire (INES) du Bourget du Lac, mes remerciements vont d'abord à mon laboratoire d'affectation, le Laboratoire des Cellules Tandem (LCT) dirigé par Malek Benmansour. Pour leur aide lors des intégrations en cellules ainsi que pour les formations en salle blanche, j'aimerais remercier Carine Roux, Emmanuelle Fayard, Nathalie Nguyen et Caroline Bal. Je voudrais aussi remercier Virginie Brizé pour ses suggestions autour de la PLD, Helen Bristow et Matthias Demuylder pour les essais de stabilité, Séverine Bailly pour ses clichés MEB, Matthieu Manceau pour les conseils de formulation pérovskite et la fourniture de *bottom cells* hétérojonction, ainsi qu'Olivier Dupré pour ses conseils de mesure. Je ne saurais manquer de remercier les autres doctorants du LCT, Jules Allegre, Thomas Gomes et Kristell Carreric, pour les bons moments passés au labo ou en congrès. Hors du LCT, je salue également l'aide de Thibaut Desrues pour la fourniture de *bottom cells* haute température.

Par ailleurs, je souhaite exprimer toute ma gratitude aux experts de la Plateforme de Nano-Caractérisation de Grenoble, pour les expériences réalisées et leurs avis éclairés. De façon non exhaustive, j'adresse mes remerciements à Olivier Renault pour les mesures UPS, Vincent Thoreton et Eric De Vito pour les analyses ToF-SIMS, Eugénie Martinez pour l'XPS, ainsi qu'à Nicolas Bernier et Gauthier Lefèvre pour les analyses TEM. Je désire également saluer les collaborations externes, avec la plateforme ARCANE du LP2i de Bordeaux pour les mesures RBS/NRA et avec l'Institut Lavoisier de Versailles pour les analyses UPS complémentaires.

Enfin, merci du fond du cœur à ma famille et à mes amis pour leur amour, leur présence et leur soutien indéfectible, sans lesquels cette thèse n'aurait pu aboutir.

Abstract

This thesis focuses on the development of inorganic thin films grown by pulsed laser deposition (PLD) for perovskite-on-silicon tandem solar cells. The objective is to demonstrate the potential of this physical vapor deposition (PVD) technique for a fast, stoichiometric, large-area and solvent-free fabrication, aiming for improved stability and low substrate damage.

Three materials were investigated within a coherent framework: SnO_2 as electron transport layer (ETL), NiO_x as hole transport layer (HTL), and the inorganic perovskite $CsPbI_3$ as absorber. The overarching goal is to establish a complete vapor-phase pathway that ensures interface integrity, device stability, and compatibility with industrial upscaling.

SnO_2, deposited at room temperature without damaging the sensitive perovskite absorber, was integrated into 9 cm² p–i–n perovskite/silicon tandem cells, achieving 23% power conversion efficiency (PCE) and a 77% fill factor (FF), performance comparable to ALD-grown tin oxide. NiO_x, also fabricated by room-temperature PLD, yielded devices with 22% efficiency and a 77% FF, with confirmed stability under prolonged illumination. Combining these two metal oxides within the same device, together with a transparent ITO electrode also deposited by PLD, demonstrates the feasibility of fabricating all three contact layers of the perovskite top cell using a single physical vapor deposition technology. The devices reach up to 23% efficiency and 75% FF, and operate stably after encapsulation, with up to 92% of initial power after five months of outdoor monitoring.

Finally, inorganic $CsPbI_3$ perovskite deposited by PLD enabled the first functional single-junction devices (PCE = 11.1%, FF = 72%) obtained from a single-source PVD process for this composition. The films exhibit good conformality on textured silicon and remarkable large-area uniformity (707 cm², 300 mm wafer), indicating compatibility with G12-scale substrates.

Overall, these results establish PLD as a versatile, chemistry-free vapor-phase deposition technology suitable for the rapid fabrication of high-performance, stable, and uniform inorganic layers, and lay the groundwork for a future inorganic perovskite top cell in tandem on silicon.

Résumé de thèse

Cette thèse porte sur le développement de couches minces inorganiques déposées par ablation laser pulsée (PLD) pour les cellules solaires tandem pérovskite sur silicium. L'objectif est de démontrer le potentiel de cette technique de dépôt physique phase vapeur (PVD) pour une fabrication rapide, stœchiométrique, grande surface et sans solvants, dans une optique de stabilité accrue et de faible endommagement des substrats.

Trois matériaux ont été étudiés dans une approche cohérente : le SnO_2 comme couche de transport d'électrons (ETL), le NiO_x comme couche de transport de trous (HTL) et la pérovskite inorganique $CsPbI_3$ comme absorbeur. L'enjeu global est d'établir une voie vapeur complète conciliant intégrité d'interface, stabilité des dispositifs et mise à l'échelle industrielle.

Le SnO_2, déposé à température ambiante sans endommagement de l'absorbeur en pérovskite sensible, a permis une intégration en cellules tandem pérovskite/silicium p–i–n de 9 cm², atteignant 23 % de rendement (PCE) et 77 % de facteur de forme (FF), des performances équivalentes à l'oxyde d'étain obtenu par ALD. Le NiO_x, également élaboré par PLD à température ambiante, a conduit à des dispositifs de 22 % d'efficacité et 77 % de FF, avec une stabilité confirmée sous illumination prolongée. L'association de ces deux oxydes métalliques dans la même cellule, accompagnée d'une électrode transparente d'ITO déposée également par PLD, démontre la faisabilité de la fabrication des trois couches de contact de la cellule supérieure pérovskite à partir d'une même technologie de dépôt physique. Les cellules atteignent jusqu'à 23 % de rendement et 75 % de FF, avec un fonctionnement stable après encapsulation et suivi en conditions extérieures pendant cinq mois.

Enfin, la pérovskite inorganique $CsPbI_3$ déposée par PLD a conduit à de premières cellules simple jonction fonctionnelles (PCE = 11,1 %, FF = 72 %), une première pour un dépôt PVD à source unique de cette composition. Les films présentent une bonne conformité sur silicium texturé et une uniformité remarquable sur grande surface (707 cm², wafer 300 mm), indiquant la compatibilité du procédé avec les substrats G12.

Ces travaux établissent la PLD comme une technologie de dépôt vapeur polyvalente et sans chimie, adaptée à la fabrication rapide de couches inorganiques performantes, stables et uniformes, et posent les bases d'une future cellule pérovskite inorganique en tandem sur silicium.

Table des matières

Remerciements 1
Abstract 2
Résumé de thèse 3
Table des matières 4
Introduction générale 8
1. Généralités et Etat de l'Art 10
1.1 Les cellules solaires tandem pérovskite sur silicium 10
1.1.1 Principe de fonctionnement d'une cellule solaire 10
1.1.1.1 Jonction P-N 10
1.1.1.2 Caractéristique courant-tension 11
1.1.1.3 Circuit équivalent et résistances 12
1.1.2 Photovoltaïque silicium proche de sa limite et intérêt des cellules tandem 13
1.1.2.1 Cellules SHJ-HIT 14
1.1.2.2 Cellules TOPCon 14
1.1.2.3 Limite théorique et intérêt des cellules tandem pérovskite sur silicium 15
1.1.3 Emergence des pérovskites halogénées 17
1.1.3.1 Définition et structure cristalline 17
1.1.3.2 Propriétés optoélectroniques 19
1.1.3.3 Stabilité 21
1.2 Les couches de transport de charges dans les cellules pérovskite 25
1.2.1 Comparaison des couches de transport d'électrons : le SnO_2 comme candidat inorganique prometteur 26
1.2.2 Comparaison des couches de transport de trous : le NiO_x comme candidat inorganique prometteur 31
1.3 L'intérêt du dépôt par ablation laser pulsée (PLD) dans la fabrication de la sous-cellule pérovskite 38
1.3.1 Comparaison des méthodes de dépôt des couches minces constitutives de la sous-cellule pérovskite 39
1.3.2 Avantages de la PLD vers une fabrication grande-échelle 42
1.3.3 Oxydes métalliques de contact sélectif et électrodes transparentes élaborés par PLD 48
1.3.4 Absorbeurs en pérovskite halogénée élaborés par PLD 52
1.4 Conclusion du chapitre 1 57
2. Matériels et méthodes 59
2.1 Equipement de dépôt PLD pour wafer grande surface au CEA Leti 59
2.1.1 PLD300A 59
2.1.2 Approche du balayage de la pression de gaz d'arrière-plan en PLD 61

2.1.3 Autres paramètres du dépôt PLD et leur réglage 62
2.1.3.1 Fréquence de pulse 62
2.1.3.2 Fluence 62
2.1.3.3 Uniformité radiale 63
2.1.4 Matériaux cibles employés 64
2.2 Fabrication de cellules solaires pérovskite au CEA INES 66
2.2.1 Transfert d'échantillons entre deux sites 66
2.2.2 Protocole de fabrication de cellules pérovskite simples jonctions en configuration p-i-n ...67
2.2.3 Protocole de fabrication de cellules tandem pérovskite-sur-silicium en configuration p-i-n 68
2.3 Méthodes de caractérisation 69
2.3.1 Caractérisation de dépôts témoins pour étude matériau 69
2.3.1.1 Mesure quatre pointes : résistance de feuille 69
2.3.1.2 Effet Hall : mobilité et concentration de porteurs 70
2.3.1.3 Spectrophotométrie : transmittance et réflectance 70
2.3.1.4 Ellipsométrie : épaisseur et indices optiques 71
2.3.1.5 Réflectométrie de rayon X (XRR) : épaisseur, densité, rugosité 71
2.3.1.6 Microscopie à force atomique (AFM) : rugosité 71
2.3.1.7 Spectroscopie de photoélectrons X (XPS) : stœchiométrie et VBM 72
2.3.1.8 Spectroscopie de photoélectrons UV (UPS) : travail de sortie et maximum de bande de valence 72
2.3.1.9 Spectrométrie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS) : stœchiométrie 73
2.3.1.10 Microscopie électronique à balayage (MEB) : morphologie des couches et quantifications élémentaires 73
2.3.1.11 Photoluminescence (PL) : gap et phase de la pérovskite 73
2.3.1.12 Diffraction des rayons X (DRX) : phases cristallines 74
2.3.2 Caractérisation de cellules solaires à base de pérovskite 74
2.3.2.1 Simulateur solaire 74
2.3.2.2 Microscopie électronique en transmission (TEM) : vue en coupe détaillée de la sous-cellule supérieure pérovskite et profils élémentaires 76
2.3.2.3 Spectrométrie de masse à temps de vol d'ions secondaires (ToF-SIMS) : profils chimiques dans la sous-cellule supérieure pérovskite 76
3. Développement des couches de transport d'électrons et de trous en SnO_2 et NiO_x par PLD ___ 77
3.1 Dépôt à température ambiante d'oxydes sélectifs et transparents 77
3.1.1 Dépôt d'oxyde d'étain IV pour le transport des électrons 77
3.1.1.1 Propriétés électriques du SnO_2 PLD 77
3.1.1.2 Propriétés optiques du SnO_2 PLD 82
3.1.1.3 Structure et morphologie du SnO_2 PLD 86
3.1.1.4 Stœchiométrie du SnO_2 PLD 90

3.1.1.5 Diagramme de bandes du SnO_2 PLD 91
3.1.2 Dépôt d'oxyde de nickel pour le transport des trous 92
3.1.2.1 Propriétés électriques du NiO_x PLD 92
3.1.2.2 Propriétés optiques du NiO_x PLD 95
3.1.2.3 Structure et morphologie du NiO_x PLD 98
3.1.2.4 Stœchiométrie du NiO_x PLD 101
3.1.2.5 Diagramme de bandes du NiO_x PLD 103
3.2 Optimisation des paramètres de dépôt et des performances en cellules simple jonction p-i-n 105
3.2.1 Enseignements des essais d'intégration préliminaires du SnO_2 105
3.2.2 Pistes explorées pour un dépôt de SnO_2 sans endommagement des couches sous-jacentes 108
3.2.2.1 Une approche haute pression restreinte en configuration p-i-n 109
3.2.2.2 Une approche basse fluence alliant dépôt doux et teneur en oxygène maîtrisée 111
3.2.3 Stratégies d'optimisation du NiO_x à haut facteur de forme 115
3.2.3.1 Restauration du photo-courant 116
3.2.3.2 Amélioration de la tension de circuit ouvert 117
3.2.3.3 Conclusion et pistes complémentaires sur l'optimisation du NiO_x 120
3.3 Intégration en cellules tandem p-i-n grande surface 121
3.3.1 Transfert en tandem des conditions sélectionnées en simple jonction 121
3.3.1.1 NiO_x 121
3.3.1.2 SnO_2 124
3.3.2 Combinaison des oxydes développés - jusqu'à trois couches de contact fabriquées par PLD en cellule tandem 130
3.3.3 Etude de la stabilité des cellules tandem 137
3.3.3.1 Stabilité au stockage et après vieillissement accéléré 137
3.3.3.2 Identification de mécanismes de dégradation potentiels par analyse des profils chimiques 141
3.3.3.3 Stabilité opérationnelle des cellules encapsulées en conditions extérieures 143
3.4 Conclusion du chapitre 3 146
4. Développement d'un absorbeur en pérovskite halogénée inorganique par PLD _____ 148
4.1 Faisabilité du dépôt de pérovskite inorganique $CsPbI_3$ par PLD 148
4.2 Optimisation matériau 152
4.2.1 Dépôt de pérovskite par PLD 152
4.2.2 Recherche d'une condition de dépôt photo-active et stable à l'ambiante 155
4.2.2.1 Premiers développements sur $CsPbI_2Br$ 155
4.2.2.2 Bascule des développements sur $CsPbI_3$ vers un gap plus adapté 159
4.2.3 Limites du dépôt à température ambiante 163
4.2.4 Optimisation du recuit de $CsPbI_3$ sur substrat verre 165

4.3 Intégration de $CsPbI_3$ par PLD en cellules simples jonctions 173
4.3.1 Premières cellules fonctionnelles à base de $CsPbI_2Br$ par PLD 173
4.3.2 Premières cellules fonctionnelles à base de $CsPbI_3$ par PLD 175
4.4 Vers une intégration de $CsPbI_3$ PLD en tandem sur silicium 182
4.5 Optimisation de l'uniformité du dépôt grande surface sur 707 cm² 188
4.6 Conclusion du chapitre 4 193
Conclusion générale 195
5. Annexes 198
6. Bibliographie 210

Introduction générale

Le titre de cette thèse – « Développement de couches minces déposées par ablation laser pulsée pour les cellules solaires tandem pérovskite sur silicium » – résume en quelques mots un ensemble d'enjeux énergétiques, technologiques et scientifiques qui s'inscrivent dans une transition mondiale. Pour en comprendre la portée, il est utile d'en dérouler progressivement les termes : du contexte global du photovoltaïque (PV) aux choix de matériaux et de procédés qui motivent ce travail.

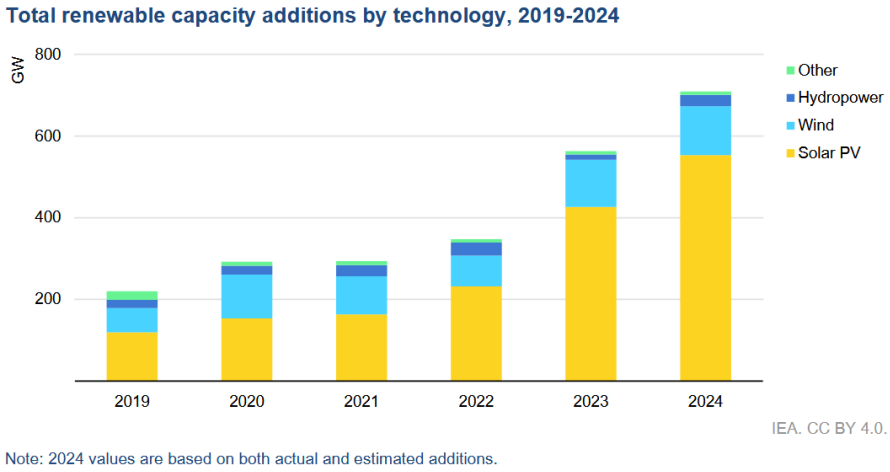


Figure 0.1. Ajouts annuels de capacités renouvelables par technologie (2019-2024).[1]

En 2024, la dynamique mondiale du photovoltaïque a franchi un nouveau palier. Les énergies renouvelables ont représenté près des trois quarts de la croissance totale de la production électrique, et le solaire photovoltaïque en a été le principal moteur, avec une hausse d'environ 480 TWh – la plus importante de toutes les filières, et largement supérieure à celle de l'année précédente. La production solaire mondiale continue d'ailleurs d'afficher une trajectoire exceptionnelle, doublant en moyenne tous les trois ans depuis 2016, rythme qu'elle a de nouveau atteint entre 2021 et 2024. Cette expansion se reflète dans les capacités installées : les ajouts de capacités renouvelables ont progressé de 25 % en 2024 pour atteindre près de 700 GW, établissant un nouveau record pour la vingt-deuxième année consécutive, dont plus des trois quarts proviennent du solaire. À lui seul, le photovoltaïque a ajouté environ 550 GW en 2024 – soit une croissance annuelle de près de 30 % – portant la capacité installée mondiale à environ 2,2 TW. À cette échelle, le photovoltaïque joue désormais un rôle déterminant dans la décarbonation du secteur électrique : son déploiement cumulé au cours des six dernières années permet d'éviter chaque année près de 1,4 Gt de CO_2, soit l'équivalent des émissions annuelles combinées de la France, de l'Allemagne, de l'Italie et du Royaume-Uni[1]. Si cette progression n'a pas suffi à stopper l'augmentation des émissions globales – qui se sont accrues d'1,3 Gt de CO_2 depuis 2019 – un doublement de la capacité du PV pourrait permettre sur le papier d'y parvenir, toutes choses égales par ailleurs.

L'amélioration du rendement est une voie essentielle pour accélérer ce processus. Or les cellules silicium conventionnelles ont atteint des rendements qui se rapprochent de leur limite théorique (~29 %), ce qui pousse la filière vers des architectures innovantes pour atteindre et dépasser l'objectif des 30% fixés par la COP21. Parmi celles-ci, les cellules en jonction tandem, en particulier de type pérovskite-sur-silicium,

se détachent nettement. Leur principe repose sur l'empilement de deux absorbeurs complémentaires : une pérovskite absorbant efficacement la portion bleue/UV du spectre solaire, au-dessus d'une cellule silicium traditionnelle absorbant la lumière restante. Ce partage du spectre permet de dépasser les limites intrinsèques du silicium seul et ouvre la voie à des rendements dépassant pour l'heure 34 % à petite échelle et jusqu'à ~45 % théoriquement, avec un potentiel industriel très fort. En s'appuyant sur l'infrastructure industrielle déjà existante du silicium et le faible coût de la pérovskite, ces cellules tandem s'imposent progressivement comme la prochaine génération du photovoltaïque haut rendement.

La cellule pérovskite élaborée sur une cellule silicium repose sur une série de couches minces aux rôles différents, dont les performances optoélectroniques dépendent d'un contrôle structurel, chimique et morphologique extrêmement fin. Qu'il s'agisse de couches pour extraire et transporter les charges électriques ou pour réduire les pertes aux interfaces, de barrières protectrices, ou bien de l'absorbeur de lumière en pérovskite lui-même, les épaisseurs impliquées sont de l'ordre de quelques nanomètres à quelques dizaines – soit mille fois plus fines qu'un cheveu.

À ces échelles, fabriquer des couches minces exemptes de défauts, homogènes, robustes et aux interfaces de qualité devient critique pour garantir des dispositifs tandem à la fois performants et stables. Parmi les méthodes d'élaboration de couches minces, la technique de dépôt par ablation laser pulsée (*Pulsed Laser Deposition*, PLD) occupe une position particulière. Basée sur l'irradiation d'une cible par un laser UV pulsé, elle permet de transférer fidèlement la composition chimique du matériau cible vers le substrat, sous forme de plasma doux compatible avec les matériaux sensibles.

Ses atouts majeurs – transfert stœchiométrique depuis une seule source, croissance à basse température, dépôt de compositions complexes, faible endommagement du substrat, contrôle indépendant de la vitesse du dépôt via la fréquence du laser – en font une technique particulièrement adaptée aux couches constitutives de la cellule pérovskite, notamment inorganiques. De plus, sa compatibilité grande surface rendue disponible récemment (wafers 300 mm > wafers G12 du format PV) en fait une méthode par voie sèche (sans solvants) encore peu explorée, au potentiel industriel à grande échelle non négligeable.

Ainsi, le premier chapitre de cette thèse permettra de présenter un état de l'Art sur les cellules solaires tandem pérovskite-sur-silicium, débouchant sur l'intérêt de la PLD pour déposer des oxydes de transport de charge inorganiques stables, mais aussi des absorbeurs pérovskite. Le second chapitre sera consacré aux matériels et méthodes relatifs à la mise en œuvre des dépôts mais aussi à la fabrication de cellules solaires, en passant par les méthodes de caractérisation utilisées. Le dépôt de couches de transport de charges en oxyde d'étain et en oxyde de nickel sera développé dans le chapitre III, de la caractérisation approfondie des matériaux à leur intégration combinée en cellules tandem testées en conditions réelles. Enfin, le chapitre IV proposera le dépôt de pérovskite inorganique avec démonstrations de cellules fonctionnelles, d'uniformité grande surface et de vitesse de croissance inédite.

1. Généralités et Etat de l'Art

1.1 Les cellules solaires tandem pérovskite sur silicium

1.1.1 Principe de fonctionnement d'une cellule solaire

1.1.1.1 Jonction P-N

Les cellules photovoltaïques permettent de convertir l'énergie solaire en courant électrique en transformant un flux de photons en charges extractibles. Cette conversion est rendue possible par les propriétés spécifiques des matériaux semiconducteurs qui constituent l'essentiel d'une cellule solaire. Leur caractéristique fondamentale est la séparation entre bande de conduction et bande de valence par un gap énergétique (ou bande interdite), condition nécessaire pour absorber un photon. Le matériau le plus couramment employé à cet effet est le silicium.

La conversion d'un photon en charge électrique peut se décrire en deux étapes. Premièrement, le photon incident (d'énergie hv) pénètre dans le semiconducteur. Si son énergie dépasse celle du gap, il est absorbé par un électron qui utilise cette énergie pour passer de la bande de valence à la bande de conduction, créant ainsi une paire électron–trou. Cette étape correspond à la conversion de l'énergie électromagnétique en énergie électrique. Deuxièmement, les porteurs photogénérés doivent être collectés aux bornes de la cellule pour fournir un courant. Cette collecte est assurée par la présence d'une jonction P–N, qui crée un champ électrique (E) à même de séparer électrons et trous et de les diriger vers les collecteurs métalliques (Figure 1.1).

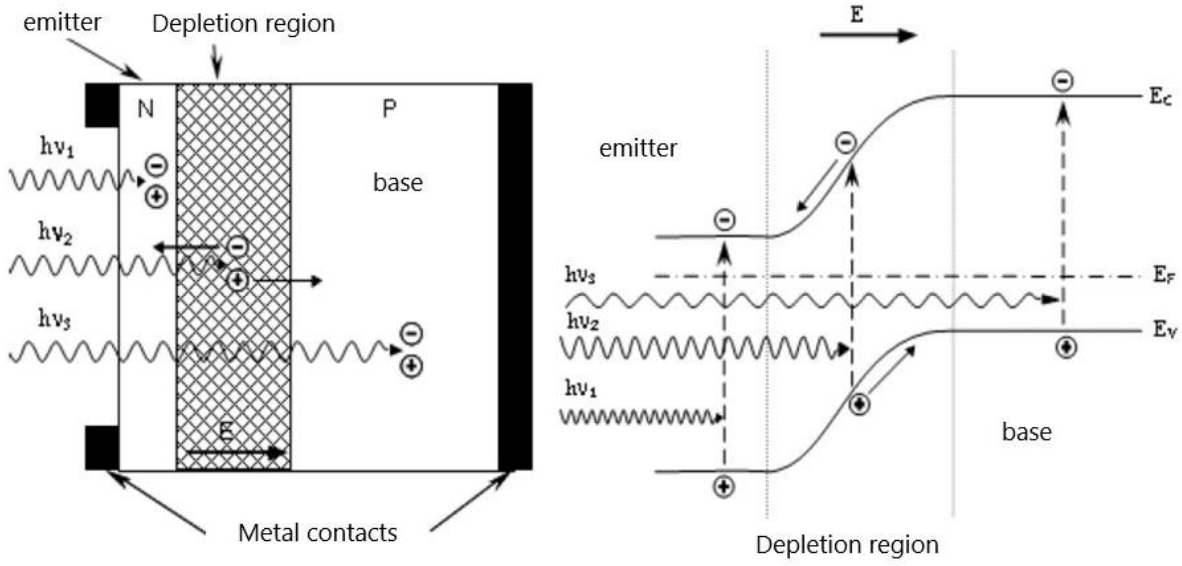


Figure 1.1. Jonction P-N sous illumination (à gauche) et son diagramme de bandes (à droite).[2]

Le diagramme de bandes met en évidence la barrière de potentiel qui se forme à l'interface entre les zones P et N. Cette barrière induit la séparation des porteurs libres selon leur charge : les électrons tendent naturellement à diminuer leur énergie et migrent vers la zone N, tandis que les trous, représentés par un diagramme énergétique inversé, abaissent leur énergie en se déplaçant vers la zone P.

Si la paire électron–trou est générée dans la région de déplétion (zone appauvrie en porteurs libres du fait de la polarisation interne de la jonction), les porteurs sont immédiatement séparés sous l'action du champ électrique et dirigés vers la zone où ils sont majoritaires : il s'agit du courant de génération.

À l'inverse, si la paire est générée dans l'émetteur (zone N) ou dans la base (zone P), les porteurs minoritaires diffusent vers la région de déplétion, qu'ils traversent pour rejoindre la zone où ils deviennent majoritaires : c'est le courant de diffusion.

La somme des courants de génération et de diffusion constitue le courant total photogénéré I_L, qui correspond au flux de porteurs minoritaires collectés aux contacts métalliques de la cellule.

1.1.1.2 Caractéristique courant-tension

Puisque la cellule photovoltaïque convertit l'énergie lumineuse en énergie électrique, on définit un rendement de conversion comme le rapport entre la puissance fournie par la cellule et la puissance incidente du spectre solaire.

Pour déterminer la puissance délivrée sous illumination, il faut considérer le courant d'obscurité observé lorsque la cellule est polarisée. En effet, la jonction P–N se comporte comme une diode soumise à une tension, générant un courant obscur I_d. Ainsi, le courant total vérifie : $I(V) = I_L - I_d$

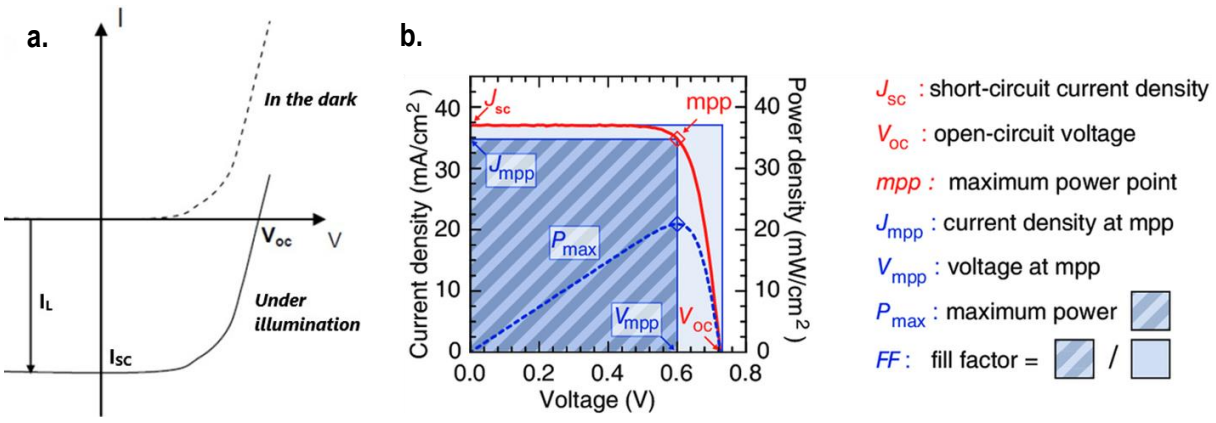


Figure 1.2. a. Caractéristique courant-tension d'une cellule photovoltaïque sous éclairement et sous obscurité, b. Représentation de la courbe J(V) préférée par la communauté du PV.[3]

L'obtention de la caractéristique I(V) (Figure 1.2) permet d'extraire les paramètres usuels décrivant les performances d'une cellule :

- La V_{oc} (V) est la tension de circuit ouvert quand le courant est nul et reflète la qualité de la jonction qui dépend de la quantité de recombinaisons ;

- Le J_{sc} (mA/cm²) est la densité de courant de court-circuit quand la tension est nulle, largement influencé par l'absorption de la lumière et la collecte des porteurs ;
- Le FF (%) est le facteur de forme de la cellule, qui quantifie dans quelle mesure la puissance réellement délivrée par la cellule se rapproche de sa valeur théorique maximale. Il renseigne ainsi sur les pertes résistives internes et sur le comportement de diode.
- Enfin, P_{max} (mW/cm²) correspond à la puissance opérationnelle maximale de la cellule (ou puissance utile), résultant du FF par rapport au J_{sc} et à la V_{oc}.

Le rendement de conversion de puissance de la cellule, ou PCE (*Power Conversion Efficiency*), est alors défini comme le rapport entre la puissance maximale délivrée P_{max} et la puissance solaire incidente P_{inc}, déduite du produit entre P_i (puissance reçue par unité de surface) et S (surface de la cellule) :

$$PCE = \frac{P_m}{P_{inc}} = \frac{FF.V_{OC}\ I_{SC}}{P_i.S} = \frac{FF.V_{OC}\ J_{SC}}{P_i} \quad (1)$$

1.1.1.3 Circuit équivalent et résistances

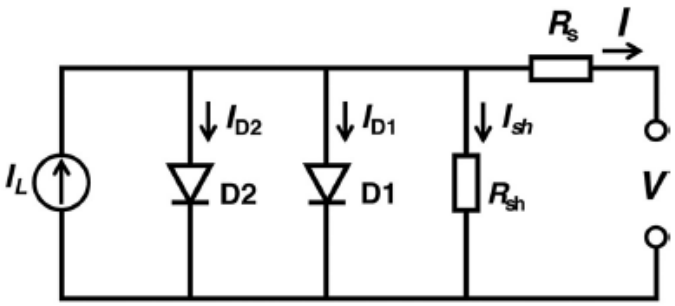


Figure 1.3. Circuit équivalent d'une cellule solaire réaliste.[4]

En raison de la présence de résistances parasites et des recombinaisons non radiatives, le circuit équivalent d'une cellule solaire réelle (Figure 1.3) est plus complexe que celui d'une diode idéale. Il comprend une source de courant (courant photogénéré), une première diode (courant de diffusion I_{01}), une seconde diode (courant de recombinaison I_{02}), une résistance au shunt R_{sh} et enfin une résistance série R_s. La caractéristique I(V) détaillée précédemment obéit alors à la relation suivante[4], faisant intervenir les facteurs d'idéalité respectifs n_1 et n_2 des diodes :

$$I = I_L - I_{01}\left(e^{\frac{q(V+IR_S)}{n_1 KT}} - 1\right) - I_{02}\left(e^{\frac{q(V+IR_S)}{n_2 KT}} - 1\right) - \frac{V + IR_s}{R_{sh}} \quad (2)$$

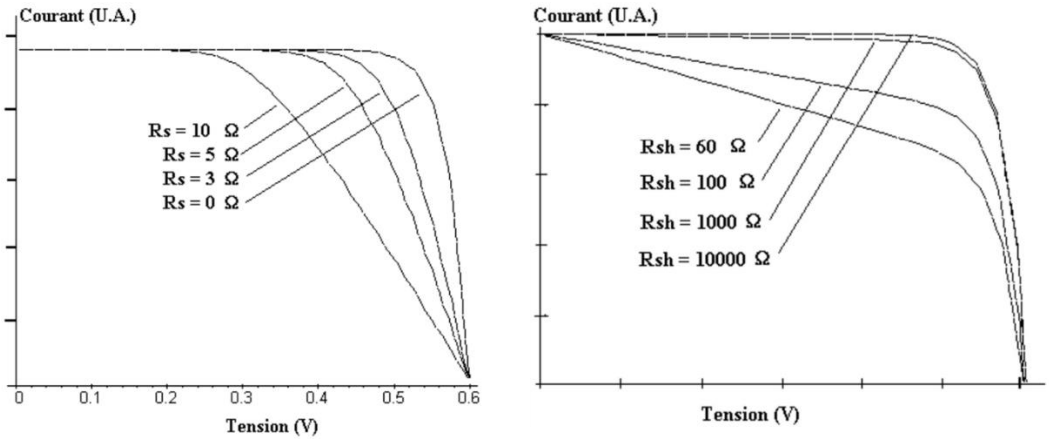


Figure 1.4. Effet de la résistance série et de la résistance au shunt sur la caractéristique courant-tension.[5]

Pour un courant photogénéré et un courant de recombinaison donnés, la qualité électrique de la cellule est fortement influencée par R_s et R_{sh}. La résistance série provient essentiellement des résistances de contact métal/semiconducteur (contacts Schottky), de la résistance de collecte des porteurs ou encore de la résistivité des matériaux traversés et du dopage. La résistance au shunt reflète principalement les fuites électriques à travers les couches et les recombinaisons parasites. Ces résistances impactent directement le facteur de forme, comme illustré Figure 1.4.

1.1.2 Photovoltaïque silicium proche de sa limite et intérêt des cellules tandem

Historiquement, les cellules en silicium monocristallin (c-Si) ont été développées sur la base de l'homojonction, c'est-à-dire en créant la jonction P-N par diffusion de dopant dans un seul réseau cristallin continu, généralement dopé p au préalable. La dernière héritière de cette philosophie est la technologie PERC (*Passivated Emitter and Rear Contact*), qui combine un champ de répulsion arrière (BSF) ouvert localement dans une passivation diélectrique, elle-même appliquée aussi en face avant du côté de l'émetteur. L'une des limitations majeures de l'architecture PERC vient cependant du contact direct métal/silicium cristallin (zone surdopée), qui génère même localisé des recombinaisons importantes. Aujourd'hui, cette technologie est donc progressivement abandonnée en production au profit d'architectures modernes à contacts passivés, comprenant notamment les cellules à hétérojonction de silicium (SHJ) et les cellules TOPCon.

Dans les cellules SHJ, la jonction et les contacts se forment à l'interface entre différentes phases du silicium (cristallin et amorphe ou nanocristallin). Dans les cellules TOPCon, la jonction p–n reste située dans le silicium cristallin, tandis que la sélectivité du contact est assurée par une très fine couche tunnel de SiO_x surmontée de poly-Si dopé.

1.1.2.1 Cellules SHJ-HIT

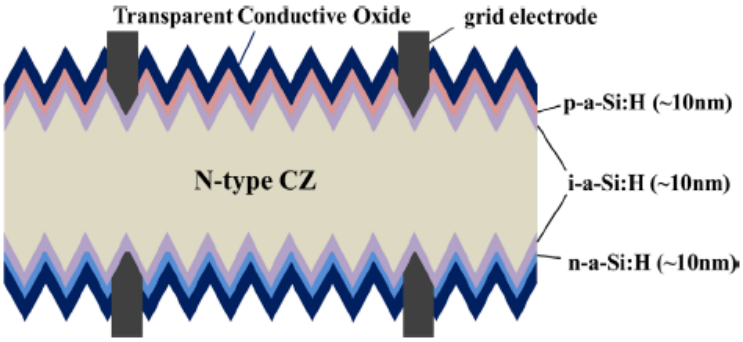


Figure 1.5. Cellule silicium d'architecture SHJ-HIT.[6]

La première famille de cellules à contacts passivés, à laquelle le terme d'usage « hétérojonction » fait référence, est la technologie SHJ-HIT (*Silicon HeteroJunction with Hydrogenated Intrinsic Thin-layer*). Cette hétérojonction « basse température » repose sur l'association d'un wafer c-Si et de couches dopées a-Si:H (silicium amorphe hydrogéné), séparées par une fine couche intrinsèque. Cette structure p–i–n limite fortement la conductivité des porteurs minoritaires dans les couches de transport amorphes de large gap, réduisant les recombinaisons de contact et permettant des surfaces quasiment exemptes de recombinaison. Les dopants sont introduits dans les films amorphes via des gaz précurseurs adaptés durant le dépôt par PECVD, ce qui simplifie le procédé. Sur la face avant, le TCO assure à la fois le transport latéral du courant et l'antireflet. Déjà industrialisée avec moins de 10 % du marché en 2024 (ITRPV), cette technologie dépasse la cellule homojonction depuis 2014, atteignant aujourd'hui 27,3 % de rendement[7].

1.1.2.2 Cellules TOPCon

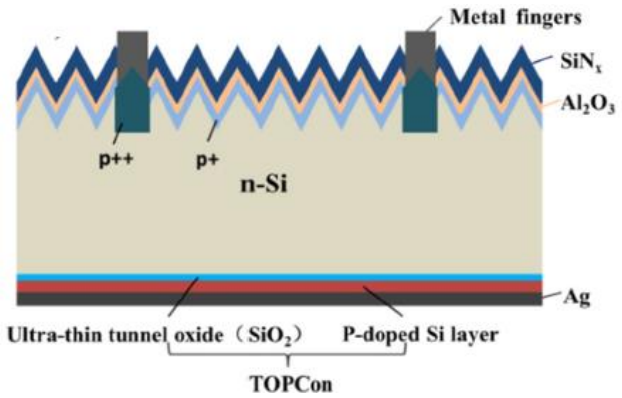


Figure 1.6. Cellule silicium d'architecture TOPCon.[6]
« P-doped » fait référence au phosphore et correspond bien à une couche de poly-Si dopée n+.

Le second type de cellule à contact passivé est la TOPCon (*Tunnelling Oxide Passivated Contact*). Cette architecture « haute température » associe le wafer c-Si à une couche arrière de poly-Si (silicium poly-cristallin) dopé phosphore, recristallisée par recuit ou déposée déjà cristallisée selon le procédé. L'insertion d'un oxyde tunnel ultrafin permet de résoudre les limitations des cellules PERC, à savoir les dommages liés à l'ouverture des contacts, le long trajet de collecte arrière et la résistance série. Également industrialisée, cette technologie a pris le pas sur les cellules PERC avec presque 50 % du

marché en 2024 (ITRPV) et atteint un rendement record de 27,02 %, avec une excellente stabilité thermique.

1.1.2.3 Limite théorique et intérêt des cellules tandem pérovskite sur silicium

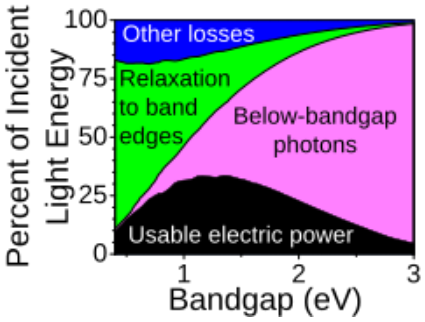


Figure 1.7. Décomposition des causes de la limite de Shockley-Queisser.[8]

En 1961, Shockley et Queisser (SQ) ont démontré que le rendement théorique maximal d'une cellule solaire simple jonction en silicium (1,1 eV) était d'environ 30 % sous le spectre d'un corps noir à 6000K[9], en raison de différentes sources de pertes (Figure 1.7), réévalué à 32 % avec le spectre solaire AM 1.5. A cause du gap indirect du silicium cristallin (c-Si), le rendement est limité encore davantage à 29,4 %[10], en raison des recombinaisons Auger qui surviennent beaucoup plus souvent que les recombinaisons radiatives (énergie donnée à un troisième porteur qui la dissipe, au lieu d'émettre un photon). Cependant, la limite pratique de 27 % de rendement prédite pour une cellule silicium réaliste et optimisée[11] — tenant compte des facteurs limitants supplémentaires — est déjà atteinte. Les cellules à hétérojonction silicium atteignent en effet de telles performances, ce qui laisse désormais peu de marge de progression pour cette technologie. Bien qu'il soit possible de décaler la limite de SQ à 33 % en simple jonction avec un gap hypothétique de 1,34 eV, la piste la plus prometteuse pour franchir cette limite de rendement réside dans les multi-jonctions, à commencer par la configuration tandem qui permettrait de repousser la limite à 45 %[12].

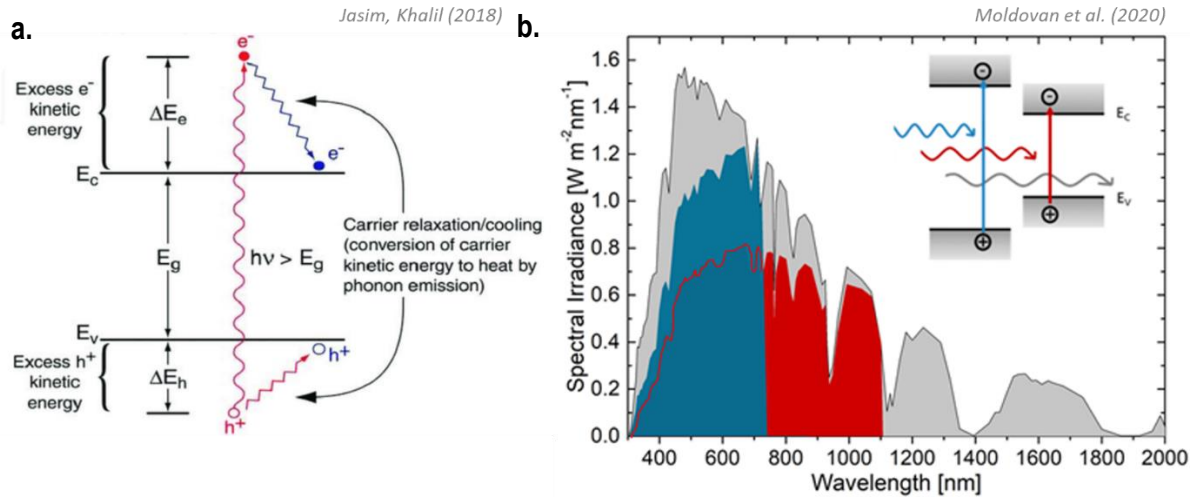


Figure 1.8. a. Schéma de la dissipation d'énergie par thermalisation des porteurs photogénérés au-delà de la bande interdite. b. Impact sur la collecte du spectre solaire de l'ajout par-dessus le silicium coupant à 1,1 eV (en rouge) d'un absorbeur de gap plus élevé coupant à 1,7 eV (en bleu).

Le principe de l'architecture tandem vise à exploiter au mieux le spectre solaire en associant une cellule supérieure à grand gap à la cellule inférieure en silicium, afin de réduire les pertes occasionnées par thermalisation des porteurs. Dans une cellule silicium classique, les photons d'énergie supérieure à 1,12 eV sont absorbés et transmettent un excès d'énergie cinétique aux porteurs libres, qui n'ont pourtant besoin que de 1,12 eV pour franchir la bande interdite (Figure 1.8.a). Cette énergie excédentaire est alors dissipée en vibrations du réseau (phonons), représentant une perte d'environ 33 % de la puissance incidente[5] — l'une des plus importantes en photovoltaïque (en vert sur la Figure 1.7). Pour minimiser cette perte, une couche à large gap déposée en face avant maximise l'énergie collectée à partir des photons les plus énergétiques, généralement absorbés près de la surface. Une couche à plus faible gap, située plus en profondeur, absorbe ensuite les photons de plus faible énergie (Figure 1.8.b).

L'un des principaux défis des cellules solaires tandem réside dans l'absorption parasite d'une part due aux couches supplémentaires de contact et de passivation, et d'autre part au courant divisé par deux entre les deux cellules. Par conséquent, la PCE devient plus sensible aux pertes optiques, ce qui impose l'utilisation de couches présentant une transparence élevée.

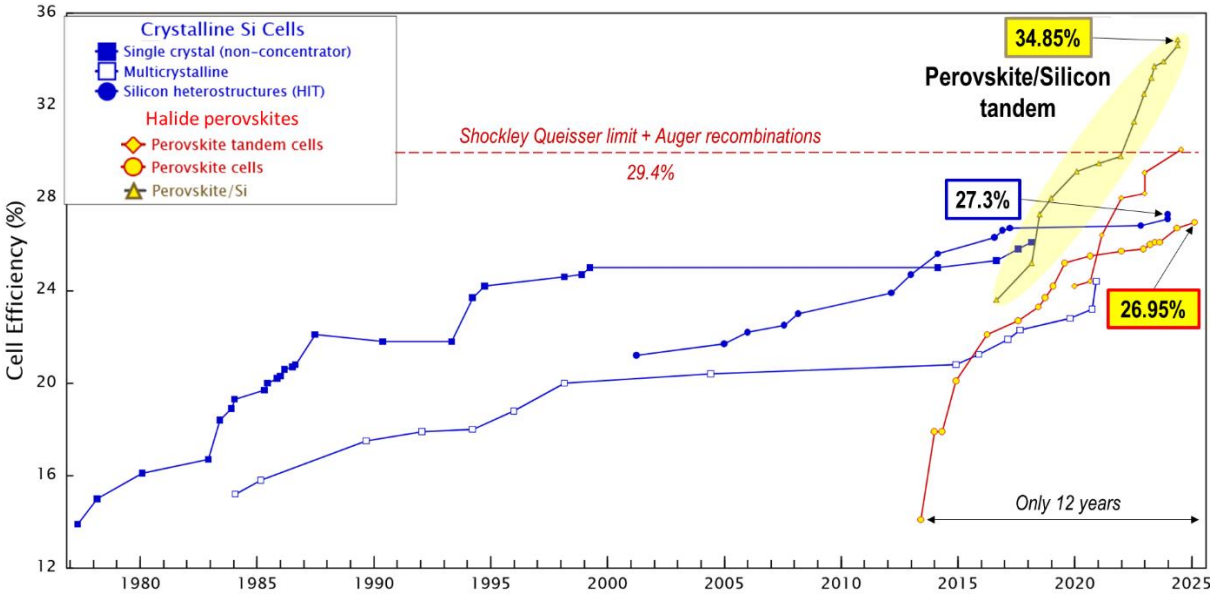


Figure 1.9. Progression des records de rendement des cellules de recherche en silicium cristallin, en pérovskite et en tandem pérovskite-sur-silicium (monolithique à 2 terminaux).[7]

Alors que le silicium cristallin n'est plus qu'à 2 % de sa limite de rendement théorique de 29,4 % après 50 ans d'optimisation, les cellules à base de pérovskite halogénée en couche mince ont égalé en laboratoire ses 27 % de rendement en une douzaine d'années seulement (Figure 1.9). Déposée en série sur le silicium en architecture tandem (cellule monolithique à 2 terminaux), la pérovskite a permis de franchir la barre symbolique des 30 % en 2022, approchant aujourd'hui les 35 %. Bien que ce jalon ait déjà été accompli en tandem sur silicium à base de semiconducteurs III-V (GaAs), ces matériaux et les procédés d'épitaxie utilisés pour les fabriquer sont trop chers pour poursuivre le déploiement du PV – mille fois plus chers que les cellules solaires en silicium[13]. Les pérovskites halogénées ouvrent donc une perspective de cellules tandem à la fois performantes et comparativement bon marché. Il est même possible de réaliser des cellules tandem pérovskite/pérovskite, dont le rendement a récemment franchi les 30 %.

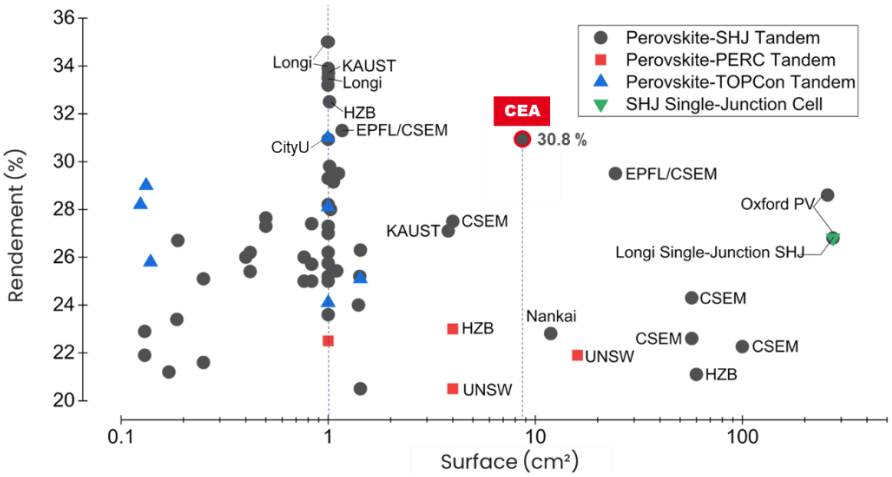


Figure 1.10. Rendements records de cellules tandem Pérovskite/Silicium en fonction de leur surface active (graphe original emprunté à Aydin *et al.*[14] et complété avec quelques points plus récents de 2024/2025).

Malgré des PCE records impressionnants jusqu'à 34,9 %, les cellules tandem pérovskite sur silicium ne sont pas encore matures industriellement. La concentration de dispositifs autour de 1 cm² de surface active en témoigne (Figure 1.10), résultant essentiellement du dépôt de pérovskite en solution par spin-coating (enduction centrifuge) peu industrialisable. Les acteurs étudiant de plus grandes dimensions en maintenant de bonnes performances se font plus rares, le rendement ayant tendance à décroître avec la surface des cellules. A ce jour, l'industriel Oxford PV (initialement start-up de l'université du même nom) détient le record pour une cellule tandem pérovskite/silicium monolithique à 2 terminaux, avec un PCE de 28,6 % pour 258,15 cm². Au niveau des sous-cellules inférieures silicium, les dispositifs les plus performants emploient l'hétérojonction SHJ-HIT en majorité, mais la technologie TOPCon commence à faire son apparition, avec un PCE dépassant 31 %.

1.1.3 Emergence des pérovskites halogénées

1.1.3.1 Définition et structure cristalline

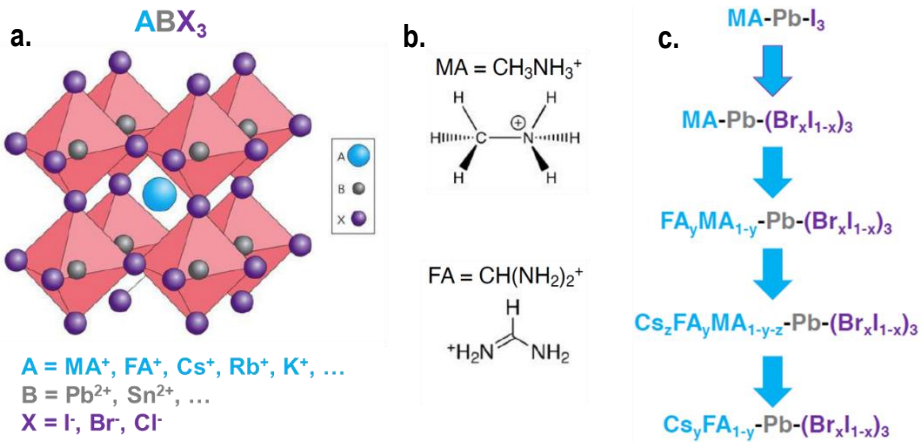


Figure 1.11. a. Structure cristalline ABX_3 cubique de la pérovskite avec ses cations et anions les plus répandus. b. Formules chimiques des molécules de methylammonium (MA) et de formamidinium (FA). c. Evolution de composition du matériau.[10]

Les pérovskites constituent une classe de matériaux initialement céramiques partageant la même structure cristalline que le minéral titanate de calcium ($CaTiO_3$), généralement décrite par la formule ABX_3.

Dans cette structure (Figure 1.11.a), A représente un cation monovalent de grande taille, qui peut être inorganique ou organique. B est un cation métallique divalent ou trivalent plus petit, le plus souvent du plomb ou de l'étain dans les applications photovoltaïques. X est un anion halogénure tel que l'iode, le brome ou le chlore[15], [16].

La structure cristalline des pérovskites peut adopter différentes symétries selon la température et la composition, la phase cubique ou pseudo-cubique étant particulièrement pertinente pour les performances optoélectroniques. Structurellement, le cation B se situe au centre d'un octaèdre formé par six anions X, créant un réseau d'octaèdres BX_6 partageant leurs coins. Le cation A, plus volumineux, occupe les interstices entre ces octaèdres, assurant l'équilibre des charges et influençant la stabilité structurelle[15]. Deux paramètres géométriques sont couramment utilisés pour évaluer la stabilité d'une phase pérovskite.

- Le facteur de tolérance de Goldschmidt (t), défini comme :

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \tag{3}$$

Où r_A, r_B et r_x sont respectivement les rayons ioniques du cation A, du cation B et de l'anion X. Ce facteur fournit une mesure géométrique de l'ajustement des ions dans le réseau. Des valeurs de t comprises entre 0,9 et 1 correspondent à une pérovskite cubique idéale, tandis que des écarts peuvent conduire à des phases tétragonales, orthorhombiques ou autrement déformées. Le contrôle du facteur de tolérance via l'ingénierie de composition est crucial pour optimiser la stabilité structurelle et les propriétés optoélectroniques[17].

- Le facteur octaédrique (μ) est un critère de stabilité complémentaire, défini par :

$$\mu = \frac{r_B}{r_X} \tag{4}$$

Il reflète la compatibilité dimensionnelle entre le cation B et les anions halogénures environnants. Des octaèdres BX_6 stables se forment généralement lorsque μ se situe dans une plage empiriquement déterminée (~0,44–0,90 pour les pérovskites halogénées). En combinant t (≥0,8) et μ, il est possible de prédire si une combinaison A–B–X donnée cristallisera sous une phase pérovskite ou adoptera une structure non pérovskite[17].

Depuis son émergence, la composition de la pérovskite halogénée pour le PV a évolué (Figure 1.11.c), en particulier pour viser une intégration en tandem sur le silicium. Le $MAPbI_3$ est l'archétype du matériau pérovskite mais possède un gap trop faible pour le tandem sur silicium (1,56 eV) et souffre d'une stabilité thermique limitée. Pour augmenter le gap et améliorer la stabilité à l'humidité, l'iode est partiellement substitué par le brome, en contrepartie d'une phase structurellement moins stable liée à la ségrégation photo-induite I/Br. Afin d'améliorer la stabilité de la phase, le MA est partiellement substitué par FA (Figure 1.11.b), au prix d'une cristallisation moins facile à contrôler. Par suite, pour stabiliser davantage la phase cubique, le cation de césium plus petit et inorganique est ajouté, tout en rajoutant un degré de liberté sur le gap. Enfin, il est possible de substituer entièrement le MA par Cs/FA, ce qui améliore la stabilité

thermique au-dessus de 150°C mais requiert un contrôle de dépôt plus exigeant[10]. Ainsi, la plupart des pérovskites intégrées aujourd'hui en tandem sont à triple-cation ou double-cation[18] (~1,65 – 1,68 eV). A l'inverse, en simple jonction, le gap doit se rapprocher de 1,53 eV pour collecter un courant optimal, ce qui explique pourquoi la majorité des formulations les plus performantes sont proches de $FAPbI_3$ stabilisée avec un peu de Cs[19], ou plus récemment avec un peu de chlorure de methylammonium comme additif de croissance[20].

1.1.3.2 Propriétés optoélectroniques

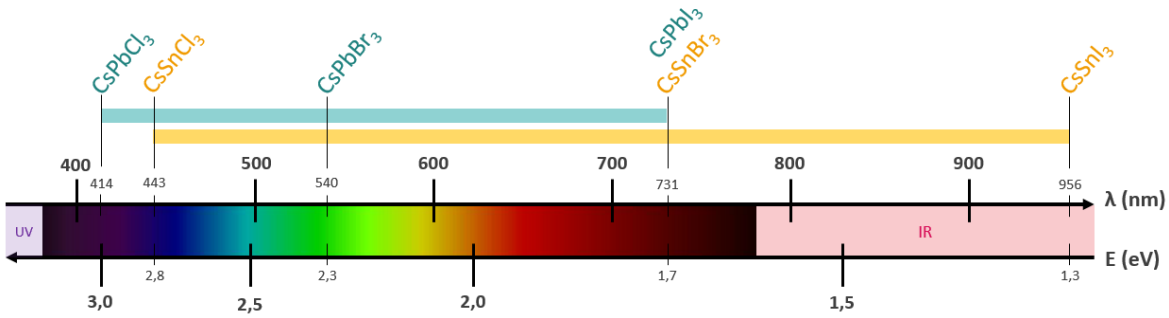


Figure 1.12. Illustration de la variation du gap en fonction de la composition de pérovskite (ici inorganique).[21]

Les pérovskites halogénées présentent un ensemble de propriétés remarquables qui les rendent particulièrement attractives pour les applications photovoltaïques et optoélectroniques. Tout d'abord, elles possèdent un gap direct, ajustable typiquement entre 1,2 et 3,0 eV via l'ingénierie de composition des sites A, B et X. Cette possibilité d'ajuster finement le gap permet d'optimiser l'absorption vis-à-vis du spectre solaire, un atout majeur pour les architectures en tandem[12].

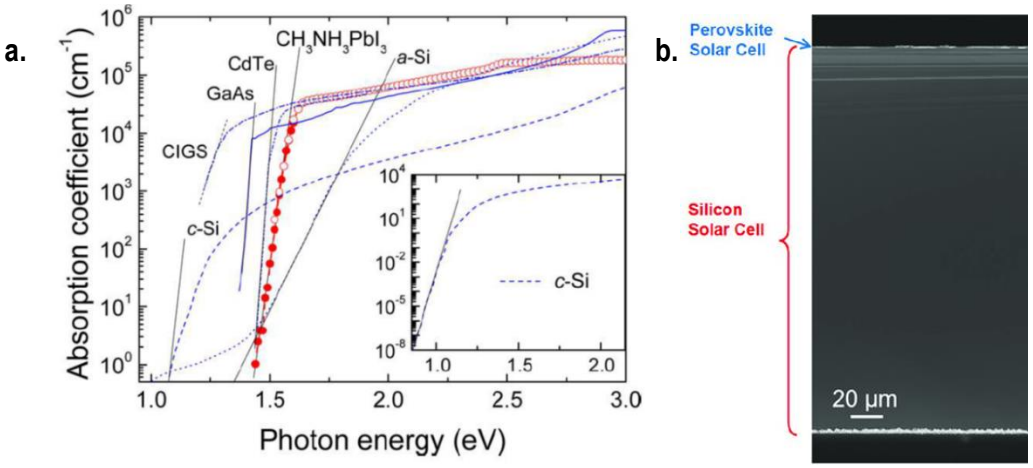


Figure 1.13. a. Coefficient d'absorption de la pérovskite ($MAPbI_3$) par rapport aux semiconducteurs conventionnels du PV.[10] b. Cellule pérovskite d'épaisseur à peine perceptible sur une cellule silicium en tandem (~100× plus fine).[22]

Ensuite, les pérovskites se distinguent par un coefficient d'absorption très élevé (10^5 cm^{-1} @ 550 nm, Figure 1.13.a), permettant une récolte quasi-complète de la lumière avec des couches absorbantes de seulement quelques centaines de nanomètres — bien plus fines que le silicium à gap indirect, qui nécessite plusieurs dizaines à centaines de microns pour une absorption comparable (b). Cette absorption donne un courant élevé sans recourir à un piégeage de lumière complexe. Par ailleurs, la pente raide du coefficient d'absorption est caractéristique d'un semiconducteur à faible désordre (quantifié

par l'énergie d'Urbach), présentant peu d'états localisés dans le gap. Une faible énergie d'Urbach (~15 meV) implique moins de recombinaisons non-radiatives, favorisant une V_{oc} élevée[10].

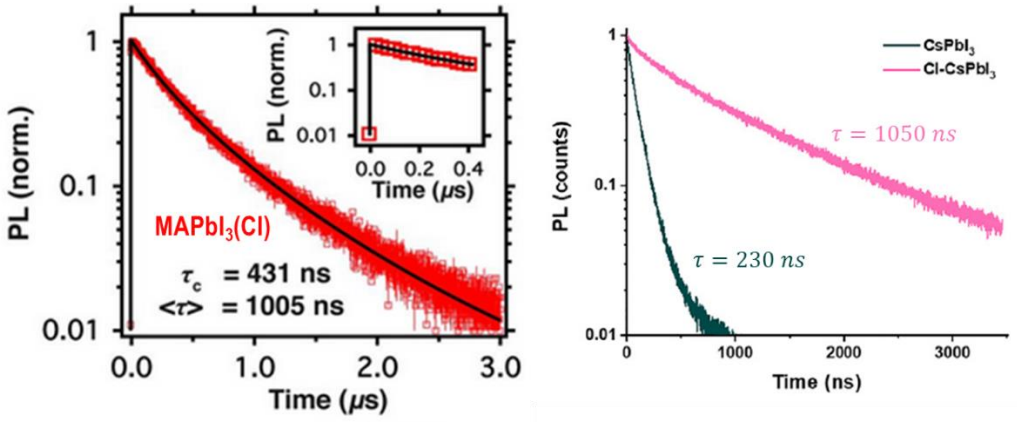


Figure 1.14. Exemples de durées de vie des porteurs dans des absorbeurs en pérovskite, extraites de mesures de photoluminescence (PL) résolue en temps.[23], [24]

À cela s'ajoutent d'excellentes propriétés de transport : la durée de vie des porteurs peut atteindre la microseconde en couche mince[23], [24], pour des mobilités typiques de l'ordre de 10 $cm^2.V^{-1}s^{-1}$ pour de grands grains. Ces valeurs se traduisent par des longueurs de diffusion de la centaine de nanomètres au micromètre[25], suffisantes pour extraire les porteurs de l'absorbeur. De plus, la pérovskite présente une faible énergie de liaison de l'exciton (< 25 meV), garantissant une bonne séparation des charges.

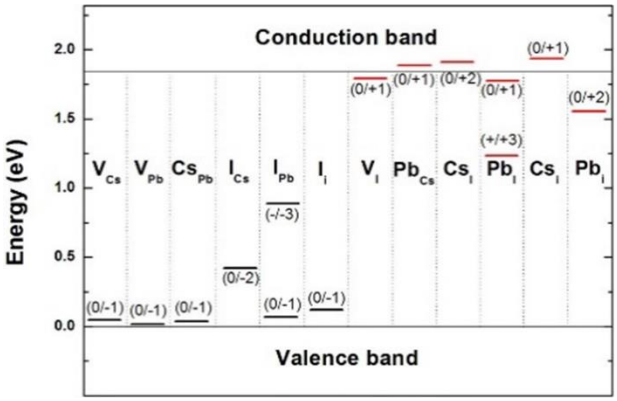


Figure 1.15. Niveaux d'énergie des défauts dans le $CsPbI_3$.[26]

Enfin, un autre avantage clef réside dans leur tolérance intrinsèque aux défauts : en raison du caractère anti-liant (*antibonding*) du maximum de bande de valence et de la dispersion marquée de la bande de conduction, de nombreux défauts ponctuels forment préférentiellement des pièges peu profonds (*shallow traps*) plutôt que des centres de recombinaison profonds[26]. La faible énergie d'Urbach observée est en partie une manifestation de cette tolérance.

1.1.3.3 Stabilité

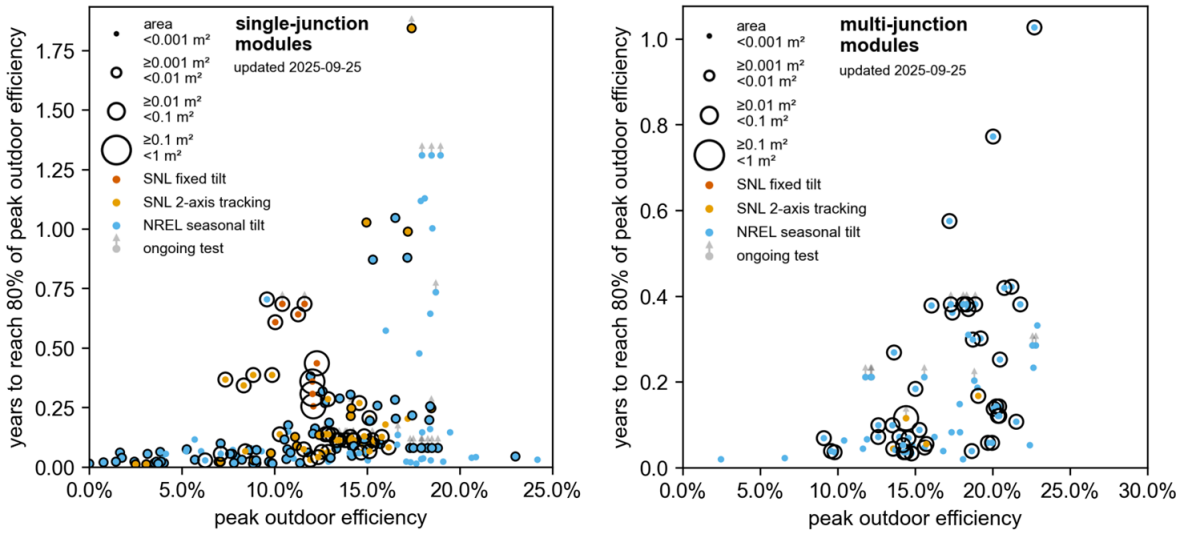


Figure 1.16. Dégradation du rendement de modules pérovskite simple jonction et multi-jonction (dont tandem PK/Si) en conditions extérieures en fonction de leur rendement maximal et de leur taille (données du *PACT* entre les sites du NREL à Golden, Colorado et du SNL à Albuquerque, Nouveau Mexique).[27]

Malgré de nombreuses propriétés attractives et une efficacité démontrée, l'enjeu principal des pérovskites halogénées est la stabilité de leur performance. En effet, la dégradation du rendement des modules pérovskite ne devrait pas dépasser ~1 %/an (relatif) pour se positionner par rapport aux 80 % garantis du silicium au bout de 25 ans. Or, la majorité des modules simple jonction actuels met moins de 3 mois pour atteindre les 80 % de rendement initial, et au mieux 21 mois, avec des rendements de conversion opérationnels inférieurs à 20 % pour l'essentiel (Figure 1.16). En multi-jonction, dont tandem pérovskite/silicium, la plupart des modules met moins de 1 an pour atteindre 80 % du rendement opérationnel maximum, qui part au mieux de 23 %. Absent du graphique ci-dessus, l'industriel Oxford PV revendique une durée de vie de module tandem pérovskite sur silicium 2T de 10 ans (d'après Christopher Case, PSCO 2025).

Toutefois, les modules à base de pérovskite commencent à peine à sortir des laboratoires pour se confronter aux conditions extérieures, en témoignent leurs petites surfaces avec seulement 4 modules en simple jonction et 1 module multi-jonction dont la surface dépasse 0,1 m². Concernant les modules tandem PK/Si en particulier, le recul reste encore insuffisant avec en 2024 seulement 4 études rapportant un essai de stabilité en extérieur[14]. Globalement, sans consensus sur le procédé de fabrication, sur la formulation de la pérovskite, sur les matériaux de contact et sur les stratégies de passivation, le potentiel de marge de progression reste important. Dans la conjoncture actuelle, avec un prix des modules silicium historiquement bas (~0,12 $/$W_{peak}$), le défi s'annonce de taille pour s'aligner sur un LCOE (*levelized cost of energy*) compétitif en tandem PK/Si, nécessitant jusqu'à 30 ans de garantie en conservant 80 % du rendement[14]. D'un autre côté, le bas coût du silicium est venu avec la massification comme pour tout autre technologie.

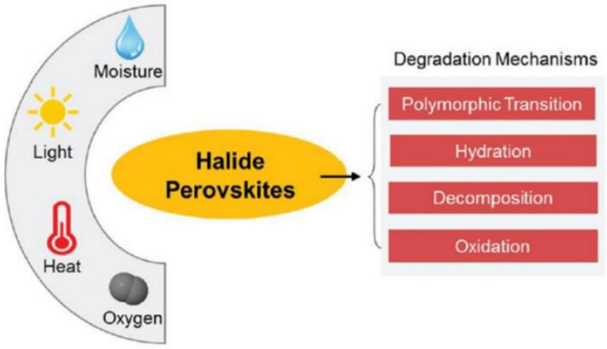


Figure 1.17. Illustration des mécanismes de dégradation des pérovskites halogénées et leurs facteurs déclencheurs.[28]

Des formes d'instabilité peuvent apparaître aussi bien dans les pérovskites hybrides organiques–inorganiques que dans les pérovskites entièrement inorganiques[29], [30]. Les compositions hybrides sont sujettes à la décomposition thermique et aux transitions de phase en raison de la volatilité et de la fragilité chimique des cations organiques du site A. A l'inverse, les variantes entièrement inorganiques sont plus résistantes à la chaleur mais peuvent également présenter des instabilités, notamment la transformation structurelle de la phase noire photoactive vers la phase jaune non pérovskite sous certaines conditions ambiantes[28], [29], [30]. Cette transition de phase (dite polymorphique) dépend fortement de la température, de l'humidité, de la morphologie et des contraintes mécaniques.

Les pérovskites sont globalement sensibles à divers facteurs environnementaux tels que l'humidité, l'oxygène, les températures élevées ou l'illumination prolongée (Figure 1.17). Dans les matériaux hybrides, l'eau peut hydrolyser le réseau pérovskite, tandis que l'oxygène peut accélérer des voies de photo-oxydation[28]. Dans les compositions inorganiques, l'humidité favorise principalement la transition vers la phase jaune, plutôt qu'une hydrolyse directe, et l'oxygène joue généralement un rôle plus limité dans les mécanismes de photo-oxydation.

La migration ionique — qu'elle implique des anions halogénures (essentiellement), des cations métalliques ou des espèces du site A — constitue un autre mécanisme de dégradation majeur susceptible d'être activé par un champ électrique, la chaleur ou l'illumination[28]. Cette mobilité ionique peut induire une hystérèse courant-tension, des variations locales de composition, une dégradation d'interface et des pertes de performance irréversibles. Il s'agit donc d'un problème transversal affectant à la fois les pérovskites hybrides et inorganiques, même si les énergies d'activation et les mobilités ioniques diffèrent selon les matériaux.

L'instabilité associée aux cations organiques volatils ou thermiquement instables dans de nombreuses pérovskites hybrides à haut rendement a suscité un intérêt croissant pour les alternatives entièrement inorganiques telles que $CsPbI_3$.

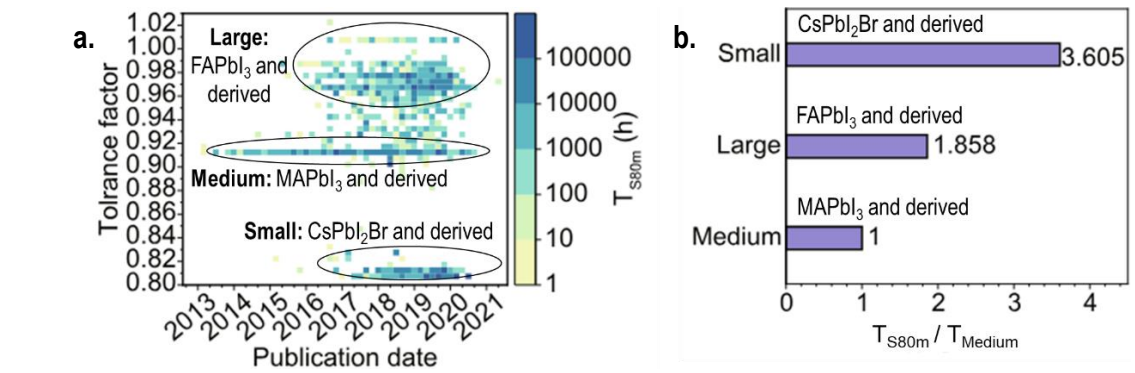


Figure 1.18. Relation entre la stabilité moyenne des cellules et le facteur de tolérance de la pérovskite, à travers a. une carte thermique des plus hautes valeurs de T_{S80m}[1] rapportées et b. la stabilité relative entre les trois régions différentes de facteur de tolérance rapportée à la $MAPbI_3$ (analyse statistique de 2022 sur plus de 7000 cellules à partir de la base de données *Perovskite Database Project*).[31]

Au niveau de la composition de pérovskite, les cellules les plus stables ne se résument pas à un facteur de tolérance de Goldschmidt proche de 1, s'agissant d'un simple critère d'équilibrage du cristal ne prenant en compte ni la température, ni l'humidité, ni la lumière. En effet, une analyse statistique[31] de la plus grande base de données sur les cellules pérovskites (*the Perovskite Database Project*) a montré que les compositions à petit facteur de tolérance, principalement toutes inorganiques (ici précisément 70 cellules à base de $CsPbI_3$, 198 de $CsPbI_2Br$, 44 de $CsPbIBr_2$ et 124 de $CsPbBr_3$), étaient en moyenne 3,6 fois plus stables que le $MAPbI_3$ et quasiment 2 fois plus stables que le $FAPbI_3$ et ses compositions proches (Figure 1.18). Si les compositions à facteur de tolérance élevé ($FAPbI_3$ et dérivés) sont effectivement 1,9 fois plus stables que le $MAPbI_3$ moyen, la stabilité relative supérieure des pérovskites inorganiques montre bien la limite du seul critère de stabilité structurelle. Leurs énergies de liaison supérieures et leur résistance à la décomposition thermique ne sont pas étrangères à cette tendance.

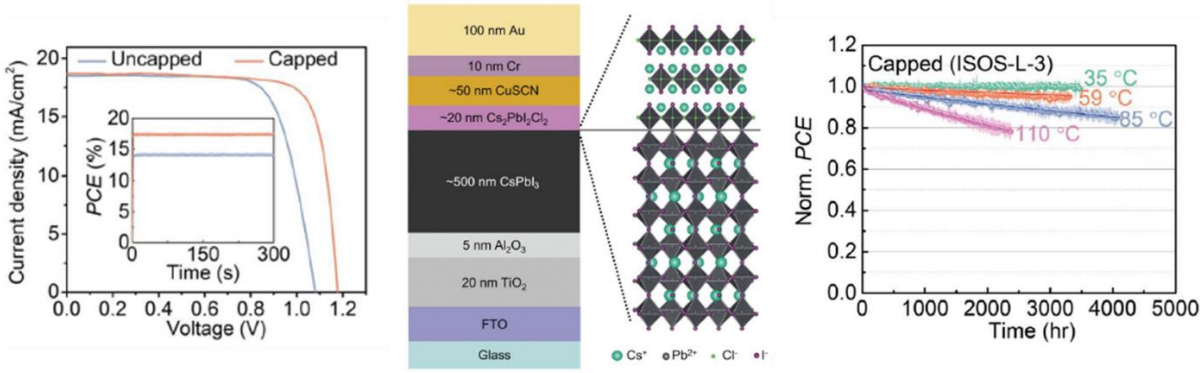


Figure 1.19. Stabilité opérationnelle record en vieillissement accéléré en température, établie en 2022 grâce à une cellule toute inorganique à interface stabilisée.[32]

Enfin, le record de stabilité opérationnelle (protocole indoor ISOS-L-3[32]) en simple jonction avec vieillissement accéléré en température est détenu par une cellule toute inorganique d'empilement *verre / FTO / Al_2O_3 / $CsPbI_3$ / $Cs_2PbI_2Cl_2$ (2D) / CuSCN / Cr / Au*. En combinant un absorbeur en $CsPbI_3$ inorganique à des interfaces passivées avec soin par une fine couche d'alumine enterrée et une couche de recouvrement en pérovskite 2D (au contact de couches de transport de charges inorganiques), 80 %

[1] T_{S80m} = T_{S80}*A(temperature)*A(humidity)*A(light), soit le produit du temps nécessaire pour atteindre 80 % du rendement stabilisé à la fin de la phase de burn-in (T_{S80}) par 3 facteurs d'accélération suivant la loi d'Arrhenius.

du PCE est conservé après 5000h sous illumination continue à 85°C (Figure 1.19). En opérant à 35°C, l'extrapolation de la pente donne une durée de vie intrinsèque supérieure à 5 ans. Au-delà de la composition de pérovskite, ce résultat souligne l'importance de stabiliser et de passiver les interfaces de contact afin d'améliorer la longévité des cellules pérovskites.

1.2 Les couches de transport de charges dans les cellules pérovskite

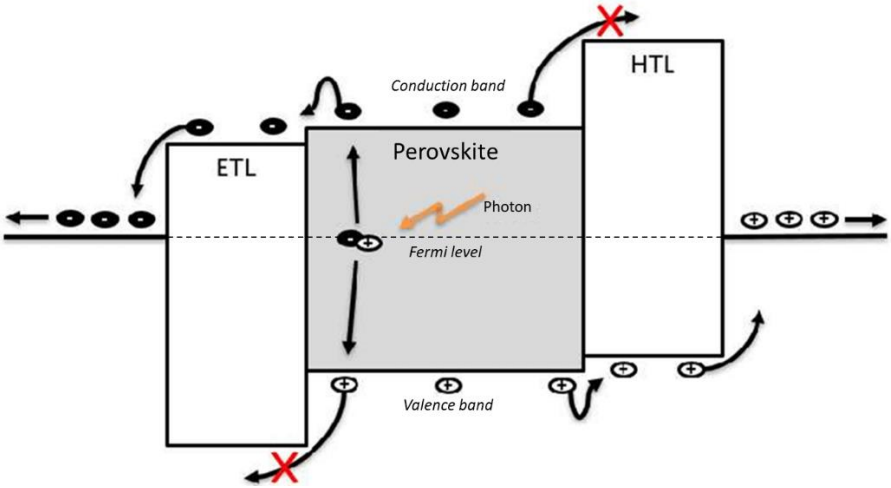


Figure 1.20. Principe de fonctionnement des couches de transport d'électrons (ETL pour *Electron Transport Layer*) et de trous (HTL pour *Hole Transport Layer*). Schéma emprunté et adapté[33].

Contrairement aux absorbeurs en silicium dopé classiques où la jonction p–n est intégrée au sein du matériau, la pérovskite, intrinsèquement très faiblement dopée, ne permet pas de séparer efficacement les porteurs photogénérés. Les cellules pérovskite fonctionnent donc sur le principe d'une hétérojonction p-i-n, qui nécessite des couches d'extraction et de transport de charges pour générer un courant. Ces couches de transport de charges (CTL : *charge transport layers*), assurent d'une part l'extraction des charges photogénérées à l'interface de la couche photoactive, puis leur transport vers les électrodes, tout en garantissant en général une sélectivité grâce à une barrière de potentiel pour les porteurs de signe opposé. Nuance importante, ces couches ne remplacent pas l'électrode transparente, dont le rôle principal reste la conduction latérale des charges vers le contact métallique. Pour écarter toute confusion, la qualification n-i-p ou p-i-n de l'empilement correspond à l'ordre de fabrication des couches.

Dans le cas par exemple de la couche de transport d'électrons (ETL), après l'alignement des niveaux de Fermi, sa bande de conduction doit être située plus bas que celle de la couche active, puisque les électrons se déplacent spontanément vers des niveaux d'énergie plus faibles. De plus, la bande de valence doit être significativement plus basse que celle de la couche active afin de bloquer les trous, ces derniers abaissant leur énergie en remontant dans le diagramme de bandes. Le même raisonnement s'applique à l'HTL, en inversant les rôles des bandes de conduction et de valence (Figure 1.20).

En principe, une couche de transport de charge sélective doit répondre aux critères suivants[34], [35], [36] de :

- Bon alignement des niveaux d'énergie pour un transfert efficace des charges et un blocage des porteurs minoritaires.
- Mobilité élevée des porteurs majoritaires afin d'assurer un transport rapide à travers la couche.

- Faible épaisseur pour minimiser l'absorption parasite, les pertes ohmiques et l'impact de la mobilité.
- Haute transmittance dans la plage spectrale absorbée par la cellule afin de réduire les pertes optiques.
- Contact ohmique avec les couches adjacentes.
- Haute stabilité intrinsèque pour optimiser la durée de vie de la cellule.
- Faible impact du procédé de dépôt sur les couches sous-jacentes.

Certains de ces critères varient selon la position de la couche dans l'empilement et selon la nature des couches adjacentes. Par exemple, la stabilité de la couche et la douceur du procédé de dépôt sont particulièrement importantes lorsque l'absorbeur pérovskite est métastable. De plus, en matière de transparence, si le CTL se situe sous la pérovskite, il n'a pas besoin d'être aussi transparent aux hautes énergies que s'il se trouve au-dessus. Enfin, s'agissant de la résistivité, des compromis sont nécessaires. Par exemple, une conductivité trop élevée n'est pas synonyme de bonne sélectivité, car elle s'accompagne d'une concentration plus importante en porteurs minoritaires, susceptible de générer des recombinaisons à l'interface[37]. C'est d'ailleurs l'une des différences entre les couches sélectives de porteurs et les électrodes transparentes, qui présentent généralement une densité de porteurs beaucoup plus élevée.

1.2.1 Comparaison des couches de transport d'électrons : le SnO_2 comme candidat inorganique prometteur

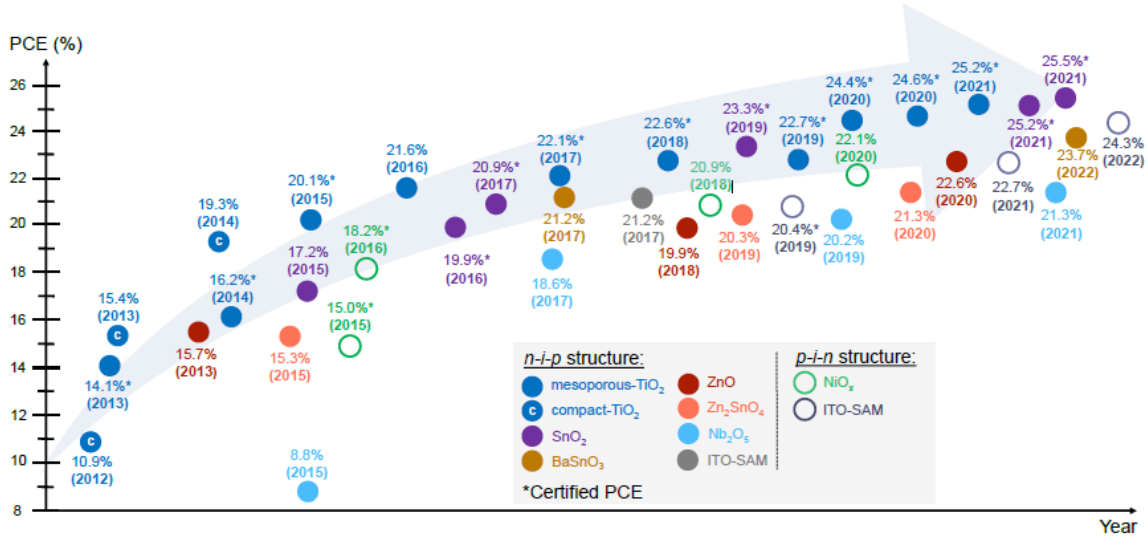


Figure 1.21. Progression du rendement des cellules solaires pérovskite n-i-p employant divers oxydes métalliques comme couches de transport d'électrons (ETL), jusqu'en 2022. Quelques cellules p-i-n sont incluses en comparaison.[38]

Parmi les couches de transport d'électrons disponibles, les oxydes métalliques constituent un choix privilégié pour les cellules pérovskites en raison de leur bonne stabilité chimique et leurs excellentes propriétés optoélectroniques. Historiquement, les premières cellules pérovskite à l'état solide ont été développées en configuration n-i-p sur une couche mésoporeuse de TiO_2 (m-TiO_2), héritée de la stratégie

d'imprégnation des cellules DSSC (*dye-sensitized solar cells*). Une couche compacte de TiO_2 (c-TiO_2) lui fut ensuite ajoutée afin de limiter les courts-circuits et d'améliorer l'extraction des charges. Toutefois, ce matériau nécessite une étape de frittage à haute température (~500 °C) pour les procédés par voie solution (sol-gel, spin-coating), indispensable pour obtenir la phase cristalline anatase à haute mobilité électronique. Cette contrainte le rend incompatible avec les procédés basse température ou avec toute architecture où la pérovskite est déjà déposée (empilement p-i-n moderne). Une élaboration à plus basse température reste néanmoins possible (par exemple par ALD en cellules ou même par PECVD[39] pour d'autres applications), au prix de films généralement plus amorphes, moins conducteurs et parfois plus assujettis à l'hystérèse JV.[40] De plus, le TiO_2 présente une activité photocatalytique sous UV, induisant une dégradation accélérée de la pérovskite sous illumination prolongée (Figure 1.23.a). Malgré tout, les meilleures cellules n-i-p l'employait encore en 2021, atteignant 25,2 % de PCE (Figure 1.21).

Cet ensemble de limitations a motivé le développement d'oxydes alternatifs tels que le SnO_2 et le ZnO, ou encore le Nb_2O_5, le Zn_2SnO_4 (ZTO) et le $BaSnO_3$ (BSO) [38]. Parmi eux, le SnO_2 est aujourd'hui le candidat le plus prometteur et le plus performant, ayant dépassé le TiO_2 en n-i-p une première fois en 2019 avec 23,3 % de PCE, renouvelé en 2021 à 25,5 % (Figure 1.21) et intégré en 2025 à la toute dernière cellule record atteignant 27,2 %, dans la configuration inverse p-i-n[20].

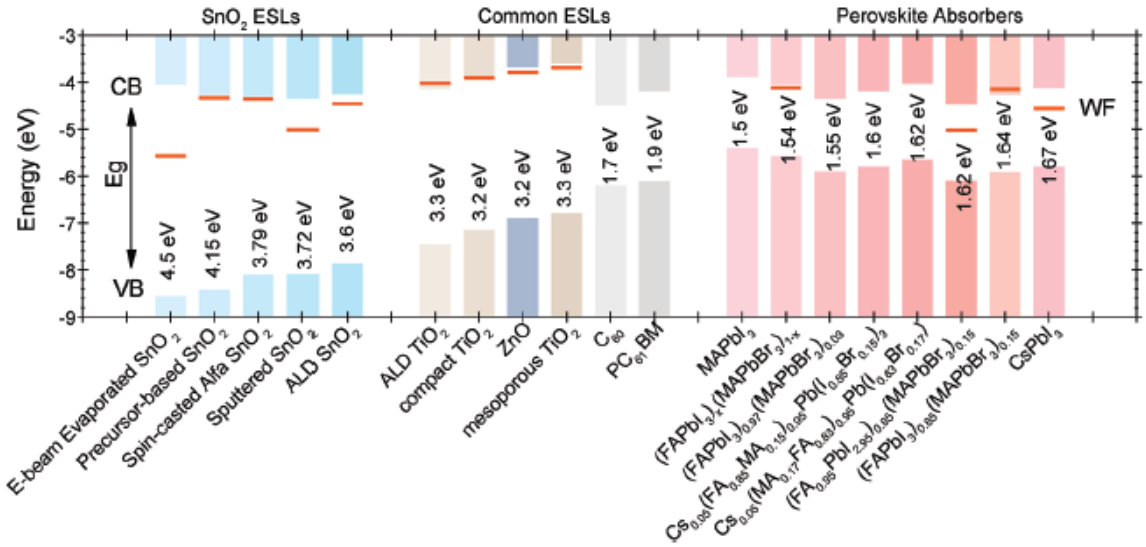


Figure 1.22. Alignement des bandes d'énergie du SnO_2 élaboré via plusieurs méthodes, comparé aux autres couches sélectives des électrons (ESL) communes – par rapport au niveau du vide.[40]

L'oxyde d'étain (IV) de structure rutile possède plusieurs propriétés avantageuses l'ayant conduit au premier-plan. Notamment, il présente par rapport au TiO_2 ou au ZnO un minimum de bande de conduction (CBM) relativement plus profond, bénéfique à l'extraction des électrons depuis la pérovskite (Figure 1.22). De plus, il dispose d'une bande interdite plus large (3,6 – 4,5 eV)[40] qui lui confère une transmittance supérieure à 80 % dans le proche UV – visible – proche IR, presque 10 % meilleure que l'oxyde de titane[41]. D'un point de vue électronique, le SnO_2 offre une mobilité élevée de 20 $cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$ pour des films polycristallins[41] et jusqu'à 421 $cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$ en monocristal[40], contre 0,1 – 4 $cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$ pour le TiO_2.

Par ailleurs, le SnO_2 peut être déposé à basse température (par voie solution, ALD, pulvérisation cathodique, évaporation ou encore PLD)[40], [42] sans sacrifier drastiquement ses propriétés d'intérêt par rapport au TiO_2. Enfin, le SnO_2 montre une bonne stabilité chimique et sous lumière UV contrairement

à ZnO et TiO_2. En effet, la forte basicité de surface du premier peut déprotoner les pérovskites à cations organiques tandis que la photocatalyse du second peut générer des recombinaisons et assister la formation de I_2.[40]

Moins répandu, le Nb_2O_5 peut être trop isolant si son degré d'oxydation n'est pas contrôlé de façon à être légèrement réduit, mais il a déjà été employé avec succès, y compris sans fullerène d'interface en configuration p-i-n[43]. Le ZTO est quant à lui un oxyde ternaire (spinelle cubique) à haute mobilité et moins réactif que ZnO, dont la synthèse stœchiométrique reste délicate. Encore plus rare, le BSO (pérovskite oxyde) possède une mobilité électronique élevée et une excellente stabilité chimique mais sa température d'élaboration reste encore élevée dans la plupart des procédés, ce qui le cantonne à l'empilement n-i-p.

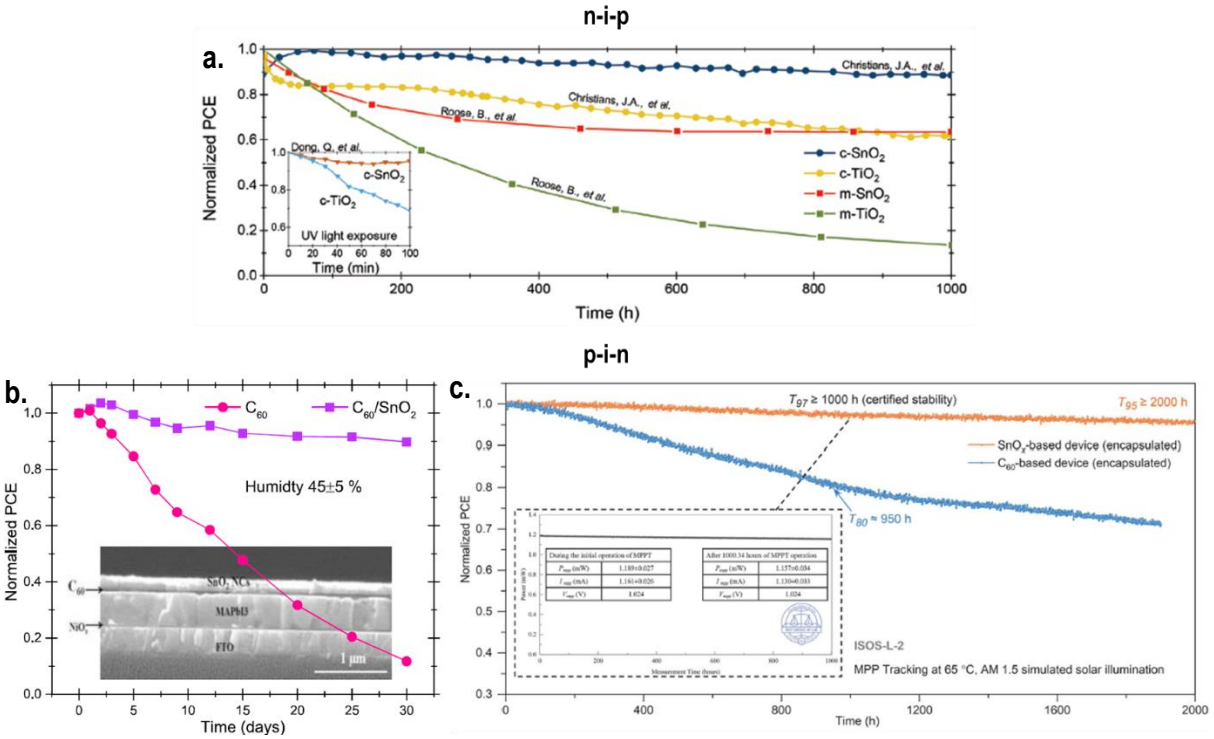


Figure 1.23. a. Comparaison de la stabilité d'un ETL SnO_2 avec le TiO_2 en configuration n-i-p (ISOS-L-1)[40] et b. avec ou sans couche organique d'extraction C_{60} en configuration p-i-n (ISOS-L-2)[44].

La stabilité chimique du SnO_2 se traduit dans la stabilité des dispositifs, aussi bien en configuration n-i-p que p-i-n (Figure 1.23). Grâce à son activité photocatalytique négligeable, les cellules n-i-p se dégradent moins vite avec une couche compacte de SnO_2 qu'avec c-TiO_2, sans filtre UV ni encapsulation[45]. Déposé sur la pérovskite avec une stœchiométrie O/Sn = 1,83 contrôlée par ALD et avec une passivation d'interface optimisée[2], le $SnO_{1,83}$ permet de conserver 97 % du rendement initial après 1000h en p-i-n (Figure 1.23.c), contre 80 % si combiné à une couche d'extraction et de passivation plus classique en fullerène C_{60}[44].

A propos des fullerènes, il s'agit de semiconducteurs organiques type n en forme de ballons de carbone tels que le PCBM ou le C_{60} et leurs dérivés. Ils assurent à la fois une extraction efficace des électrons et

[2] Traitement à base de pérylène-diimide (PDINN) fonctionnalisé par amines aliphatiques, mélangé au 3-fluoro-iodure de phénéthylammonium (m-F-PEAI).

une passivation des défauts d'interface avec la pérovskite, tout en favorisant un meilleur alignement énergétique[34], [38]. Pour cette raison, ils sont le plus souvent évaporés entre la pérovskite et l'oxyde métallique assurant le transport des électrons. Ils peuvent être utilisés seuls en tant qu'ESL mais ils ne protègent alors pas la pérovskite de l'humidité comme le SnO_2 aux propriétés barrières[46]. Cependant, leur bande de valence trop haute énergétiquement en fait de faibles bloqueurs de trous sur le papier et leur gap réduit (1,7 – 1,9 eV, Figure 1.22) engendre de l'absorption parasite si leur épaisseur n'est pas assez fine[40]. Bien que leur sélectivité soit démontrée empiriquement dans la quasi-totalité des cellules à haut rendement, les mécanismes physico-chimiques précis gouvernant leur interaction avec la pérovskite restent encore partiellement compris. De surcroît, le C_{60} peut induire des états dans le gap de la pérovskite, responsables de recombinaisons. L'interface pérovskite / C_{60} est alors parfois elle-même passivée à l'aide de sels fluorés (LiF, MgF_x), qui déstabilisent par ailleurs les cellules. Enfin, des défaillances mécaniques relatives à une délamination à l'interface C_{60} / SnO_2 ont déjà été rapportées lors d'essais d'encapsulation[14]. A ce jour, les alternatives au C_{60} industrialisables en pratique restent largement non identifiées.

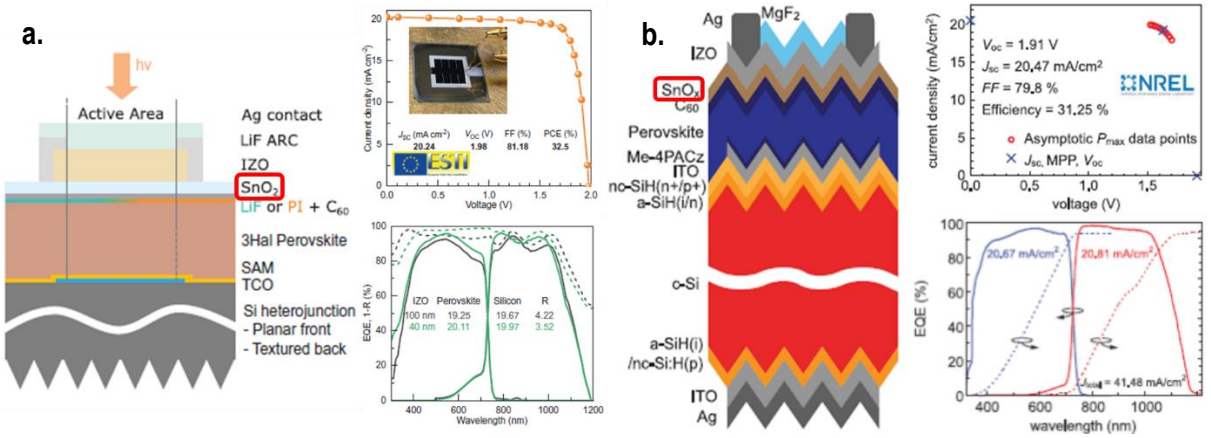


Figure 1.24. Exemples de cellules tandem pérovskite/silicium records (PCE > 31 %) employant une couche de SnO_2 comme ETL et buffer, a. sur silicium planaire en face avant (HZB)[47] et b. sur silicium texturé et pérovskite conforme (CSEM)[48].

En cellule tandem, les sous-cellules pérovskite sont employées comme cellules supérieures du côté de l'éclairement afin d'absorber la portion bleue du spectre. Dans ce but, les cellules supérieures pérovskite sont majoritairement fabriquées en configuration p-i-n, puisque la plupart des HTL conventionnels souffrent d'absorption parasite, limitant la performance des cellules tandem n-i-p[40]. Contrairement à la simple jonction p-i-n, le sens d'éclairement inversé en tandem requiert le dépôt d'une électrode transparente par-dessus l'ETL (face avant). Ici, les matériaux TCO (*Transparent Conductive Oxide*) tels que l'ITO (*Indium Tin Oxide*) ou l'IZO (*Indium-doped ZnO*) permettent de conduire latéralement les électrons jusqu'aux doigts d'Ag. Néanmoins, la technique de dépôt industriellement mature de pulvérisation cathodique à magnétron (*magnetron sputtering*) peut entraîner la dégradation des couches sous-jacentes fragiles, en raison de l'impact de particules hautement énergétiques (bombardement ionique)[35], [40]. Dans ce contexte, le SnO_2 assure simultanément le rôle de couche sélective aux électrons et celui de couche tampon (*buffer layer*) pour amortir le dépôt du TCO. Aujourd'hui, la majorité des cellules solaires tandem à l'état de l'art intègrent des couches tampons de SnO_2 déposées par ALD[18] aussi bien en configuration planaire que texturée (Figure 1.24). Toutefois, le C_{60} étant chimiquement inerte vis-à-vis des précurseurs ALD de SnO_x, ce procédé nécessite un traitement d'activation préalable (silanisation, couche d'interface fine d'AZO, ou encore ozone + vapeur d'eau)[49].

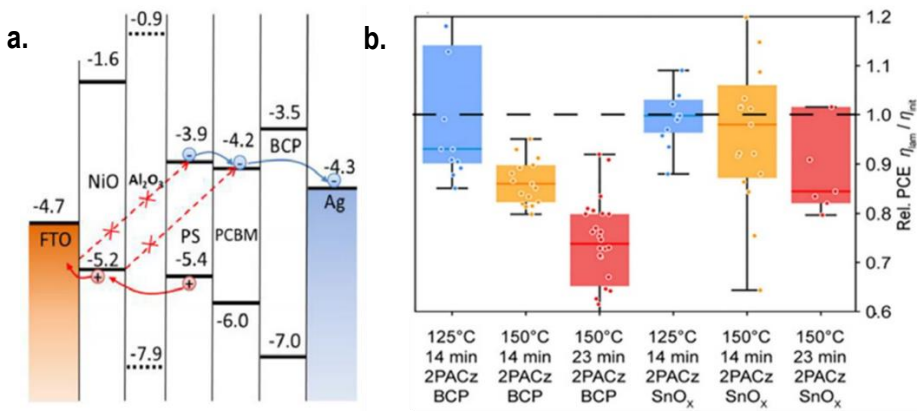


Figure 1.25. a. Niveaux d'énergie du bloqueur de trous organique BCP (bathocuproine) dans un exemple de cellule p-i-n (ici acronyme PS pour la pérovskite)[50]. b. Stabilité thermique du SnO_2 au laminage à chaud lors de l'encapsulation par rapport au BCP[49].

En complément, la BCP (bathocuproine) est une molécule organique conjuguée pouvant servir à la fois de couche tampon et de bloqueur de trous. A cause de sa bande de conduction un peu trop haute (Figure 1.25.a), la BCP extrait mal les électrons de la pérovskite (d'où le besoin d'être couplée aux fullerènes) et peut devenir isolante si son épaisseur n'est pas maintenue fine. Son inconvénient majeur est une stabilité thermique limité par rapport au SnO_2, qui peut conduire à une dégradation du PCE après laminage à 150°C lors de l'encapsulation des cellules (Figure 1.25.b)[49].

1.2.2 Comparaison des couches de transport de trous : le NiO_x comme candidat inorganique prometteur

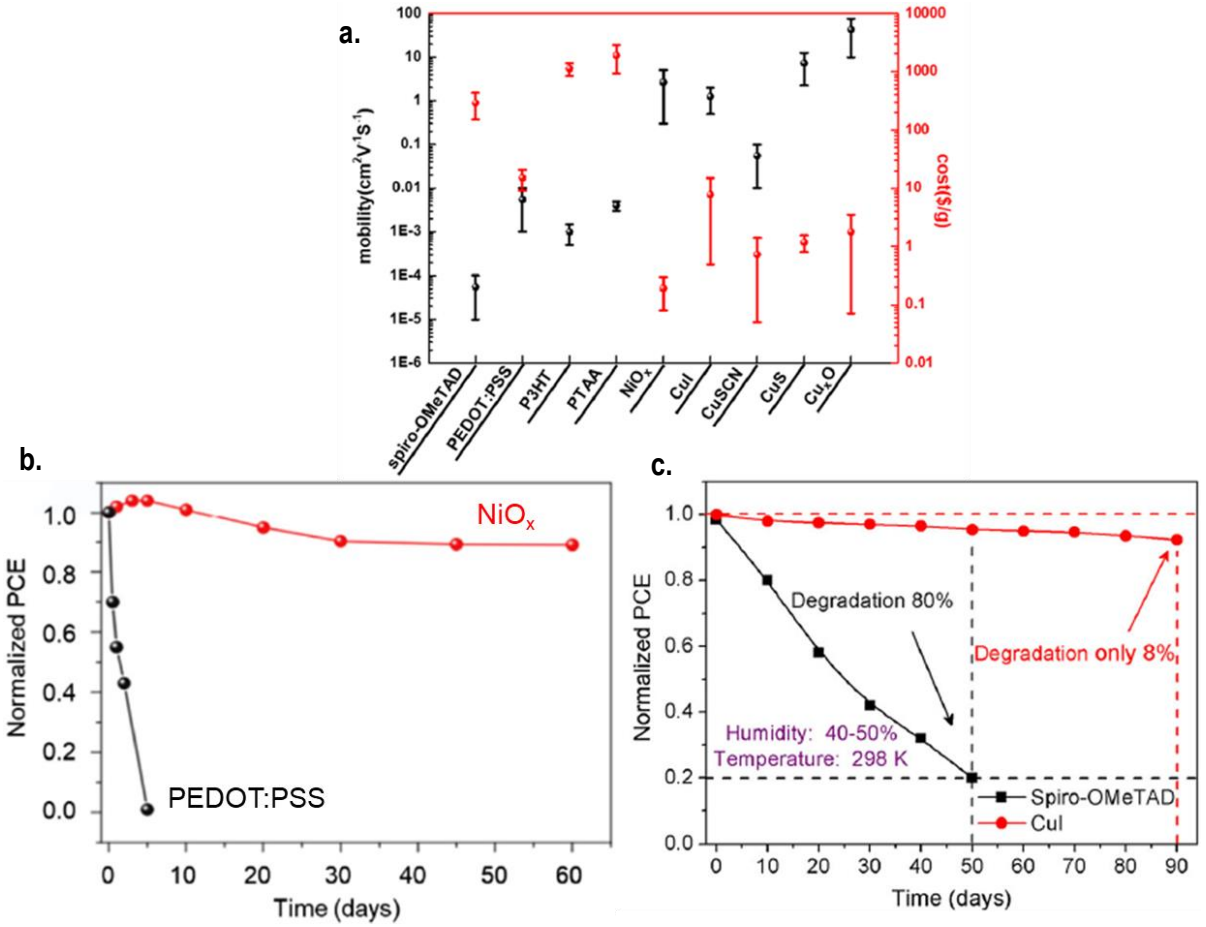


Figure 1.26. a. Meilleure mobilité des trous et prix inférieur des HTL inorganiques par rapport aux organiques.[50] b. Dégradation du PCE de cellules à l'air ambiant à base de PEDOT:PSS et de NiO_x en p-i-n[50], c. ou de Spiro-OMeTAD et de CuI à l'air humide en n-i-p[51].

S'agissant du transport des trous, les premières cellules à base de pérovskite employaient principalement des semiconducteurs organiques déposés en solution. Historiquement, l'architecture n-i-p s'est construite autour de la molécule Spiro-OMeTAD[3], puis du polymère PTAA[4] pour les dispositifs à haut rendement (en passant par le polymère conjugué P3HT[5], aujourd'hui largement abandonné pour les cellules performantes), tandis que l'architecture p-i-n reposait initialement sur le PEDOT:PSS[6] (mélange de deux polymères). Cependant, ces matériaux sont dans l'ensemble coûteux, sensibles à l'environnement et caractérisés par des mobilités de trous faibles typiquement comprises entre 10^{-4} et 10^{-2} $cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$ (Figure 1.26).

Le Spiro-OMeTAD est assez onéreux (5 à 7 fois plus cher que l'or)[51], présente une stabilité thermique limitée en raison de son dopage ionique, est perméable aux ions issus de la pérovskite et nécessite des additifs de conductivité le rendant soit hygroscopique (Li-TFSI), soit chimiquement réactif vis-à-vis de la

[3] 2,2′,7,7′-tétrakis(N,N-di-p-méthoxyphénylamine)-9,9′-spirobifluorène / $C_{81}H_{68}N_4O_8$
[4] poly[bis(4-phényl)(2,4,6-triméthylphényl)amine] / $(C_{27}H_{25}N)_n$
[5] poly(3-hexylthiophène-2,5-diyl) / $(C_{10}H_{14}S)_n$
[6] poly(3,4-éthylènedioxythiophène) : polystyrène sulfonate / $(C_6H_4O_2S)_n : (C_8H_7O_3S)_n$

pérovskite (t-BP). Le PTAA, bien que nettement plus stable, peut également nécessiter un dopage de conductivité, parfois à base d'additifs volatils susceptibles d'affecter la stabilité des dispositifs, pour un coût particulièrement élevé (42 à 71 fois supérieur à l'or)[51]. Le PEDOT:PSS montre quant à lui une forte acidité susceptible de corroder l'ITO, un caractère hydrophile favorisant l'absorption d'humidité, ainsi qu'une nature semi-métallique conduisant à un mauvais blocage des électrons, l'ensemble étant défavorable à la stabilité des cellules.

En conséquence, ces matériaux sont progressivement remplacés par des HTL inorganiques à la stabilité accrue, aux mobilités de trous plus élevées et au coût inférieur (Figure 1.26). En configuration p-i-n, le PEDOT:PSS est notamment supplanté par le NiO_x, de mobilité proche de 1 $cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$ pour un coût inférieur au dollar par gramme (a) et nettement plus stable en cellules exposées à l'air ambiant (b). En configuration n-i-p, le Spiro-OMeTAD peut être remplacé par du CuI plus robuste en cellules à l'air humide (c), d'un prix de l'ordre de quelques dollars par gramme et de mobilité comparable au NiO_x (a).

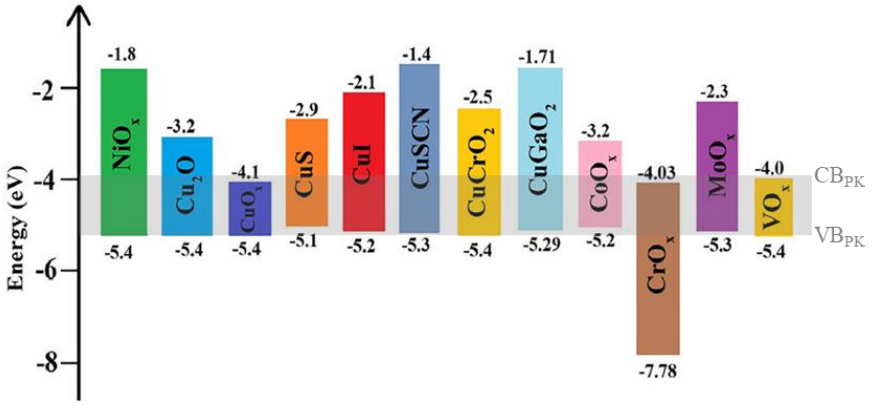


Figure 1.27. Niveaux d'énergie (relatifs au niveau du vide) des HTL inorganiques généralement utilisés dans les cellules pérovskite.[52] VB_{PK} et CB_{PK} sont ajoutées pour représenter l'énergie des bandes de valence et de conduction de la pérovskite (E_{VB} et E_{CB}).

De nombreux matériaux peuvent jouer le rôle d'HTL inorganique grâce à l'alignement de leur bande de valence (ou plus rarement de leur travail de sortie ou autres états dans le gap) avec celle de la pérovskite, principalement des oxydes métalliques et des dérivés du cuivre. La pérovskite ayant le plus souvent une E_{VB} proche de -5,4 eV et une E_{CB} à environ -3,8 eV, des candidats prometteurs au regard de la bande de valence et du blocage des électrons sont notamment le NiO_x, le Cu_2O, le CuS, CuI et CuSCN, $CuGaO_2$ et $CuCrO_2$, CoO_x, ou encore MoO_x et VO_x quoique plus variables (Figure 1.27)[52].

En comparant ces différentes options, l'oxyde de nickel ressort nettement comme le candidat proéminent cochant toutes les cases, aussi bien en termes de propriétés, de performance, de stabilité, que de fabrication versatile. Toutefois, sa prépondérance dans la littérature, plus de 2700 cellules rapportées contre à peine plus de 600 réunissant tous les autres candidats inorganiques[53], est susceptible d'introduire un biais en sa faveur, bien qu'elle reflète aussi un certain nombre de qualités. Par ailleurs, concernant les candidats à base de cuivre, la présence de cet élément interroge quant à leur compatibilité en tandem p-i-n à proximité d'une sous-cellule silicium, le cuivre étant un contaminant tueur pour le silicium.

Scale	☹☹	☹	😐	☺	☺☺

Properties	NiO_x	Cu_xO	CuSCN	$CuXO_2$	CuI	CuS	CrO_X	CoO_X	MoO_X
μ_p (cm^2/Vs)	4.7	80	25	10 (Ga)	43.9	4.5	0.3	-	High WF n-type
N_A (cm^{-3})	10^{16}-10^{18}	~10^{18}	~10^{18}	~10^{18} (Ga)	~10^{19}	~10^{15}	~10^{18}	-	
Max transmission (%)	> 80	< 75	90	> 80 (Al)	> 80	-	> 70	-	> 80
Crystallization (°C)	25	250	-	-	-	-	-	-	-
Hole transport mechanism	VB	VB	VB	VB	VB	VB	Trap states	VB	WF
Organic co-HTL for hole extraction	No*	Yes	No*	No*	-	Yes	No	No	Yes
Best reported SJ PCE (%) by PVD	20.4* p-i-n **PLD**	18.9 n-i-p Evap	-	14.5 (Al) p-i-n Sputtering	-	18.6 n-i-p Evap	17.7 p-i-n Sputtering	9.6 p-i-n Sputtering	16.8 n-i-p Evap
SJ PCE (%) $Cs_yFA_{1-y}Pb(I_{1-x}Br_x)_3$	17.7* p-i-n Solution	-	-	20.1* (Ga) (NiO)p-i-n Solution	-	-	-	-	-
Tandem PCE (%) $Cs_yFA_{1-y}Pb(I_{1-x}Br_x)_3$	27.1 p-i-n Sputtering	-	21 n-i-p Solution	-	-	-	-	-	24.5 n-i-p Evap
SJ PCE (%) $CsPbI_3$	21.2 p-i-n -	-	17.4* n-i-p Solution	-	-	-	-	-	-
Tandem PCE (%) $CsPb(I_{1-x}Br_x)_3$	25.3* p-i-n Solution	-	-	-	-	-	-	-	-
Best reported SJ stability	99%, 2000h (85°C, 50% RH air, 1sun MPPT)	90%, 1680h (RT, N_2, storage)	85%, 4100h (85°C, 60% RH air, 1sun MPPT)	95%, 1440h (RT, air, storage)	92%, 2160h (RT, 50% RH air, storage)	90%, 1000h (RT, 40% RH air, storage)	70%, 190h (20°C, 30% RH air, dark storage)	90%, 1000h (RT, N_2, dark storage)	88%, 1000h (RT, 18% RH air, 1sun MPPT)
PLD target fabrication	Exists	Possible	Unlikely	Exists	Exists	Possible	Possible	Possible	Possible

Tableau 1.1. Comparaison de candidats inorganiques potentiels comme couches de transport de trous de cellules pérovskite en simple jonction (SJ) ou en tandem sur silicium.[18], [32], [41], [45], [50], [52], [54], [55], [56], [57], [58], [59], [60], [61], [62], [63], [64], [65], [66]

NiO_x

Le comportement semiconducteur de type p du NiO_x provient de sa nature non stœchiométrique, caractérisée par un excès d'oxygène conduisant à la formation de lacunes de nickel[50]. La surface des grains est d'ailleurs généralement plus riche en oxygène que le volume[41]. Il présente une large bande interdite, comprise entre 3,5 et 3,9 eV, ainsi qu'une transmittance élevée supérieure à 80 % dans le visible[52]. A ce jour, le NiO_x est présent dans le dernier rendement record de 27,2 % en simple jonction p-i-n[20]. Des rendements de 17,7 % en simple jonction et de 27,1 % en tandem ont également été rapportés avec des pérovskites halogénées hybrides avec césium de type $Cs_{0,17}FA_{0,83}Pb(I_{0,83}Br_{0,17})_3$[18], [58]. Il a été de plus déposé avec succès par ablation laser pulsée (PLD), menant à des cellules atteignant 20,41 %[56], ainsi que par d'autres techniques PVD, avec des rendements jusqu'à 17,6 %[55]. Le NiO_x est également compatible avec les pérovskites inorganiques de type $CsPbI_{3-x}Br_x$, atteignant à leur côté 21,2 % de PCE en simple jonction[60] et 25,3 % en tandem[61]. De surcroît, il délivre de bonnes performances sans binôme avec une couche d'extraction organique[56], [58], [61], bien qu'il se limite essentiellement à la configuration p-i-n. De nombreuses possibilités de dopage ont été rapportées (Cu, Li, Co, Cs, Ag, Mg, Ca, Sr, Ba, K, Zn, Fe), permettant d'augmenter la conductivité du film, d'ajuster la position de la bande de valence pour améliorer l'extraction des trous, ou encore de favoriser une meilleure

cristallisation[50], [52]. Des traitements de surface par UV-ozone ou plasma d'O_2 permettent également d'ajuster le travail de sortie ainsi que le ratio Ni^{3+}/Ni^{2+}, conduisant à une augmentation de la conductivité des trous[50]. En termes de stabilité, les cellules à base de NiO_x affichent des performances largement supérieures à celles utilisant d'autres oxydes métalliques, avec jusqu'à 99 % du rendement initial conservé après 2000 h de fonctionnement à 85 °C et 50 % d'humidité relative (avec encapsulation)[62]. Pour cette raison, il est associé aux rares études de stabilité des cellules tandem en conditions réelles, ayant notamment contribué à un maintien de 80% de PCE au bout d'un an en extérieur (Figure 1.28)[67].

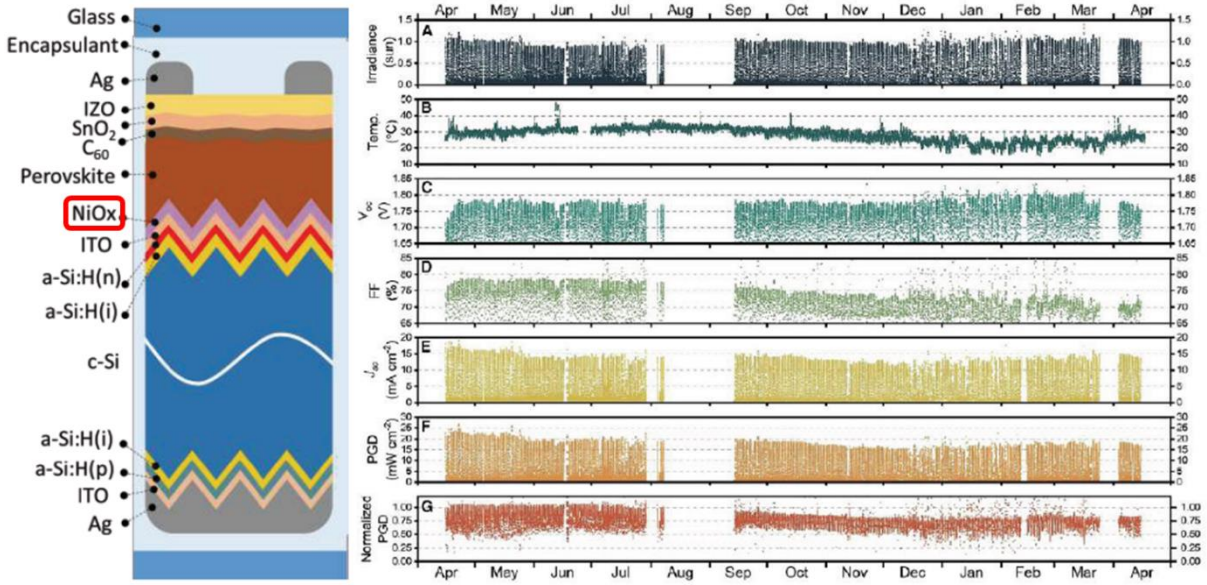


Figure 1.28. Fonctionnement d'un an en extérieur d'une cellule tandem monolithique pérovskite / silicium encapsulée, incorporant un HTL en NiO_x PVD.[67]

Néanmoins, le NiO intrinsèque présente une conductivité limitée et parfois un désalignement de son niveau de Fermi par rapport à la pérovskite[52]. De plus, les bandes d de transition ne sont pas considérées comme idéales pour assurer une forte mobilité des porteurs[41]. Les films de NiO déposés par pulvérisation cathodique peuvent également présenter une absorption parasite dans le bleu[41]. Par ailleurs, les NiO_x élaborés à basse température par voie solution souffrent souvent d'une densité élevée de défauts, pouvant détériorer la cristallinité et la morphologie de la couche de pérovskite déposée ultérieurement, ainsi que son absorption[52]. Enfin, son élaboration peut encore nécessiter des recuits atteignant 500 °C[56].

Cu_xO

Les oxydes de cuivre, en particulier le Cu_2O et le CuO, constituent une autre famille de couches de transport de trous inorganiques prometteuses. Le comportement de type p du Cu_2O serait notamment lié à l'existence de liaisons étendues –Cu–O–Cu–O–, favorisant une forte délocalisation des porteurs et expliquant les mobilités de trous rapportées pouvant atteindre 100 $cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$[41]. À ce titre, les oxydes de cuivre affichent les meilleures mobilités parmi les HTL inorganiques étudiés[50]. Des pertes par recombinaison plus faibles à l'interface HTL/pérovskite ont également été rapportées par rapport au NiO_x ou au Cu:NiO_x dans des cellules pérovskite[52]. De plus, des couches de pérovskite hautement cristallisées ont été obtenues sur Cu_2O et CuO, avec une taille de grains importante et une densité réduite de joints de grains, conduisant à une diminution marquée de la recombinaison des charges et à une

amélioration du transport des porteurs[50], [52]. Des rendements allant jusqu'à 18,9 % ont été atteints par évaporation thermique[63] en simple jonction n-i-p. En termes de durabilité, les dispositifs à base de Cu_2O montrent une stabilité convenable, avec jusqu'à 90 % du rendement initial conservé après 1680 h de stockage[50].

Cependant, les oxydes de cuivre souffrent d'une bande interdite relativement étroite, comprise entre 1,3 et 2,2 eV selon la phase[54], [64], ce qui est moins favorable au blocage efficace des électrons et peut induire de l'absorption parasite. Par ailleurs, les meilleures performances rapportées reposent sur l'ajout d'une inter-couche polymère (FBT-Th_4), indispensable à l'optimisation de l'interface[63]. Enfin, les performances obtenues avec du Cu_2O seul déposé par pulvérisation cathodique réactive restent limitées, avec un rendement maximal de 8,9 %[68].

- **CuSCN**

Le thiocyanate de cuivre est un cas particulier et prometteur. Très souvent classifié parmi les HTL inorganiques, il s'agit pourtant d'un pseudo-halogénure présentant deux liaisons organiques, S-C et C≡N. En effet, le $[S\text{-}C{\equiv}N]^-$ se comporte à la manière de l'anion I^-, d'où sa classification. Semiconducteur de type p de meilleure mobilité que NiO_x, il est caractérisé par une large bande interdite (~3,6 eV) et une excellente transparence couvrant l'UV, le visible et le proche infrarouge[52]. Déjà démontré en cellule tandem n-i-p à base de pérovskite $Cs_yFA_{1-y}Pb(I_{1-x}Br_x)_3$ avec 21 % de rendement[18], il a également été associé au $CsPbI_3$ inorganique atteignant 17,4 % en simple jonction sans couche d'extraction auxiliaire[32]. Le CuSCN présente également une très bonne stabilité, avec 85 % des performances conservées après 4100 h d'opération continue à 85 °C et 60 % d'humidité (avec encapsulation)[32]. En revanche, son usage se limite essentiellement à des procédés en voie solution en configuration n-i-p[54]. Toutefois, son évaporation a récemment été démontrée en empilement p-i-n mais accompagnée d'une SAM.[69]

- **CuI**

L'iodure de cuivre, véritable halogénure de cuivre, combine une bonne transmittance optique à une mobilité des trous élevée, jusqu'à 44 $cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$[54]. Il présente une stabilité à long terme intéressante, avec jusqu'à 92 % du rendement conservé après 2160 h sous 40 – 50 %RH[51], ainsi que des rendements pouvant atteindre 17,6 % par voie solution en configuration n-i-p[51]. Ses limitations proviennent principalement de l'apparition d'états pièges liés à l'iode, entraînant une diminution de la tension V_{oc}[50], et d'une absence d'élaboration par voie vapeur rapportée en cellules, bien que des études matériaux existent à ce niveau, notamment par PLD[70]. Il a été observé que le CuI peut repousser la migration d'iodure au niveau de l'interface HTL, réduisant le phénomène d'hystérèse dans les cellules[52].

- **$CuXO_2$ ($CuCrO_2$, $CuGaO_2$, $CuAlO_2$)**

Les *delafossites* à base de cuivre présentent un fort intérêt en tant qu'HTL inorganiques. Le $CuCrO_2$ offre une transmittance supérieure à celle du NiO_x autour de 400 nm[52], bien que cette gamme soit moins critique en cellule tandem p-i-n. Le $CuGaO_2$ se distingue quant à lui par une excellente stabilité thermique, avec 80 % des performances conservées après 1000 h à 85 °C[66], mais également 95 % après 1440h de stockage à l'air ambiant. Un rendement de 20,13 % a été atteint pour une cellule simple jonction p-i-n associant $CuGaO_2$ mésoporeux et NiO_x compact avec une pérovskite $Cs_yFA_{1-y}Pb(I_{1-x}Br_x)_3$, porté à

20,67 % après dopage au Zn[66]. Enfin, le $CuAlO_2$ déposé par pulvérisation cathodique a permis d'atteindre 14,52 % de PCE en configuration p-i-n, cependant en bicouche avec un co-HTL organique[64]. Par ailleurs, le $CuGaO_2$ et le $CuAlO_2$ ont déjà été élaboré en tant que TCO par PLD[71].

CuS

Le sulfure de cuivre dispose d'une mobilité de trous comparable voire un peu supérieure à celle du NiO_x, de l'ordre de 4,5 – 10 $cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$[50], [51]. Utilisé seul comme HTL, il permet d'atteindre des rendements jusqu'à 16,2 %[52]. Il a également été déposé par évaporation thermique en empilement n-i-p, permettant d'atteindre un rendement de 18,6 % en combinaison avec le spiro-OMeTAD[65]. Grâce à son caractère hydrophobe, le CuS permet de conserver dans cette configuration 90 % du PCE après 1000h de stockage à l'air humide. Toutefois, il reste principalement élaboré par spin-coating, ce qui limite son intégration dans des procédés entièrement sous vide[52], [64].

CoO_x

L'oxyde de cobalt a permis d'atteindre des rendements allant jusqu'à 14,5 % par voie solution en cellule p-i-n, associé à une stabilité correcte avec environ 90 % du rendement conservé après 1000 h en stockage sous N_2 dans l'obscurité[72]. Toutefois, ses performances sont plus faibles par dépôt voie physique, avec un rendement maximal de 9,6 % en cellule p-i-n pour du Ni:CoO_x co-pulvérisé en courant continu (DC)[73]. L'efficacité dépend fortement du dopage, ce qui limite la robustesse du matériau vis-à-vis des procédés de dépôt.

CrO_x, MoO_x, VO_x

Les oxydes de chrome, de molybdène et de vanadium ont le point commun particulier d'adopter facilement plusieurs degrés d'oxydation, ce qui explique notamment leurs niveaux d'énergie variables rapportés dans les diagrammes de bandes.

L'oxyde de chrome est intéressant pour l'extraction des trous (malgré son comportement généralement faiblement type n) grâce à un travail de sortie modulable selon son état d'oxydation et sa densité d'états de surface, pouvant s'accommoder à la bande de valence de la pérovskite[50]. Un dopage au cuivre par pulvérisation cathodique en radiofréquence (RF) a été rapporté pour améliorer l'alignement des bandes ainsi que la conductivité électrique, atteignant 17,7 % de PCE en cellule p-i-n[74]. Cependant, la bande de conduction du CrO_x reste trop basse pour bloquer efficacement les électrons, tandis que sa bande de valence est jugée trop négative pour une sélectivité optimale[52]. De plus, sa mobilité des trous et sa transparence restent limitées, sans compter une dégradation du rendement de 30 % signalée après 190 h[74].

L'oxyde de molybdène présente également un mécanisme d'extraction des trous via son travail de sortie (*Work Function*, WF) élevé, ayant tendance à devenir type n en présence de lacunes d'oxygène (passant de MoO_3 isolant légèrement type p à MoO_x conducteur type n). Principalement déposé par évaporation thermique[52], il nécessite fréquemment un co-HTL organique pour éviter un contact direct avec la pérovskite. En effet, un PCE de 16,8 % a été rapporté en simple jonction n-i-p en présence de la couche d'interface EH44, montrant une stabilité opérationnelle de 88% après 1000h d'opération sans encapsulation[45]. En cellules tandem n-i-p, le MoO_x est fréquemment employé comme couche tampon

pour protéger le spiro-OMeTAD de la pulvérisation cathodique du TCO, avec des rendements atteignant 24,5 % pour une pérovskite $Cs_yFA_{1-y}Pb(I_{1-x}Br_x)_3$[18].

Enfin, l'oxyde de vanadium montre un état d'oxydation tout aussi instable, passant d'un V_2O_5 plutôt type p à un VO_x plutôt type n (déficient en oxygène). Son usage comme HTL est là aussi régit par un travail de sortie élevé (≈ 5,2 eV)[57]. Toutefois, son utilisation se limite majoritairement à un rôle d'HTL complémentaire, à l'instar du MoO_x[52]. D'ailleurs, le VO_x a déjà joué le même rôle tampon en cellule tandem n-i-p, atteignant un PCE de 27,1 % avec spiro-TTB et TPBI[18]. Cette utilisation comme *buffer layer* a aussi déjà été montrée en cellule simple jonction n-i-p semitransparente avec une préparation du V_2O_x par évaporation thermique, donnant un PCE de 15,7 %[75]. Lorsqu'il est utilisé seul comme HTL, le rendement atteint au mieux 14,2 % en simple jonction p-i-n[50].

1.3 L'intérêt du dépôt par ablation laser pulsée (PLD) dans la fabrication de la sous-cellule pérovskite

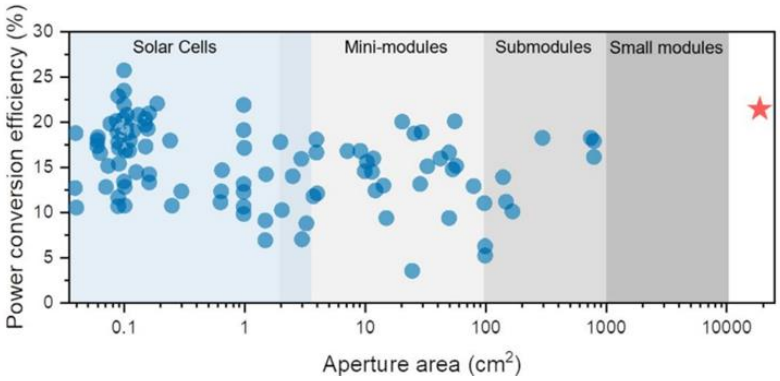


Figure 1.29. PCE en fonction de la surface active des cellules et modules pérovskite. L'étoile rouge représente la performance et la dimension d'un module commercial silicium de 2022.[76]

Bien que les cellules solaires pérovskites à l'échelle du laboratoire aient atteint des rendements très élevés, le passage à des tailles de modules pertinentes pour l'industrie demeure un défi majeur. La méthode de dépôt la plus largement utilisée pour les dispositifs de recherche à haute performance est le spin coating (enduction centrifuge) pour sa facilité de mise en œuvre et son bas coût. Cependant, ce procédé n'est pas industrialisable : il entraîne un important gaspillage de solution de précurseurs et reste limité aux dépôts de petites surfaces, incompatible avec une production en continu de type roll-to-roll ou sur grands substrats rigides[14], [77]. Par conséquent, la recherche de techniques de dépôt alternatives doit satisfaire un critère de grande surface, avec une vitesse de croissance raisonnable.

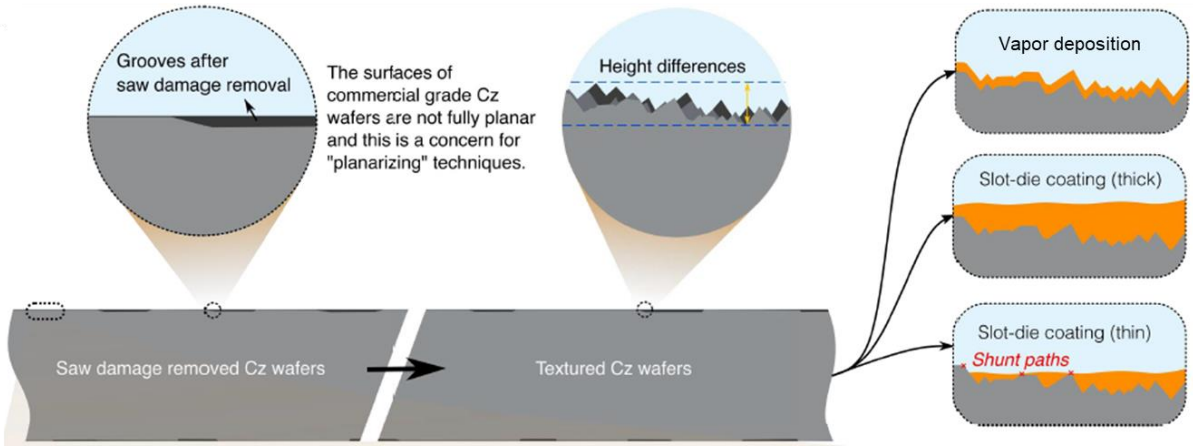


Figure 1.30. Sillons laissés par le sciage du lingot de silicium Cz, supprimés par gravure chimique créant une texturation pyramidale, nécessitant soit une pérovskite par voie vapeur, soit une enduction épaisse en solution.

Pour les cellules tandem monolithiques, afin de s'aligner avec les pratiques industrielles actuelles du photovoltaïque, les efforts récents se sont concentrés sur le dépôt de cellules supérieures en pérovskite sur des cellules inférieures en silicium cristallin (c-Si) texturé. Cette approche pose des défis supplémentaires pour le procédé d'élaboration de la pérovskite, en particulier pour les techniques par voie solution. La quasi-totalité des cellules industrielles en silicium à simple jonction est fabriquée à partir

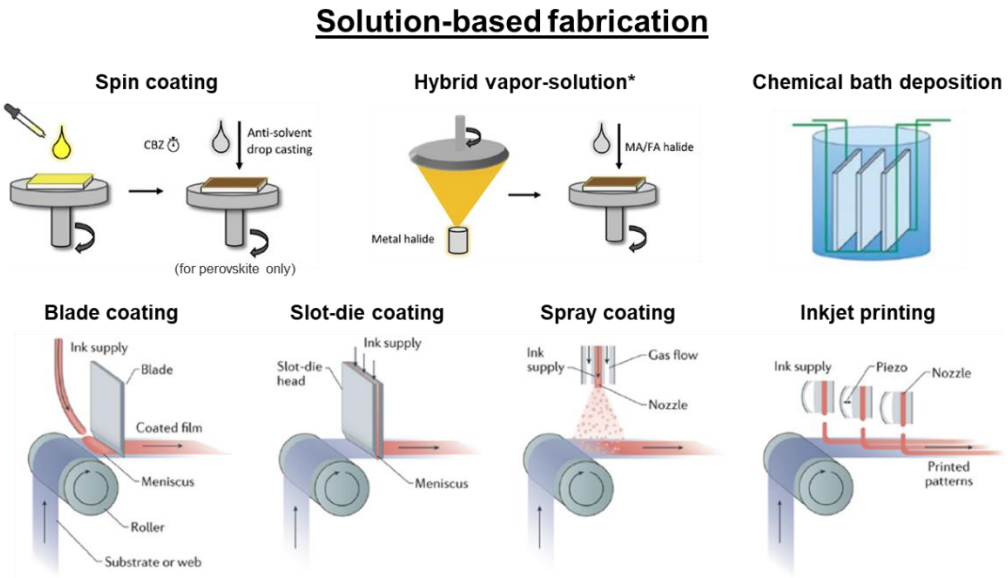
de wafers de silicium monocristallins Cz, découpées par sciage à fil à partir d'un lingot de silicium, ce qui donne une surface abimée par des sillons. Par gravure chimique alcaline humide, ces défauts sont éliminés tout en créant une texturation de surface qui réduit les pertes par réflexion et favorise le piégeage interne des photons faiblement absorbés (infrarouges). Il en résulte globalement une morphologie de surface ondulée, sur laquelle se superpose une texture aléatoire en pyramides de hauteur proche du micron[14].

Bien que les cellules tandem à l'échelle laboratoire utilisent souvent des wafers de c-Si polis sur la face avant, car cela facilite le procédé d'élaboration de la cellule supérieure, les cellules tandem industriels devront très probablement recourir à des wafers texturés sur les deux faces, compte tenu de leurs avantages optiques et du coût prohibitif du polissage des wafers. Pour les cellules tandem utilisant des pérovskites déposées par voie solution, la taille de la texture représente un compromis entre le piégeage optique et les performances de la cellule supérieure en pérovskite. Des couches de pérovskite trop minces peuvent laisser apparaître des chemins de court-circuit via des pyramides exposées, tandis que des couches trop épaisses conduisent à une mauvaise collection des porteurs. En revanche, les techniques de dépôt voie vapeur conformes ne sont pas soumises aux limitations imposées par la taille de la texture[14].

1.3.1 Comparaison des méthodes de dépôt des couches minces constitutives de la sous-cellule pérovskite

Une grande variété de techniques de dépôt de couches minces est étudiée pour la fabrication des cellules solaires pérovskite. Ces méthodes peuvent être classées en deux familles principales : le dépôt par voie solution (Figure 1.31.a) et le dépôt par voie vapeur (b).

a.



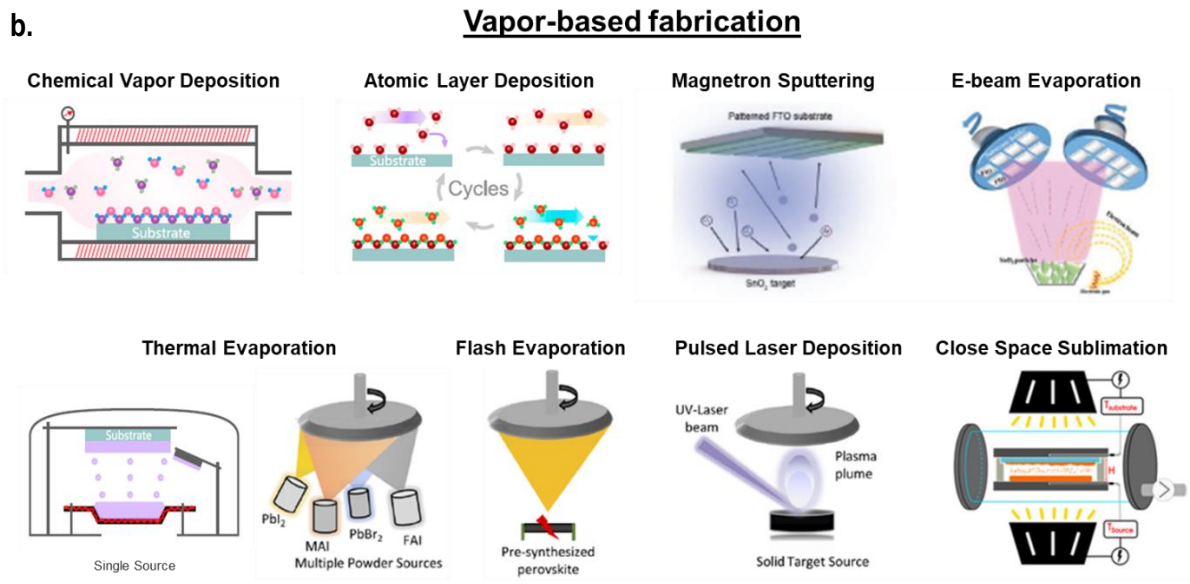


Figure 1.31. Techniques de dépôt de couches minces utilisées pour la fabrication de cellules pérovskite : a. Par voie solution, b. Par voie vapeur (* la voie hybride alliant conformité des dépôts vapeur à une conversion par solution peut rentrer par définition dans les deux catégories).[21], [35], [40], [78]

D'une manière générale, le dépôt en solution (Figure 1.31.a) est peu coûteux en termes d'investissement initial, relativement rapide, compatible avec les basses températures et la pression atmosphérique (éventuellement sous atmosphère inerte). En revanche, il souffre de l'emploi de solvants en grande quantité (et des dommages chimiques potentiels associés), de défauts en trous d'épingle liés à l'évaporation du solvant (pin-hole defects), d'un contrôle d'épaisseur limité et surtout d'une très faible conformité, le rendant inadapté aux substrats texturés, à moins d'être combiné à une étape de dépôt par voie vapeur. Parmi ces méthodes, l'enduction par filière à fente (*slot-die coating*) est envisagée pour déposer la pérovskite à grande échelle en modules planaires simple jonction.

À l'inverse, le dépôt en phase vapeur (Figure 1.31.b) est globalement plus coûteux en équipement, car généralement réalisé sous vide (à quelques exceptions près), souvent plus lent, et pas toujours compatible avec les basses températures. En contrepartie, il permet une densité de défauts de croissance plus faible, un bien meilleur contrôle de l'épaisseur et en particulier une bonne conformité sur les reliefs. Cette dernière qualité pourrait s'avérer cruciale pour la fabrication de cellules tandem texturées faces avant et arrière, à partir de Cz-Si au relief pyramidal. En effet, l'empilement conforme montre une meilleure réponse spectrale avec un photocourant plus élevé à la clef (meilleur confinement optique et absorption parasite plus faible), ainsi qu'une collecte des charges en théorie facilitée par l'absorbeur moins épais, de champ électrique uniforme par rapport au dépôt en solution d'épaisseur micrométrique variable[18].

Technique	*Perovskite*	*CTL / Buffer*	*TCO*
Spin-coating	Yes	Yes	No
Hybrid vapor-solution	Yes	No	No
Blade coating	Yes	Yes	No
Slot-die coating	Yes	Yes	No
Spray coating	Yes	Yes	No
Inkjet printing	Yes	Yes	No
CBD	No	Yes	No
CVD	Rare	Yes	Yes
ALD	No	Yes	Yes
Thermal evaporation	Yes	Yes	Rare
E-beam evaporation	No	Yes	Yes
Flash evaporation	Rare	No	No
Magnetron sputtering	Rare	Yes	Yes
PLD	**Yes**	**Yes**	**Yes**
CSS	Rare	No	No

Tableau 1.2. Compatibilité des procédés de dépôt avec les différentes couches de la cellule pérovskite : absorbeur pérovskite, couches de transport de charges / couches tampons d'électrode et oxydes transparents conducteurs (suppose l'élaboration complète de la couche en question démontrée en cellule fonctionnelle).[21], [35], [40], [78], [79]

Par ailleurs, rares sont les techniques de dépôt capables d'élaborer les trois types de couches fonctionnelles, à savoir l'absorbeur pérovskite, les couches de contact sélectives, ainsi que l'électrode transparente. A première vue, seules les voies vapeur telles que la CVD (*Chemical Vapor Deposition*), l'évaporation thermique et la PLD (*Pulsed Laser Deposition*) ont été démontrées en cellules fonctionnelles pour les trois types de couches (Tableau 1.2). Malgré leur polyvalence théorique, la CVD et l'évaporation thermique présentent plusieurs verrous pour une intégration industrielle simplifiée des cellules pérovskites.

En CVD comme en ALD, l'utilisation de précurseurs chimiques hautement réactifs impose une gestion contraignante des canisters (instabilité, péremption, réactions parasites), ce qui complexifie la logistique, la sécurité et la maintenance des lignes de production. De plus, en CVD, la dissociation des précurseurs repose généralement sur une activation thermique[80], impliquant des températures souvent incompatibles avec les couches pérovskites sensibles, d'où sa rareté (en particulier pour déposer l'absorbeur). L'ALD (*Atomic Layer Deposition*) tolère de plus basses températures et présente un intérêt particulier pour les très fines couches d'interface, grâce à la haute qualité, la densité et l'excellente conformité des films obtenus. En contrepartie, l'ALD conventionnelle repose sur des cycles séquentiels d'injection (réaction auto-limitante) et de purge sous vide, ce qui limite fortement la vitesse de dépôt. Cette contrainte peut être levée par l'ALD spatiale[81], qui remplace la séquentialité temporelle par une séquentialité spatiale via des zones d'injection/purge multiples et le déplacement du substrat, en atmosphère contrôlée sans recours au vide. Toutefois, cette configuration impose un contrôle très strict des flux gazeux séparant les zones et peut conduire à une légère dégradation de l'uniformité latérale. Ces techniques sont en outre intrinsèquement isotropes, ce qui favorise le dépôt non sélectif sur les flancs et sur la face arrière des substrats, générant des besoins supplémentaires en masquage ou en étapes de nettoyage.

L'évaporation thermique, bien que voie sèche la plus proche de la maturité pour déposer la pérovskite, souffre quant à elle de faibles rendements d'utilisation matière et d'un contrôle stœchiométrique délicat

pour les composés multicationiques comme les pérovskites. En effet, les éléments chimiques présentent généralement des vitesses d'évaporation différentes dues à leur volatilité variable[82]. Même en co-évaporation, censée séparer le contrôle de chaque précurseur, la vitesse peut rapidement dériver en fonction de la température appliquée, conduisant à l'obtention de stœchiométries différentes de celles visées. Pour garantir le contrôle de la composition (en particulier des précurseurs à cation organique tels que MAI et FAI), les vitesses de dépôt sont donc souvent maintenues faibles[83].

À l'échelle pilote, les procédés actuels combinent souvent de nombreuses techniques distinctes, par exemple spray coating ou sputtering pour l'HTL (NiO_x), slot-die pour la pérovskite, évaporation puis ALD pour l'ETL bicouche (C_{60}/SnO_2), et sputtering pour le TCO[14]. Ceci multiplie les équipements (et donc le CAPEX), les transferts sous atmosphère contrôlée et la complexité du procédé. Bien que l'augmentation du débit de wafers par équipement amortisse les dépenses d'investissement, cette hétérogénéité technologique reste aujourd'hui un frein à la rationalisation industrielle, renforçant l'intérêt d'approches polyvalentes comme la PLD.

1.3.2 Avantages de la PLD vers une fabrication grande-échelle

En tant que technique de dépôt physique en phase vapeur (PVD) comportant un plasma, la PLD est souvent comparée à la technique de revêtement PVD la plus mature industriellement dans de nombreux domaines, à savoir la pulvérisation cathodique. Pourtant, leurs principes physiques sont très différents et ne leur donnent pas les mêmes propriétés.

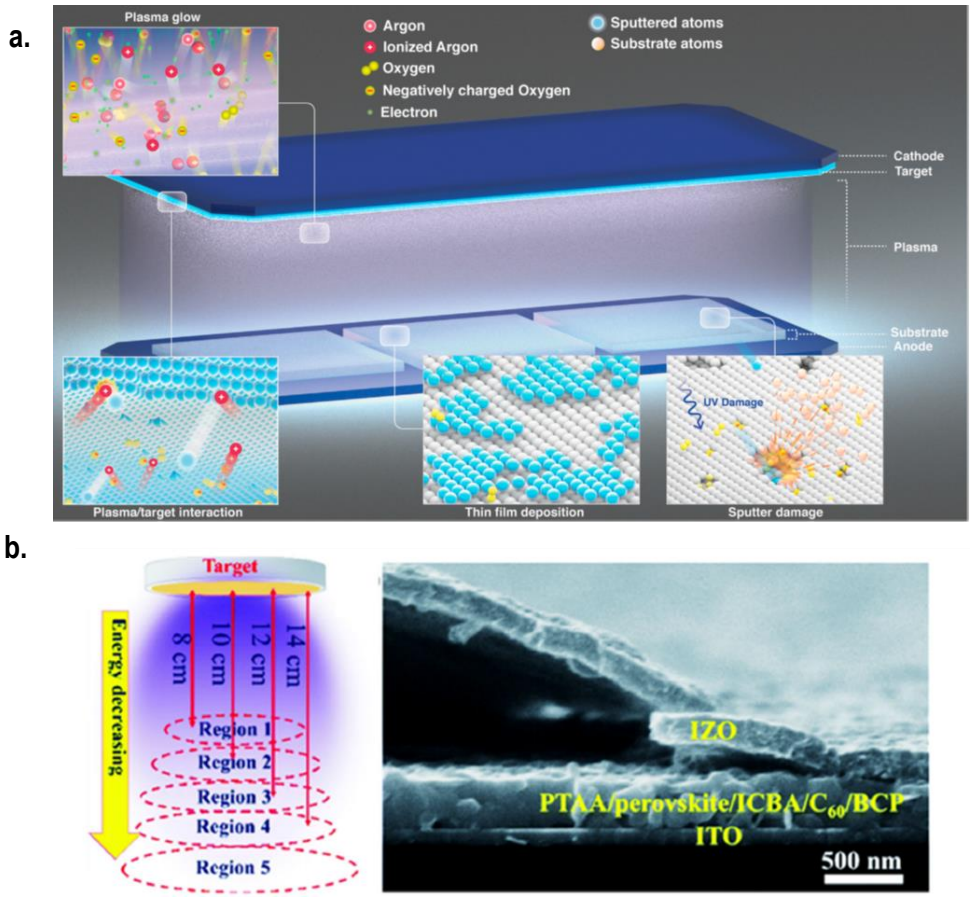


Figure 1.32. a. Illustration du procédé de pulvérisation cathodique (sputtering) et des mécanismes de dégradation possibles du substrat sous-jacent, notamment par bombardement ionique[35]. b. Vue en coupe au MEB d'une cellule pérovskite endommagée par la pulvérisation cathodique d'IZO (*indium zinc oxide*) à cause de la dilatation thermique de la pérovskite et du C_{60} résultant d'une énergie d'espèces incidentes trop importante (distance cible-substrat de 10 cm insuffisante)[49].

La pulvérisation cathodique (Figure 1.32.a) est une méthode non thermique, assistée par plasma, permettant d'arracher des atomes ou des molécules d'un matériau cible (cathode) pour les déposer sur un substrat (anode) par transfert de quantité de mouvement, sous l'effet du bombardement de particules de haute énergie excitées par un plasma (généralement des ions Ar). Cette décharge plasma est entretenue par un champ électrique permanent entre cathode et anode. Mais le bombardement ionique, inhérent au principe de fonctionnement[84], constitue son principal inconvénient pour le dépôt de couches constitutives d'une cellule pérovskite. En effet, même en présence d'une couche tampon, si la cible n'est pas assez éloignée des cellules, le dépôt du TCO peut entraîner une délamination résultant de la dilatation thermique de la pérovskite et du C_{60}, à cause d'une énergie d'espèces incidentes trop importante (Figure 1.32.b). Les dommages induits par sputtering lors du dépôt de TCO sont en effet communément attribués au bombardement du substrat par des espèces hautement énergétiques, dont l'énergie peut varier de 10 eV à 400 eV[35]. Par ailleurs, le sputtering peut nécessiter un recuit post-dépôt afin d'améliorer la cristallinité et les propriétés électriques des films[71], alors que des traitements au-delà de 150 °C sont rapportés comme délétères pour les couches de pérovskite, le cation organique se volatilisant à haute température[35].

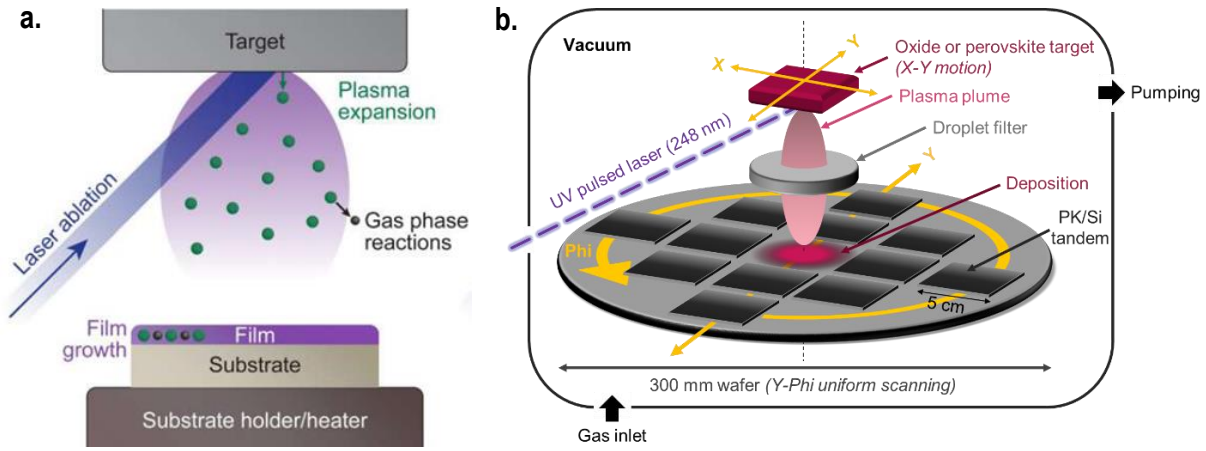


Figure 1.33. a. Schéma des processus clefs impliqués au cours du dépôt par ablation laser pulsée (PLD). b. Schéma d'un système PLD grande surface de dernière génération, compatible wafer 300 mm (707 cm²).

Le dépôt par ablation laser pulsée (PLD, *Pulsed Laser Deposition*, Figure 1.33.a) repose quant à lui sur l'utilisation d'impulsions laser focalisées sur un matériau cible, qui engendre une éjection supersonique d'espèces ablatées sous forme de plume de plasma, lesquelles se condensent ensuite sur le substrat[71]. Des paramètres tels que la composition de la cible, la température du substrat, la fluence laser et la pression du gaz dans la chambre influent à la fois sur la qualité du film et sur sa vitesse de croissance. Bien que la PLD soit largement étudiée dans les laboratoires de recherche dans de petits réacteurs, cette technique ne s'impose encore que progressivement dans les applications industrielles, à commencer par la synthèse d'oxydes supraconducteurs $YBa_2Cu_3O_7$ depuis 1987[71]. En élargissant le faisceau laser selon une direction pour le rendre linéaire, une cible cylindrique montée horizontalement est consommée longitudinalement, offrant la capacité de revêtir des substrats de 20×20 cm² depuis 1997[85], [86].

L'élaboration d'une couche mince par PLD peut être décrite en trois étapes. **La première étape** est l'ablation de la cible généralement céramique, obtenue par la focalisation d'un laser ultraviolet délivrant des impulsions de durée nanoseconde (typiquement 15 – 20 ns avec laser excimer KrF 248 nm). Pour une telle durée, l'ablation est dite « chaude »[7] car elle comporte des effets thermiques et non-thermiques[87]. D'une part, l'impulsion laser provoque un échauffement local de la surface, potentiellement jusqu'à la fusion puis l'évaporation explosive. D'autre part, les liaisons atomiques sont directement rompues par absorption de photon de haute énergie (~5 eV), qui peut par ailleurs exciter des électrons[85]. Cette combinaison d'effets rend la méthode largement insensible à la volatilité des espèces, permettant le dépôt de couches minces de composition complexe depuis une seule source[79]. Au-delà donc d'une certaine densité d'énergie (>> évaporation), chaque impulsion éjecte une faible quantité de matière de la cible, ce qui génère une plume de matière ionisée. Ce panache de plasma est constitué en grande partie d'espèces monoatomiques, avec quelques espèces métal-oxygène binaires voire ternaires (pour un oxyde) et éventuellement des gouttelettes de matériau en fusion. Les espèces ablatées sont éjectées selon une direction principalement normale à la surface de la cible, et l'absorption de l'énergie laser par cette matière participe à la formation du plasma. Cette plume fournit le flux de matière nécessaire

[7] Une ablation « froide », dominée par les ruptures de liaisons sans effets thermiques, est possible pour des pulses plus courts évitant la dissipation thermique (typiquement inférieurs à 100 fs).

à la croissance du film, avec un transfert cible–plume stœchiométrique[71]. La fréquence de répétition des pulses laser est proportionnelle à la vitesse de dépôt, toutes choses égales par ailleurs.

La deuxième étape correspond à l'expansion de la plume de plasma dans la chambre, fortement gouvernée par la pression du gaz d'arrière-plan, qui contrôle le nombre de collisions et donc l'énergie cinétique des espèces. Trois régimes de pression sont classiquement distingués[85] :

I. À très basse pression (régime quasi-vide), la plume se propage de manière balistique avec très peu d'interactions avec le gaz, les espèces conservant une énergie cinétique élevée. Le flux est fortement directionnel, avec une épaisseur de film maximale sur l'axe de la plume et une possible hétérogénéité liée aux différences de vitesses entre espèces légères et lourdes. Des collisions intraplume peuvent quand même se produire, notamment par rebond des espèces sur le substrat.

II. Dans le régime de transition (≈ 5×10^{-3} – 5×10^{-2} mbar), les collisions avec le gaz deviennent significatives, ce qui atténue partiellement l'énergie des espèces de la plume et permet en parallèle l'utilisation de gaz réactifs (O_2, N_2) pour incorporer de l'oxygène ou de l'azote dans la couche. Ce régime peut toutefois conduire à des déficits en éléments légers au centre de la plume.

III. À plus haute pression (≈ 10^{-2} – 1 mbar), dit régime de diffusion, les espèces subissent de nombreuses collisions, leur énergie est fortement modérée et leurs vitesses s'homogénéisent, ce qui conduit à des dépôts plus uniformes en épaisseur et en composition, au prix d'une possible déviation de la stœchiométrie de la cible si le gaz incorpore la composition de la couche.

Une pression élevée favorise ainsi un dépôt doux, tandis qu'une pression plus faible conduit à des espèces plus énergétiques, favorisant des films très denses.

La troisième étape est la nucléation et la croissance de la couche par condensation des espèces issues du plasma à la surface du substrat. Afin d'obtenir une bonne uniformité sur de grandes surfaces, le substrat peut être mis en mouvement pendant le dépôt, par exemple en rotation et en translation selon un axe. La cible se déplace également selon deux axes pour être consommée progressivement. Récemment, une avancée majeure dans le développement de la PLD à l'échelle du wafer a été réalisée lorsque l'équipementier LAM Research a présenté le premier équipement PLD orienté production industrielle. Bien que ce développement vise spécifiquement la fabrication de filtres radiofréquence (RF) de nouvelle génération à base de matériaux piézoélectriques, il démontre clairement le potentiel grande échelle de la PLD pour d'autres applications nécessitant le dépôt de couches minces complexes[79]. Les chambres de ce système (hérité de Solmates) sont compatibles wafer 300 mm soit environ 707 cm² (Figure 1.33.b) et équipées d'un dispositif de filtre à gouttelettes, qui supprime ces agrégats de matière de la surface du dépôt, résolvant un des verrous historiques de la PLD.

Du fait de son caractère hors équilibre, les films déposés par PLD peuvent cristalliser à des températures de substrat plus faibles que celles requises par d'autres techniques PVD, et présenter une faible résistivité même lorsqu'ils sont déposés à température ambiante[71]. Enfin, la rugosité de surface obtenue par PLD peut être relativement plus faible que celle issue du sputtering, ce qui facilite le contrôle d'épaisseur lors de la croissance de couches très minces[71]. Cela n'est pas surprenant dans la mesure où la PLD est capable, avec chauffage du substrat, de croître des films de qualité épitaxiale.

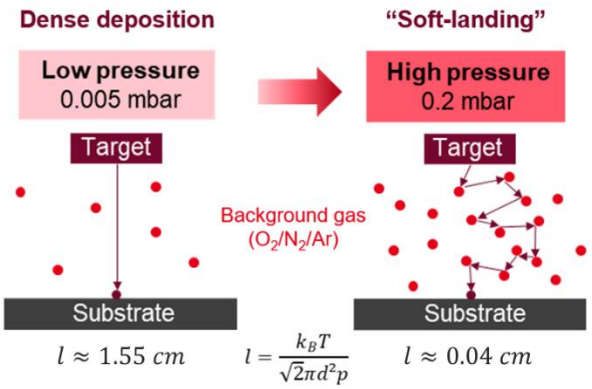


Figure 1.34. Effet de la pression p du gaz d'arrière-plan en PLD sur le libre parcours moyen l d'un atome issu de l'ablation, sous O_2 de diamètre moléculaire effectif $d = 346\ pm$ (la distance cible-substrat étant en réalité de 7 cm, le nombre de collisions représentées est purement schématique).

L'un des avantages majeurs de la PLD par rapport au sputtering réside dans la possibilité de déposer sous des pressions de gaz d'arrière-plan relativement élevées, typiquement de l'ordre de 2×10^{-1} mbar voire davantage, contre 5×10^{-2} mbar ou moins (par exemple, 4×10^{-2} mbar maximum en pulvérisation cathodique RF de NiO_x[55]). En effet, la PLD ne présente pas de risque de claquage électrique du plasma, en raison de l'absence de décharge continue et de la brièveté de l'ablation, déclenchée localement par le laser puis suivie de la propagation rapide de la plume. En sputtering RF d'oxydes, la pression modifie à la fois le plasma et le transport. La vitesse de dépôt passe généralement par un optimum : à basse pression, une légère augmentation accroît la densité d'ions, tandis qu'à pression plus élevée, la décharge devient plus facile, ce qui réduit la tension appliquée et l'énergie ionique. Cette diminution d'énergie, combinée à la multiplication des collisions, à la diffusion et à la redéposition des espèces pulvérisées, finit par réduire nettement le flux net arrivant au substrat. En PLD, la matière éjectée est principalement déterminée par la fluence laser, ce qui rend la vitesse de dépôt beaucoup moins sensible à la pression. Cette capacité à travailler sous pression confère à la PLD un atout de faible endommagement du substrat *(low-damage*), le gaz d'arrière-plan pouvant modérer l'énergie cinétique des espèces de la plume jusqu'à des valeurs bien inférieures à 1 eV[71], favorisant ainsi un véritable dépôt en douceur (*soft landing*). La distance cible–substrat, typiquement plus courte qu'en sputtering, reflète ce régime de dépôt non agressif où la propagation du panache transitoire ne s'accompagne pas d'un flux ionique énergétique comparable à celui présent dans les plasmas de sputtering.

En complément, les espèces énergétiques n'atteignent le substrat que pendant un temps très court après chaque pulse (quelques centaines de microsecondes pour la propagation de la plume[21]). Or entre deux pulses (typiquement 10 à 100 ms à 100 ou 10 Hz), le flux est nul, donc la dose énergétique moyenne reçue par le substrat est fortement réduite par rapport au plasma permanent du sputtering.

En termes de vitesse de dépôt, la PLD peut dépasser le sputtering RF à l'échelle laboratoire sur équipement plaque à plaque, tandis que le sputtering en courant continu (DC) demeure largement plus compétitif pour l'industrie en termes de débit surfacique. Il requiert toutefois une cible métallique qui tend à s'oxyder progressivement lors du dépôt d'oxydes sous atmosphère Ar + O_2, un phénomène connu sous le nom d'empoisonnement de la cible.

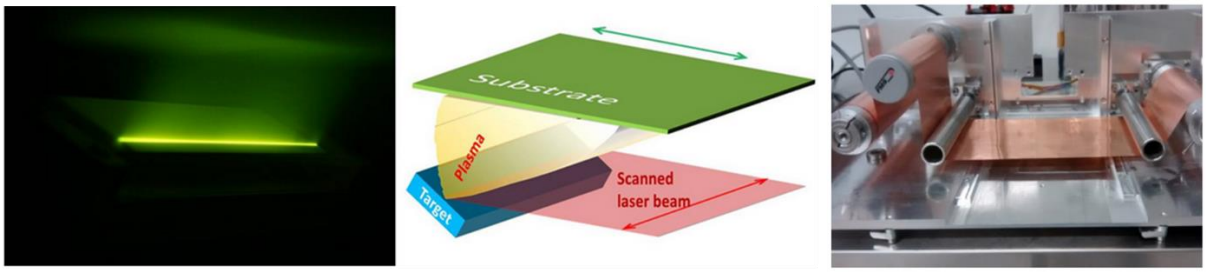
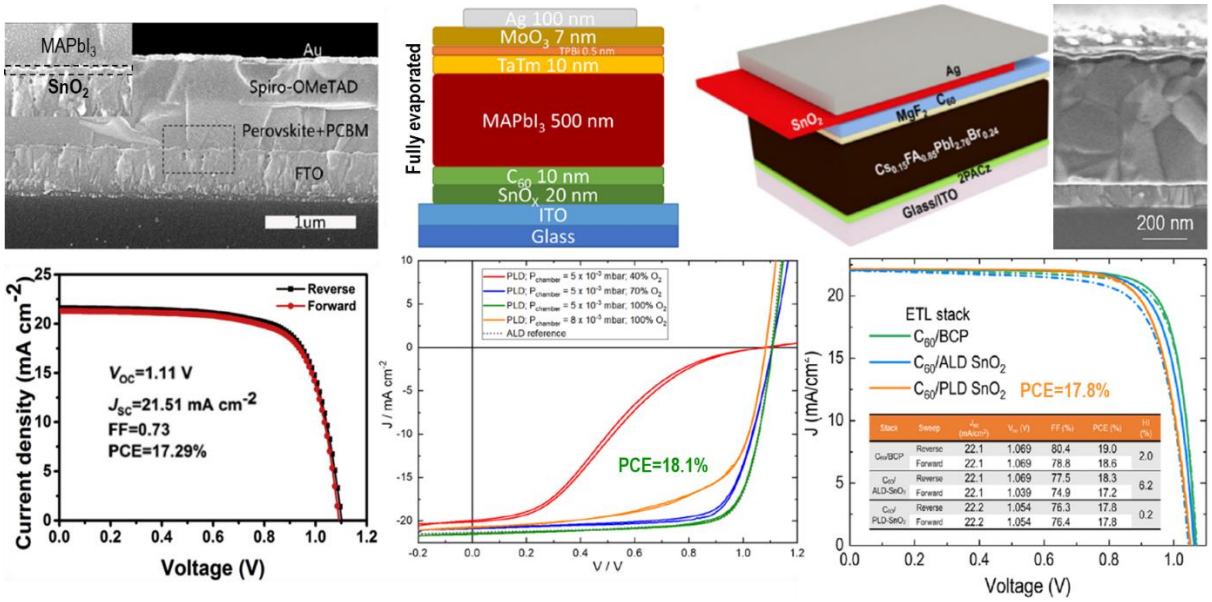


Figure 1.35. PLD en configuration industrielle roll-to-roll pour la fabrication de batteries Li-ion en couches minces (Pulsedeon, équipement propriétaire Lighthouse PLD ©)[88]

Enfin, la PLD existe en configuration roll-to-roll pour l'industrie, par exemple pour la fabrication de batteries lithium ion en couches minces sur substrats sensibles (Pulsedeon en Finlande). Plusieurs atouts de la PLD transférables aux cellules solaires pérovskite sont mentionnés tels que listés :

- Le transfert de matière de la cible vers le substrat conserve la composition et la stœchiométrie, ce qui est essentiel pour le dépôt de matériaux multiéléments (par exemple LLZO, LPS, LGPS, LiPON, LTO, LCO).
- Le dépôt peut être réalisé dans un environnement protégé, sans exposition à l'atmosphère de matériaux sensibles.
- Excellente adhérence du revêtement sur le substrat.
- Dépôt à basse température, proche de l'ambiante, compatible avec des substrats sensibles (comme membranes polymères).
- Contrôle large et fin de la microstructure : densité et porosité ajustables, couches cristallines ou amorphes, dépôt de couches minces de lithium métal, micro- et nano-composites.
- Capacité de dépôt de structures multicouches, y compris en configuration roll-to-roll.
- Les paramètres du procédé peuvent être ajustés de manière indépendante (énergie des espèces, pression de fond, température substrat, fréquence laser, etc.).
- La diversité des lasers disponibles permet d'optimiser précisément l'interaction laser–cible en fonction du matériau et de l'application.
- Compatibilité avec différentes couches fonctionnelles, notamment : anodes et cathodes, séparateurs, électrolytes solides, couches barrières.

1.3.3 Oxydes métalliques de contact sélectif et électrodes transparentes élaborés par PLD



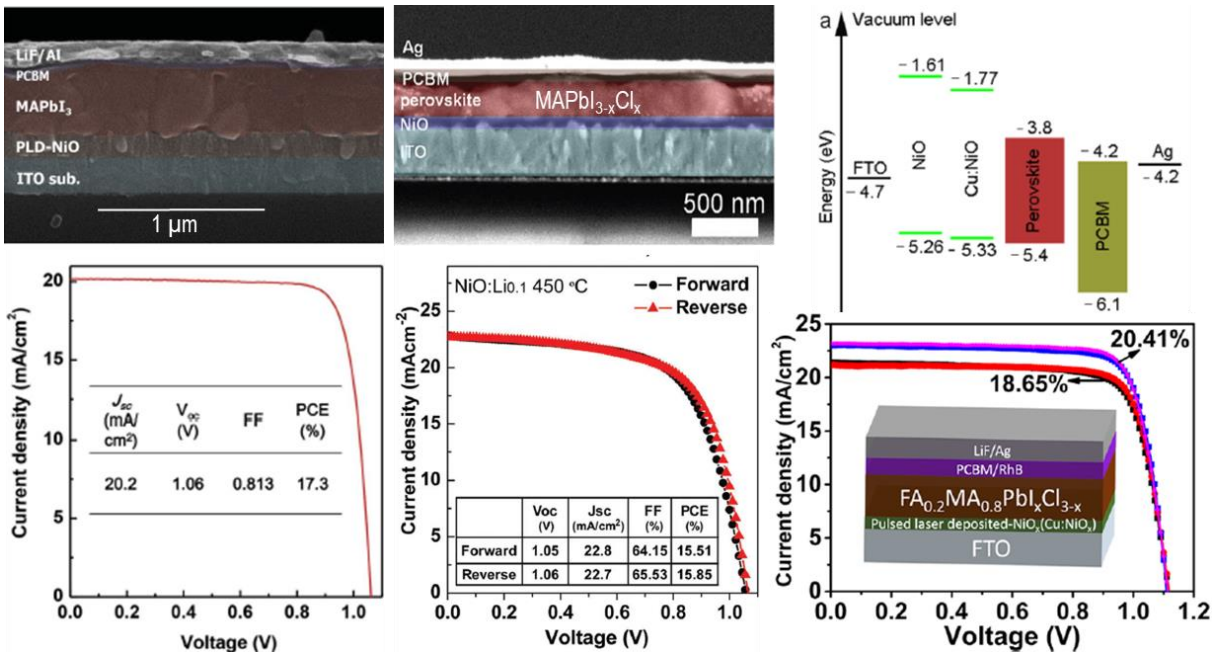
Configuration	*Underlying layer*	*Substrate T°C*	*Pressure (mbar)*	*Fluency (J/cm²)*	*Annealing (°C, min, gas)*	*Crystallinity*	*Thickness (nm)*	*Roughness (nm)*	*Resistivity (Ω.cm)*	*Tauc E_g (eV)*	*O/Sn ratio*	*PCE (%)*	*Active area (mm²)*	*Cell shelf stability (%PCE, days)*	*Reprate (Hz)*	*Deprate (nm/min)*	*PLD area (cm²)*	*Reference*
n-i-p	FTO	RT	0.15 (O_2)	4.0	None	Poor	8	16	80	-	-	17.3	9	-	5	-	-	[42] 2017
n-i-p	ITO	RT	0.005 (O_2)	1.5 1.6	150, 30, N_2	Amorphous	20	2	>2	3.9	1.95 XPS	18.1	5	-	25	2	615	[89] 2023
p-i-n	C_{60}	RT	0.005 (O_2)	1.0	None	Amorphous	19	0.2	High	3.1	1.8 XPS	17.8	1	86% 70 d (N_2)	10	0.7	100	[90] 2023

Figure 1.36. Dépôts d'ETL (voire tampon, *buffer layer*) en SnO_2 rapportés par PLD en cellules pérovskite simple jonction et tableau récapitulatif correspondant (lignes dans l'ordre chronologique). [42], [89], [90]

Les premiers travaux de référence sur le SnO_2 déposé par PLD comme couche de transport d'électrons dans les cellules pérovskite (Figure 1.36) ont été rapportés par Chen *et al.* en 2017[42]. Le SnO_2 très minces (~8 nm) est alors élaboré à température ambiante sur FTO sous une pression d'oxygène relativement élevée (0,15 mbar) et via une fluence de 4 J/cm², sans recuit post-dépôt, conduisant à des films faiblement cristallisés, assez rugueux (RMS de l'ordre de 16 nm issu en partie du *Fluorine-doped Tin Oxide*) et très résistifs à 80 Ω·cm. Avec ces propriétés, des cellules n-i-p atteignant 17,3 % de rendement sur 9 mm² sont démontrées à partir de $MAPbI_3$ avec fullerène PCBM. En 2023, Zanoni *et al.*[89] ont approfondi l'optimisation du procédé en n-i-p sur ITO en abaissant la pression d'oxygène (5×10^{-3} mbar) et la fluence (1,5 J/cm²) tout en introduisant un recuit modéré à 150 °C sous N_2. Malgré ce traitement, les films de 20 nm restent résistifs (> 2 Ω·cm) mais engendrent une moindre résistance série. Ces conditions forment des couches de SnO_2 toujours amorphes mais nettement plus lisses (RMS ≈ 2 nm), au ratio O/Sn lacunaire en oxygène et au large gap (3,9 eV) désiré en transparence. Ces

propriétés ont conduit à des cellules n-i-p à base de $MAPbI_3$ (déposées entièrement par évaporation thermique après le SnO_2) atteignant 18,1 % sur 5 mm², équivalentes à une référence SnO_2 par ALD, avec une première vitesse de dépôt mentionnée de 2 nm/min à 25 Hz sur 615 cm². Enfin, Soltanpoor *et al.* (fin 2023) ont transposé le SnO_2 PLD dans une architecture inverse p-i-n sur C_{60} en diminuant la fluence (1 J/cm²), toujours à température ambiante et sous O_2 (5×10^{-3} mbar), sans recuit. Les couches de 19 nm obtenues sont toujours amorphes et résistives, extrêmement lisses (RMS ≈ 0,2 nm), un peu plus déficitaires en oxygène (O/Sn = 1,8) et moins transparentes (gap moins large). Ces caractéristiques ont abouti à des cellules à base de $Cs_{0,15}FA_{0,85}PbI_{2,76}Br_{0,24}$ générant 17,8 % sur 1 mm², équivalentes là aussi à une référence par ALD, avec une première évaluation de stabilité en stockage inerte (86 % du rendement conservé après 70 jours sous N_2). Toutefois, la fréquence et donc la vitesse de dépôt reste assez modeste (0,7 nm/min à 10 Hz), surtout pour recouvrir une surface de 10×10 cm².

L'ensemble de ces études démontre la faisabilité du SnO_2 par PLD à basse température, avec un impact minimal sur les empilements sensibles et une première étude pointant vers un potentiel grande surface. Cependant, elles mettent également en évidence encore plusieurs verrous : les surfaces actives démontrées restent limitées à quelques mm², la vitesse de dépôt reste modeste (surtout en p-i-n), l'étude de la stabilité reste insuffisante et aucune démonstration n'a encore été réalisée en architecture tandem. De plus, l'étude de Chen en configuration n-i-p était la seule déjà parue au moment de débuter ces travaux de thèse, avant l'arrivée tardive des résultats de Soltanpoor en p-i-n avec une pérovskite double cations.



Configuration	*Underlying layer*	*NiO target doping*	*Substrate T°C*	*Pressure (mbar)*	*Fluency (J/cm²)*	*Annealing (°C, min)*	*Crystallinity*	*Thickness (nm)*	*Resistivity (Ω.cm)*	*Tauc E_g (eV)*	*$\|E_{VB}\|$ (eV)*	*Work function (eV)*	*PCE (%)*	*Active area (mm²)*	*Cell shelf stability (%PCE, days)*	*Reprate (Hz)*	*Deprate (nm/min)*	*Reference*
p-i-n	ITO	No	RT	0.267 (O_2)	3.0	200, 60	(111)	150	-	3.4	5.2	5.2	17.3	4	95% 30 d (encaps)	5	60 at 10^{-2} mbar	[91] 2015
p-i-n	ITO	$Li_{0.1}$ (Li_2O)	RT	0.013 (O_2)	2.0	450, 20	(200)	20	1.4	3.75	5.3	4.8	15.9	7.5	87% 20 d (N_2)	5	-	[92] 2017
p-i-n	FTO	3 mol% Cu/Ni (Cu_2O)	RT	0.11 (O_2)	-	500, 60	(111) (200)	25	714	3.55	5.3	4.8	20.4	11	94% 30 d (20%RH)	5	-	[56] 2020

Figure 1.37. Dépôts d'HTL en NiO_x rapportés par PLD en cellules pérovskite simple jonction et tableau récapitulatif correspondant (lignes dans l'ordre chronologique). [56], [91], [92]

Les travaux récents sur le NiO_x déposé par PLD comme couche de transport de trous dans des architectures p-i-n mettent en évidence une large fenêtre de dépôt à température ambiante et sous oxygène. En 2015, Park *et al.*[91] ont rapporté un NiO_x déposé sur ITO à température ambiante sous 0,267 mbar d'O_2, avec une fluence de 3,0 J/cm², suivi d'un recuit à 200 °C pendant 60 min. Les films présentent une orientation (111), une épaisseur conséquente de 150 nm, un gap optique de 3,4 eV, et une bande de valence à -5,2 eV (ici approximée au travail de sortie). Ces propriétés ont conduit à des cellules de 17,3 % à base de $MAPbI_3$ sur une surface active de 4 mm², montrant une stabilité avec encapsulation de 95 % après 30 jours de stockage à l'air ambiant sous obscurité. Une vitesse de dépôt assez importante de 60 nm/min est rapportée à une pression inférieure à l'optimum, bien qu'elle résulte très probablement d'un montage PLD stationnaire. Une seconde étude a été rapportée en 2017 par Qiu *et al.*[92], reposant également sur un dépôt à température ambiante sur ITO, sous 0,013 mbar d'O_2 et avec une fluence de 2,0 J/cm², suivi d'un recuit plus conséquent (450 °C, 20 min), mais surtout avec un dopage lithium de la cible de NiO. Cet ensemble de paramètres a donné des films de 20 nm orientés

(200), d'une résistivité maîtrisée de 1,4 Ω·cm grâce au dopage, d'un large gap optique de 3,75 eV et d'une bande de valence abaissée à -5,3 eV grâce au recuit (située à 0,5 eV du niveau de Fermi). Les cellules de $MAPbI_{3-x}Cl_x$ atteignent alors 15,9 % de rendement sur 7,5 mm², avec une stabilité de 87 % du PCE initial après 20 jours sous N_2. Enfin, l'introduction d'un dopage Cu (3 mol% Cu/Ni, via Cu_2O) dans la cible de NiO par Feng *et al.* en 2020[56] a été associée à une pression de 0,11 mbar d'O_2 et à un recuit à 500 °C pendant 60 min. La couche d'épaisseur optimisée à 25 nm sur FTO a alors montré des orientations (111) et (200), un gap optique de 3,55 eV, une bande de valence de -5,3 eV assez proche de celle de la pérovskite (pour un niveau de Fermi vers -4,8 eV comme chez Qiu). Toutefois, les films sont restés assez résistifs (714 Ω·cm) malgré le dopage, ce qui n'a pas empêché d'obtenir des cellules de $MA_{0,8}FA_{0,2}PbI_{3-x}Cl_x$ avec un meilleur courant, atteignant 20,4 % sur 11 mm² pour une stabilité de 94 % après 30 jours à 20 % d'humidité relative.

Dans l'ensemble, ces études démontrent la compatibilité du NiO_x polycristallin déposé par PLD avec des architectures p-i-n performantes, en s'appuyant sur des dépôts à température ambiante suivis cependant de recuits thermiques pour la plupart incompatibles en tandem sur SHJ. De plus, les surfaces actives restent limitées à quelques mm², les vitesses de dépôt ne sont que rarement renseignées, les compositions de pérovskite restent proches du $MAPbI_3$ et aucune démonstration en architecture tandem n'est encore rapportée, ni sur grande surface d'ailleurs. Ceci laisse entrevoir un important potentiel d'optimisation en termes d'intégration à plus grande échelle, si possible à température ambiante. Hormis cela, l'intérêt du NiO_x en matière de stabilité reste mieux rapporté que pour SnO_2.

À titre complémentaire, quelques travaux récents illustrent également le potentiel du dépôt de TCO par PLD pour l'intégration directe sur des empilements sensibles de cellules pérovskites comme électrode transparente. Dans la thèse de Yuri Smirnov (2022, équipe de Monica Morales-Masis)[93], l'optimisation de la pression de dépôt a permis la croissance directe d'IZrO (*Indium Zirconium Oxide*) sur un empilement mince BCP/C_{60}, menant à un rendement stabilisé au point de puissance maximale de 15,1 %, illustrant le caractère faiblement dommageable du procédé par rapport à un ITO (*Indium Tin Oxide*) en sputtering limité à 11,9 %. Dans la même dynamique, Zanoni *et al.* (2022, équipes de Monica Morales-Masis et Henk Bolink)[94] ont mis en évidence une relation directe entre la pression de la chambre PLD et la performance des cellules, avec des dispositifs semi-transparents entièrement évaporés présentant des facteurs de forme de 78 % et des rendements supérieurs à 18 %, démontrant la possibilité de déposer directement l'électrode d'ITO sans couche d'oxyde tampon. Plus récemment, Reinders *et al.* (2024, équipe de Kassio Zanoni et Henk Bolink)[95] ont rapporté des cellules intégrant des électrodes en AZO (*Aluminium Zinc Oxide*) par PLD atteignant des rendements supérieurs à 18,5 % et 19,4 % en configuration p-i-n éclairée soit côté AZO déposé sur verre, soit côté AZO déposé sur SnO_2 ; et jusqu'à 19,0 % en version semi-transparente, avec une stabilité thermique remarquable ($t_{80\%}$ > 1800 h à 85 °C). Ces résultats soulignent que la PLD permet l'obtention de TCO hautement conducteurs, à température ambiante, avec un impact minimal sur les couches sous-jacentes, constituant une alternative crédible au sputtering pour l'intégration d'électrodes transparentes.

1.3.4 Absorbeurs en pérovskite halogénée élaborés par PLD

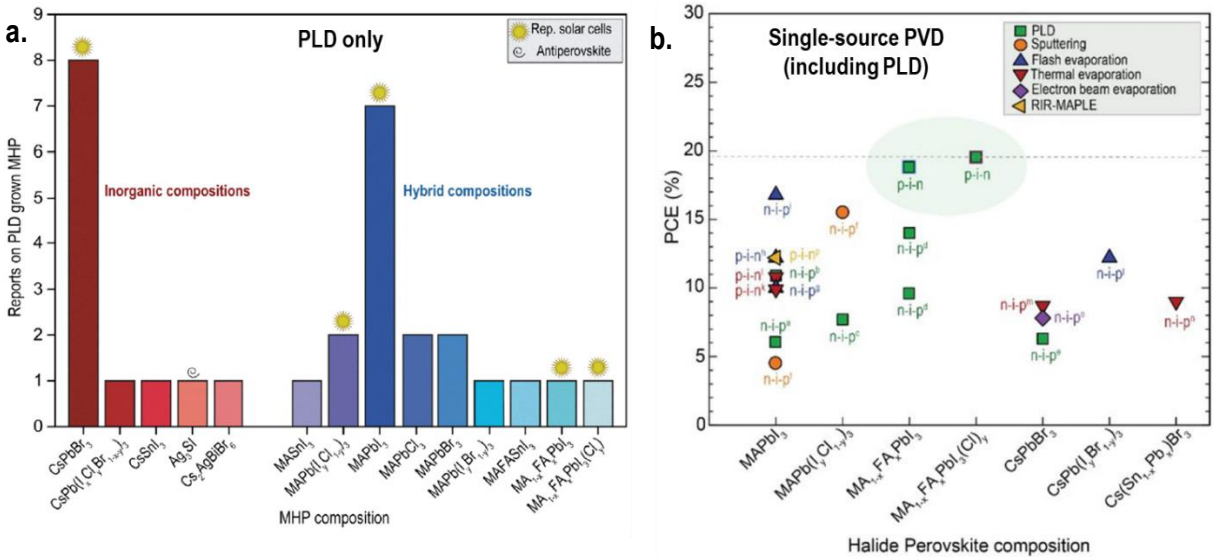
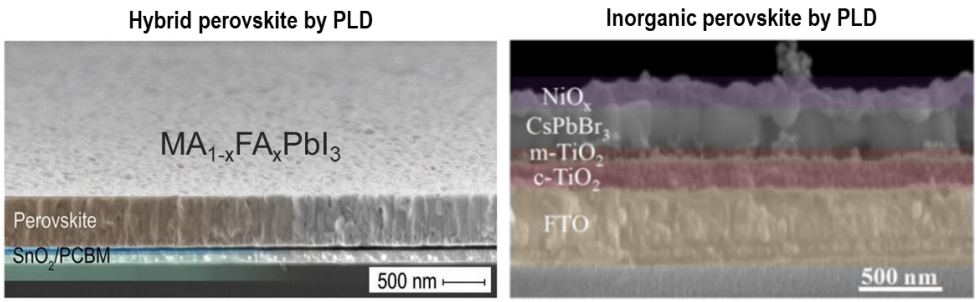


Figure 1.38. a. Recensement des pérovskites halogénées (MHP, *Metal Halide Perovskites*) déposées par PLD rapportées dans la littérature en fonction de leur composition[79]. b. Synthèse des rendements obtenus avec des absorbeurs pérovskite déposés par méthodes PVD à source unique (dont PLD, voir carrés verts) en fonction de leur composition.

Grâce à la capacité de la PLD à réaliser la croissance de couches de stœchiométrie complexe, un certain nombre de dépôts de pérovskites halogénées a déjà été rapporté par cette technique (Figure 1.38.a). En 2024, le nombre d'études publiées s'élevait à 30 toutes compositions confondues, dont 5 compositions différentes ayant produit des cellules solaires fonctionnelles[79]. Du côté des pérovskites organiques-inorganiques, le $MAPbI_3$ par PLD en configuration n-i-p a obtenu successivement 6 et 11 % de PCE[96], mais aussi 7,7 % avec une incorporation de chlore[97]. En composition double cation, le $MA_{1-x}FA_xPbI_3$ a d'abord atteint 9,5 %, puis 14 %[98] en empilement n-i-p (sur SnO_2 / PCBM), avant d'être optimisé dans la foulée par la même équipe (Soto-Montero *et al.*, MESA+ Institute for Nanotechnology, University of Twente) à 19,1 %[99] grâce à l'insertion d'une couche de passivation 2D en iodure d'oleylammonium et en changeant de polarité. Avec un léger ajout de chlore en excès, le PCE a même été poussé à 19,7 % en polarité p-i-n[99], plaçant la PLD en tête des méthodes PVD à source unique pour le dépôt de pérovskite (Figure 1.38.b). Du côté des pérovskites inorganiques, deux intégrations de $CsPbBr_3$ ont été rapportées [100], [101], atteignant un FF intéressant de 72 % mais limitées à 6,3 % de PCE par un photocourant faible (> 7 mA/cm²), inhérent au grand gap de 2,3 eV coupant tous les photons moins énergétiques. Malgré ces résultats, aucun dépôt de pérovskite par PLD n'a été intégré en cellules tandem PK/Si à ce jour.



PLD parameters	$MA_{1-x}FA_xPbI_3$	$CsPbBr_3$
Target	MAI: FAI: PbI_2, 6 : 2 : 1	$CsPbBr_3$
P_{argon} (mbar)	2×10^{-2}	None (5×10^{-6})
Fluency (J/cm²)	0.31	0.30
Heating (°C)	None (~40)	350
Annealing (°C)	100 (10 min)	350 (60 min)
Reprate (Hz)	4	5
Spot size (mm²)	2.33	33
Deprate (nm/min)	6	150
Area (cm²)	2.54	3.61

Figure 1.39. Comparaison des dépôts PLD de pérovskite organique-inorganique $MA_{1-x}FA_xPbI_3$[99] et inorganique $CsPbBr_3$[101], intégrés en cellules solaires fonctionnelles.

En comparant les paramètres de dépôt PLD d'une pérovskite hybride et d'une inorganique, intégrées en cellules fonctionnelles, il est possible de mettre en évidence quelques différences de procédé (Figure 1.39). D'abord, les cibles de pérovskite hybride doivent être enrichies en poudres organiques (MAI et FAI) par rapport au PbI_2, afin de compenser la décomposition partielle des cations organiques par le faisceau laser UV, ainsi que leur diffusion résultant de leur volatilité. Avec les compositions hybrides, la PLD n'est donc pas utilisée comme ablation stœchiométrique mais plutôt comme évaporation laser. A contrario, les cibles sont bien stœchiométriques pour les compositions inorganiques.

Ensuite, une pression d'argon en arrière-plan est possible dans les deux cas, mais peut être davantage nécessaire pour modérer les espèces lorsque des composés très volatils sont présents dans la plume. A l'inverse, une composition inorganique est plus susceptible de supporter un régime de quasi-vide grâce à un écart de vitesse moindre entre les éléments lourds et légers (Cs est ~4 fois plus lourd que MA et ~3 fois plus lourd que FA).

De plus, des fluences identiques de 0,3 J/cm² sont rapportées, permettant à priori de franchir le seuil d'ablation, sans endommager par ailleurs les cations organiques du $MA_{1-x}FA_xPbI_3$ [79], alors que le $CsPbBr_3$ semblerait pouvoir tolérer des fluences bien plus haute (2 – 5 J/cm²)[21], [102].

En parallèle, le dépôt de pérovskite hybride est effectué sans chauffe (pratiquement à température ambiante) puis est suivi d'un recuit léger de 10 min à 100 °C. Avec un dépôt à 350 °C suivi d'un recuit d'1h aussi à 350 °C, le budget thermique applicable à la pérovskite inorganique est énorme en comparaison. Alors que les grains de pérovskite hybride résultants sont colonnaires et fins (avec même quelques pores)[99], les grains du $CsPbBr_3$ semblent bien plus larges, tout en restant colonnaires.

Enfin, à des fluences et fréquences laser (*reprate*) proches, et des substrats de taille comparable, la vitesse de dépôt de la pérovskite inorganique semble meilleure, même en prenant en compte le ratio des tailles de spot laser. D'une part, ceci pourrait provenir du mécanisme d'ablation stœchiométrique qui favorise l'absorption des photons UV si la composition du matériau cible est déjà un semiconducteur, ce qui n'est pas le cas des cibles non stœchiométriques. D'autre part, l'absence de pertes liées à la dissociation des cations organiques pourrait jouer. A cela s'ajoute le dépôt sous vide sans gaz permettant une meilleure vitesse pour des raisons purement balistiques.

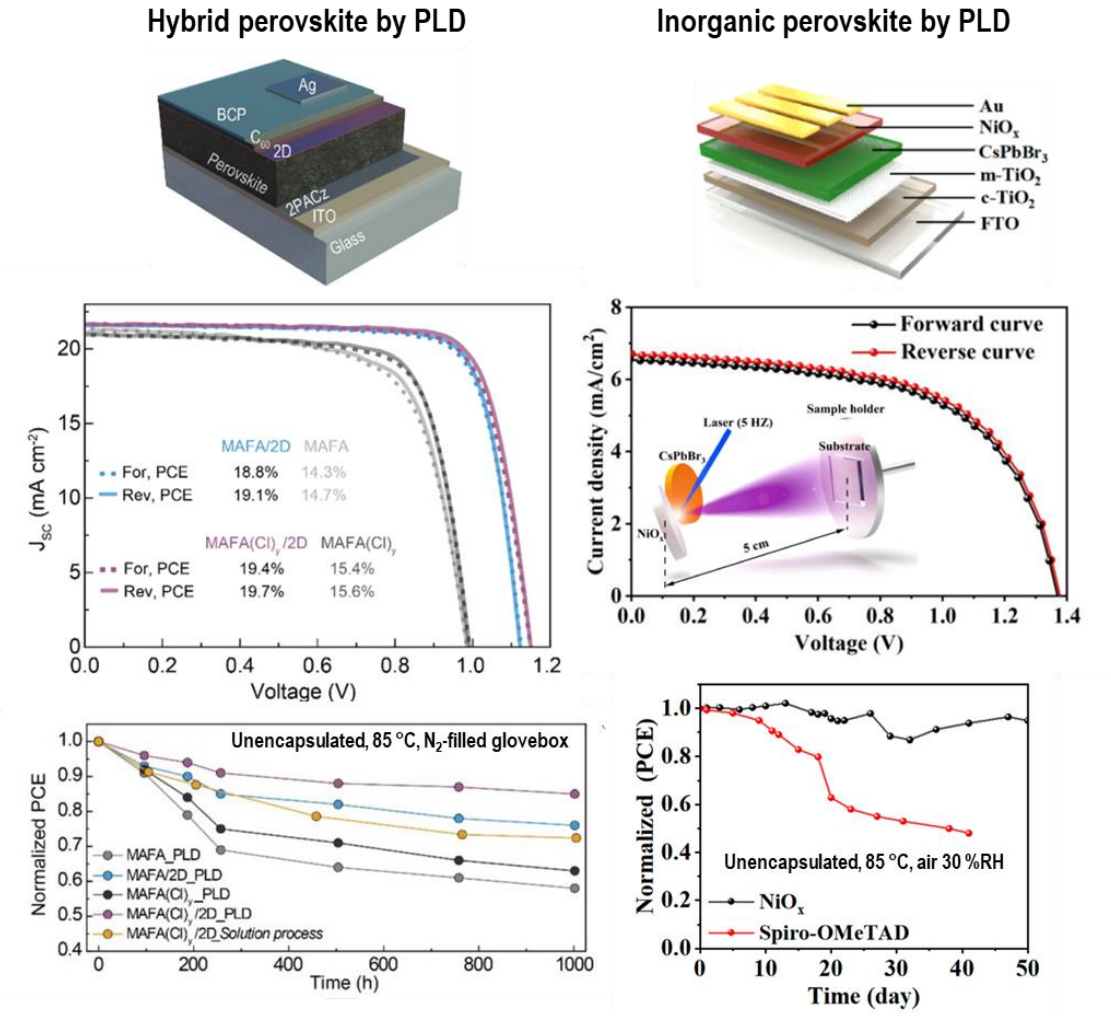


Figure 1.40. Comparaison des performances en cellules des dépôts PLD de $MA_{1-x}FA_xPbI_3(Cl)_y$[99] et $CsPbBr_3$[101] : schéma de l'empilement, caractéristique J(V) et stabilité thermique à 85 °C sans encapsulation.

Au niveau des performances en cellules des absorbeurs pérovskite déposés par PLD (Figure 1.40), le rendement de la composition hybride est meilleur, y compris sans passivation 2D ni dopage Cl. En effet, mis à part la différence de courant et de tension surtout dictée par l'écart de gap important, son facteur de forme est supérieur, notamment grâce aux contacts performants en C_{60} / BCP (ETL) et en 2PACz (HTL sous forme de monocouche auto-assemblée dite SAM, pour *self-assembled monolayer*). Compte tenu des contacts tout-inorganiques utilisés avec le $CsPbBr_3$ (TiO_2 et NiO_x) et du dépôt d'oxyde de nickel in-situ par PLD, directement par-dessus la pérovskite, le FF modeste de 59 % reste cohérent.

En revanche, au niveau de la stabilité thermique (à 85 °C), la pérovskite inorganique associée aux contacts tout-inorganiques se démarque nettement, conservant 95 % de son PCE après 1200h (50 jours) sous air humide (30 %RH) et non-encapsulée, sans couche ni dopage de passivation. L'HTL inorganique en NiO_x y contribue fortement, puisque sa substitution par le Spiro-OMeTAD entraîne une perte de PCE de 52 % au bout de 1000h. De son côté, le $MA_{1-x}FA_xPbI_3$ PLD en cellule non-encapsulée maintient 85 % de PCE après 1000h à 85 °C alors même qu'il bénéficie d'une double passivation et d'une atmosphère de vieillissement inerte (boîte à gants sous N_2). En l'absence de passivation, le PCE maintenu chute à 57 % de sa valeur initiale, pointant vers une stabilité thermique inférieure des composés organiques, qu'il s'agisse de cations dans la pérovskite ou des contacts.

En complément, à double passivation égale, la même pérovskite $MA_{1-x}FA_xPbI_3$ élaborée par procédé en solution conventionnel ne maintient que 72 % du PCE initial après 1000h à 85 °C, soit 13 % de moins que le dépôt en voie sèche par PLD. Ceci pourrait résulter d'une absence de résidus de solvants dans les couches élaborées par méthodes PVD.

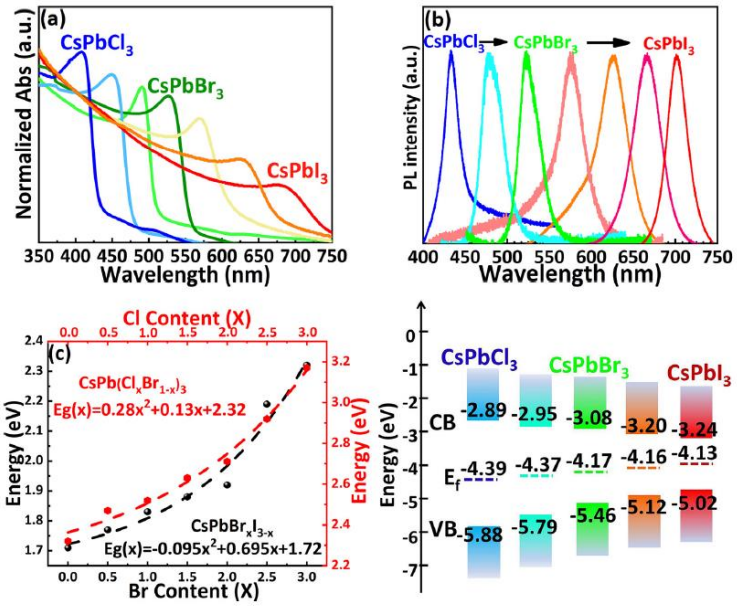


Figure 1.41. (a) et (b) Spectres d'absorption optique et de photoluminescence de couches de $CsPb(I_xCl_yBr_z)_3$ épitaxiées par PLD. (c) Variation du gap des couches minces de $CsPb(I_xCl_yBr_z)_3$ en fonction de la fraction de brome. (d) Schéma des niveaux d'énergie des bandes en fonction de la composition.[103]

Pour surmonter l'intérêt pratique limité du gap élevé de $CsPbBr_3$ (2,3 eV) pour les cellules tandem PK/Si, il est possible de substituer entièrement le brome par l'iode pour atteindre 1,72 eV (Figure 1.41), très proche des ~1,7 eV visés pour l'appariement des courants des deux sous-cellules. Quelques dépôts de $CsPbI_3$ ont déjà été rapportés par PLD [103] voire intégrés [104], [105] dans des dispositifs simples fonctionnels tels que des photo-détecteurs. Cependant, son dépôt par voie PVD à source unique reste marginal malgré son gap très intéressant, en témoigne l'absence de cellules solaire rapportées pour cette composition (Figure 1.38.b). En élargissant aux sources multiples, le $CsPbI_3$ a déjà été déposé avec succès en cellule simple jonction par co-évaporation, avec de premiers rendements vers 9 % pour des contacts tout-inorganiques en configuration p-i-n[106]. Par spin-coating beaucoup plus étudié, avec un contact NiO_x passivé par une SAM et un traitement à base de pentachlorure de niobium, le $CsPbI_3$ a atteint un rendement record de 21,2 % en simple jonction p-i-n[60], démontrant son potentiel.

Epitaxy	*Substrate*	*Substrate T°C*	*Pressure (mbar)*	*Fluency (J/cm²)*	*Annealing T°C*	*Phase*	*Thickness (nm)*	*Roughness (nm)*	*PL E_g (eV)*	*Tauc E_g (eV)*	*Reprate (Hz)*	*Deprate (nm/min)*	*PLD area (cm²)*	*Reference*
No	Glass	330	1×10^{-5}	-	340 + quenching	Orthorhombic γ-$CsPbI_3$	169	9.0	1.87	1.73	5	169	9-25	[107]
No	Si (100)	25	1×10^{-8}	-	-	Orthorhombic $CsPbI_3$ (but δ in XRD)	500	25.3	1.79	1.68	5	48	-	[104]
Yes	$SrTiO_3$	150	1×10^{-7} (N_2)	0.5	200-450	Cubic α-$CsPbI_3$	120	2.1	1.76	1.72	5	120	1	[103]

Tableau 1.3. Recensement des dépôts de $CsPbI_3$ rapportés par PLD avec leurs paramètres de dépôt.

En examinant les dépôts de $CsPbI_3$ par PLD plus en détails (Tableau 1.3), les couches ont été déposées sur surfaces limitées (≤ 5×5 cm²), certainement à cause de réacteurs de laboratoire dépourvus de déplacement du substrat, éventuellement conçus pour de l'épitaxie[103]. Ceci se traduit également en vitesses de dépôt stationnaire élevées (~110 nm/min) malgré une fréquence de pulse relativement faible (5 Hz). De plus, un certain budget thermique semble nécessaire pour cristalliser une phase photoactive orthorhombique (γ) ou cubique (α), autour des 300 °C. En effet, un dépôt rapporté sans aucune forme de chauffe pendant ou après peut montrer une diffraction des rayons X indiquant certes une phase orthorhombique, mais dégradée[104] – cette phase dite δ étant non photoactive. Hormis cela, le dépôt par PLD semble permettre l'obtention du gap direct d'absorption recherché, en moyenne 1,71 eV. Toutefois, le gap d'émission observé en photoluminescence (PL) est systématiquement supérieur. Cette observation suggère de l'absorption sous la bande interdite, compatible avec la présence de défauts pièges peu profonds (*shallow defects*)[108].

1.4 Conclusion du chapitre 1

En moins d'une décennie, les cellules tandem pérovskite/silicium ont connu une progression remarquable, dépassant la barre symbolique des 30 % et approchant désormais les 35 % de rendement sur petite surface. Cette dynamique nourrit de fortes perspectives de transfert industriel, en continuité avec la filière silicium. Si le potentiel d'efficacité de ces dispositifs est aujourd'hui bien établi, leur stabilisation et leur fabrication à grande échelle demeurent des verrous majeurs, en particulier pour la sous-cellule supérieure à base de pérovskite.

Un premier levier d'amélioration réside dans l'adoption progressive de couches de transport de charges inorganiques. Leur intégration, de part et d'autre de la pérovskite, a significativement accru la stabilité thermique et opérationnelle tout en réduisant les coûts de matériaux par rapport aux couches organiques historiques. L'oxyde d'étain s'est imposé comme un transporteur d'électrons de référence grâce à sa compatibilité basse température, sa stabilité chimique, ses propriétés barrières et son rôle protecteur vis-à-vis de la pulvérisation cathodique de l'électrode transparente. Pour le transport des trous, l'oxyde de nickel occupe une place centrale dans les démonstrations de stabilité les plus robustes, notamment en raison de sa résilience thermique et de sa capacité à former des interfaces favorables avec une large diversité de compositions pérovskites.

Sur le plan des procédés, les techniques en voie solution – bien que dominantes pour les architectures simple jonction planaires – se heurtent à des limitations fortes pour obtenir un dépôt conforme sur silicium industriel texturé en cellules tandem. A cet égard, les approches en phase vapeur semblent industriellement plus adaptées, en particulier les procédés physiques (PVD) exempts de chimie. Dans ce paysage, le dépôt par ablation laser pulsée (PLD) se distingue par son transfert stœchiométrique de compositions complexes et sa rapidité par rapport à l'évaporation thermique, ainsi que par un panache de plasma plus doux que le sputtering pour les substrats sensibles. Encore émergente sur le plan industriel, elle est néanmoins déjà démontrée sur grandes surfaces, du wafer 300 mm jusqu'aux configurations roll-to-roll employées pour d'autres technologies (batteries lithium-ion, rubans supraconducteurs). Fait notable, la PLD constitue l'une des rares techniques ayant permis de déposer les trois familles de couches fonctionnelles d'une cellule pérovskite : couches de transport et tampons, oxydes transparents conducteurs, et pérovskites.

Les performances obtenues dans la littérature illustrent ce potentiel : SnO_2 à température ambiante aussi performant qu'en ALD et préservant les couches sensibles, NiO_x cristallin de qualité aussi bonne sinon meilleure que par sputtering, TCO faiblement endommageant (ITO, IZrO, AZO) et, plus récemment, pérovskites halogénées tant hybrides qu'inorganiques. Le recours à une pérovskite entièrement inorganique présente en outre plusieurs avantages : stabilité thermique accrue, stœchiométrie plus contrôlable sans précurseurs organiques en excès (véritable régime d'ablation) et vitesse de dépôt supérieure. Parmi ces compositions déposées par PLD, le $CsPbI_3$ est particulièrement attractif pour les cellules tandem en raison de son gap optimal et n'a pas encore été démontré en cellule par PVD à source unique.

L'ensemble de ces travaux met néanmoins en évidence un manque : aucune démonstration de cellule tandem élaborée par PLD n'a encore été rapportée. Les réalisations actuelles concernent essentiellement des dispositifs simple jonction, de petite surface, et obtenus à basse cadence. Ce constat ouvre un axe

d'innovation clair : développer la PLD pour des couches inorganiques stables adaptées à la sous-cellule supérieure pérovskite en tandem sur silicium, sur plus grandes surfaces et à des cadences supérieures, dans une optique industrielle. Ainsi, un premier axe de travail visera le développement de couches de transport d'électrons puis de trous en SnO_2 et NiO_x sur de grandes surfaces en cellules tandem, tandis qu'un deuxième axe tentera de développer un absorbeur en pérovskite inorganique $CsPbI_3$ fonctionnel en cellules.

2. Matériels et méthodes

2.1 Equipement de dépôt PLD pour wafer grande surface au CEA Leti

2.1.1 PLD300A

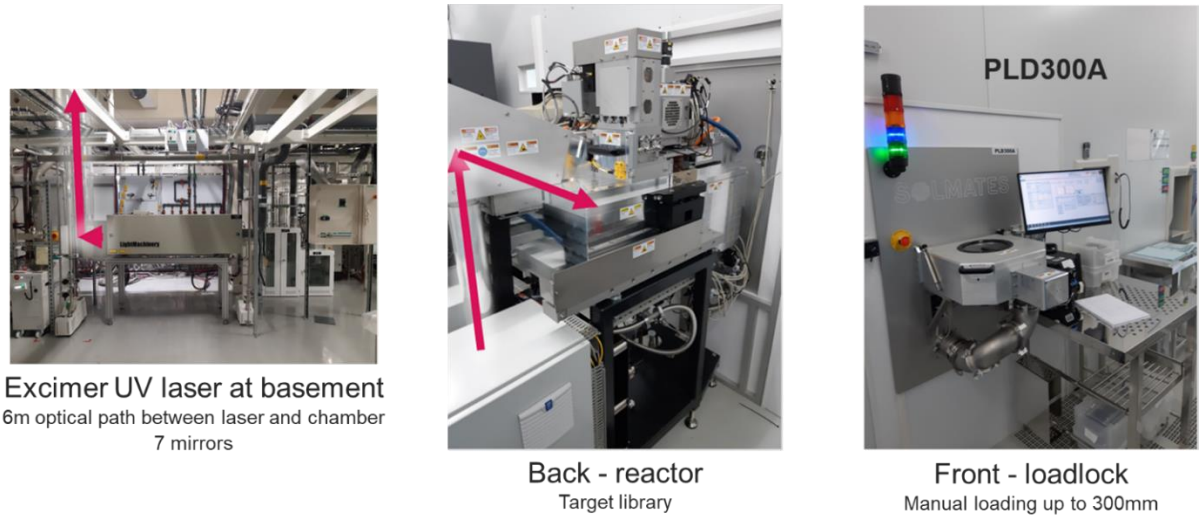


Figure 2.1. Photographies des trois principaux éléments de l'équipement PLD grande surface au CEA LETI : le laser au sous-sol, le réacteur côté doigt gris et le port de chargement côté salle blanche.

L'équipement utilisé pour le dépôt par ablation laser pulsée est le modèle SMP-800 conçu par Solmates, faisant à présent partie de LAM-Research. Au CEA LETI, il porte l'identification de PLD300A, d'après sa capacité à traiter des wafers de 300 mm. En effet, le dépôt PLD sur des wafers de 300 mm constitue une avancée récente démontrée avec cet outil préalablement à cette thèse. Dans ce travail, la plupart des dépôts d'oxydes ont toutefois été réalisés sur des wafers de 200 mm, format privilégié pour le développement de nouveaux matériaux et compatible avec les techniques de caractérisation disponibles en salle blanche sur la plateforme accueillant l'équipement. Ces développements ont ensuite été transférés en 300 mm pour des dépôts multicouches avec le développement de la pérovskite. Le réacteur peut également accueillir des substrats plus petits grâce à des adaptateurs céramiques dédiés.

L'équipement dispose d'un laser excimer KrF 248 nm délivrant des pulses de ~20 ns, délocalisé au sous-sol (Figure 2.1). Le faisceau laser est alors guidé jusqu'à la chambre au moyen de sept miroirs sur un parcours optique d'environ 6 mètres. Une fois arrivé au niveau de la salle blanche (à l'arrière en zone « grise »), le faisceau passe par une lentille de position de focus réglable juste avant d'entrer dans le réacteur par une vitre. L'inclinaison d'entrée du faisceau initialement descendante (telle que montrée sur la photo) a été rapidement mise à niveau vers un montage en inclinaison montante, évitant une redirection du faisceau à l'intérieur de la chambre (la cible se situant en haut de la chambre).

Au-dessus de la chambre de dépôt se trouve une bibliothèque de cibles sous vide, permettant de stocker 4 matériaux et de les interchanger de façon automatisée sans ouvrir le réacteur, ce qui permet la réalisation de multicouches sur un même substrat. Un tel changement de cible a cours d'une recette ne prend au total qu'une dizaine de minutes. En façade blanche, l'équipement possède un port de chargement manuel plaque à plaque. Le wafer chargé est ensuite automatiquement transféré vers la chambre de dépôt située à l'arrière une fois le vide effectué, grâce à un bras motorisé.

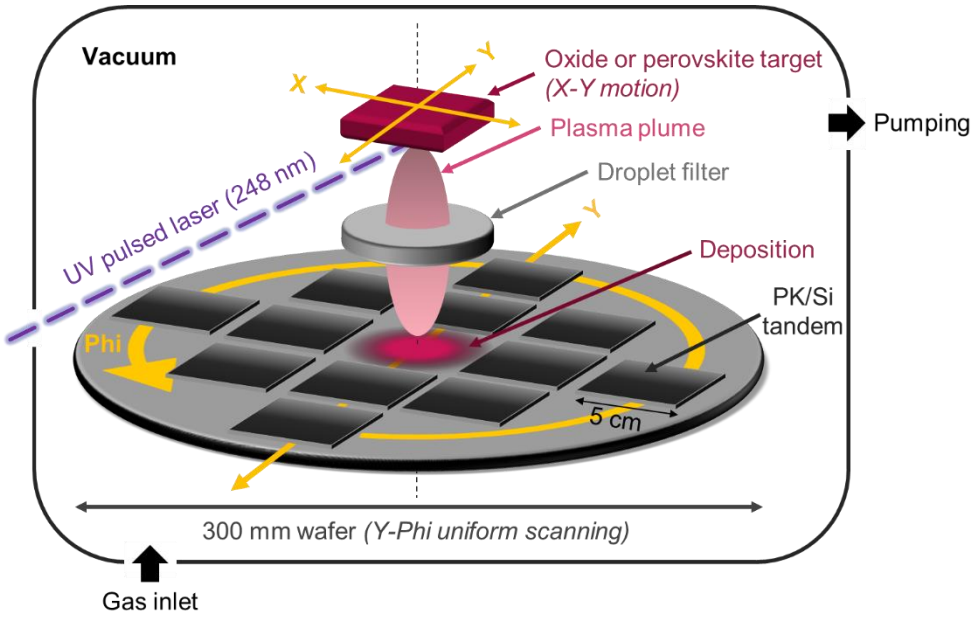


Figure 2.2. Schéma de la PLD grande surface et de ses mouvements motorisés au cours du dépôt.

La plume de plasma reste fixe dans l'espace (car la direction du faisceau ne change pas), induisant un dépôt localisé de quelques centimètres carrés, ce qui nécessite une combinaison de rotation et de translation du substrat (mouvement Y-Phi, voir Figure 2.2) pour obtenir une couverture uniforme de ce dernier. La translation horizontale ne balaye pas tout le diamètre mais uniquement le rayon du wafer : la plume se déplace ainsi du centre vers le bord, puis inversement. Un aller-retour complet est qualifié de « trace », d'une durée optimisée de 44 s et 120 s sur wafers 200 mm et 300 mm respectivement, pour une vitesse de rotation de 30 rpm. La cible est également déplacée dans son plan (mouvement X-Y) pour assurer sa consommation progressive. Enfin, un système de piège à particules situé entre la cible et le substrat (séparés de seulement 7 cm) permet d'éviter le dépôt d'éventuels agrégats fondus, longtemps considéré comme une limite de la PLD. Ce dispositif repose notamment sur la vitesse de ces gouttelettes, plus lentes que les espèces de la plume de plasma.

2.1.2 Approche du balayage de la pression de gaz d'arrière-plan en PLD

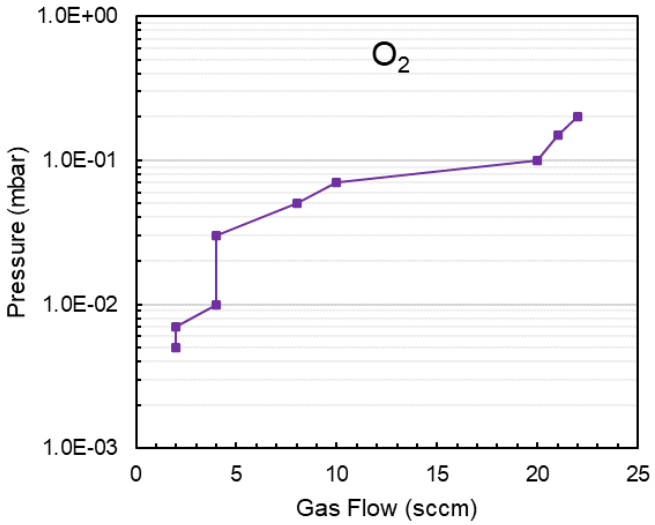


Figure 2.3. Flux de gaz appliqué en recette PLD en fonction de la pression désirée en arrière-plan (valable pour O_2, Ar et N_2).

Le balayage de la pression du gaz d'arrière-plan (*pressure scan*) est une méthode couramment employée en PLD pour optimiser les conditions de croissance, car la pression influence directement la propagation du panache de plasma et donc la microstructure et la stœchiométrie des couches minces. Dans un gaz inerte (ici Ar, ou N_2 lorsqu'aucune nitruration n'est recherchée), le panache reste non réactif : les collisions avec le gaz modifient uniquement la dynamique des espèces ablatées – énergie cinétique, angle d'incidence (largeur de la plume) et thermalisation des espèces – permettant d'étudier de manière isolée les effets purement physiques de la pression sur la densité, la texture ou la taille de grains des films. À l'inverse, en présence d'un gaz réactif tel que l'oxygène, le panache devient réactif : des processus d'oxydation en vol ou en surface peuvent intervenir, influençant la phase et la stœchiométrie finales du matériau. Dans cette étude, différents gaz ont été employés afin de dissocier ces deux effets, avec un accent particulier sur l'O_2 pour l'obtention de couches d'oxydes correctement oxydées et structurées, selon les propriétés de transport de charges recherchées.

Pour stabiliser une pression donnée, il est nécessaire d'injecter un certain flux de gaz dans la chambre. Dans cette étude, une gamme de pression de 5×10^{-3} à 2×10^{-1} mbar a été balayée en faisant varier le flux de 2 à 22 cm^3 standards par minute (sccm), selon les couples précisés en Figure 2.3. Des valeurs au plus proche de ces couples ont été empiriquement appliquées à toute l'étude et ce quel que soit le gaz (O_2, Ar, N_2), bien qu'un flux donné puisse dans la pratique couvrir tout une gamme de pression. Par ailleurs, il est possible de mixer les gaz en scindant le flux, mais l'ouverture de valve minimale de 2 sccm limite le degré de liberté à basse pression.

2.1.3 Autres paramètres du dépôt PLD et leur réglage

2.1.3.1 Fréquence de pulse

La fréquence des pulses laser nanosecondes (*reprate* pour *repetition rate*) est ajustable de 1 à 100 Hz, ce qui permet de facilement contrôler la vitesse de dépôt. En effet, la vitesse de croissance est pratiquement linéaire avec le nombre de projections de matière résultant des pulses. Toutefois, ce paramètre est à ajuster avec le nombre de balayages du wafer (« traces »), en particulier dans le cas d'épaisseurs très fines. En effet, quelques balayages sont nécessaires pour assurer une bonne uniformité (typiquement 4 ou 5), ce qui requiert de diminuer la fréquence pour ne pas déposer le matériau trop rapidement lorsqu'une épaisseur ultrafine est visée. Pour illustrer, des couches d'oxydes de ~20 nm peuvent être déposées sans problème à 50 ou 100 Hz, tandis qu'une fréquence de 4 à 10 Hz est privilégiée sous les 2 nm.

2.1.3.2 Fluence

La fluence est l'énergie surfacique du laser reçue par la cible exprimée en J/cm². Elle dépend de l'énergie des pulses, pouvant varier de 400 à 650 mJ, et de la position de focus du faisceau (36 à 42 mm), qui définit une taille de spot laser sur la cible (typiquement ≤ 10 mm²).

	Focus position (mm)	36	37	38	39	40	41	42
	Spot size (mm²)	8,68	7,72	7,67	6,06	5,11	4,48	4,12
Energy (mJ)	Power before LEW (W)	**Fluency (J/cm²)**						
650	22,1	2,5	2,8	2,8	3,6	4,3	4,9	5,3
600	20,6	2,3	2,6	2,6	3,4	**4,0**	4,5	4,9
550	18,9	2,1	2,4	2,4	3,1	3,6	4,2	4,5
500	17,4	2,0	2,2	2,2	2,8	3,4	3,8	4,2
450	15,9	1,8	2,0	2,0	2,6	3,1	3,5	3,8
400	14,4	**1,6**	1,8	1,9	2,3	2,8	3,2	3,4
	LEW throughput =	**0,99**						

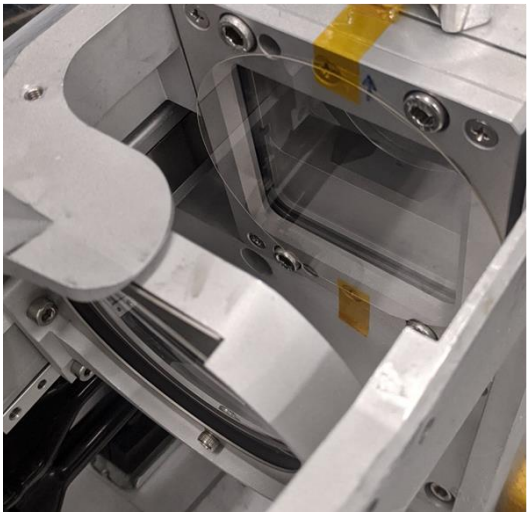
Tableau 2.1. Gamme de fluence atteignable par défaut en fonction de l'énergie de pulse et de la position du focus de la lentille définissant une taille de spot sur la cible (LEW signifie *Laser Entry Window*).

Avec une transmission de la vitre de 99 %, la fluence peut varier par défaut de 1,6 à 5,3 J/cm², permettant de réaliser l'ablation d'une grande variété de matériaux. Grâce à la plume de plasma directionnelle de la PLD, très peu de matière se retrouve déposée hors du substrat sur les parois, limitant grandement la pollution de la vitre et la déviation éventuelle associée.

Opacifier	T (λ=248 nm)	Hypothetical laser fluency (J/cm²)	Measured LEW throughput	Enabled laser fluency (J/cm²)
None	1	1.7	0.98	1.7
4inch Sapphire	0.83	1.4	0.83	1.5
4inch Sapphire + TiN 5 nm	0.36	0.6	0.46	0.8
4inch Sapphire + TiN 20 nm	0.12	0.2	-	-

Tableau 2.2. Estimation de la fluence atteignable grâce au positionnement d'un atténuateur optique devant la vitre d'entrée du laser.

Malgré cette large gamme, il peut être intéressant de vouloir descendre en-dessous de 1,6 J/cm², notamment pour explorer l'effet de la fluence dans une logique de dépôt doux, autrement dit moins énergétique. Pour contourner la limite de l'équipement, il est possible de mettre en place un atténuateur optique (*attenuator* ou *opacifier*) sur le faisceau, afin de transmettre seulement une partie de l'énergie. De façon originale, un wafer saphir 4 pouces peut constituer une vitre supplémentaire, transmettant 83 % du faisceau. En y ajoutant un revêtement absorbant dans l'UV, par exemple un nitrure de titane de 5 ou 20 nm, il est possible d'abaisser la transmission à 36 % ou 12 %, permettant en théorie d'atteindre une fluence minimale de 0,6 ou 0,2 J/cm².



LEW only (laser entry window) Throughput = 0.98

	Focus position (mm)	36	37	38	39	40	41	42
	Spot size (mm²)	10,07	9,24	8,36	7,28	6,61	5,73	5,07
Energy (mJ)	Power before LEW (W)	Fluency (J/cm²)						
650								
600								
550	19,4	1,9	2,1	2,3	2,6	2,9	3,3	3,8
500	18,0	1,8	1,9	2,1	2,4	2,7	3,1	3,5
450	16,4	1,6	1,7	1,9	2,2	2,4	2,8	3,2
400	14,7	1,4	1,6	1,7	2,0	2,2	2,5	2,9

LEW + TiN coated Sapphire wafer (5 nm) Throughput = 0.46

	Focus position (mm)	36	37	38	39	40	41	42
	Spot size (mm²)	10,07	9,24	8,36	7,28	6,61	5,73	5,07
Energy (mJ)	Power before LEW (W)	Fluency (J/cm²)						
650								
600								
550	19,4	0,9	1,0	1,1	1,2	1,4	1,6	1,8
500	18,0	0,8	0,9	1,0	1,1	1,3	1,5	1,6
450	16,4	0,8	0,8	0,9	1,0	1,1	1,3	1,5
400	14,7	0,7	0,7	0,8	0,9	1,0	1,2	1,3

Figure 2.4. Positionnement de l'atténuateur optique sur le plan de la vitre normal au faisceau (le wafer 4 pouces s'insère parfaitement entre les 4 vis) et tableau de la fluence mesurée avant/après le dispositif.

En déposant donc 5 nm de TiN sur saphir dans un équipement de pulvérisation cathodique voisin, une vitre rudimentaire a pu être installée, de gabarit parfait plaquée entre les vis de la vitre existante. De cette manière, la fluence mesurée a pu descendre jusqu'à 0,7 J/cm², permettant notamment d'atteindre les 1,0 J/cm² recherchés pour le dépôt de SnO_2 en douceur sur les couches de pérovskite/C_{60}.

2.1.3.3 Uniformité radiale

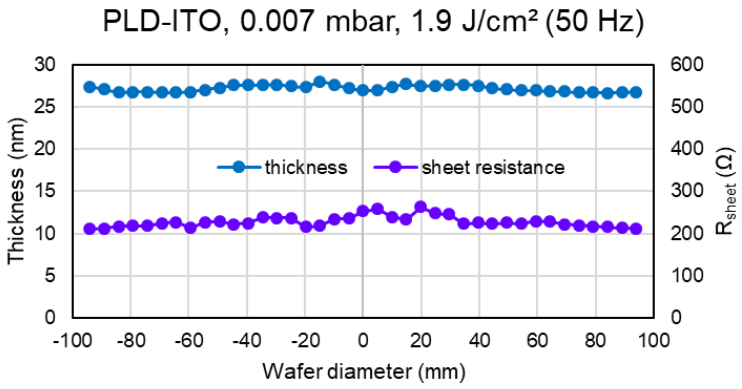


Figure 2.5. Exemple d'uniformité d'épaisseur et de résistance de feuille de la recette d'ITO déposée en cellules tandem.

Après quelques dépôts itératifs faisant l'aller-retour entre mesures d'épaisseur et correction de la courbe de vitesse de translation du wafer sur son rayon, il est possible d'obtenir une uniformité satisfaisante. Ici, l'épaisseur d'ITO d'environ 27 nm présente un écart-type relatif de 1,4 % sur le diamètre de 200 mm.

Toutefois, il est nécessaire de renouveler le processus dès lors qu'un changement significatif de paramètre est effectué dans une recette. Au cours de ces travaux, des non uniformités au centre ou en bord de plaque ont pu être tolérées pour certaines recettes, du fait du placement des échantillons en générale à mi-rayon.

2.1.4 Matériaux cibles employés

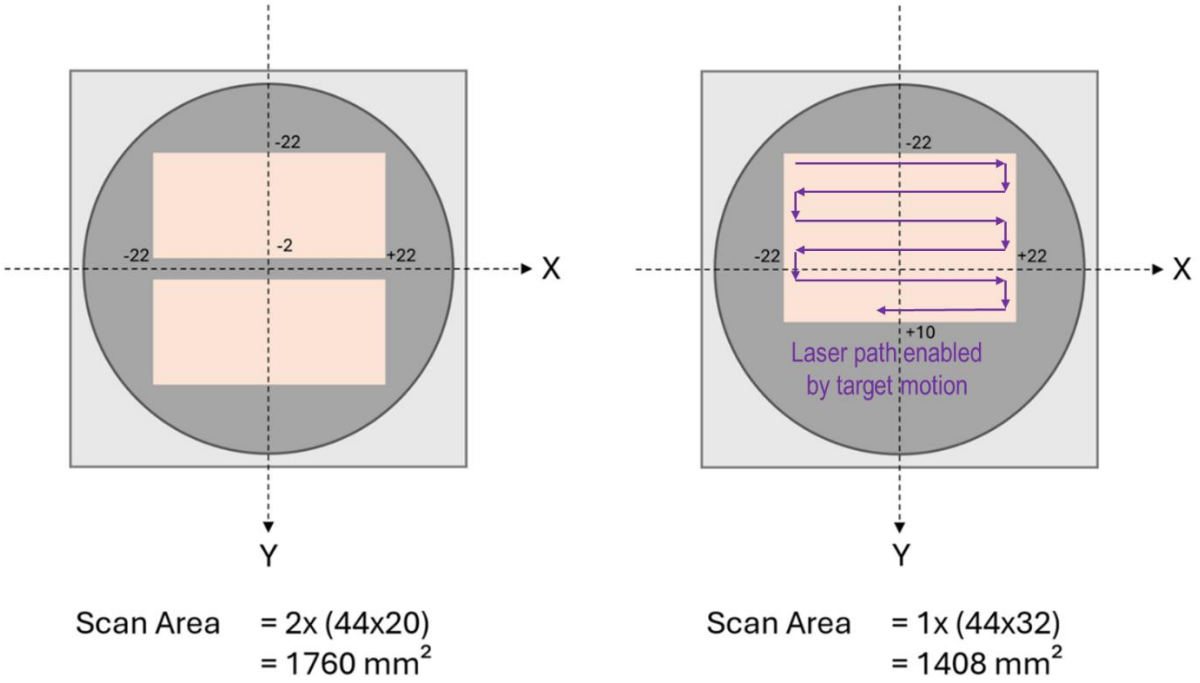


Figure 2.6. Deux possibilités de zone de consommation des cibles avec parcours schématique du laser en serpentin. Le carré gris représente le format de cible standard 75×75 mm² (comme les oxydes) alors que le cercle représente le format de cible pérovskite de 70 mm de diamètre venant s'insérer dans un adaptateur reprenant la taille standard.

A cours du dépôt, la cible se déplace en X-Y selon un motif sous forme d'allers-retours en serpentin (Figure 2.6). Il est possible de définir la taille de la surface scannée, par exemple sur la moitié haute de la cible, qu'il est ensuite possible d'intervertir sur l'autre moitié pour prolonger la durée de vie de la cible (elle peut ensuite être retournée pour repartir d'une surface neuve). Cette configuration est généralement adoptée pour les cibles d'oxydes. Autrement, une seule grande zone allant de Y=10 mm à Y=-22 mm peut permettre de revenir moins rapidement au même endroit avec le faisceau, ce qui peut s'avérer utile pour préserver les cibles plus fragiles mécaniquement telles que les pérovskites. Dans ces travaux, les cibles aux caractéristiques suivantes ont notamment été utilisées :

- Pour l'oxyde d'étain, une cible stœchiométrique SnO_2 a été utilisée, de dimensions 75×75×6,35 mm^3, de 99,95 % (3N5) de pureté et de 96 % de densité relative (235 g).
- Pour l'oxyde de nickel, une cible stœchiométrique NiO a été utilisée, de dimensions 75×75×6,35 mm^3, de 99,95 % (3N5) de pureté et de 98 % de densité relative (234 g). En complément, une cible dopée au cuivre Cu:NiO a été étudiée, substituant 3 mol% de NiO par CuO et présentant des caractéristiques identiques, hormis sa densité relative de 95 %.

- Pour l'oxyde d'indium et d'étain, une cible In_2O_3/SnO_2 de ratio molaire 83/17 mol% a été utilisée, aux dimensions standards 75×75×6,35 mm^3, de 99,99 % (4N) de pureté et dense à 98 %.

- Pour la pérovskite, une première cible de stœchiométrie supposée $CsPbI_2Br$ a été utilisée, de 70 mm de diamètre et 3 mm d'épaisseur, pure à 99,9 % (3N) et dense à 90 % (52 g). Une seconde cible de pérovskite de stœchiométrie supposée $CsPbI_3$ a été utilisée, de 70 mm de diamètre et 6 mm d'épaisseur, pure à 99,9 % et dense à 96 % (114 g). Enfin, des cibles de composition proche du $CsPbI_3$ (avec additifs) ont été utilisées, avec des caractéristiques comparables.

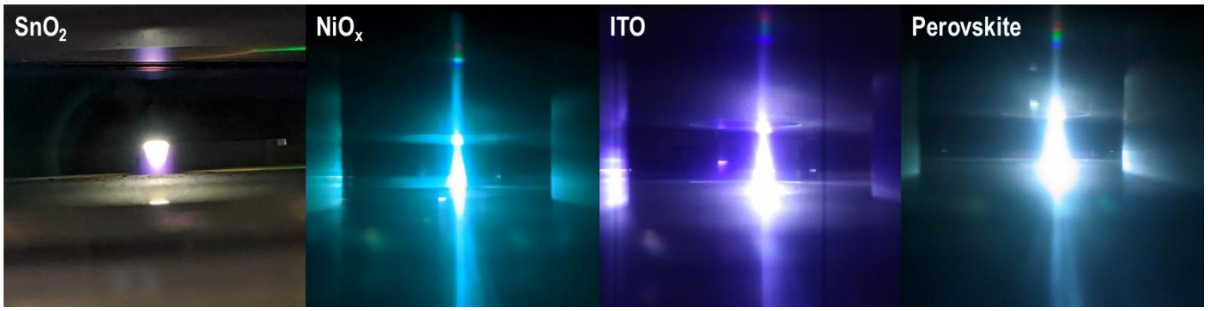


Figure 2.7. Photographies des plumes de plasma produites par l'ablation laser de chaque cible.

L'ablation de chacune de ces cibles produit une plume de plasma de couleur distincte, caractéristique de la composition de la cible et des espèces excitées générées lors de l'interaction laser-matière.

2.2 Fabrication de cellules solaires pérovskite au CEA INES

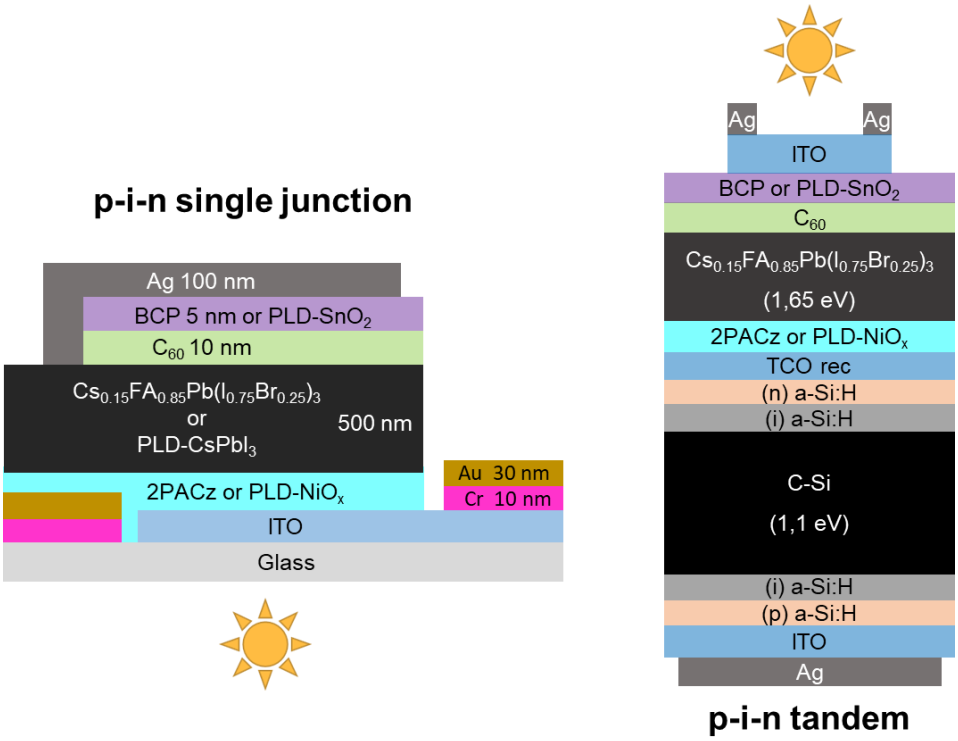


Figure 2.8. Schémas des empilements p-i-n des cellules pérovskite de test en simple jonction (0,33 cm² de surface active) et en tandem sur hétérojonction de silicium planaire (9 cm² de surface active).

Au fil des développements, deux types de cellules solaires ont été fabriquées en configuration p-i-n (Figure 2.8) : des cellules pérovskite simple jonction sur substrat verre/ITO 2,5×1,7 cm² (2 cellules par substrat) pour intégrer et valider les couches déposées par PLD de façon préliminaire, puis des cellules tandem pérovskite sur hétérojonction de silicium (SHJ) non texturée (silicium poli double face) 5×5 cm² pour intégrer et évaluer les conditions de dépôt PLD les plus prometteuses. Leurs protocoles de fabrication sont détaillés un peu plus loin.

2.2.1 Transfert d'échantillons entre deux sites

Dans le cadre de cette thèse, les dépôts PLD ont été conduits au CEA Grenoble, puis intégrés en cellules solaires au CEA INES du Bourget-du-Lac, en nécessitant de nombreux transferts d'échantillons. Afin de préserver l'intégrité des matériaux et de minimiser la variabilité de leur conditionnement lors des intégrations, un transport en bocaux hermétiques a été adopté, passant d'une boîte à gants à une autre. En effet, ces contenants pourtant simples sont très étanches et permettent de conserver soit une atmosphère inerte (N_2, Ar), soit le vide tiré dans les sas de boite à gants, à condition que le joint soit en bon état. Lors de leur réouverture en boîte à gants, même après plus de 24h de transfert à l'extérieur, aucune détection anormale d'O_2 ou d'H_2O n'apparaît, montrant la fiabilité du système.

2.2.2 Protocole de fabrication de cellules pérovskite simples jonctions en configuration p-i-n

Pour tester une couche mince pour la première fois en dispositif, la fabrication de cellules simple jonction d'empilement type *verre / ITO / HTL / pérovskite / C_{60} / ETL / Ag* a suivi le protocole suivant :

1. Le substrat verre/ITO est lavé à l'acétone, à l'IPA, puis à l'EDI sous ultrasons.

2. Les contacts Cr/Au déportés sur l'ITO sont déposés par évaporation thermique sous vide (au moins 1×10^{-4} mbar) avec une vitesse de dépôt de 0,1 à 0,5 Å/s.

3. Le substrat avec contacts reçoit un traitement UV-ozone de 30 min, pour un dépôt du 2PACz dans les 30 min suivantes. Dans le cas d'un HTL en NiO_x PLD, cette étape n'est pas nécessaire.

4. Le 2PACz est déposé par spin-coating dans une BAG (boîte à gants) sous N_2 et recuit pour 10 min à 100°C sur plaque chauffante. De façon alternative, du NiO_x est déposé par PLD à 0,2 mbar d'O_2, 2,7 – 3,0 J/cm² et 50 Hz, pendant 528 s pour 20 nm (en 200 mm). Dans ce cas, les contacts Cr/Au sur l'ITO sont masqués à l'aide de ruban kapton pendant le dépôt, servant en même temps de fixation sur un wafer témoin.

5. La pérovskite de formule $Cs_{0,15}FA_{0,85}Pb(I_{0,75}Br_{0,25})_3$ et de concentration [Pb] = 1,4 M est déposée par spin-coating via la méthode de l'antisolvant chlorobenzène dans une BAG sous N_2 et recuite pour 60 min à 100°C sur plaque chauffante. Alternativement, une pérovskite inorganique est déposée par PLD à 0,2 mbar d'Ar, 2,0 J/cm² et 20 Hz, pendant 51 min pour 500 nm (en 200 mm). Les contacts Cr/Au peuvent alors être masqués de la même façon que pour NiO_x (éventuellement en conservant les mêmes kapton et wafer de support).

6. Le C_{60} est déposé à hauteur de 10 nm par évaporation thermique sous vide (1×10^{-6} mbar) avec une vitesse de dépôt de 0,1 à 0,3 Å/s. Pendant le dépôt, l'empilement des couches *verre /ITO/2PACz/pérovskite* n'est pas chauffé.

7. La BCP est déposée à la suite du C_{60} par évaporation thermique sous vide (1×10^{-6} mbar) avec une vitesse de dépôt de 0,1 à 0,3 Å/s et une épaisseur de 5 nm. Alternativement, du SnO_2 est déposé par PLD à 0,005 mbar d'O_2, 1,0 – 1,7 J/cm² et 10 Hz, pendant 572 s pour 20 nm (en 200 mm), suivant un masquage similaire au C_{60}/BCP.

8. L'électrode supérieure d'Ag est déposée par évaporation thermique sous vide (5×10^{-6} mbar) avec une vitesse de dépôt de 0,5 à 1,5 Å/s. Pendant le dépôt, l'empilement des couches *verre /ITO/2PACz/pérovskite/C_{60}/BCP* n'est pas chauffé.

2.2.3 Protocole de fabrication de cellules tandem pérovskite-sur-silicium en configuration p-i-n

Une fois de premières couches minces validées en cellules simple jonction, la fabrication de cellules tandem d'empilement *Ag / ITO / (p) a-Si:H / (i) a-Si:H / c-Si / (i) a-Si:H / (n) a-Si:H / TCO rec / HTL / pérovskite / C_{60} / ETL / ITO / Ag* peut être envisagée selon le protocole suivant :

1. À partir d'une plaque de c-Si type n de 6 pouces obtenue par procédé Float-zone, polie double face, des couches de silicium amorphe hydrogéné (passivant) intrinsèques et dopées (a-Si:H) sont déposées sur chaque face de la plaquette par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD).

2. La pulvérisation magnétron à courant continu est utilisée pour déposer une couche d'ITO de 100 nm d'épaisseur sur le a-Si:H (p) pour la configuration P-I-N, afin de former le contact arrière.

3. Une fine couche de TCO est ensuite déposée sur l'a-Si:H (n) pour la configuration P-I-N, pour former la couche de recombinaison entre cellule inférieure et cellule supérieure.

4. Les cellules inférieures en silicium de 6 pouces sont découpées en quatre échantillons de 50 mm x 50 mm et de l'argent est évaporé thermiquement à l'arrière des échantillons pour former un contact sur toute la surface.

5. Les substrats 5x5 cm² reçoivent du côté du TCO de recombinaison un traitement UV-ozone de 30 min (mouillabilité), pour un dépôt du 2PACz dans les 30 min suivantes. Dans le cas d'un HTL en NiO_x PLD, cette étape n'est pas nécessaire.

6. Le 2PACz est déposé par spin-coating dans une BAG sous N_2 et recuit pour 10 min à 100°C sur plaque chauffante. De façon alternative, du NiO_x est déposé par PLD à 0,2 mbar d'O_2, 2,7 – 3,0 J/cm² et 50 Hz, pendant 528 s pour 20 nm (en 200 mm).

7. La pérovskite de formule $Cs_{0,15}FA_{0,85}Pb(I_{0,75}Br_{0,25})_3$ et de concentration [Pb] = 1,6 M est déposée par spin-coating via la méthode de l'antisolvant chlorobenzène dans une BAG sous N_2 et recuite pour 60 min à 100°C sur plaque chauffante.

8. Le C_{60} est déposé par évaporation thermique sous vide ($1 \cdot 10^{-6}$ mbar) avec une vitesse de dépôt de 0,1 à 0,3 Å/s. Pendant le dépôt, l'empilement des couches *Si/ITO/2PACz/pérovskite* n'est pas chauffé.

9. La BCP est déposée à la suite du C_{60} par évaporation thermique sous vide (1×10^{-6} mbar) avec une vitesse de dépôt de 0,1 à 0,3 Å/s. Alternativement, du SnO_2 est déposé par PLD à 0,005 mbar d'O_2, 1,0 – 1,7 J/cm² et 10 Hz, pendant 572 s pour 20 nm (en 200 mm, voir Figure 2.9).

10. L'ITO est déposé par pulvérisation cathodique (DC-sputtering) à 2500W avec un flux d'Ar de 315 sccm et d'O_2 de 6 sccm. De manière alternative, l'ITO est déposé par PLD à 0,007 mbar d'O_2, 1,9 J/cm² et 50 Hz, pendant 352 s pour 28 nm (en 200 mm, voir Figure 2.9).

11. L'électrode supérieure d'Ag est déposée par évaporation thermique sous vide ($1 \cdot 10^{-6}$ mbar) avec une vitesse de dépôt de 5 Å/s. Pendant le dépôt, l'empilement des couches *cellule en silicium/ITO/2PACz/pérovskite/C_{60}/BCP/ITO* n'est pas chauffé.

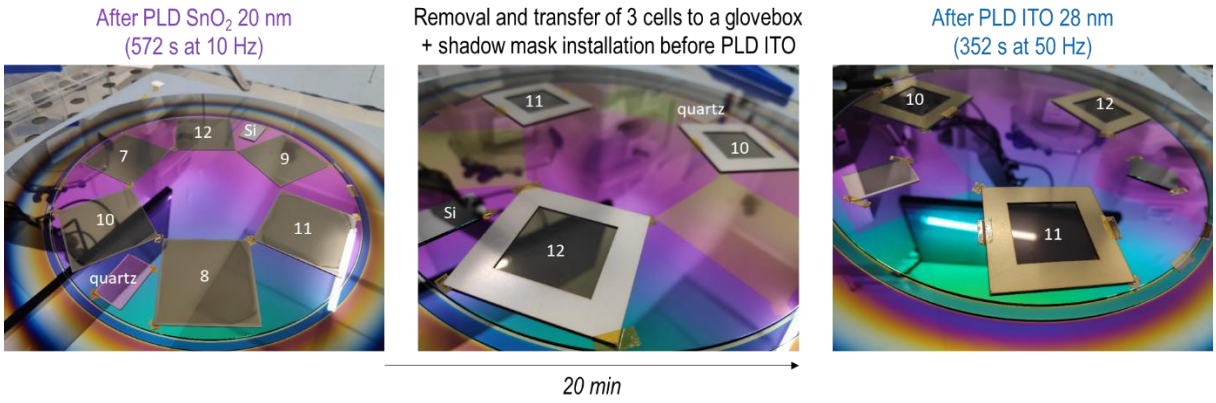


Figure 2.9. Exemple de positionnement de cellules tandem 5×5 cm² sur un wafer 200 mm pour un dépôt de SnO_2 par PLD suivi d'un masquage d'ouverture 3×3 cm² pour un dépôt d'ITO par PLD également (définissant la zone active de 9 cm²).

2.3 Méthodes de caractérisation

2.3.1 Caractérisation de dépôts témoins pour étude matériau

2.3.1.1 Mesure quatre pointes : résistance de feuille

La méthode des quatre pointes (*4-point probe*) peut être utilisée pour mesurer la résistance de feuille (*sheet resistance*) d'une couche mince. Un courant est fourni entre la 1ère et la 4ème pointe, tandis que la tension est mesurée entre les pointes 2 et 3. Le rapport entre la tension mesurée et le courant traversant l'échantillon donne la résistance de la section située entre les pointes 2 et 3. Grâce à une largeur des électrodes égale à leur espacement L, la formule entre résistance R (à travers la section S sous l'électrode) et résistivité ρ se simplifie :

$$R_{sheet} = \frac{\rho L}{S} = \frac{\rho L}{Lt} = \rho / t \qquad (1)$$

Ainsi, seule l'épaisseur t de la couche est nécessaire pour calculer la résistivité à partir de la résistance de feuille R_{sheet}. Cette mesure a été effectuée sur chaque nouvelle condition d'oxyde semiconducteur (SnO_2, NiO_x ou ITO) déposée sur wafer témoin 200 mm isolant SiO_2/Si, en 39 points sur le diamètre (sur un modèle RESMAP2 au LETI), ainsi que plus rarement sur coupon de verre en 3 points (sur modèle NAPSON à l'INES). Chaque valeur de résistivité présentée par la suite est issue de la moyenne de ces points.

2.3.1.2 Effet Hall : mobilité et concentration de porteurs

La mesure par effet Hall utilise le fait qu'un courant électrique circulant dans un matériau soumis à un champ magnétique génère une tension perpendiculaire au champ. La tension de Hall dans un échantillon conducteur de forme parallélépipédique est égale à :

$$U_H = \frac{R_H I B}{t} \quad (2)$$

Où t est l'épaisseur du matériau dans la direction du champ magnétique, R_H est la constante de Hall, I est le courant induit dans le matériau par le champ électrique et B est le champ magnétique. Puisque pour les électrons de charge e et de concentration n , $R_H = -1/(ne)$, la conductivité σ peut alors s'exprimer comme :

$$\sigma = ne\mu_n = -\mu_n/R_H \quad (3)$$

Donnant la mobilité des électrons μ_n. Ainsi, la combinaison d'un aimant de champ magnétique connu à un montage 4 pointes pour la résistivité (selon la méthode Van der Pauw) permet de déterminer les propriétés de transport électrique de la couche, à savoir la mobilité des porteurs et leur concentration dans le volume (en connaissant l'épaisseur de la couche). Une telle mesure a pu être réalisée sur les dépôts de SnO_2 les plus conducteurs et dont la résistivité n'augmente pas excessivement dans le temps, sur un modèle effet Hall ECOPIA (à l'INES) à température ambiante (sur coupons de verre carrés isolants). En effet, le plus petit calibre de courant devient trop faible dès lors que la couche est trop résistive et/ou trop fine, ce qui est fréquemment le cas des couches minces d'oxydes sélectifs SnO_2 et NiO_x, par rapport aux TCO dégénérés tel que l'ITO.

2.3.1.3 Spectrophotométrie : transmittance et réflectance

La spectrophotométrie est une technique simple pour obtenir les spectres de réflectance, de transmittance et d'absorptance (RTA) d'un échantillon sur une gamme de longueurs d'onde d'intérêt. Son principe repose sur une source lumineuse émettant un spectre blanc, sélectionné longueur d'onde par longueur d'onde par un monochromateur. Cette lumière monochromatique traverse ensuite l'échantillon (ou est réfléchie par celui-ci) avant d'atteindre un photodétecteur. De ce fait, la couche mince étudiée doit être déposée sur un substrat en verre, ou en quartz de longueur d'onde de coupure plus faible. Pour le développement de cellules tandem, les valeurs RTA sont généralement mesurées entre 280 et 1200 nm, la plage d'absorption des pérovskites se situant entre 280 et 800 nm et le reste étant transmis au silicium. Cependant, pour le développement de matériaux, il peut être utile d'étendre cette plage de 200 nm jusqu'à 2500 nm. D'une part, ceci permet de mieux évaluer le seuil d'absorption de grands gaps dans l'UV tels que ceux du SnO_2 et du NiO_x. D'autre part, l'infrarouge vers 2400 nm permet d'apprécier l'absorption des porteurs libres, qu'il est possible de corréler avec la concentration de porteurs et la conductivité qui en découle. Dans ces travaux, les spectres ont été mesurés avec une résolution de 1 nm sur un modèle CARY 7000 équipé d'un porte-échantillon rotatif pour mesurer réflectance et transmittance en séquentiel. En raison de ce dispositif, l'échantillon doit être incliné de 6° par rapport à une incidence normale pour éviter que le détecteur bloque le faisceau en réflexion.

2.3.1.4 Ellipsométrie : épaisseur et indices optiques

L'ellipsométrie est une technique optique permettant de déterminer l'épaisseur et/ou les lois d'indice de films minces et de substrats. Basée sur la mesure du changement d'état de polarisation de la lumière réfléchie par la surface plane d'un échantillon, cette technique utilise un modèle optique pour estimer l'épaisseur des couches, l'indice de réfraction (n) et le coefficient d'extinction (k). Ainsi, les résultats dépendent fortement de la pertinence physique du modèle, qui requiert qu'au moins quelques propriétés du matériau soient déjà connues. Initialement, un modèle dédié a été créé au LETI pour un SnO_2 de 20 nm déposé par PLD sur wafer Si ou SiO_2/Si (compatible avec plusieurs conditions de dépôt), seulement pour les mesures d'épaisseur en cartographie sur un équipement typé production en salle blanche (NANOMETRICS). Pour la mesure d'épaisseur du NiO_x (sur SiO_2/Si ou sur quartz), un modèle sur mesure utilisant un ou deux oscillateurs de Tauc-Lorentz a été développé sur un équipement plus permissif (WOOLLAM 3 au LETI). Pour la mesure de l'indice n, des modèles développés sur silicium pour un SnO_2 ALD et pour un NiO PVD ont été utilisés à l'INES (Horiba JOBIN YVON). Dans cette étude, les mesures de réflectance/transmittance ont été préférées à la modélisation de k pour calculer le coefficient d'absorption. Enfin, pour la mesure d'épaisseur de la pérovskite, un modèle préliminaire a été développé sur le WOOLLAM 3, utilisant quatre oscillateurs (Tauc-Lorentz, Cody-Lorentz et deux gaussiennes).

2.3.1.5 Réflectométrie de rayon X (XRR) : épaisseur, densité, rugosité

La réflectométrie de rayon X (XRR) est une technique optique non destructive qui exploite les propriétés d'un faisceau X à faibles angles. En analysant les réflectogrammes, cette technique permet de déterminer l'épaisseur (fréquence des oscillations de Kiessig), la densité (angle critique) et la rugosité (pente) d'une couche dans un empilement. Elle est adaptée à une épaisseur de quelques nm à environ 180 nm (selon le matériau). Contrairement à l'ellipsométrie, elle ne nécessite pas de connaissance préalable détaillée du matériau, puisqu'elle ne requiert pas de modèle de dispersion ou d'indice. Dans ces travaux, cette mesure a donc été utilisée dans la phase de qualification de chaque nouveau matériau sur wafers Si ou SiO_2/Si (équipement D8 FABLINE au LETI), y compris pour vérifier des épaisseurs issues de l'ellipsométrie.

2.3.1.6 Microscopie à force atomique (AFM) : rugosité

La microscopie à force atomique (AFM) est une technique de microscopie à sonde locale permettant de visualiser la topographie de surface à l'échelle nanométrique. Elle repose sur le balayage d'une pointe très fine (rayon de courbure < 5 nm), attachée à l'extrémité d'un levier (raideur de quelques N/m), à proximité de la surface d'un échantillon. En principe, l'AFM exploite l'interaction attractive ou répulsive entre les atomes situés à l'extrémité de la pointe et les atomes de la surface. L'un des modes les plus utilisés est le mode tapping (ou contact intermittent), qui consiste à faire vibrer le levier à sa fréquence de résonance naturelle avec une amplitude typique entre 10 et 50 nm. Ce mode d'imagerie fournit une représentation de la topographie de la surface d'échantillon, et donc de sa rugosité. La résolution latérale est de l'ordre de quelques nanomètres, tandis que la résolution verticale est de l'ordre de l'angström, ce qui permet de visualiser aisément des marches atomiques sur une surface propre.

2.3.1.7 Spectroscopie de photoélectrons X (XPS) : stœchiométrie et VBM

La spectroscopie XPS permet d'analyser la composition chimique et les états de liaison des couches superficielles en mesurant l'énergie des photoélectrons émis sous irradiation X. Elle est particulièrement adaptée pour sonder les interfaces et les oxydations sur les premiers nanomètres des couches minces. Ici, l'XPS a été utilisée pour évaluer le ratio oxygène/métal des couches d'oxydes en lien avec leur états d'oxydation, ainsi que la position relative du maximum de la bande de valence (VBM, *Valence Band Maximum*) par rapport au niveau de Fermi. Les mesures ont été réalisées avec un spectromètre à micro-sonde X Thermo Fisher Quantes (au LETI), utilisant une source monochromatique Al Kα (hv = 1486,6 eV) et une résolution énergétique de 0,8 eV en mode haute résolution. Le Flood Gun était activé, et les spectres ont été recalés sur la composante C–C/C–H du carbone à 284,8 eV. L'angle d'analyse (45°) correspond à une profondeur sondée maximale d'environ 6,5 nm dans le Si. Aucun nettoyage de surface n'a été appliqué afin de préserver l'état natif des couches déposées sur SiO_2/Si.

2.3.1.8 Spectroscopie de photoélectrons UV (UPS) : travail de sortie et maximum de bande de valence

La Spectroscopie de Photoélectrons Ultraviolet (UPS) correspond à la mesure des spectres d'énergie cinétique des photoélectrons émis par des matériaux après absorption de photons UV, afin de déterminer les énergies des orbitales moléculaires dans la région de valence. Typiquement, cette technique est utilisée pour déterminer le travail de sortie WF (*Work Function*) d'un semiconducteur, c'est-à-dire son niveau de Fermi en changeant le signe, ainsi que le VBM. Lors de l'examen du spectre d'énergie cinétique des photoélectrons, le travail de sortie est déterminé à partir du seuil de photoémission des électrons secondaires, tandis que le VBM est extrait à partir de l'intersection de pente marquant la fin du spectre. Si le gap du matériau est connu, la connaissance du travail de sortie et du VBM permet de déduire le minimum de la bande de conduction et de compléter ainsi le diagramme de bandes.

Les photons UV étant peu pénétrants, l'UPS est très sensible à l'extrême surface de la couche et elle doit pour cette raison être décontaminée. La surface a donc été préparée par bombardement d'ions en agrégats (GCIB) utilisant un faisceau Ar_{2500} à 5 keV, appliqué sur une zone de 2×2 mm² avec un courant de 10 nA pendant 2 minutes. Ce canon équipe le spectromètre à micro-sonde X PHI5000 VersaProbe II (au LETI), dans lequel une analyse XPS préliminaire est effectuée pour vérifier la suppression du carbone et pour une quantification atomique. Les échantillons sont ensuite transférés en capsule sous atmosphère inerte dans le spectro-microscope XPEEM ScientaOmicron NanoESCA Mk I+ (au LETI) pour la mesure UPS (d'énergie d'excitation : He I hv=21,22 eV non monochromatique).

De plus, l'UPS est aussi assez sensible aux effets de charge occasionnés par la résistivité des couches minces. Si un substrat isolant tel que SiO_2/Si a pu être initialement utilisé avec des dépôts de SnO_2 ou de NiO_x conducteurs (de résistance mesurable en 4 pointes), les mesures sur couches plus résistives n'étaient pas exploitables, alors même que ces conditions se sont avérées les plus performantes en cellules. Pour surmonter ce manque de dissipation des charges, le passage à un substrat de silicium s'est alors avéré concluant, d'où la présence de ces deux types de substrat dans les mesures présentées.

2.3.1.9 Spectrométrie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS) : stœchiométrie

Le principe de la technique analytique de Spectrométrie de Rétrodiffusion Rutherford (RBS) repose sur l'étude de la diffusion élastique d'ions $^4He^+$ de haute énergie incidents sur les noyaux des atomes cibles. Lors de l'interaction, les ions incidents transfèrent une partie de leur énergie cinétique aux noyaux atomiques au repos. La quantité d'énergie transférée dépend uniquement de l'angle de diffusion et de la masse du noyau cible. Ainsi, la mesure de l'énergie des particules après diffusion permet de connaître la masse du noyau cible ainsi que la profondeur à laquelle l'interaction a eu lieu. En pratique, un spectre RBS montre le nombre de particules diffusées en fonction de leur énergie après rétrodiffusion et de leur parcours dans l'échantillon. Ainsi, le comptage des noyaux permet de déterminer la stœchiométrie sur toute l'épaisseur de la couche.

Pour les éléments plus légers, tels que l'oxygène ou l'azote, la technique NRA (*Nuclear Reaction Analysis*) est préférée, car elle a la particularité d'être plus sélective. Lorsqu'ils sont irradiés avec des noyaux projectiles sélectionnés à des énergies cinétiques définies, les éléments chimiques de la couche mince peuvent subir une réaction nucléaire sous conditions de résonance, pour une énergie de résonance précisément définie. Le produit de réaction est généralement un noyau dans un état excité, qui se désexcite immédiatement en émettant un rayonnement ionisant permettant d'identifier l'élément. Pour des couches minces d'oxydes métalliques, il est nécessaire de réaliser la mesure RBS/NRA sur des substrats en silicium, afin d'éviter de sonder l'oxygène parasite d'un substrat SiO_2.

2.3.1.10 Microscopie électronique à balayage (MEB) : morphologie des couches et quantifications élémentaires

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet de visualiser la morphologie de surface (ou en coupe) et les caractéristiques microstructurales des couches minces avec une résolution nanométrique. La technique consiste à balayer la surface avec un faisceau d'électrons focalisé et à détecter les électrons secondaires ou rétrodiffusés émis par le matériau. Ces signaux permettent d'obtenir des images haute résolution révélant la taille, la forme et la distribution des grains, l'uniformité du film, ainsi que la présence éventuelle de défauts de surface ou de fissures. Le MEB peut être couplé à la spectroscopie dispersive en énergie des rayons X (EDX), qui détecte les rayons X caractéristiques émis lorsque le faisceau électronique excite les atomes de l'échantillon. Cette technique a notamment permis de quantifier la composition élémentaire des couches de pérovskite inorganique. Pour les analyses de surface, un JEOL JSM-IT500HR a été utilisé.

Pour les cellules solaires pérovskite, le MEB est couramment utilisé pour corréler la microstructure avec les performances des dispositifs : une couverture incomplète ou une densité excessive de joints de grains peut notamment augmenter la recombinaison et réduire le rendement. Le MEB en coupe a permis de mesurer les épaisseurs des couches, d'évaluer la qualité des interfaces et de confirmer l'empilement des couches dans des dispositifs complets, ainsi que la conformité des dépôts sur silicium texturés.

2.3.1.11 Photoluminescence (PL) : gap et phase de la pérovskite

La photoluminescence (PL) est une méthode de caractérisation permettant d'évaluer la qualité optique et électronique d'une couche absorbante en analysant la lumière réémise après photo-excitation. Un laser

excite les électrons vers la bande de conduction ; leur recombinaison radiative avec les trous de la bande de valence produit un signal PL dont l'intensité et la position spectrale renseignent sur l'énergie de gap, la pureté d'émission, la densité de défauts et les processus de recombinaison non radiative. Dans cette étude, la PL a également été utilisée pour vérifier si les couches de pérovskite déposées par PLD étaient photoactives ou non après dépôt, après recuit, et pour suivre le vieillissement de la phase pérovskite en observant la diminution de l'intensité du pic d'émission. Les mesures ont été réalisées avec le système de cartographie automatique EtaMax (au LETI), en utilisant une longueur d'onde d'excitation de 532 nm, un temps d'acquisition de 10 ms par point, et une puissance laser de 10 mW.

2.3.1.12 Diffraction des rayons X (DRX) : phases cristallines

La diffraction des rayons X (DRX) est utilisée pour identifier les phases cristallines. L'analyse des angles de diffraction et des intensités permet de déterminer les paramètres de maille, la taille des cristallites, l'orientation préférentielle et la pureté de phase. Cette technique est particulièrement utile pour suivre les transitions de phase, comme celle entre les phases noire et jaune de la pérovskite inorganique $CsPbI_3$. Deux configurations de mesure ont été utilisées dans ce travail :

1. DRX à température ambiante avec le Malvern Panalytical Aeris (à l'INES) : un système automatisé avec des scans d'environ 15 minutes. Cependant, cette durée relativement longue s'est révélée peu adaptée au $CsPbI_3$ sensible à l'humidité, susceptible de se dégrader pendant l'acquisition.

2. DRX en température (T-XRD) avec le Malvern Panalytical Empyrean (au LETI), équipé d'un chauffage DHS 1100, permettant de suivre l'évolution structurale en temps réel lors d'un recuit. Dans cette configuration, le scan ne peut débuter qu'une fois la montée en température terminée, et s'interrompt pendant la descente en température (avant de reprendre en fin de refroidissement).

2.3.2 Caractérisation de cellules solaires à base de pérovskite

2.3.2.1 Simulateur solaire

Une technique fondamentale de caractérisation des cellules solaires est la mesure du rendement, du facteur de forme, du courant de court-circuit et de la tension de circuit ouvert, réalisée grâce à un simulateur I-V. Les conditions standards pour la caractérisation de cellules terrestres sont un spectre solaire AM1.5 (Air Mass 1.5), une intensité lumineuse de 100 mW/cm² (1 kW/m², également appelée éclairement « *1 sun* »), une température de cellule de 25 °C, ainsi qu'une mesure en quatre pointes afin d'éliminer l'effet de la résistance de contact entre la sonde et la cellule. Un tel simulateur I-V peut être configuré de la manière suivante :

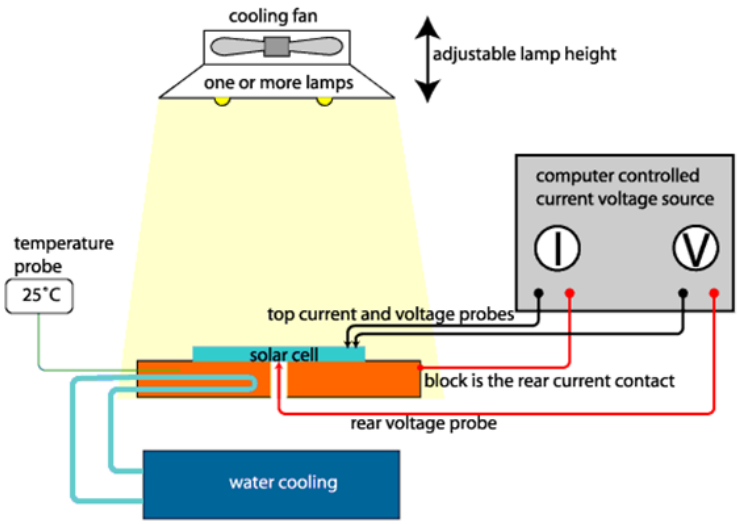


Figure 2.10. Structure d'un simulateur I(V). Le courant et la tension sont mesurés séparément pour éviter les résistances de contact.

Pour les cellules pérovskite simple jonction éclairées côté substrat verre, les mesures sont effectuées sur un simulateur solaire situé en boîte à gants avec une lampe éclairant par le bas, en prenant contact sur l'argent et l'or déportés de la zone active à l'aide de pinces crocodiles en montage 4 fils. Maintenues au-dessus de la lampe par les pinces, les cellules ne sont pas refroidies activement sur ce simulateur basique.

La mesure débute par un balayage de tension inverse sous obscurité, de 1,5 à -0,2 V par pas de 50 mV (ou si besoin 25 mV pour une meilleure résolution) avec un délai de 20 ms. La surface active, définie par la portion de l'aire de l'électrode d'Ag (en forme d'altère) sous laquelle se trouve l'empilement complet, est de 0,33 cm². Une courbe sous éclairement est ensuite effectuée selon le même balayage inverse, puis répétée via un mode multiple sous illumination continue tant que les performances augmentent (comportement initial qualifié de *light soaking*). La mesure est arrêtée une fois les paramètres J-V stabilisés, ou à défaut dégradés. Dans le cas d'un ETL en SnO_2, l'aire en dehors de l'électrode d'Ag doit être masquée à l'aide d'un masque en caoutchouc présentant une ouverture circulaire de diamètre 4 mm à placer sous le plot d'Ag, soit une surface active de 0,13 cm². Sans ce masque, le SnO_2 peut collecter une partie du courant autour de l'électrode, gonflant anormalement le J_{sc}.

Pour les cellules tandem éclairées côté ETL à travers l'ITO, les mesures sont effectuées sur un simulateur hors boîte à gants (modèle Wavelabs SINUS-220) disposant d'un refroidissement actif et de parois maintenant la cellule dans l'obscurité. Son montage se rapproche davantage de la structure présentée en Figure 2.10. Les cellules tandem sont placées sur la platine métallique aspirante pour prendre le contact d'Ag arrière couvrant toute la surface active, puis les pointes sont abaissées en face avant sur le busbar d'Ag central.

Sous spectre AM1.5G, la mesure commence par un suivi du point de puissance maximal (MPPT : *maximum power point tracking*) pendant 3 min, trouvé par un scan de tension direct partant de 1,02 V. Elle se poursuit notamment par des balayages de tension de 3 s entre -1,6 V et 2,2 V en 150 points (soit un pas de 25 mV), de sens d'abord inverse puis direct, permettant d'extraire les valeurs de J_{sc}, V_{oc}, FF, PCE et d'évaluer l'hystérèse éventuelle. Ensuite, un scan inverse de 2,2 à -3 V est effectué en 150 points

sur 3 s sous LED IR (absorbée uniquement par la sous-cellule silicium), afin d'évaluer la résistance aux shunt, notamment à travers la cellule pérovskite. En effet, une R_{sh} élevée se traduit par une faible pente en polarisation inverse ou au voisinage du courant de court-circuit, une courbure dominante de type diode et un faible courant de fuite. A l'inverse, une R_{sh} faible engendre une pente raide et linéaire ressemblant au comportement ohmique d'une résistance.

2.3.2.2 Microscopie électronique en transmission (TEM) : vue en coupe détaillée de la sous-cellule supérieure pérovskite et profils élémentaires

La microscopie électronique en transmission permet d'imager la structure interne des matériaux à l'échelle atomique grâce au passage d'un faisceau d'électrons à travers l'échantillon affiné sous forme de lame. Elle est particulièrement utile pour analyser la microstructure, les défauts et la distribution élémentaire. Dans cette étude, le TEM a été utilisé pour apprécier au plus près la morphologie des couches d'oxydes de contact directement déposées en cellules (dont l'épaisseur a pu être vérifiée) puis pour réaliser des profils élémentaires au niveau de ces interfaces ETL et HTL. Les lames ont été préparées par coupe FIB (*focused ion beam*). Les analyses ont été réalisées en modes *bright-field* (BF) et *dark-field* (DF) pour observer la morphologie et les défauts cristallins, ainsi qu'en mode HAADF-STEM (*high-angle annular dark-field*, *scanning TEM*) offrant un contraste Z sensible à la composition. Des cartographies et profils élémentaires EDX en mode STEM ont permis de visualiser la distribution atomique, et le mode TEM conventionnel a été utilisé pour l'observation détaillée des plans cristallins ou du caractère amorphe des couches.

2.3.2.3 Spectrométrie de masse à temps de vol d'ions secondaires (ToF-SIMS) : profils chimiques dans la sous-cellule supérieure pérovskite

Le ToF-SIMS permet d'obtenir des profils chimiques en profondeur avec une grande sensibilité en détectant les ions secondaires émis sous bombardement ionique. Cette technique est particulièrement utile pour analyser des interfaces, des dopants ou des traces chimiques. Elle a donc été employée dans ces travaux pour tenter d'identifier de potentielles dégradations d'interfaces et migrations ioniques dont souffrent généralement les cellules solaires à base de pérovskite. Les mesures présentées ont été effectuées sur le modèle de spectromètre TOF.SIMS.5, avec un faisceau primaire Bi^+ (30 kV, 50 × 50 µm, balayage en dent de scie 64 × 64 µm) et un faisceau d'érosion Cs^+ (2 kV, 300 × 300 µm), en polarité négative.

3. Développement des couches de transport d'électrons et de trous en SnO_2 et NiO_x par PLD

3.1 Dépôt à température ambiante d'oxydes sélectifs et transparents

3.1.1 Dépôt d'oxyde d'étain IV pour le transport des électrons

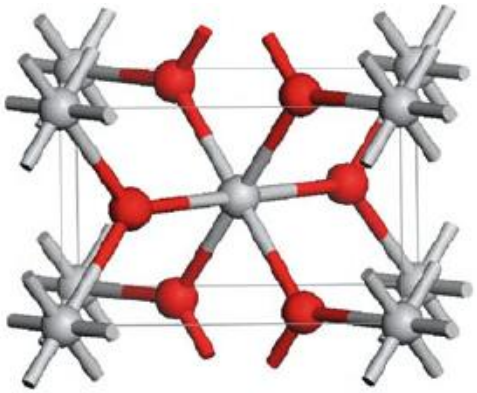


Figure 3.1. Structure cristalline quadratique rutile du SnO_2. La maille contient 2 atomes entiers d'étain (gris) pour 4 atomes entiers d'oxygène (rouges), soit O/Sn = 2.

Dans les cellules solaires tandem pérovskite sur silicium dites en configuration p-i-n (ordre d'empilement des couches), le SnO_2 semble être le candidat inorganique le plus prometteur en tant que couche sélective de transport d'électrons (ETL : *Electron Transport Layer*) en bicouche avec des fullerènes tel que le C_{60}[18]. Aussi, il présente un intérêt comme couche tampon (*buffer layer*) avant le dépôt de l'électrode TCO par pulvérisation cathodique (*Transparent Conductive Oxide* tel que l'ITO), pour protéger les couches sous-jacentes du bombardement ionique occasionné[35]. Depuis 2017, seules trois études[42], [89], [90] proposant l'intégration du SnO_2 déposé par PLD en cellules pérovskite simples jonctions ont été rapportées, dont les deux premières en configuration n-i-p sans contrainte de dépôt *low-damage*. Ce n'est que fin 2023 qu'une première étude en configuration p-i-n fait son apparition, proposant des pistes pour le dépôt du SnO_2 PLD comme couche ETL tampon[90] .

3.1.1.1 Propriétés électriques du SnO_2 PLD

L'oxyde d'étain (IV) présente un comportement semiconducteur type n grâce à la présence de lacunes d'oxygène dans la couche, à l'origine d'électrons libres dans la bande de conduction. Le contrôle de la pression d'O_2 d'arrière-plan durant le dépôt par PLD permet d'ajuster la stœchiométrie de l'oxyde et donc ses propriétés optoélectroniques.

La propriété électrique élémentaire des oxydes transparents conducteurs est leur résistivité ρ, inversement proportionnelle à la densité et à la mobilité des porteurs (n et μ) dans le modèle de conduction électrique de Drude (1). En connaissance de l'épaisseur de la couche t, la résistivité peut être déduite de la résistance de feuille R_{sheet} obtenue par mesure 4-pointes (2).

$$\sigma = nq\mu = \frac{1}{\rho} \tag{1}$$

$$R_{sheet} = \rho / t \tag{2}$$

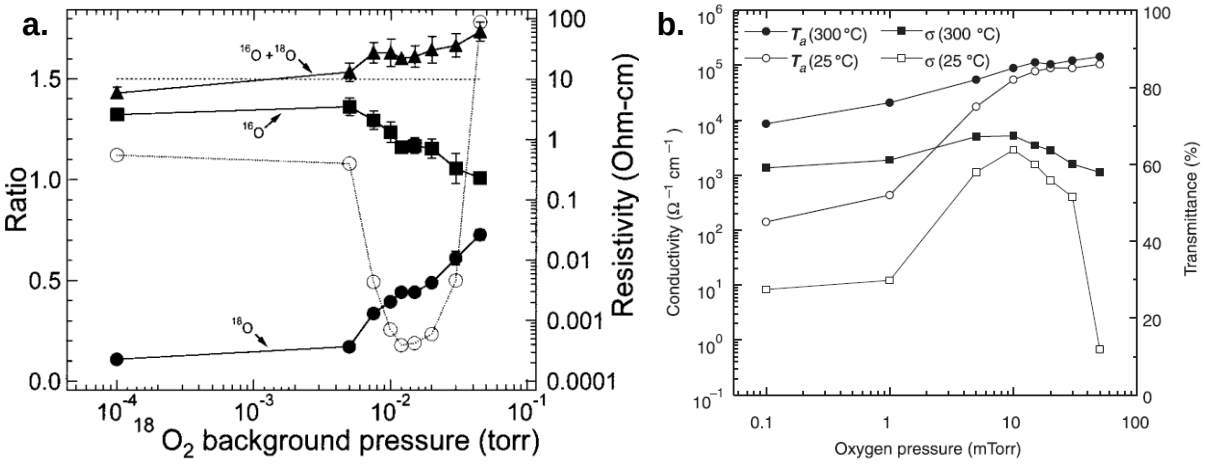


Figure 3.2. a. Rapports des espèces d'oxygène sur (indium + étain) en fonction de la pression dans des couches d'ITO déposées par PLD sous gaz de fond $^{18}O_2$ sur du graphite à température ambiante. [109]
(ligne pointillée : rapport idéal (^{18}O + ^{16}O)/(In + Sn) correspondant à $In_{2-x}Sn_xO_3$; et ○ : résistivité)
b. Variation de la conductivité électrique (σ) et de la transmittance optique moyenne dans le visible (T_a) en fonction de la pression d'oxygène pour des couches d'ITO de 200 nm déposées par PLD à 25 °C et 300 °C. [71]

L'influence du balayage de la pression d'oxygène sur la résistivité de couches TCO est déjà rapportée pour des dépôts d'oxyde d'indium et d'étain par PLD[71], [109], [110]. En particulier, la variation de la résistivité en fonction de la pression d'oxygène décrit une courbe en cloche présentant un minimum (Figure 3.2). Plusieurs mécanismes ont été avancés pour expliquer ce comportement propre aux dépôts PLD.

Le mécanisme le plus évident concerne le remplissage des lacunes d'oxygène dans la couche. Lorsqu'une lacune d'oxygène est créée dans un cristal parfait, deux électrons sont générés dans le cristal et contribuent à la conduction électrique en tant que donneurs ionisés. Cependant, la création d'un trop grand nombre de lacunes d'oxygène forme des sous-oxydes, tel que du SnO dans un film de SnO_2[71]. Or le SnO montre plutôt une sélectivité envers les trous (notamment élaboré par PLD), créant des zones type p résistives aux électrons dans la couche. Il en résulte donc d'abord une augmentation de la conductivité lorsque l'apport en O_2 commence à augmenter (Figure 3.2.b). A l'inverse, en partant d'un apport important en O_2, l'augmentation de la conductivité avec la diminution de la pression d'oxygène (de 50 à 10 mTorr dans l'exemple) peut s'expliquer par le nombre de lacunes d'oxygène dans la couche, ici d'ITO. Diminuer la pression d'oxygène augmente le nombre de lacunes d'oxygène dans le film, ce qui

accroît la concentration en électrons et par suite la conductivité du film[71]. Au premier ordre, le nombre de lacunes d'oxygène peut donc conditionner l'apparition d'un minimum de résistivité (Figure 3.2.b).

En complément, il faut prendre en compte les mécanismes d'incorporation de l'oxygène, selon qu'il provienne de la cible ou du gaz. En choisissant l'isotope ^{18}O en gaz d'arrière-plan, il est possible de le différencier de l'oxygène ^{16}O issu de la cible par spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford[109]. Comme montré en Figure 3.2.a, si la teneur totale en oxygène dans la couche (^{18}O + ^{16}O) augmente graduellement au cours de l'apparition du puit de résistivité, l'amorce de ce dernier coïncide avec la chute de l'oxygène provenant de la cible (^{16}O) et l'incorporation croissante de l'oxygène issu du gaz (^{18}O). Autrement dit, le gaz commence par gêner le transfert d'oxygène issu de la cible, créant des lacunes susceptibles de diminuer la résistivité, et finit par combler ces mêmes lacunes, augmentant de nouveau la résistivité.

Enfin au deuxième ordre, un mécanisme moins évident relèverait de la repartition des espèces incidentes à la surface. En effet, à pression d'oxygène trop faible, la densité des différentes espèces peut être moins uniforme à la surface du substrat, en raison des vitesses différentes de chaque espèce. Cette situation peut créer des centres de défauts dans le film, ce qui augmente sa résistivité. Cependant, si la pression d'oxygène est trop élevée, les vitesses des différentes espèces dans le panache de plasma généré par le laser seront réduites en raison des collisions avec les molécules d'oxygène, ce qui peut empêcher l'activation de surface des espèces, créant là aussi des centres de défauts. Ainsi, à une pression d'oxygène intermédiaire, il serait possible d'obtenir une répartition uniforme des vitesses des différentes espèces, réduisant la densité des centres de défauts dans le film et donc la résistivité occasionnée[71].

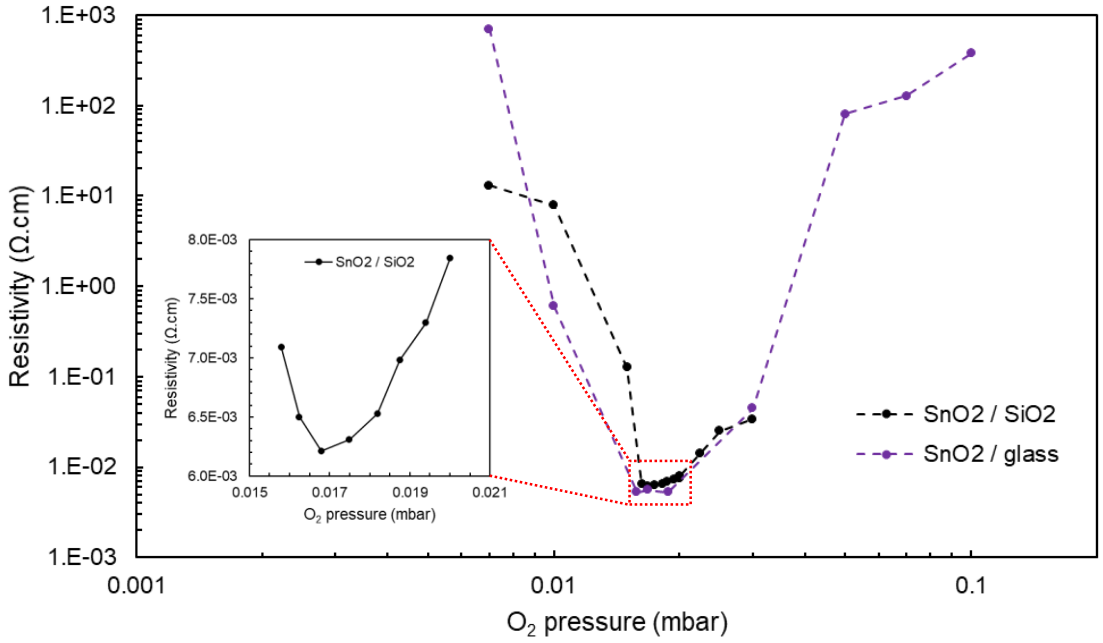


Figure 3.3. Résistivité du SnO_2 PLD en fonction de la pression d'O_2 dans la chambre, moyennée sur wafer SiO_2 200 mm en 39 points sur le diamètre et sur coupon de verre en 3 points (pour des épaisseurs de ~20nm).

Dans la présente étude, ce puit de résistivité est bel et bien observé pour le SnO_2 PLD (Figure 3.3), atteignant un minimum de 6×10^{-3} Ω.cm à $1{,}68\times10^{-2}$ mbar d'O_2, soit environ un ordre de grandeur au-dessus d'un ITO. Au-delà de cette résistivité minimale, le remplissage des lacunes d'oxygène amenuise

fortement la concentration d'électrons libres, jusqu'à ne plus pouvoir mesurer la résistivité au-delà de 3×10^{-2} mbar sur SiO_2 et passé 10^{-1} mbar sur verre. En effet, la couche devient alors trop résistive car excédentaire en oxygène par rapport à la stœchiométrie de la cible. Contrairement aux TCO utilisés comme électrodes pour le transport latéral vers les contacts métalliques, la figure de mérite idéale ne correspond pas nécessairement au meilleur compromis entre résistivité et transparence (mesure 4 pointes essentiellement latérale). Plus le SnO_2 est conducteur, plus il se rapproche d'un TCO dégénéré gouverné par son travail de sortie, donc moins sélectif envers les électrons.

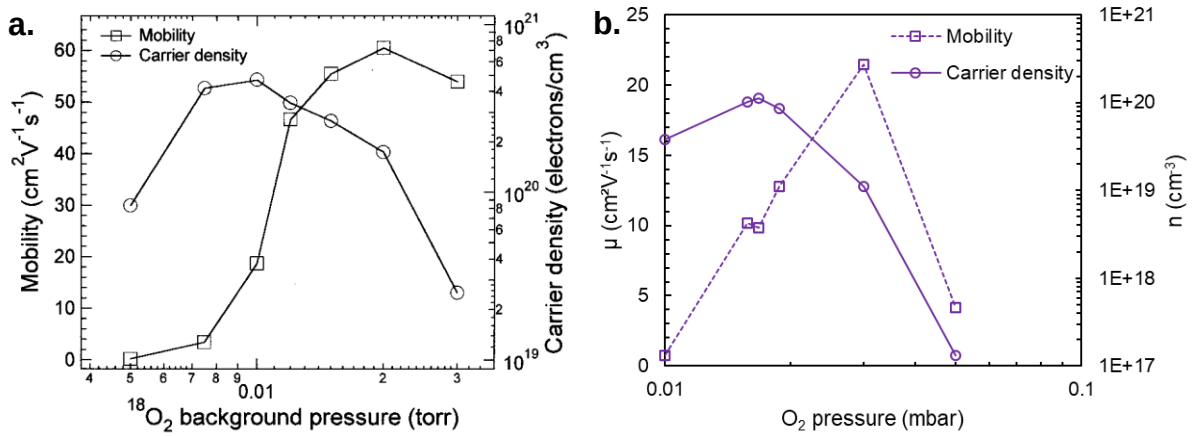


Figure 3.4. a. Mobilité des électrons et leur concentration en fonction de la pression d'O_2 dans de l'ITO PLD sur graphite[109] et b. dans ~20 nm de SnO_2 PLD sur coupon de verre, moyennées sur 3 mesures consécutives.

La région de faible résistivité susmentionnée se prête à la mesure de la mobilité et de la densité des porteurs par effet Hall, d'autant plus que la résistivité des dépôts semble stable à l'ambiante (mesures quatre pointes sur verre plusieurs jours après celles effectuées sur wafer SiO_2 en sortie de dépôt). Un comportement en « croix » typique des TCO est observé (Figure 3.4.b), traduisant le compromis entre mobilité et densité électronique. Une concentration maximale de porteurs de $n = 1{,}1\times10^{20}$ cm^{-3} est atteinte à $1{,}68\times10^{-2}$ mbar, pour une mobilité de $\mu = 9{,}9$ $cm^2V^{-1}s^{-1}$, donnant la meilleure conductivité - un ordre de grandeur inférieur à celle d'un ITO. La mobilité maximale, $\mu = 22$ $cm^2V^{-1}s^{-1}$, est atteinte à 3×10^{-2} mbar lorsque la densité de porteurs diminue, en raison notamment de la gêne des électrons entre eux qui limite la mobilité à forte concentration. Une telle valeur de mobilité a déjà été rapportée pour des couches minces de SnO_2 désordonnées voire amorphes[41].

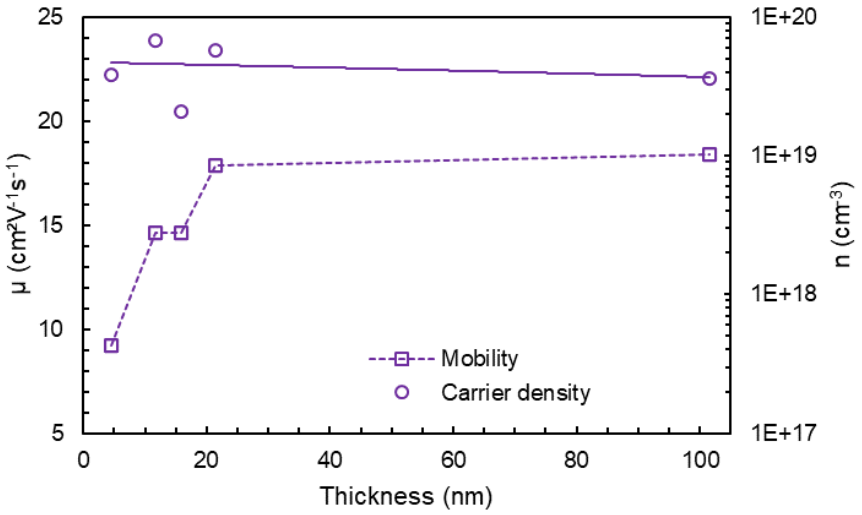


Figure 3.5. Mobilité des électrons et leur concentration en fonction de l'épaisseur du SnO_2 PLD pour une pression d'O_2 fixée à 3×10^{-2} mbar, moyennées sur 3 mesures consécutives (sur coupons de verre).

Cette mobilité optimale des électrons diminue à mesure que la couche de SnO_2 s'amincit (Figure 3.5), car les porteurs ressentent plus fortement l'influence des interfaces. Un compromis se situe autour de 20 nm, où la mobilité reste encore élevée avant de chuter. Le choix d'une telle épaisseur semble donc à priori raisonnable pour assurer le transport des électrons. En revanche, la densité d'électrons apparaît relativement indépendante de l'épaisseur dans ces conditions de dépôt.

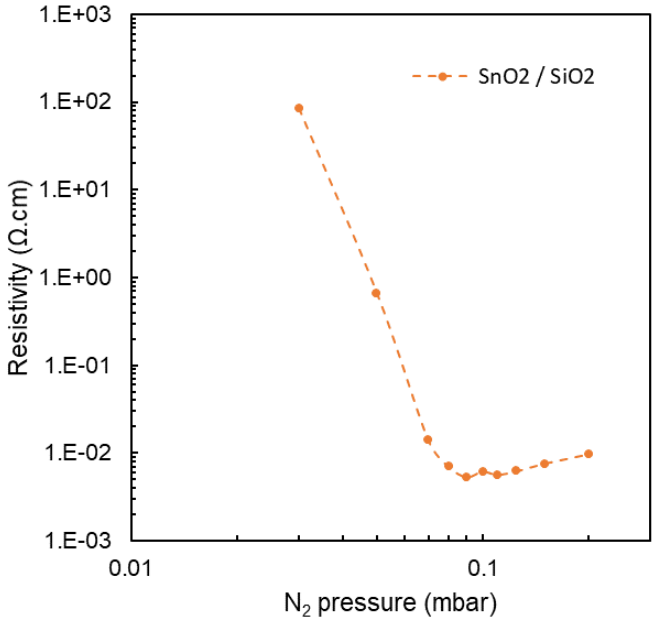


Figure 3.6. Résistivité du SnO_2 PLD en fonction de la pression de N_2 dans la chambre, moyennée sur wafer SiO_2 200 mm en 39 points sur le diamètre (pour des épaisseurs de ~20nm).

Par ailleurs, le dépôt sous diazote pur ouvre une piste intéressante pour atteindre de faibles résistivités en régime haute pression (Figure 3.6), grâce à la suppression de l'excès d'oxygène qui décale la cloche de résistivité. Une condition optimale apparaît autour de 9×10^{-1} mbar, avec une mobilité de 4,8 $cm^2V^{-1}s^{-1}$ et une densité d'électrons maximale de $4,5\times10^{19}$ cm^{-3}. Ce profil de conduction serait potentiellement exploitable comme électrode, avec toutefois une aptitude de sélectivité des électrons restant à démontrer.

3.1.1.2 Propriétés optiques du SnO_2 PLD

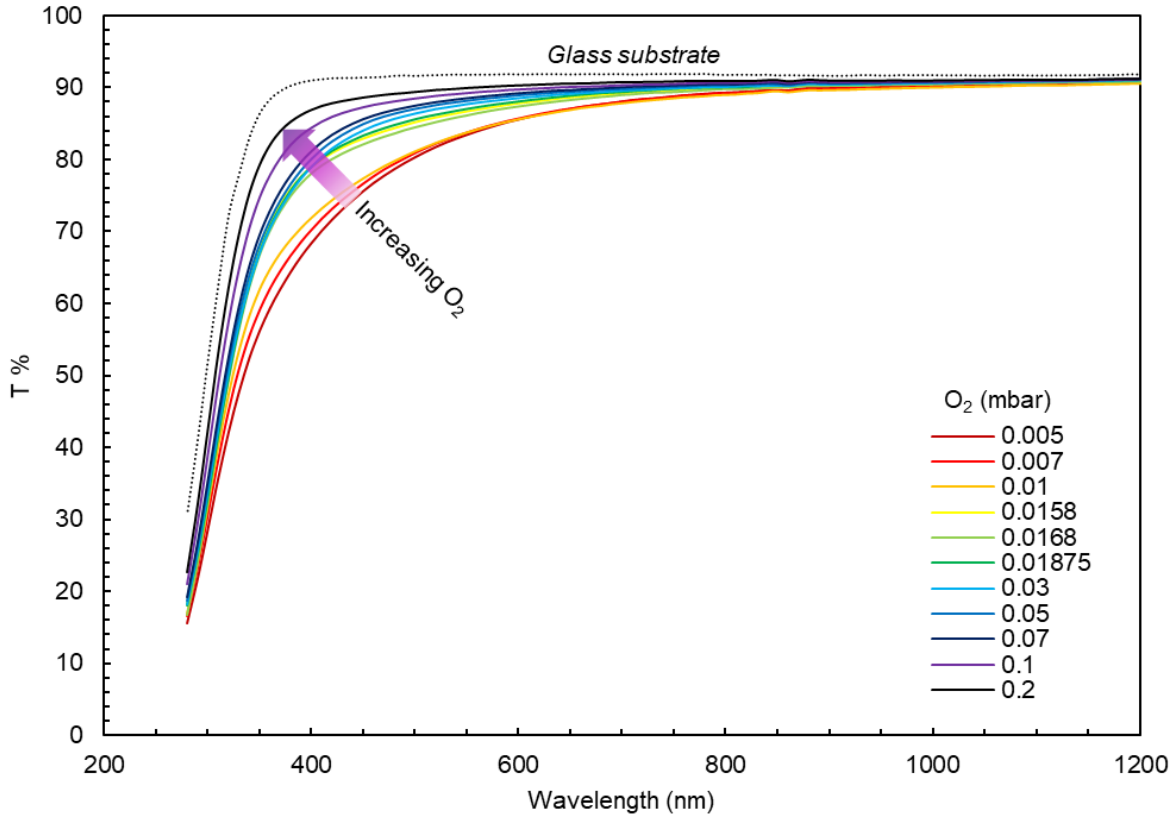


Figure 3.7. Transmittance du SnO_2 PLD dans la gamme spectrale du spectre solaire en fonction de la pression d'O_2 durant le dépôt (pour des épaisseurs de ~20 nm sur verre).

En spectrophotométrie UV-visible-IR, la transmittance de la couche de SnO_2 augmente avec la pression d'O_2 durant le dépôt (Figure 3.7), en particulier dans la gamme spectrale d'intérêt d'une sous-cellule pérovskite (300-1200 nm), avec un léger retrait pour la pression donnant la plus haute conductivité ($1{,}68\times10^{-2}$ mbar). Il est possible de calculer la transmittance moyenne pondérée en photons, que l'on qualifiera de transmittance effective :

$$T_{eff} = \frac{\int_{\lambda_2}^{\lambda_1} T(\lambda) \cdot N_{ph}(\lambda)\, d\lambda}{\int_{\lambda_2}^{\lambda_1} N_{ph}(\lambda)\, d\lambda} \quad (3)$$

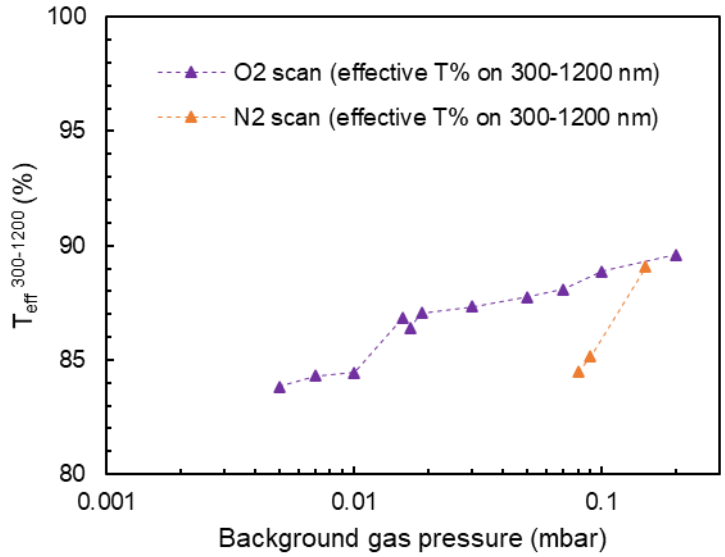


Figure 3.8. Transmittance effective pondérée AM1.5G du SnO_2 PLD sur la gamme 300-1200 nm en fonction de la pression du gaz d'arrière-plan.

Pour une couche envisagée en face avant (éclairée) de l'empilement telle que le SnO_2, il est pertinent de considérer la gamme complète du spectre solaire. Plus la pression d'O_2 est importante, plus la transmittance effective dans cette gamme augmente, allant de 83 à 89 % de 5×10^{-3} à 2×10^{-1} mbar (Figure 3.8). Une augmentation d'amplitude similaire est observée sous N_2 de façon plus resserrée, de 8×10^{-2} mbar à $1{,}5\times10^{-1}$ mbar. Ce décalage de comportement de l'oxyde à haute pression en passant d'O_2 à N_2 rappelle celui observé en résistivité.

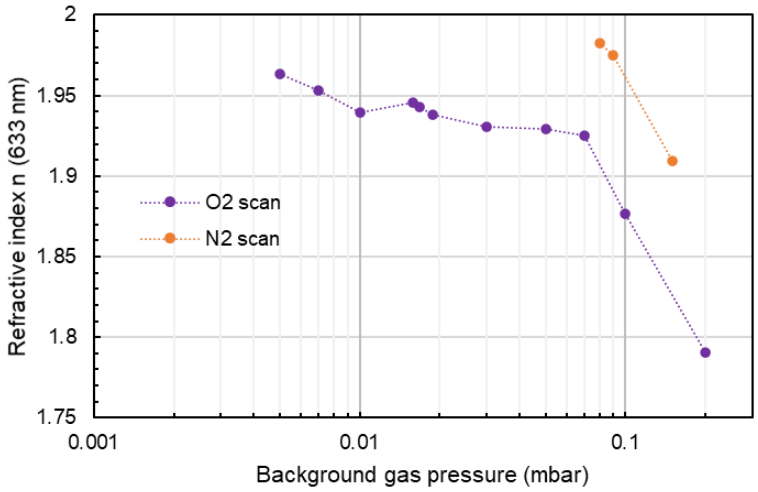


Figure 3.9. Indice de réfraction n à λ=633 nm du SnO_2 PLD en fonction de la pression d'arrière-plan pendant le dépôt, obtenu par modélisation ellipsométrique (modèle développé sur SnO_2 ALD[111]).

En parallèle, l'indice optique de réfraction n (à 633 nm) diminue avec la pression d'O_2, suivant deux régimes distincts (Figure 3.9). D'abord de 5×10^{-3} à 7×10^{-2} mbar, il décroît lentement de 1,96 à 1,93 en restant dans l'intervalle communément rapporté pour le SnO_2 (entre 1,9 et 2[41]). Au-delà de 7×10^{-2} mbar, l'indice optique diminue de façon plus franche, atteignant 1,79 à 2×10^{-1} mbar, ce qui s'écarte des valeurs attendues pour un SnO_2 dense. Cette baisse de l'indice de réfraction traduit une réduction de la densité optique de la couche à mesure que la pression d'oxygène augmente, en particulier à haute pression. En

effet, dans ce régime, la croissance par PLD est susceptible de produire des films moins denses, voire plus poreux. Cette évolution est en accord avec l'augmentation parallèle de la transmission optique. Par ailleurs, il semble que le dépôt sous N_2 soit une alternative à haute pression permettant de conserver l'indice optique désiré pour le SnO_2 avec une diminution décalée.

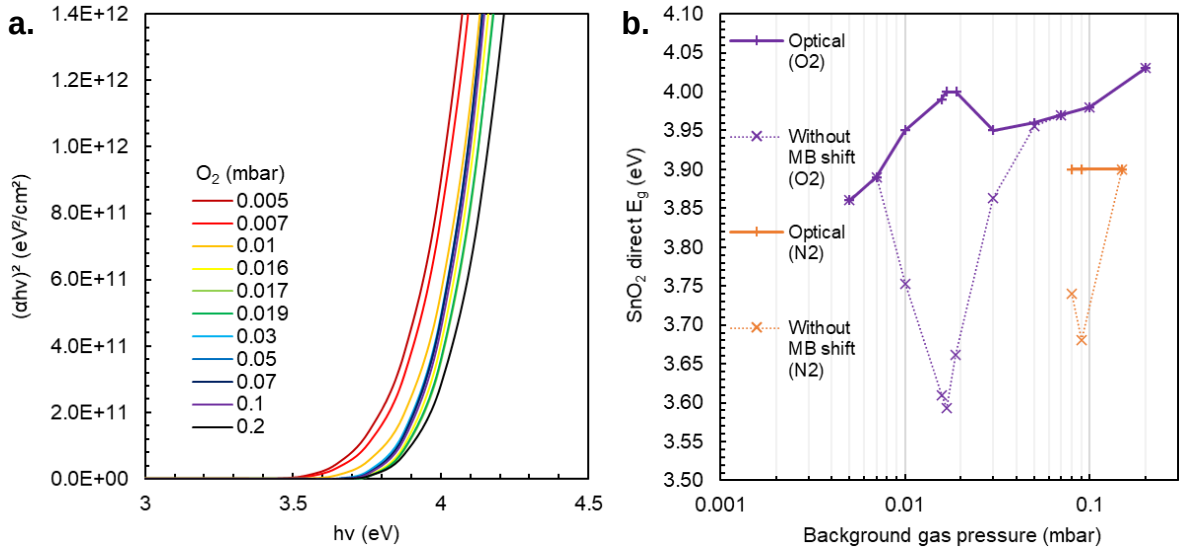


Figure 3.10. a. Graphiques de Tauc avec n=1/2 pour l'estimation du gap optique direct en fonction de la pression d'O_2, b. Variation du gap du SnO_2 PLD selon la pression de gaz avec et sans remplissage de Moss-Burstein de la bande de conduction (régressions linéaires en annexes, Figure 5.1).

Le coefficient d'absorption à une longueur d'onde donnée d'une couche mince semiconductrice d'épaisseur t peut être exprimé selon la formule de Chopra à partir de la transmission T et de la réflexion R. Contrairement à la loi de Beer-Lambert $T = (1-R)e^{-\alpha t}$, qui considère une seule réflexion d'interface avant une couche assez absorbante et épaisse (pas de réflexions internes), la loi de Chopra (4) considère une seconde réflexion en sortie de couche, soit $T = (1-R)^2 e^{-\alpha t}$. Si la première loi peut convenir à un TCO à fort dopage, suffisamment épais et absorbant, la deuxième est plus adaptée aux couches sélectives très minces, moins dopées et moins absorbantes.

$$\alpha = \frac{1}{t}\ln\left(\frac{(1-R)^2}{T}\right) \tag{4}$$

$$\alpha h\nu \propto (h\nu - E_g^{opt})^n \tag{5}$$

Le gap optique E_g^{opt} est alors obtenu en traçant $(\alpha h\nu)^{\frac{1}{n}}$ en fonction de l'énergie hν puis en réalisant une régression linéaire de la pente du seuil observé pour trouver l'intersection avec l'axe des abscisses. Il est assez largement admis et rapporté que l'oxyde d'étain (IV) présente une transition de bande interdite directe[41]. Sur la gamme d'O_2 balayée, le gap direct (n=1/2) estimé par la méthode de Tauc (5) varie entre 3,86 et 4,03 eV (Figure 3.10.a). Les régressions linéaires sont individuellement détaillées en Figure 5.1 des annexes. La tendance observée rappelle celle de la transmittance effective, le gap optique augmente avec l'apport en oxygène, hormis au niveau de la région de forte conductivité (Figure 3.10.b).

Sous N_2, dans la gamme réduite de haute pression étudiée, le gap optique semble constant (Figure 3.10.b), confortant l'idée que sa variation serait plutôt gouvernée par le remplissage des lacunes d'oxygène par l'apport en O_2, ici absent. A pression égale, le gap sous N_2 est inférieur à celui sous O_2, un rétrécissement de la bande interdite (*bandgap narrowing*) caractéristique du dopage azote du SnO_2 déjà rapporté en pulvérisation cathodique[112].

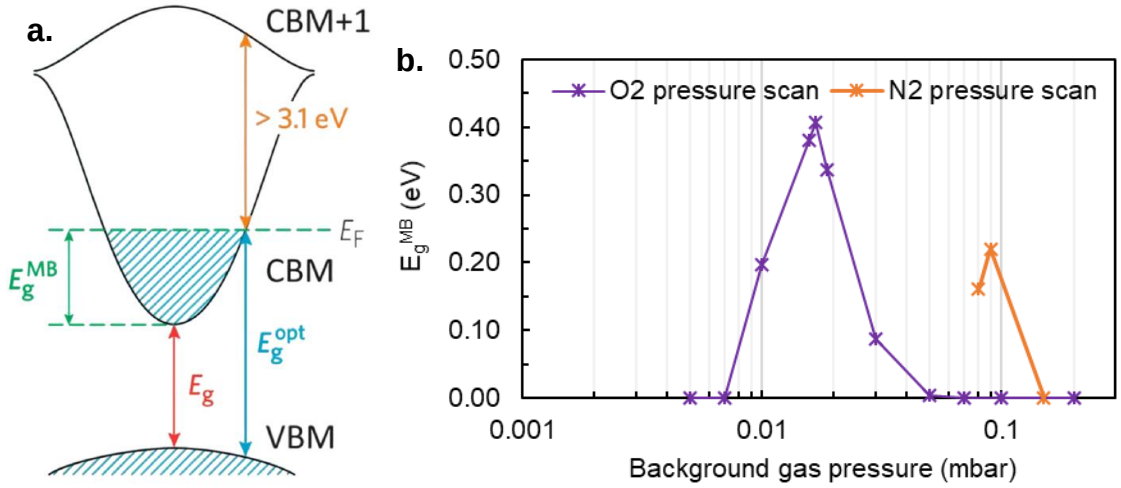


Figure 3.11. a. Schéma de l'élargissement optique du gap dû à l'effet Moss-Burstein et b. remplissage de la bande de conduction correspondant selon la pression de gaz dans la chambre, calculé pour m_e^* = 0,265 m_0 et m_h^* = 1,0 m_0 à partir de la densité d'électrons mesurée par effet Hall.

Dans une gamme de pression de résistivité réduite, la concentration de porteurs élevée (> 10^{19} cm^{-3}) entraîne un effet de Burstein-Moss, induisant sous O_2 un maximum local du gap optique (Figure 3.10.b). Lorsque la bande de conduction est déjà partiellement remplie en raison d'un fort dopage n, les transitions optiques depuis la bande de valence doivent enjamber une énergie plus importante pour atteindre les états inoccupés les plus bas (Figure 3.11.a), augmentant le gap optique apparent selon les relations suivantes :

$$E_g^{opt} \approx E_g + E_g^{MB} \tag{6}$$

$$E_g^{MB} = \frac{\hbar^2}{2m_r^*}(3\pi^2 n)^{2/3} \tag{7}$$

Dans l'équation (7), m_r^* est la masse effective réduite telle que $1/m_r^* = 1/m_e^* + 1/m_h^*$ où m_e^* et m_h^* sont respectivement les masses effectives des porteurs dans la bande de conduction et dans la bande de valence. Pour le SnO_2, la masse effective des électrons est estimée entre 0,23 et 0,3 m_0 d'après les calculs de structure de bande, tandis que celle des trous tend vers 1,0 m_0 en modélisation du gap optique de couches dégénérées[41]. Le shift de Burstein-Moss peut alors être calculé en fonction de la densité d'électrons mesurée par effet Hall dans la gamme de faible résistivité. L'allure en fonction de la pression d'O_2 rappelle le maximum local du gap optique (Figure 3.11.b), en atteignant 0,41 eV à 1,68×10^{-2} mbar pour la concentration de porteurs la plus élevée. La soustraction de cette valeur au gap optique permet bien de retomber sur le gap théorique direct du SnO_2 de 3,6 eV, séparant le minimum de la bande de

conduction (CBM) du maximum de la bande de valence (VBM). Le remplissage sous N_2 atteint quant à lui 0,22 eV à 9×10^{-2} mbar.

3.1.1.3 Structure et morphologie du SnO_2 PLD

Dans l'empilement de couches très minces aux interfaces, la morphologie du dépôt est déterminante dans son interaction avec les couches adjacentes et dans la quantité de défauts générés. Notamment, la rugosité de la couche affecte significativement la croissance de la suivante et la compatibilité avec ce qui précède. Dans le cas du SnO_2 en configuration p-i-n, le substrat en pérovskite par voie liquide n'est pas très uniforme et présente des aspérités et du relief. A cela s'ajoute la couche d'extraction en fullerène, dont les « ballons » composés chacun de 60 atomes de carbone limitent naturellement la planéité. Par conséquent, une faible rugosité est souhaitable pour s'y accommoder et ne pas compliquer davantage le dépôt des électrodes ensuite. A contrario, une forte rugosité peut être recherchée lorsque des effets d'ancrage ou d'imprégnation sont désirés, en configuration n-i-p par exemple.

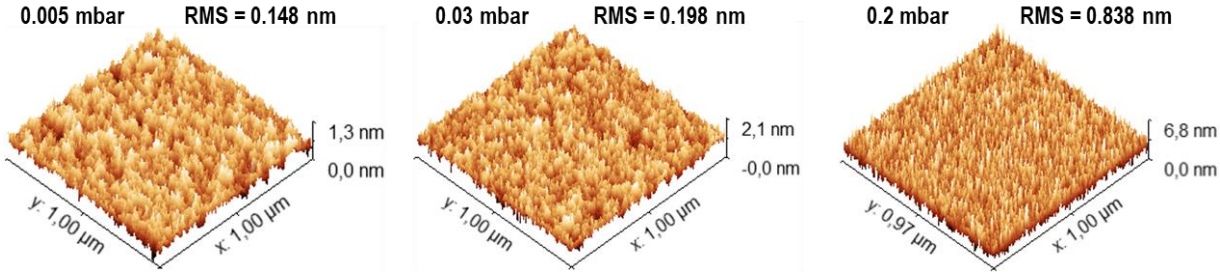


Figure 3.12. Scans AFM des dépôts de SnO_2 sous O_2 pur (sur SiO_2 thermique) avec RMS correspondants calculés sur une surface d'analyse de 1 µm² (pour des couches d'épaisseur ~20 nm).

La valeur la plus couramment utilisée pour décrire la rugosité est la rugosité quadratique moyenne (RMS), qui correspond à la moyenne des écarts de hauteur mesurés par rapport à la ligne moyenne. Les scans AFM montrent une faible RMS, inférieure à 1 nm sur l'ensemble de la plage de pressions, ce qui indique que les couches déposées sont très lisses (Figure 3.12). Cette propriété est caractéristique des couches déposées par PLD, typiquement inférieure d'un ordre de grandeur à la rugosité des couches commerciales déposées par pulvérisation cathodique (e.g. ITO[71]). Par ailleurs, la rugosité augmente avec la pression de dioxygène, ce qui suggère aux pressions les plus élevées des couches moins denses et un dépôt de matière plus "doux" pour lequel les espèces incidentes se réorganisent moins sur le substrat. Deux régimes de pressions d'O_2 se distinguent via le RMS (Figure 3.13), entre 0,15 et 0,3 nm de 5×10^{-3} à 7×10^{-2} mbar, et entre 0,6 et 0,8 nm de 1×10^{-1} à 2×10^{-1} mbar. Même à son maximum, la rugosité ne dépasse pas 5 % de l'épaisseur de la couche. En termes de morphologie, le relief s'affine lorsque la pression d'O_2 augmente, rendant la texture localement plus homogène, bien que possiblement poreuse avec des ravins plus profonds et plus nombreux. En remplaçant le dioxygène par du diazote pur à haute pression, la croissance donne une couche plus lisse dont la rugosité augmente également avec la pression.

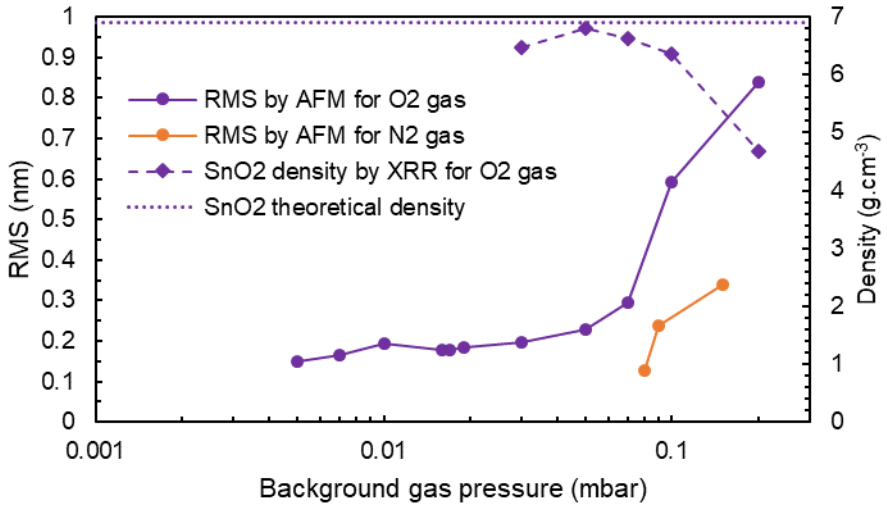


Figure 3.13. Evolution de la rugosité quadratique moyenne (RMS) du dépôt de SnO_2 sur SiO_2 thermique obtenue par scan AFM et de sa densité obtenue par XRR (fit visible en annexes Figure 5.5) en fonction de la pression dans la chambre.

La densité du film est une autre propriété morphologique essentielle, pouvant notamment influer sur la rugosité évoquée précédemment. Il est relativement simple de contrôler la densité avec la PLD en modulant les collisions des atomes incidents avec le gaz d'arrière-plan. Aussi, la plume de plasma fait l'objet d'une expansion à plus haute pression, ce qui étale davantage la matière issue de l'ablation en raison d'un panache d'atomes moins concentré. Dans le cas du SnO_2 en tandem de configuration p-i-n, plus que le transport des électrons, la couche doit assurer une barrière d'encapsulation supplémentaire pour la pérovskite sous-jacente et doit jouer le rôle de couche tampon pour amortir le dépôt de l'électrode transparente par pulvérisation cathodique. Par conséquent, une densité de couche robuste est à priori désirée.

Lorsque la pression d'O_2 augmente, la densité diminue de manière significative, passant de 6,80 g/cm³ à 4,68 g/cm³, s'éloignant ainsi de la densité théorique du SnO_2 de 6,90 g/cm³ (Figure 3.13). Cette diminution observée est cohérente avec l'augmentation de la rugosité, ce qui confirme un dépôt moins compact à pression plus élevée. Là aussi, la variation dans le régime de haute pression est beaucoup plus importante qu'à plus basse pression (< 1×10^{-1} mbar). Vu cette observation, il pourrait être préférable de ne pas dépasser ce seuil pour garantir la robustesse nécessaire à une couche tampon. A noter un fait intéressant : la PLD permet de déposer des films dont la densité dépasse celle de la cible elle-même, estimée ici à 6,59 g/cm³.

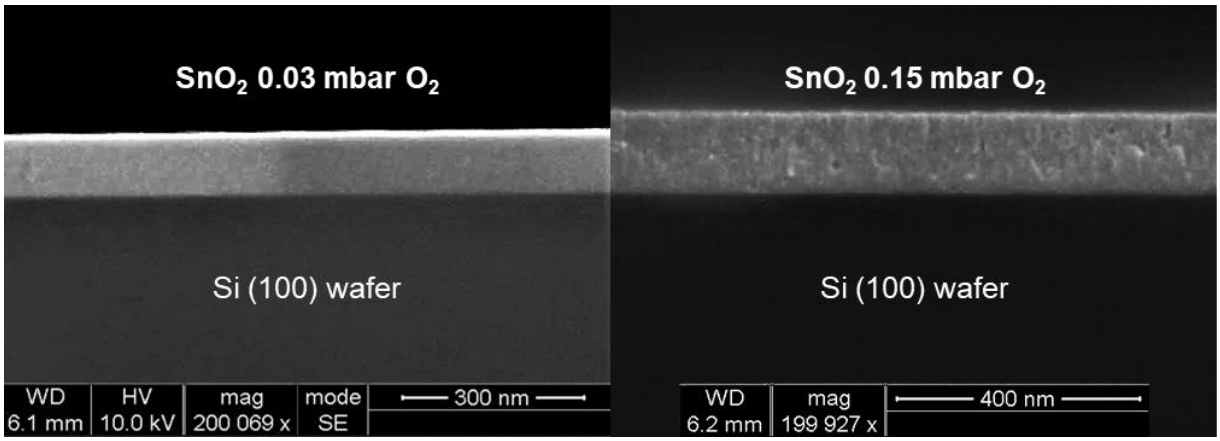


Figure 3.14. Vues en coupe au MEB du SnO_2 PLD déposé sur silicium à basse pression (à gauche) et plus haute pression d'O_2 (à droite).

Ensuite, pour passer à une première visualisation de la morphologie des dépôts de SnO_2, des observations en coupe ont été réalisées au MEB pour les deux régimes principaux de pression de dépôt sous O_2. Dans ce but, des couches d'une centaine de nanomètres ont été déposées pour parvenir à apprécier une structure en coupe avec la résolution du MEB (Figure 3.14). La représentativité des observations pour l'épaisseur d'une vingtaine de nanomètres visée en dispositif reste donc à nuancer, et ne saura être validée qu'en coupe TEM complémentaire.

Au milieu de la gamme de basse pression d'O_2 (3×10^{-2} mbar), la morphologie semble dense et homogène sans présenter de domaines délimités, donc plutôt amorphe. En revanche, dans la gamme de haute pression ($1,5\times10^{-1}$ mbar), le dépôt présente une structure colonnaire avec des délimitations plutôt verticales. Ces grains colonnaires paraissent fins, de petite taille, et à priori ne traversent pas toute l'épaisseur, témoignant au mieux d'une morphologie nanocristalline s'il en est. En outre, les deux couches présentent un liseré blanc en surface, davantage marqué pour le dépôt à basse pression, signe probable d'une oxydation ou hydroxylation de surface due au stockage prolongé des échantillons à l'air. Le contraste moindre avec la couche présentant déjà un excédent d'oxygène ($1,5\times10^{-1}$ mbar) irait en ce sens.

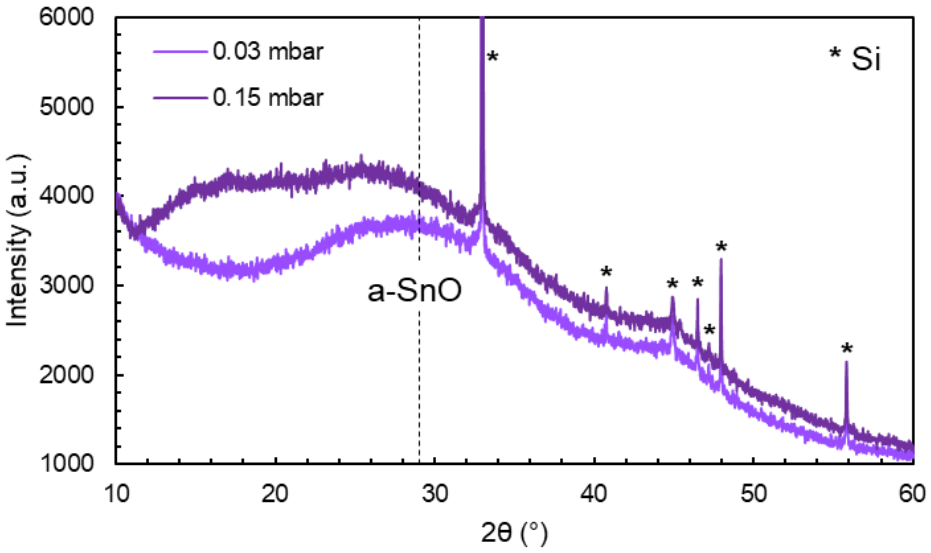


Figure 3.15. Diffractogramme de rayons X en géométrie Bragg-Brentano ω-2θ sur ~100 nm de SnO_2 PLD déposé sur silicium à basse pression et plus haute pression d'O_2 (les pics attribués au substrat sont pour certains spécifiques à l'équipement utilisé).

En DRX standard réalisée sur des couches de ~100 nm déposées sur Si (100), les diffractogrammes ne présentent pas de pics associés à la structure quadratique rutile du SnO_2 (Figure 3.15). Généralement, les couches minces d'oxyde d'étain sont amorphes lorsqu'elles sont déposées sur des substrats non chauffés et la phase désordonnée est maintenue après recuit à l'air jusqu'à 300 °C[41]. En PLD, des pics associés au plans (110) vers 26,6°, (101) vers 33,8° et (211) vers 51,7° ont déjà été rapportés à température ambiante, mais pour des couches de 4 µm d'épaisseur déposées sous vide, sans gaz d'arrière-plan et à 10 Hz[113]. Ici, le SnO_2 déposé sous O_2 sans chauffe du substrat à 100 Hz semble essentiellement amorphe (ou au mieux nanocristallin), avec une contribution large centrée autour des 29-30°, déjà rapportée en présence d'une phase a-SnO[113]. Précédemment observée pour des dépôts sous vide moins stœchiométriques, cette bosse amorphe semble s'élargir vers les angles inférieurs à pression d'O_2 plus élevée, possiblement signe que la phase amorphe s'éloigne d'une composition SnO en incorporant davantage d'oxygène. Compte tenu de la faible épaisseur des films et de leur éventuelle nanocristallinité, une mesure en incidence rasante (GAXRD) aurait pu offrir une meilleure sensibilité aux plans cristallins faiblement orientés ou peu profonds. En complément, des vues en coupe au microscope électronique en transmission (TEM) des couches intégrées en dispositifs devraient confirmer leur caractère dense/amorphe à basse pression et colonnaire à haute pression (Figure 3.40, Figure 3.43, Figure 3.66).

3.1.1.4 Stœchiométrie du SnO_2 PLD

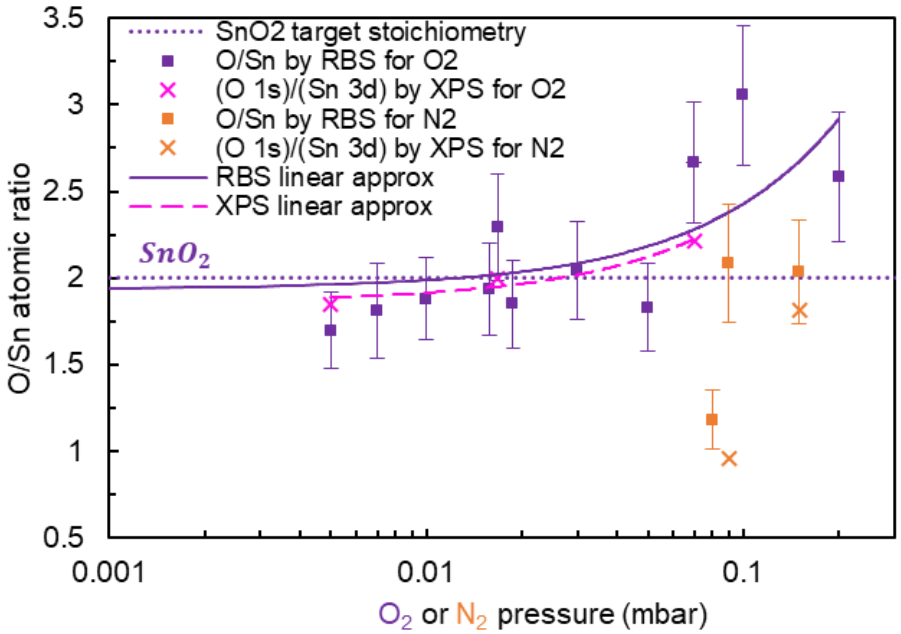


Figure 3.16. Ratio atomique d'oxygène sur étain du SnO_2 PLD en fonction de la pression d'O_2 ou de N_2 pendant le dépôt, quantifié par Spectroscopie de Rétrodiffusion de Rutherford (RBS) et en complément par Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS), sur des couches de ~20 nm d'épaisseur.

Les mesures de ratio atomique O/Sn (Figure 3.16) confirment que la teneur en oxygène des films croît avec la pression d'O_2, aussi bien en profondeur par spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford (RBS), que plus en surface par spectroscopie de photoélectrons X (XPS). Les deux techniques donnent des tendances linéaires proches, rendant difficile de conclure sur un éventuel enrichissement différentiel entre surface et bulk dans les marges d'incertitude. À 5×10^{-3} mbar, une déficience en oxygène se manifeste clairement, traduisant la présence de lacunes, tandis qu'entre 1×10^{-2} et 3×10^{-2} mbar la composition est proche de la stœchiométrie. Au-delà de 7×10^{-2} mbar, un excès d'oxygène s'installe. Dans ce régime haute pression, remplacer l'O_2 par du N_2 permet de rétablir un ratio O/Sn stœchiométrique et d'éviter l'incorporation excessive d'oxygène, en cohérence avec les autres résultats qui montraient déjà un décalage des propriétés vers les hautes pressions sous atmosphère azote. A noter que les points par XPS ont été mesurés après nettoyage de surface au canon GCIB (Gas Cluster Ion Beam).

3.1.1.5 Diagramme de bandes du SnO_2 PLD

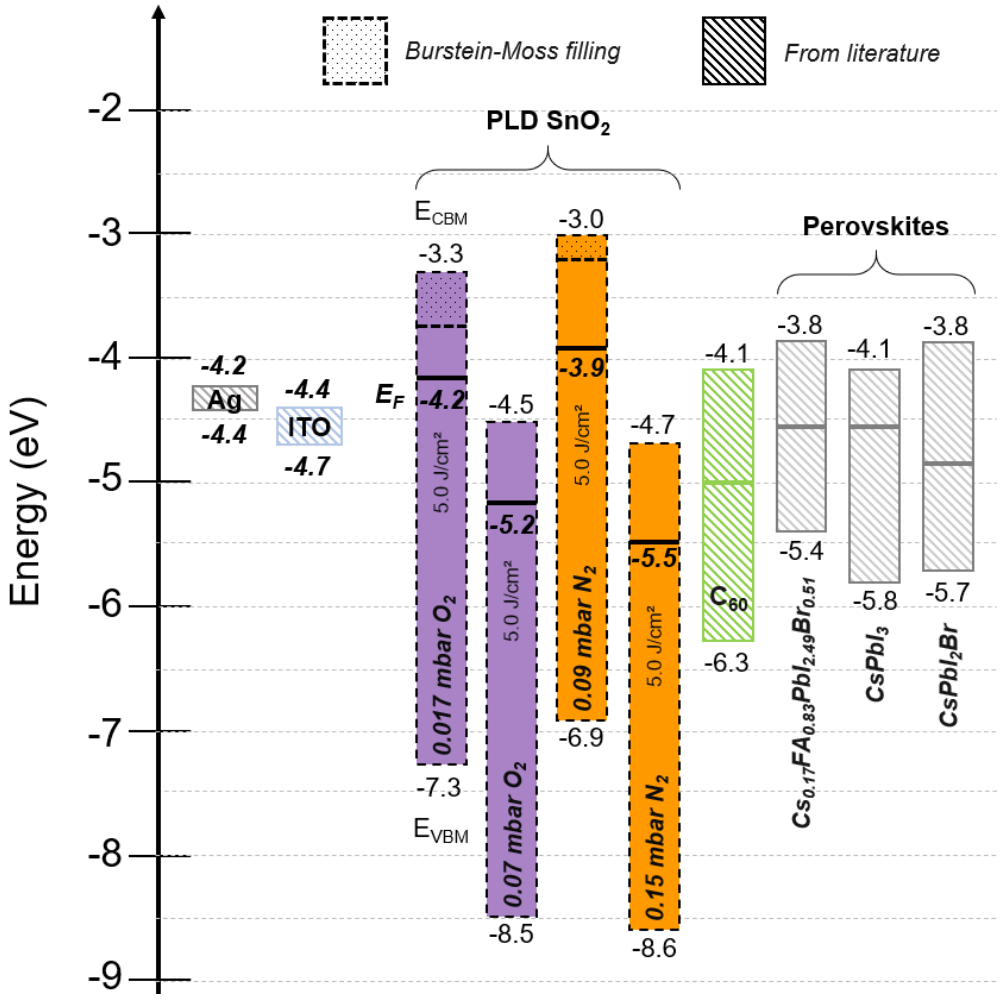


Figure 3.17. Schéma des niveaux d'énergie (référencés au niveau du vide) du SnO_2 selon différentes conditions de dépôt par PLD sur substrat SiO_2, obtenus par Spectroscopie des Photoélectrons Ultraviolets (UPS) pour E_{VBM} et E_F et par report du gap optique pour E_{CB}. Les spectres mesurés sont disponibles en annexes Figure 5.6. Quelques pérovskites et couches de contact adjacentes issues de la littérature sont représentées pour apprécier l'alignement des bandes.

Par spectroscopie des photoélectrons UV, les positions du niveau de Fermi et de la bande de valence peuvent être mesurées en étudiant le spectre de photoémission des électrons secondaires. La position de la bande de conduction peut ensuite être estimée par report du gap optique mesuré via la méthode de Tauc, complétant ainsi le diagramme de bandes (Figure 3.17). Pour un alignement des bandes du SnO_2 avec celles de la pérovskite, il faut à la fois que sa bande de conduction soit initialement alignée ou légèrement inférieure à celle de la PK, et que son niveau de Fermi soit supérieur afin que la courbure de bande résultante soit favorable au transport des électrons vers le SnO_2. Dans le cas de l'oxyde d'étain déposé par PLD, il semblerait qu'augmenter la pression de gaz d'arrière-plan, sous O_2 ou N_2, approfondisse tous les niveaux d'énergie, si bien que les deux conditions susmentionnées ne soient pas réunies. Néanmoins, l'intervalle d'énergie couvert laisse penser qu'un alignement intermédiaire serait atteignable. Par ailleurs, si le travail de sortie du C_{60} isolé relevé dans la littérature semble à priori trop profond entre les niveaux de Fermi de la pérovskite et du SnO_2, il peut dans la pratique remonter en interaction avec les états de surface de la PK.

3.1.2 Dépôt d'oxyde de nickel pour le transport des trous

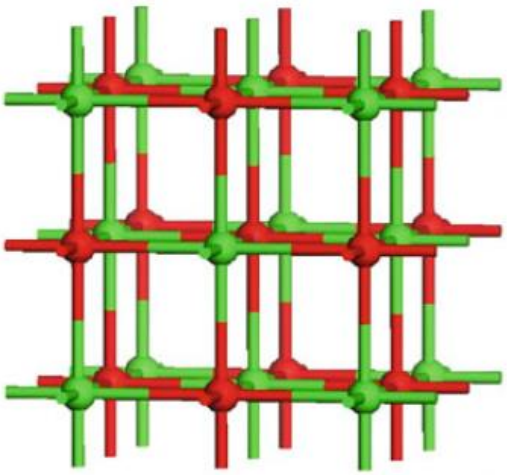


Figure 3.18. Structure cristalline cubique du NiO de type NaCl, alternant en damier nickel (en vert) et oxygène (en rouge).

S'agissant de la couche sélective de transport des trous (HTL : *Hole Transport layer*) de la cellule pérovskite, le NiO_x ressort comme le candidat inorganique et industrialisable le plus prometteur en empilement p-i-n[18]. Assurant notamment une bonne résistance au shunt si déposé sans discontinuité ainsi qu'une bonne croissance de la pérovskite, il est souvent associé aux meilleurs résultats de stabilité opérationnelle[114]. Depuis 2015, seules 4 études[56], [91], [92], [115] ont déjà rapporté le dépôt d'oxyde de nickel par PLD en tant que couche de transport de trous en cellules pérovskite simples jonctions, exclusivement avec recuit post-dépôt, sans démonstration à ce jour d'un procédé à température ambiante en cellules tandem.

3.1.2.1 Propriétés électriques du NiO_x PLD

L'oxyde de nickel présente un comportement semiconducteur type p en couche mince grâce à la présence de lacunes de nickel dans la couche (ou d'excès d'oxygène, selon le point de vue), générant des trous dans la bande de valence. En effet, l'oxyde NiO strictement stœchiométrique (II) est considéré quant à lui comme isolant de Mott, en l'absence de lacunes de nickel. Tout comme le SnO_2, le contrôle de la pression d'O_2 d'arrière-plan durant le dépôt par PLD permet d'ajuster la stœchiométrie de l'oxyde et donc ses propriétés optoélectroniques.

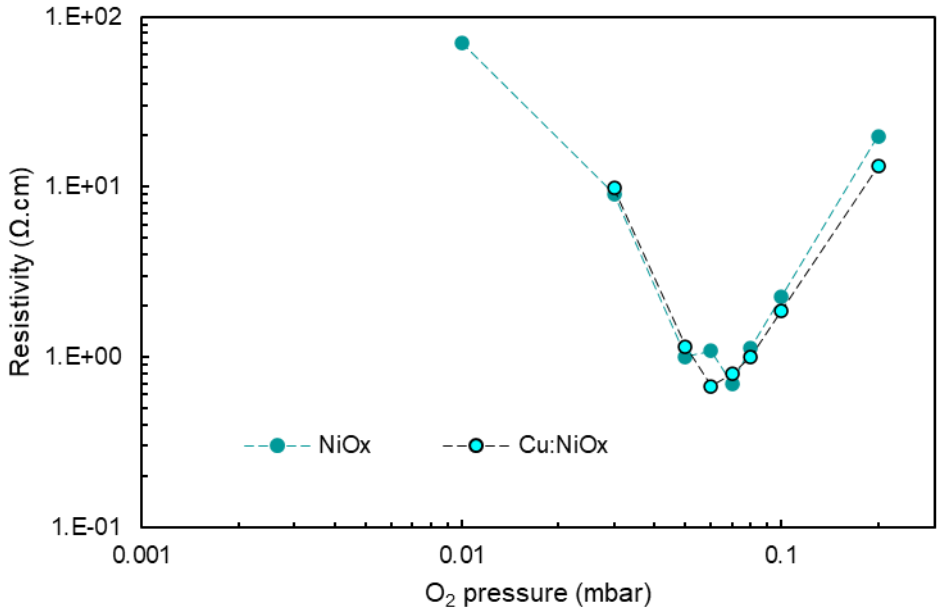


Figure 3.19. Résistivité du NiO_x PLD (et NiO_x dopé Cu à 3 mol%) en fonction de la pression d'O_2 dans la chambre, moyennée sur wafer SiO_2 200 mm en 39 points sur le diamètre (pour des épaisseurs de ~24 nm).

A l'image du SnO_2 déposé par PLD, la résistivité du NiO_x décrit une courbe en cloche en fonction de la pression de dioxygène appliquée dans la chambre (Figure 3.19). Dès 1×10^{-2} mbar, le dépôt de NiO_x développe un excès d'oxygène ($x > 1$) et s'éloigne du NiO (II) isolant, permettant la mesure de sa résistivité dans une gamme attendue pour un oxyde type p (~1 à 100 Ω.cm)[59], plus élevée qu'un TCO type n. Des lacunes de nickel à l'origine de trous libres sont créées, si bien qu'un minimum de résistivité est atteint vers 7×10^{-2} mbar d'O_2. Aussi, pour compenser d'éventuels oxygènes interstitiels, une partie des ions Ni^{2+} s'oxyde en Ni^{3+}, générant aussi des trous dans la bande de valence. Mais au-delà d'un certain point, la structure NaCl de NiO ne peut pas accueillir indéfiniment d'excès d'oxygène sous forme de lacunes de Ni dopantes. A haute pression d'O_2, un excès de défauts peut introduire un désordre structural susceptible de faire baisser la conductivité, notamment par le biais d'une dégradation de la mobilité. Une fraction du film peut même se transformer vers une phase de type Ni^{3+} majoritaire (Ni_2O_3), appauvrissant la fraction restante en trous. Enfin, concernant le dépôt de NiO_x dopé au cuivre par introduction de CuO dans la cible de NiO, la résistivité reste presque inchangée, témoignant ici d'un effet très limité. Pour seule différence notable, le minimum à 0,6 Ω.cm semble atteint à pression d'O_2 légèrement plus faible (6×10^{-2} mbar), ce qui pourrait indiquer que le Cu procure un léger dopage si l'oxyde nécessite un excès d'oxygène plus faible.

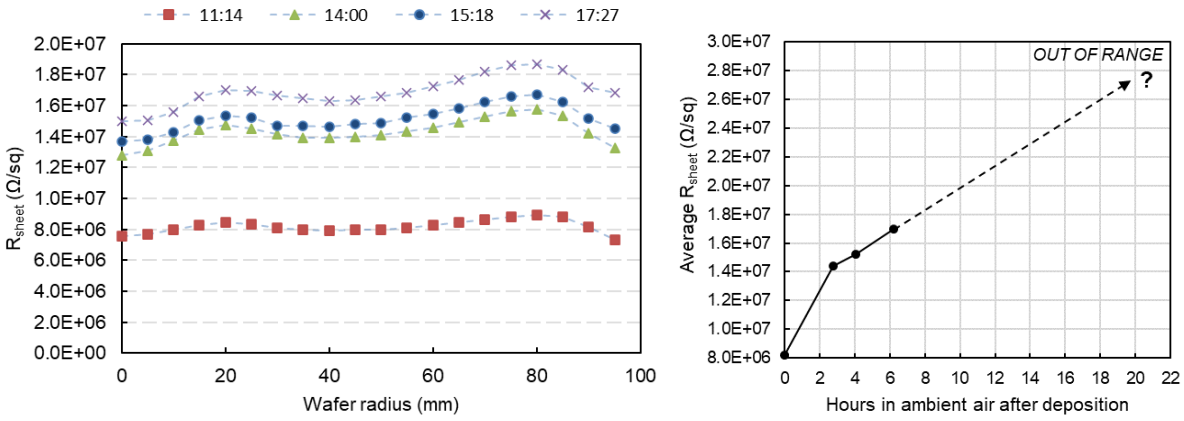


Figure 3.20. Vieillissement de la résistance de feuille du NiO_x PLD à l'air ambiant après dépôt sur wafer SiO_2 200 mm.

Cependant, après plusieurs heures d'exposition du dépôt de NiO_x à l'air ambiant, la résistance de feuille vieillit et n'est plus mesurable par la méthode quatre pointes standard (Figure 3.20), compromettant une mesure par Effet Hall subsidiaire au CEA INES. En effet, lorsqu'une couche est trop résistive, le calibre d'injection de courant devient trop faible pour une mesure fiable. La plateforme de Grenoble ne disposant pas de banc Effet Hall adapté, la mesure de la densité de porteurs et de leur mobilité aurait nécessité un dépôt le jour-même avec déplacement à la demi-journée, ou un stockage puis transport inerte pour lequel le matériel n'était pas encore mis en place à ce stade du développement. A noter que le profil de résistivité augmente assez uniformément sur le rayon du wafer, témoignant d'un comportement homogène du matériau. Afin d'obtenir malgré tout une estimation, il est possible de calculer la densité de trous à partir de l'écart entre le niveau de Fermi et la bande de valence (8), puis de remonter à leur mobilité par la résistivité mesurée juste après dépôt. Cet écart a pu être estimé par analyse XPS, sans nettoyage de surface du NiO_x afin que l'oxydation et la contamination de surface soient proches des conditions d'intégration en cellules.

$$p = N_v \cdot exp\left(-\frac{E_F - E_{VB}}{kT}\right) \quad (8)$$

O_2 (mbar)	NiO_x μ^{VBM} ($cm^2V^{-1}s^{-1}$)	NiO_x p^{VBM} (cm^{-3})	Cu:NiO_x μ^{VBM} ($cm^2V^{-1}s^{-1}$)	Cu:NiO_x p^{VBM} (cm^{-3})
0.01	6.9	1.3×10^{16}	1.0	9.1×10^{16}
0.07	145.5	6.1×10^{16}	3.8	2.0×10^{18}
0.2	16.5	1.9×10^{16}	5.2	9.1×10^{16}

Tableau 3.1. Mobilité et densité des trous du NiO_x et Cu:NiO_x PLD en fonction de la pression d'O_2 du dépôt, estimées à partir de E_F - E_{VB} de l'XPS. Avec densité d'états dans la bande de valence $N_v = 2{,}1 \times 10^{19}\ cm^{-3}$ issue de la littérature[116].

Dans l'erreur sur le VBM obtenu par régression linéaire (±0,1 eV), le calcul d'une concentration maximum de trous et d'une mobilité minimum est une estimation plus prudente car elle représente le moins bon scénario pour le transport des trous (Tableau 3.1). Néanmoins, la mobilité reste éventuellement gonflée par l'hypothèse optimiste sur la résistivité (en particulier la valeur en rouge), qui en réalité aurait vieilli vers des valeurs plus hautes au moment de l'XPS. En se limitant donc aux ordres de grandeur, le NiO_x PLD aurait une densité de trous vers 10^{16} – 10^{17} cm^{-3} pour une mobilité vers 10 $cm^2V^{-1}s^{-1}$, compatibles

avec les valeurs rapportées dans la littérature sur l'oxyde de nickel[50], [54], [56], [117]. Avec dopage Cu, la concentration de trous semblerait gagner une décade pour une mobilité plus faible.

3.1.2.2 Propriétés optiques du NiO_x PLD

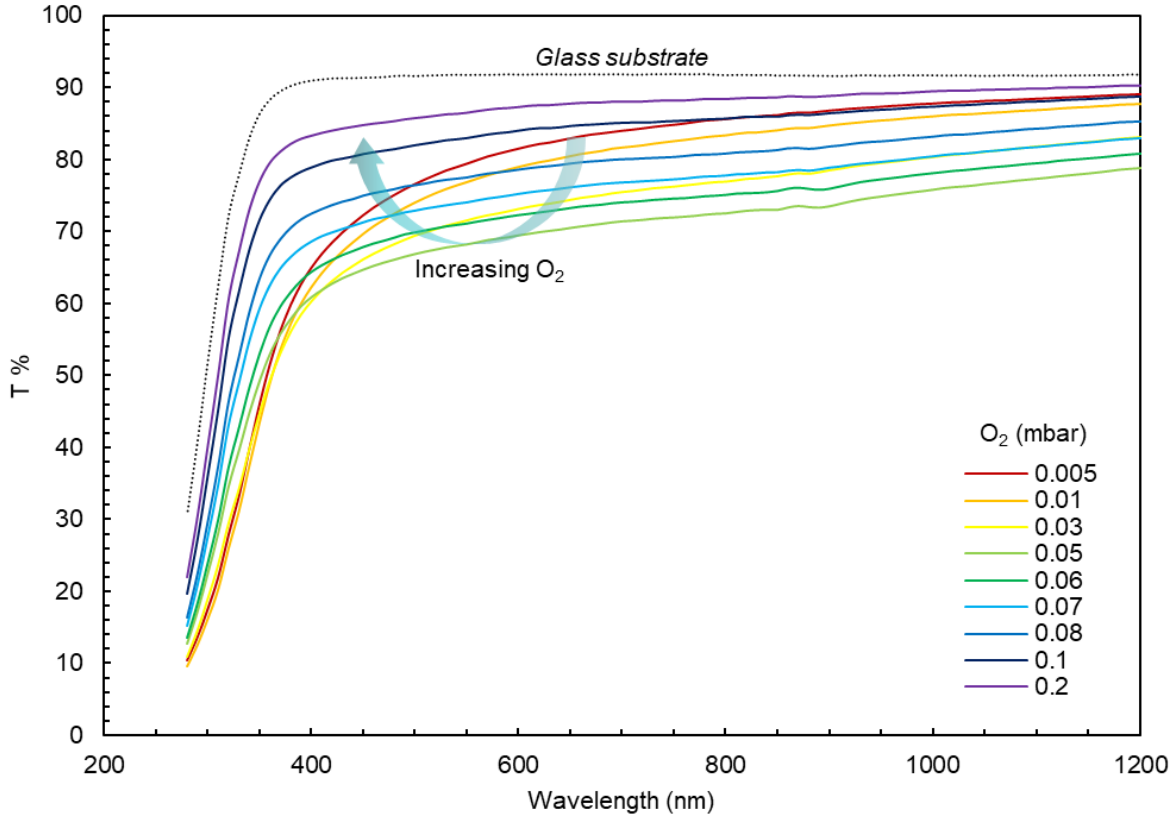


Figure 3.21. Transmittance du NiO_x PLD dans la gamme spectrale du spectre solaire en fonction de la pression d'O_2 durant le dépôt (pour des épaisseurs de ~24 nm sur verre).

Dans un premier temps (sur la Figure 3.21), la diminution de la transmission optique du film déposé avec l'augmentation de la pression d'oxygène peut être attribuée à l'augmentation de concentration en cations Ni^{3+} responsables de l'apparition de la conductivité type p. En effet, les ions Ni^{3+} agissent comme des centres de couleur F (du mot allemand *Farbe*, qui signifie "couleur"), induisant un assombrissement des films de NiO_x. Cet effet bien connu est lié aux propriétés électrochromes du NiO_x[41]. Dans un second temps, aux pressions d'oxygène plus élevées, la transmittance réaugmente, ce qui pourrait être attribué à une évolution de la composition vers une phase plus oxydée et moins absorbante comme Ni_2O_3, ou à une microstructure plus poreuse et moins dense optiquement.

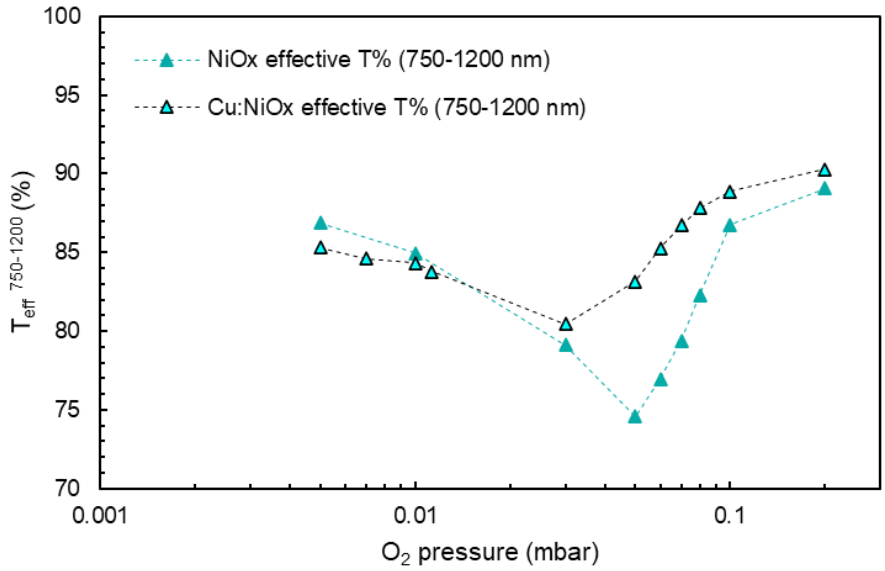


Figure 3.22. Transmittance effective pondérée AM1.5G du NiO_x PLD sur la gamme 750-1200 nm en fonction de la pression d'O_2 pendant le dépôt.

Il en découle que la transmittance effective dans la gamme spectrale de la sous-cellule silicium en tandem (750 – 1200 nm) diminue jusqu'à 75 % à 5×10^{-2} mbar avec l'apparition de la conductivité type p, pour ensuite remonter jusqu'à 90% à 2×10^{-1} mbar (Figure 3.22).

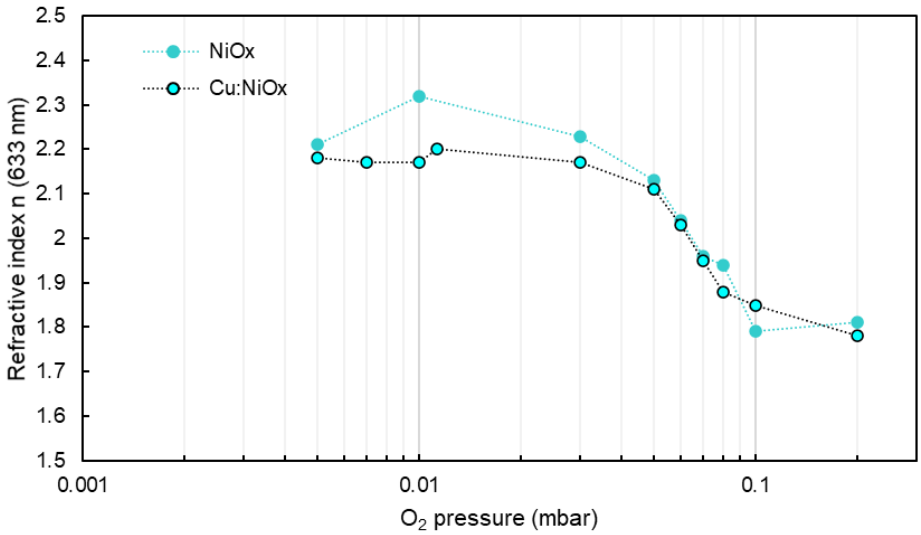


Figure 3.23. Indice de réfraction n à λ=633 nm du NiO_x PLD en fonction de la pression d'O_2 pendant le dépôt, obtenu par modélisation ellipsométrique (à 2 oscillateurs de Tauc-Lorentz).

De façon similaire au SnO_2, l'indice de réfraction n du NiO_x diminue d'abord peu sur la première décade de pression, entre 2,3 et 2,1 de 5×10^{-3} à 5×10^{-2} mbar, puis de manière plus prononcée au-delà, pour finalement atteindre un plateau autour de 1,8 à haute pression (Figure 3.23). Cette diminution de l'indice peut être liée, comme précédemment, à une structure moins dense, voire partiellement poreuse. Toutefois, l'état d'oxydation du nickel joue ici un rôle déterminant. En effet, l'indice optique du NiO stœchiométrique a été calculé autour de 2,26 - 2,45 dès 1970 en compilant mesures expérimentales et modélisations[118], tandis que des films de Ni_2O_3 ont été mesurés avec un indice autour de 1,5[119].

Ainsi, une valeur intermédiaire d'environ 1,8, observée entre 1×10^{-1} et 2×10^{-1} mbar, marquerait une oxydation comprise entre NiO et Ni_2O_3 dans la couche déposée par PLD.

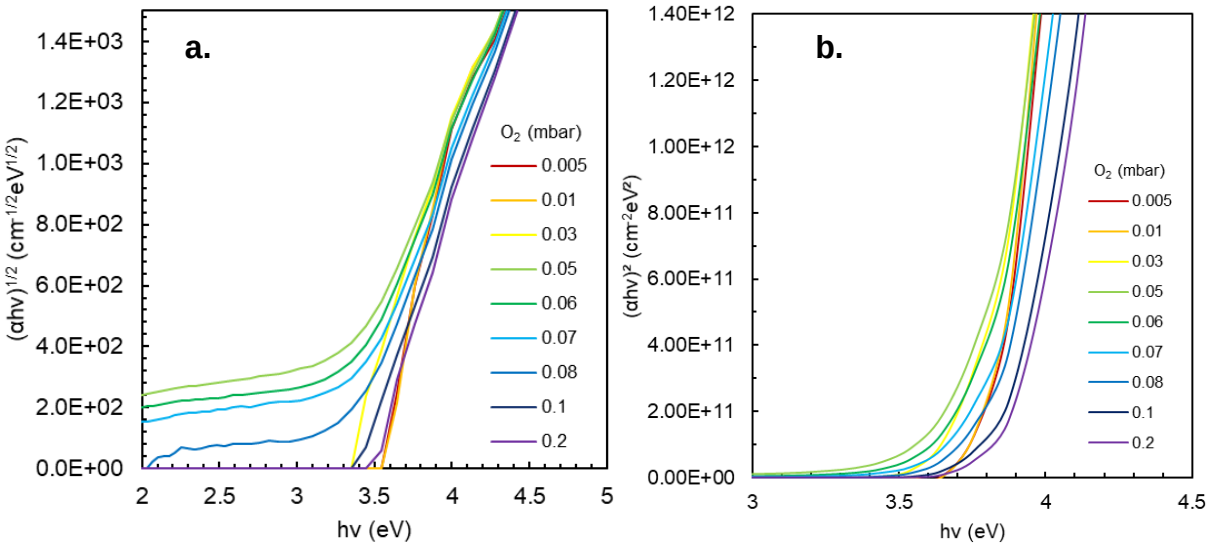


Figure 3.24. Graphiques de Tauc du NiO_x PLD pour l'estimation du gap optique a. indirect (n=2) et b. direct (n=1/2) en fonction de la pression d'O_2 (régressions linéaires en annexes Figure 5.7 et Figure 5.8).

À ce jour, la nature directe ou indirecte du gap dans la structure électronique de l'oxyde de nickel reste un sujet de recherche actif[41]. Si l'oxyde stœchiométrique NiO est largement considéré comme un isolant de Mott-Hubbard à transition fondamentale indirecte, les couches minces de NiO_x, souvent défectueuses ou non stœchiométriques, se comportent plutôt comme des isolants à transfert de charge[120]. Dans ce cas, une transition optique de nature directe est fréquemment rapportée. L'estimation du gap à la fois indirect et direct par la méthode de Tauc (Figure 3.24) permet d'encadrer sa valeur. En effet, le gap direct est supérieur au gap indirect optiquement moins actif, en raison du désalignement entre VBM et CBM dans l'espace des vecteurs d'onde.

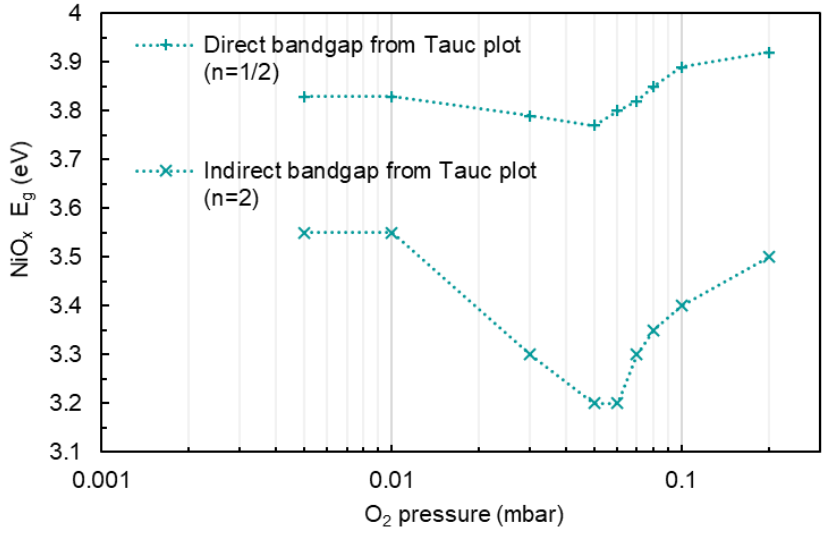


Figure 3.25. Bande interdite optique directe et indirecte du NiO_x PLD en fonction de la pression d'O_2.

Sur la gamme de pression d'O_2 balayée au cours des dépôts de NiO_x, le gap indirect varie entre 3,20 et 3,55 eV tandis que le gap direct est compris entre 3,77 et 3,92 eV sur la Figure 3.25 (l'intervalle est

sensiblement identique avec dopage Cu, voir en annexes Figure 5.9). Dans les deux cas, le minimum est atteint à 5×10^{-2} mbar, rappelant la variation observée sur la transmittance effective. Bien que le gap soit déterminé à partir de l'absorption dans l'UV, son élargissement semble corrélé à l'augmentation de la transmittance dans l'infrarouge proche (750–1200 nm), ce qui suggère une réduction des pertes par absorption parasite dans la gamme spectrale utile à une sous-cellule silicium.

3.1.2.3 Structure et morphologie du NiO_x PLD

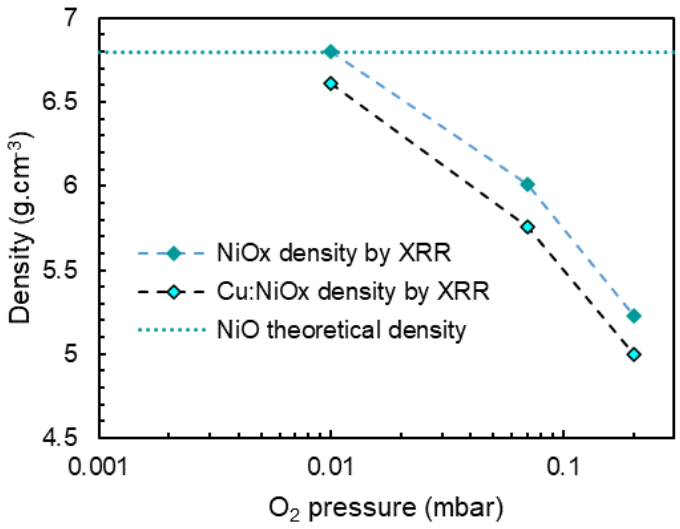


Figure 3.26. Evolution de la densité du dépôt de NiO_x sur SiO_2 thermique obtenue par XRR (fit visible en annexes Figure 5.10) en fonction de la pression d'O_2 dans la chambre.

De façon similaire au SnO_2, la densité du dépôt de NiO_x (estimée via mesures XRR) diminue en augmentant la pression d'O_2 en arrière-plan dans la chambre, passant de 6,8 g/cm^3 à 5,3 g/cm^3 entre 1×10^{-2} et 2×10^{-1} mbar (Figure 3.26). La densité théorique du NiO est atteinte à basse pression puis s'en écarte avec l'apport en O_2, ce qui semble cohérent avec une incorporation progressive d'oxygène en excès (plus léger que le nickel). En parallèle, le dépôt à haute pression peut générer une légère porosité de par l'étalement du panache de plasma et une énergie plus faible des espèces incidentes. Une structure moins dense peut d'ailleurs être bénéfique à la morphologie du NiO_x PLD afin d'orienter le transport des trous, comme rapporté par Park[91]. A pression égale, le Cu:NiO_x serait légèrement moins dense, ce qui semble en accord avec le décalage observé sur ses autres propriétés telles que sa résistivité ou sa transparence.

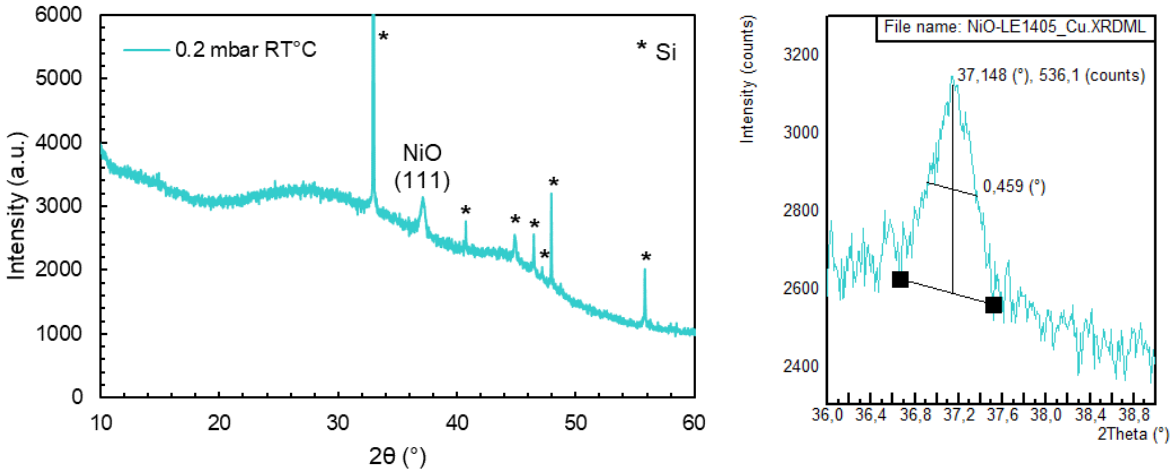


Figure 3.27. Diffractogramme de rayons X en géométrie Bragg-Brentano ω-2θ sur ~100 nm de NiO_x PLD déposé sur silicium à haute pression d'O_2 (à gauche). Zoom sur le pic (111) à 37,15 ° avec estimation de la FWHM (à droite).
N.B. : les pics attribués au substrat sont pour certains spécifiques à l'équipement utilisé.

La DRX conventionnelle d'une couche de 100 nm de NiO_x sur silicium (Figure 3.27) montre une orientation préférentielle (111) à 37,15° résultant des grains colonnaires observés par la suite (voir image TEM Figure 3.28 ci-après). Cette croissance préférentielle selon le plan (111) concorde avec l'étude antérieure de Park[91] du NiO par PLD. En pulvérisation cathodique à magnétron RF, cette orientation est typiquement obtenue à plus haute température (400°C) sur substrat silicium en raison de la dissociation de l'O_2 dans le plasma à plus basse température[121]. En effet, dans un environnement déficient en espèces oxygénées actives, le plan (100) est le plus densément compacté parmi ceux contenant à la fois des ions Ni^{2+} et O^{2-} dans la structure cristalline du NiO de type NaCl. En revanche, dans l'environnement riche en oxygène actif fourni par la PLD (même à basse température), le plan (111), alors le plus densément compacté en O^{2-}, devient favorable à la croissance en raison de sa plus faible énergie de surface.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta cos\theta} \tag{9}$$

La formule de Scherrer (9) permet d'estimer la taille des cristallites D à partir de la largeur à mi-hauteur β $(FWHM = 0{,}459° = 0{,}00801\ rad)$, de l'angle de Bragg θ $(18{,}574° = 0{,}3242\ rad)$ et de la longueur d'onde λ du rayonnement X $(0{,}15406\ nm$ pour Cu $K\alpha_1)$. Pour des cristallites sphériques aléatoires (constante de forme $K = 0{,}9$), le calcul donne :

$$D = \frac{0{,}9 \times 0{,}15406}{0{,}00801 \times \cos(0{,}3242)} \approx 18{,}26\ nm$$

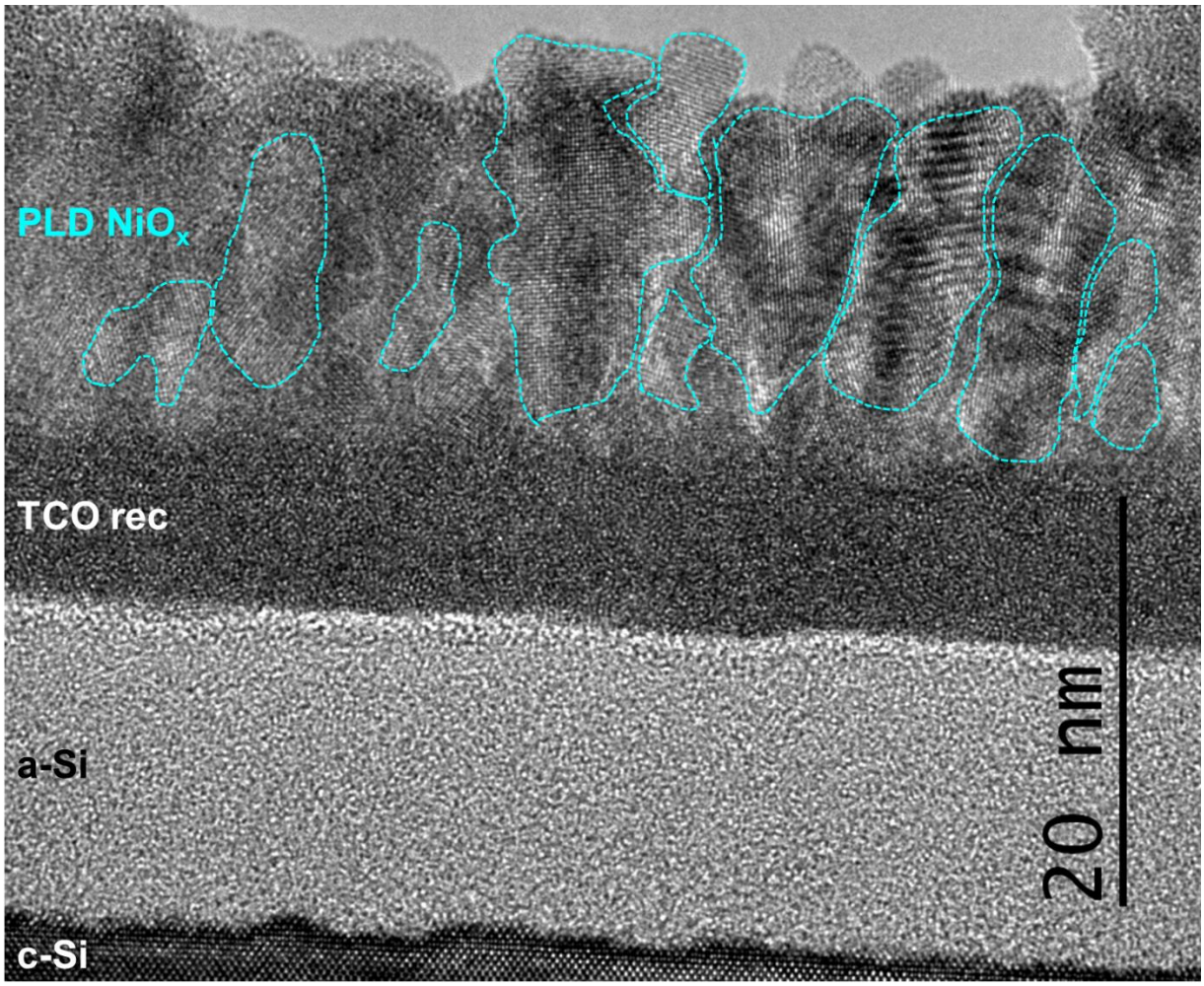


Figure 3.28. Vue en coupe au TEM du NiO_x PLD intégré en cellule tandem, déposé sous 0,2 mbar d'O_2 à température ambiante. Les contours bleus délimitent des exemples de domaines cristallins décrivant une croissance plutôt colonnaire. (N.B. : dans cette zone d'observation la pérovskite sus-jacente s'est décrochée de la lame)

La microstructure de la couche de NiO_x déposée par PLD révèle au TEM une croissance hétérogène composée de grains colonnaires cristallins (entourés en bleu sur la Figure 3.28), séparés par des zones plus désordonnées. Certains grains présentent des franges de diffraction nettes, signes d'un bon alignement atomique local, avec des orientations variables d'un domaine à l'autre. Leur taille, de l'ordre de 15 à 20 nm, est cohérente avec la taille de cristallite estimée à 18,3 nm à partir de l'élargissement du pic (111) en diffraction des rayons X, selon la formule de Scherrer. Ce résultat met en évidence la capacité du NiO_x à cristalliser à température ambiante (à partir d'environ 25 °C)[59], contrairement au SnO_2 vraisemblablement amorphe dans des conditions similaires. La structure cubique de type NaCl du NiO, plus simple et plus symétrique que la structure rutile du SnO_2, pourrait expliquer cette différence de comportement structural. Enfin, l'organisation colonnaire pourrait favoriser un transport des trous plus vertical vers le TCO sous-jacent.

3.1.2.4 Stœchiométrie du NiO_x PLD

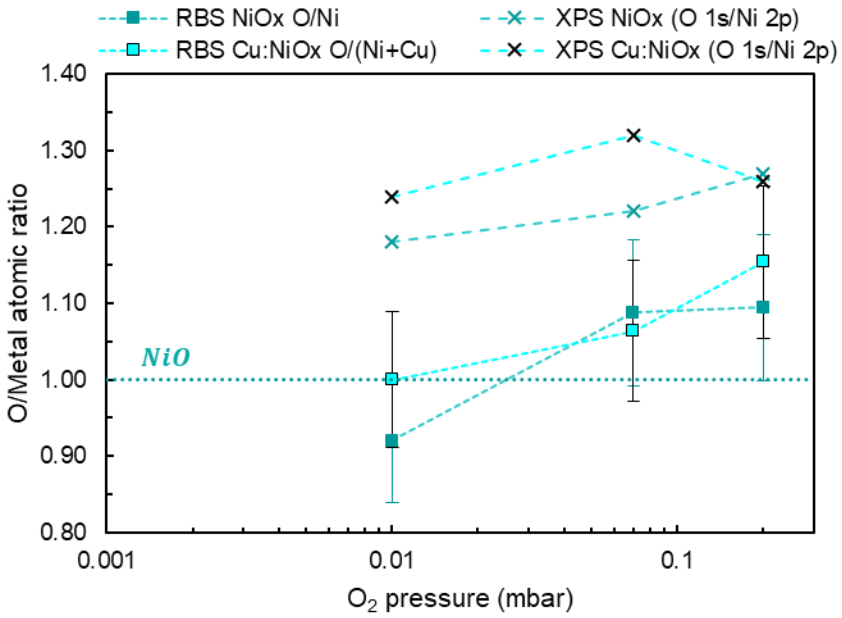
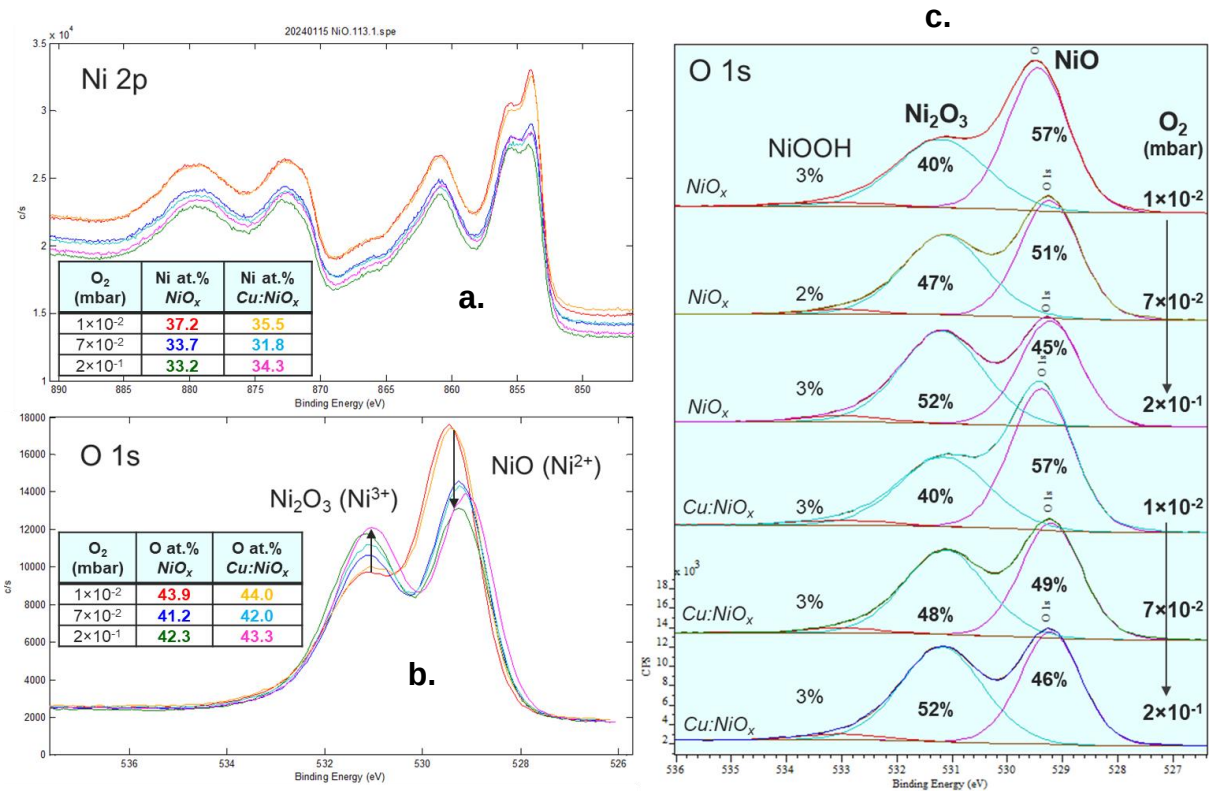


Figure 3.29. Ratio atomique d'oxygène sur métal du NiO_x PLD (dopé ou non Cu) par Spectroscopie de Rétrodiffusion de Rutherford (RBS) et d'oxygène sur nickel par Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS), en fonction de la pression d'O_2 pendant le dépôt, sur des couches de ~24 nm d'épaisseur.

Le ratio O/Ni (Figure 3.29) mesuré par RBS/NRA sur toute la profondeur de la couche, augmente de 0,92 jusqu'à 1,10 avec l'apport en O_2 pour le NiO_x non dopé. Le même ratio estimé en XPS à partir des quantifications sur les pics Ni 2p et O 1s est supérieur mais augmente également, atteignant 1,27 à pression d'O_2 maximale. Alors que la RBS sonde toute l'épaisseur de la couche jusqu'à la détection du substrat silicium, l'XPS reste plus sensible à la surface et sonde environ 5-10 nm de profondeur. Par conséquent, la surface des films de NiO_x PLD serait plus oxygénée que le bulk, une caractéristique connue dans la littérature[41]. En guise de référence, un dépôt de NiO par pulvérisation cathodique (cible métal et plasma Ar/O_2) montre un ratio O/Ni de 0,87 seulement, pouvant atteindre 0,93 après recuit d'oxygénation (sous air). Par conséquent, le caractère stœchiométrique de la PLD confère à l'oxyde de nickel une meilleure oxydation à température ambiante sans même recourir au traitement thermique. De plus, la PLD permet de travailler à pression de gaz élevée (0,2 mbar O_2) contrairement au sputtering dont la décharge deviendrait instable dans ces conditions avec un risque de claquage du gaz.

De même, concernant le NiO_x dopé Cu, la teneur globale en oxygène (RBS) dans la couche augmente avec la pression d'O_2, davantage que le NiO_x non dopé à haute pression (d'autant plus que le cuivre additionnel est compté). Cependant, cette tendance n'est plus suivie en XPS et le ratio O/Ni augmente puis rediminue, même sans quantification du cuivre (qui pourrait diminuer encore davantage le ratio O/Métal). Il serait alors raisonnable de penser que dans le cas du dopage Cu, la surface s'appauvrit en oxygène au profit du bulk à l'issue d'une ablation sous haute pression d'O_2.



O_2 (mbar)	Ni at.% NiO_x	Ni at.% $Cu:NiO_x$
1×10^{-2}	37.2	35.5
7×10^{-2}	33.7	31.8
2×10^{-1}	33.2	34.3

O_2 (mbar)	O at.% NiO_x	O at.% $Cu:NiO_x$
1×10^{-2}	43.9	44.0
7×10^{-2}	41.2	42.0
2×10^{-1}	42.3	43.3

Figure 3.30. Spectres XPS des films de NiO_x et de $Cu:NiO_x$ déposés sous différentes pressions d'O_2 : a. Ni 2p, b. O 1s. c. Composition du NiO_x déterminée à partir du spectre O 1s ajusté en trois contributions : l'oxygène du réseau (NiO, Ni^{2+}), l'oxygène interstitiel ou les défauts d'oxygène (Ni_2O_3, Ni^{3+}) et les groupes hydroxyles faiblement liés (NiOOH).

Alors que les enveloppes du pic Ni 2p ne montrent qu'une légère sensibilité au changement de pression d'oxygène (quasiment superposables en alignant les fonds continus, Figure 3.30.a), le pic O 1s montre à la fois une claire augmentation d'intensité vers 531,2 eV et une nette diminution vers 529,2 eV, avec qui plus est une enveloppe moins complexe à déconvoluer et un fond continu plus simple que sur Ni 2p (Figure 3.30.b). En effet, cette observation du pic O 1s, plus marqué que le Ni 2p par l'apport en oxygène, a déjà été rapportée par PVD[120]. Ainsi, le pic du niveau de cœur O 1s a été déconvolué à l'aide de fonctions gaussiennes centrées à 529,2 eV, 531,2 eV et 533 eV (Figure 3.30.c), correspondant respectivement à l'oxygène du réseau NiO (ou Ni^{2+}), aux lacunes d'oxygène ou à l'oxygène interstitiel (Ni_2O_3 ou Ni^{3+}), et aux substitutions de Ni^{2+} par des ions Ni^{3+} ainsi qu'aux groupes hydroxyles ou à l'eau adsorbée (NiOOH)[120]. Bien que les couches de NiO_x aient été préparées dans une enceinte sous vide sans vapeur d'eau dans l'atmosphère de dépôt, une légère hydroxylation a été observée pour tous les échantillons, due à l'exposition des films à l'air ambiant. Dans la gamme d'augmentation de la pression d'oxygène, la ratio Ni_2O_3/NiO grimpe de 0,71 à 1,16, signe de la génération croissante de cations accepteurs Ni^{3+} associés à la formation d'oxygène interstitiel ou de lacunes de nickel, responsables du mécanisme de dopage du NiO_x.

3.1.2.5 Diagramme de bandes du NiO_x PLD

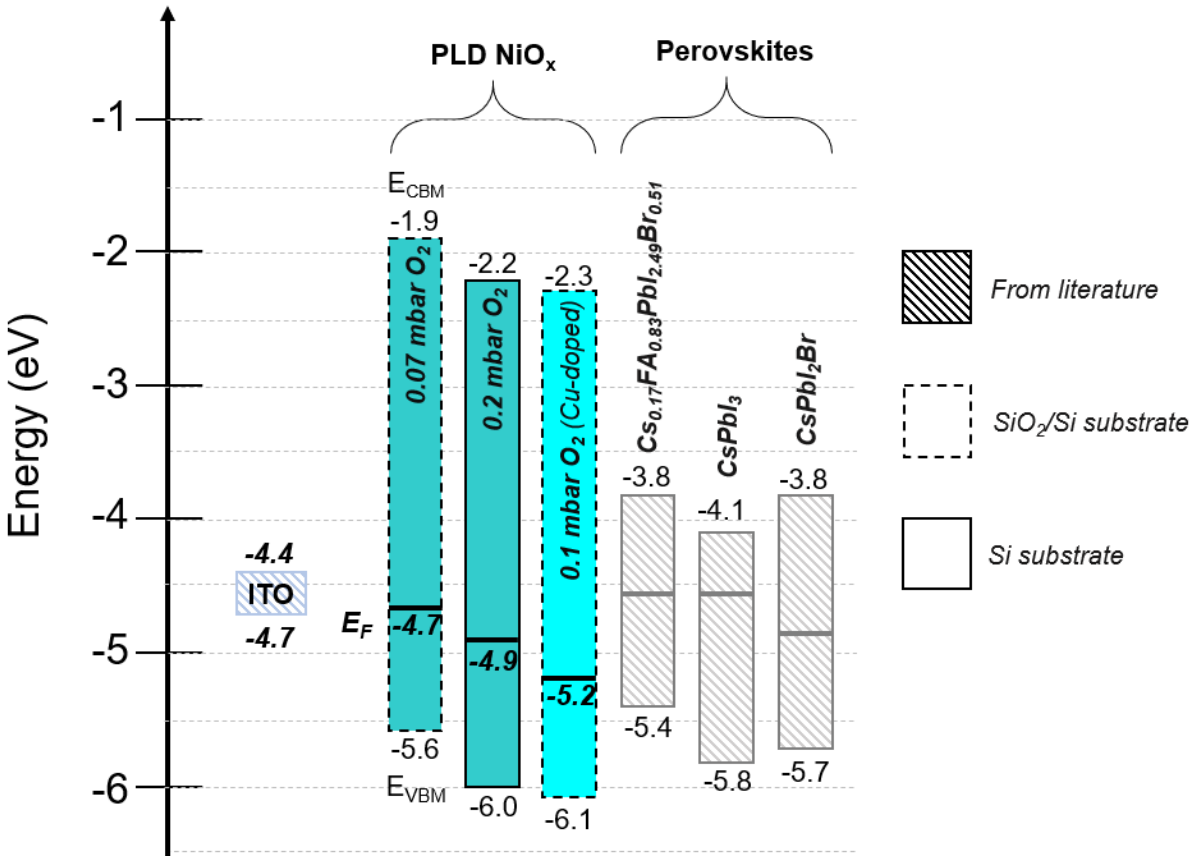


Figure 3.31. Schéma des niveaux d'énergie (référencés au vide) du NiO_x selon différentes conditions de dépôt par PLD, obtenus par Spectroscopie des Photoélectrons Ultraviolets (UPS) pour E_{VBM} et E_F et report du gap optique direct pour E_{CB}. Les spectres mesurés sont disponibles en annexes Figure 5.12. Quelques couches adjacentes issues de la littérature sont représentées pour apprécier l'alignement des bandes.

L'analyse UPS des dépôts de NiO_x (Figure 3.31) confirme d'une part sa nature semiconductrice de type p avec un niveau de Fermi plus proche de la bande de valence dans la bande interdite. D'autre part elle met en évidence un approfondissement des bandes lorsque la pression d'O_2 augmente, tendance similaire à celle observée pour le SnO_2. La couche dopée au cuivre présente des valeurs de E_{VB} et E_F particulièrement profondes, mais il reste difficile de déterminer si cet effet est réellement imputable au cuivre ou s'il reflète simplement une évolution non linéaire avec la pression. Dans tous les cas, le niveau de Fermi du NiO_x demeure plus bas que celui d'une pérovskite $Cs_{0,17}FA_{0,83}Pb(I_{0,83}Br_{0,17})_3$ proche de la formulation étudiée, ce qui correspond à une courbure de bande favorable à l'extraction des trous. Ainsi, ces couches ne devraient a priori pas générer de barrière d'extraction liée au travail de sortie, seules d'éventuelles différences d'alignement des bandes de valence pouvant jouer un rôle. En revanche, les écarts significatifs entre E_F et le maximum de la bande de valence suggèrent l'existence d'une marche initiale de 0,1 – 0,3 eV à franchir pour les trous même après alignement des niveaux de Fermi, ce qui pourrait entraîner l'apparition de *S-shape* ou *S-kink* en cellules.

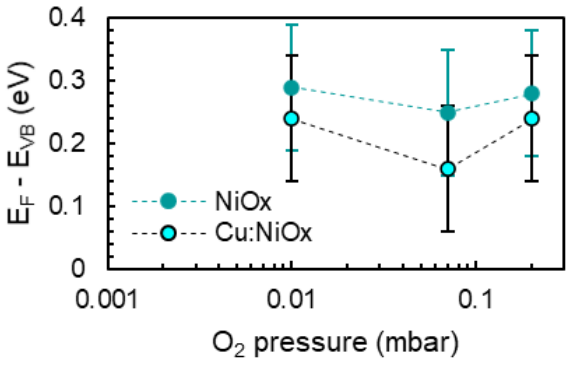


Figure 3.32. Position du maximum de la bande de valence (VBM par rapport au niveau de Fermi) du NiO_x PLD estimée par XPS en fonction de la pression d'O_2.

En complément du diagramme de bandes construit par analyse UPS, l'estimation du maximum de la bande de valence (VBM) par XPS (Figure 3.32) permet de consolider l'interprétation. Dans la gamme d'excès en oxygène, l'écart entre le VBM et le niveau de Fermi, compris entre 0,18 et 0,28 eV selon les spectres, confirme le caractère de type p du matériau. Cet écart est par ailleurs légèrement plus faible dans le cas du NiO_x dopé Cu, ce qui suggère un dopage p plus prononcé. Il convient de rappeler que le VBM en XPS est déterminé à partir de l'extrapolation de la pente du front montant de la bande de valence (vers 0–5 eV en énergie de liaison) jusqu'à la ligne de base du spectre. On note également que les valeurs obtenues par XPS sans nettoyage de surface apparaissent plus faibles que celles issues de l'UPS, ce qui peut s'expliquer par la présence d'oxydation superficielle et d'états de surface supprimés lors du nettoyage au canon GCIB préalable à l'UPS, auxquels la mesure est particulièrement sensible.

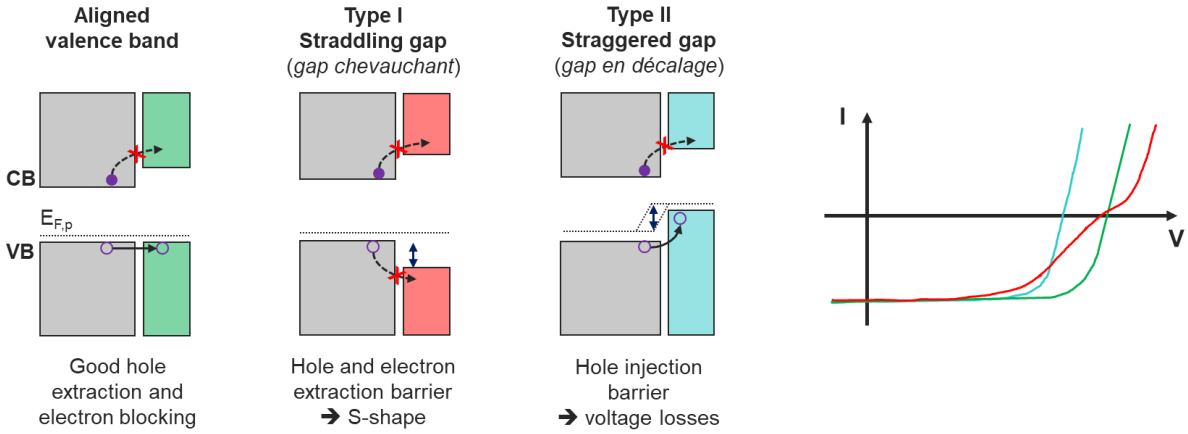


Figure 3.33. Schémas des barrières d'énergie et de leur effet sur l'extraction des trous et la caractéristique I–V. (repris et adapté de Selina Olthof, PSCO 2025)

L'intervalle possible séparant bande de valence et niveau de Fermi (0,3 – 1 eV) peut, selon la mesure considérée, conduire à deux types de barrière de potentiel différents dans une cellule (Figure 3.33). Soit la barrière s'oppose à l'extraction des trous en induisant une forme en S (*S-shape*) de la caractéristique I-V, soit elle s'oppose à leur injection (avec décalage du quasi niveau de Fermi associé aux trous) en provoquant des pertes de tension.

3.2 Optimisation des paramètres de dépôt et des performances en cellules simple jonction p-i-n

3.2.1 Enseignements des essais d'intégration préliminaires du SnO_2

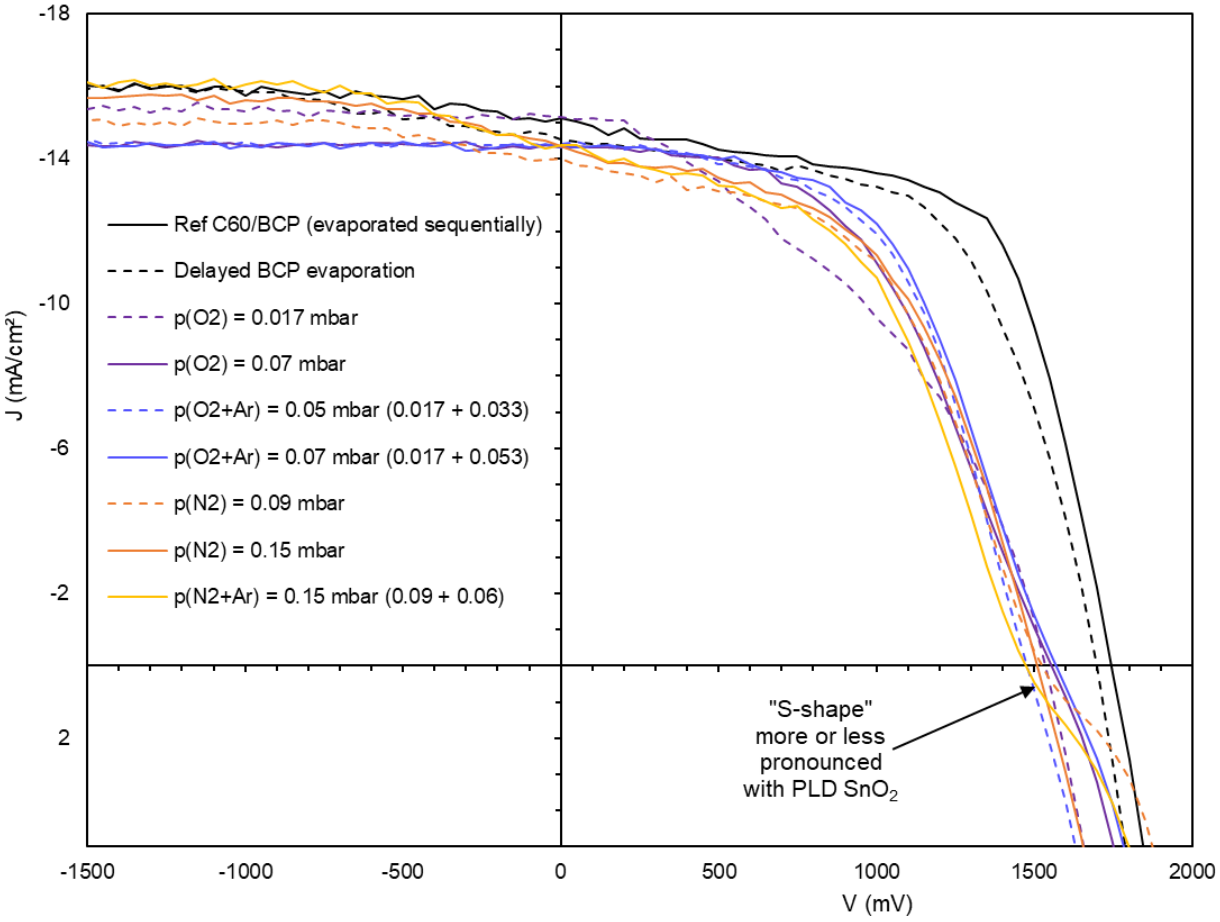
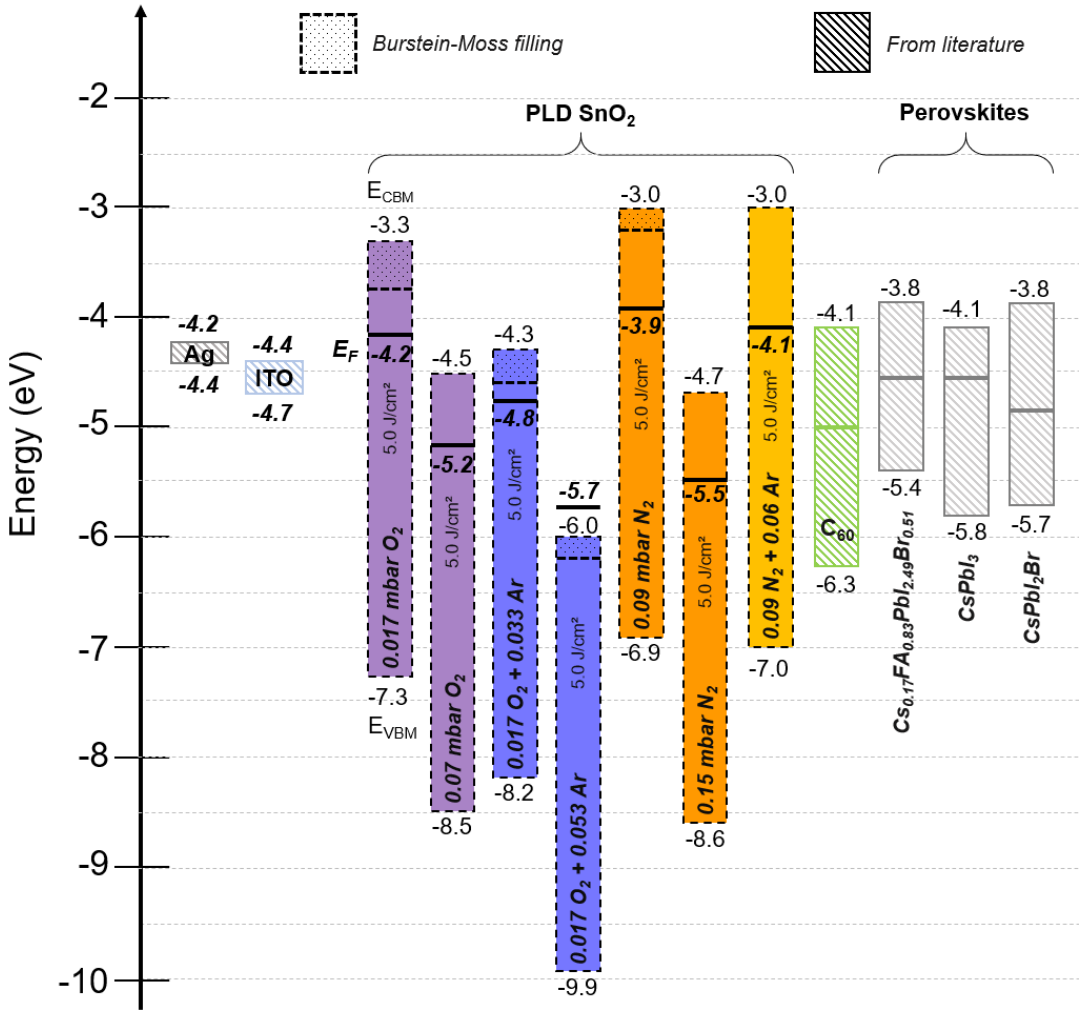


Figure 3.34. Caractéristiques J-V (balayage inverse) sous éclairement AM1.5G de cellules tandem Pérovskite/SHJ de 9 cm² de surface active, intégrant différentes conditions de SnO_2 déposées par PLD en replacement d'un ETL de référence en BCP.

Au cours du stage portant sur le SnO_2 par PLD et précédant la thèse, différentes conditions de dépôt ont été intégrées de façon préliminaire directement en cellules tandem dans l'empilement *a-Si:H / TCO de recombinaison / 2-PACz / $Cs_xFA_{1-x}PbI_{3-y}Br_y$ / C_{60} / BCP ou SnO_2 / ITO / Ag*, avec des résultats mitigés. En particulier, les cellules avec SnO_2 ont toutes montré de façon plus ou moins prononcée des caractéristiques J-V en forme de « S-shape » (Figure 3.34), dégradant fortement leurs FF et V_{OC} par rapport à la bathocuproine (BCP) évaporée. Ce phénomène est le plus souvent associé à la présence d'une barrière à l'extraction des charges.



Alignment criteria	O_2 (≥ 1.7×10^{-2} mbar)	O_2 + Ar	N_2 (≥ 9×10^{-2} mbar)	N_2 + Ar
Suitable band bending? ($E_F^{SnO_2} \geq E_F^{PK}$)	Possible	No	Possible	Yes
Small E_{CB} offset (eV)?	0.5 – 0.7	0.5 – 2.2	0.8 – 0.9	0.8
Absence of BM filling?	Possible	No	Possible	Yes

Figure 3.35. Schéma des niveaux d'énergie (référencés au niveau du vide) du SnO_2 PLD selon différentes conditions de dépôt intégrées préliminairement en cellule tandem, obtenus par Spectroscopie des Photoélectrons Ultraviolets (UPS) pour E_{VBM} et E_F et par report du gap optique pour E_{CB}. Les spectres mesurés sont disponibles en annexes Figure 5.6. Inclut un tableau de critères (non exhaustif) favorables à l'alignement des bandes du SnO_2 avec la pérovskite (PK).

En effet, des mesures de spectroscopie des photoélectrons UV (UPS) réalisées sur les dépôts témoins de SnO_2 ont montré qu'aucune des conditions testées ne présentait un alignement des bandes favorable avec le C_{60} ou la pérovskite (Figure 3.35). Dans le cas idéal, il faut que les bandes de conductions respectives soient au même niveau avant l'alignement des niveaux de Fermi et la courbure des bandes, au risque de créer une marche abrupte d'énergie. Si l'offset est nul, ou qu'à minima, la marche ne s'oppose pas au glissement des électrons, il faut encore que la courbure des bandes engendrée par l'alignement des niveaux de Fermi permette aux électrons de descendre pour minimiser leur énergie. Or, selon ces critères, toutes les jonctions formées donnent bien naissance d'une façon ou d'une autre à une barrière de potentiel. En cause, la tentative d'ajout d'argon (ou de substitution) sous O_2 approfondit trop

les bandes en conservant le remplissage de la bande de conduction, tandis qu'elle modifie trop peu les niveaux d'énergie sous N_2 (la proportion majoritaire ou minoritaire d'argon rentre certainement aussi en jeu). De façon cohérente, il est intéressant de relever que la condition présentant le plus faible écart initial sur les bandes de conduction aussi bien avec le C_{60} que la pérovskite, $p(O_2+Ar) = 5\times10^{-2}$ mbar, corresponde au « S-shape » le moins prononcé. Ces observations restent toutefois à nuancer par la position des bandes de conduction déduite des gaps optiques, obtenus à partir d'une régression linéaire réajustée sur chaque graphe de Tauc.

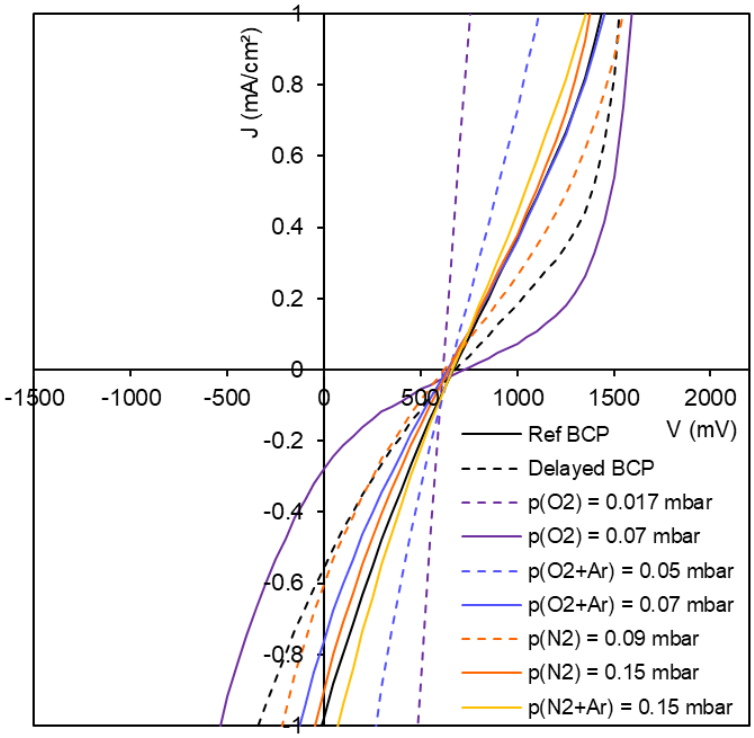


Figure 3.36. Courbes J-V sous LED IR des premières cellules tandem intégrant un ETL en SnO_2 déposé par PLD. La pente autour de la V_{oc} de la sous-cellule silicium suggère une résistance aux shunts limitée.

Par ailleurs, ces premières cellules ont montré un niveau de shunt important, visible sur les courbes J-V sous obscurité avec LED IR (Figure 3.36). Bien que toutes les cellules soient plutôt shuntées, il ressort que la résistance au shunt la plus faible correspond à la pression de dépôt (sous O_2) la moins élevée, conduisant aux FF les plus faibles. La faible résistivité du SnO_2 pour cette condition de dépôt (1.7×10^{-2} mbar) ne saurait être retenue pour explication, d'après la différence observée avec le point de résistivité équivalent sous N_2 à plus haute pression (9×10^{-2} mbar). D'ailleurs, en augmentant la pression par ajout d'argon à cette condition de dépôt sous O_2, les shunts semblent moins importants. Ainsi, le comportement de ces conditions de dépôt semblait pointer vers des shunts plus contenus à haute pression de gaz d'arrière-plan, supportant l'idée de limiter l'énergie cinétique des espèces incidentes grâce aux collisions avec le gaz. En effet, les collisions en phase gazeuse diminuent le libre parcours moyen au sein de la plume de plasma, et l'énergie des espèces à condition qu'au moins quelques collisions soient inélastiques. Toutefois, cette première piste visant des dépôts à faible endommagement des couches sous-jacentes prenait place sans tenir compte d'un dénominateur commun - une fluence laser comprise entre 4 et 5 J/cm².

Enfin, l'impact du transport des cellules entre les deux sites a été partiellement évalué. Un délai de transport entre les évaporations de C_{60} et de BCP dégrade légèrement le FF par rapport à une référence dont la bicouche ETL est évaporée complètement avant le transport (sans rupture du vide). Il est donc raisonnable de penser qu'avec le délai et le transport requis pour l'étape SnO_2 PLD, le FF attendu soit inférieur à celui de la référence. Ici la fabrication du bicouche ETL a été accomplie sur un seul jour, avec un aller-retour pour l'étape PLD au Leti effectué en une demi-journée grâce au déplacement d'un tierce collaborateur de l'INES. A ce stade, sans accès à un stockage inerte proche de la PLD, les échantillons attendaient exposés à l'air avant et après dépôt, avec un transport dans des sachets thermoscellés sous air ambiant.

3.2.2 Pistes explorées pour un dépôt de SnO_2 sans endommagement des couches sous-jacentes

Suite à une première intégration en tandem sur sous-cellule silicium infructueuse lors du stage préliminaire, des essais en cellules pérovskite simples jonctions p-i-n ont permis de faire le tri parmi les pistes envisagées. Leur élaboration a suivi un empilement de *verre / ITO / 2-PACz / $Cs_xFA_{1-x}PbI_{3-y}Br_y$ / C_{60} / SnO_2 / Ag* (en remplaçant pour la référence le SnO_2 par de la BCP).

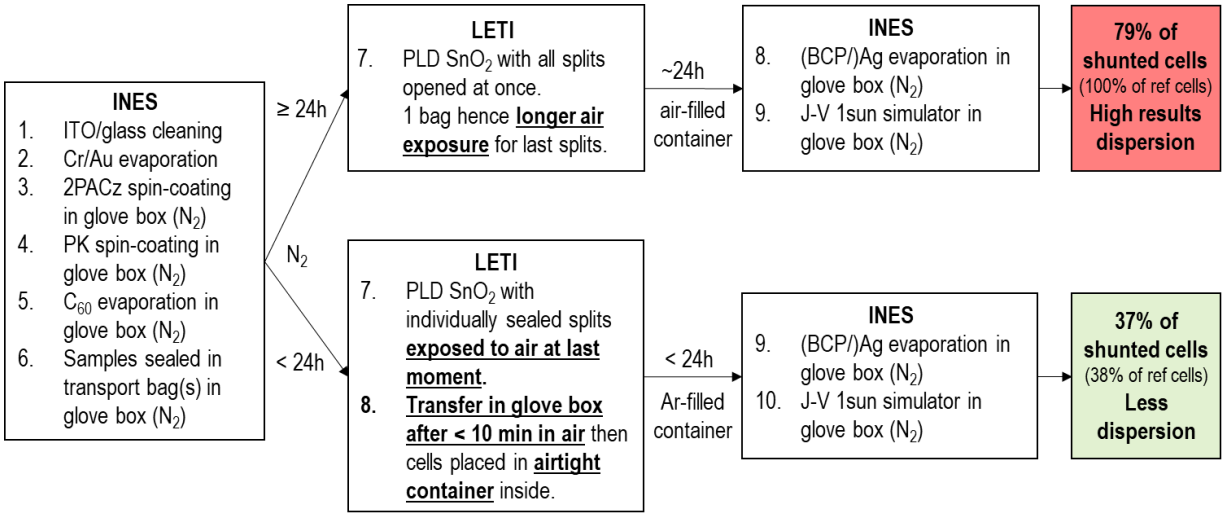


Figure 3.37. Impact de la démarche d'optimisation des conditions de transport des cellules simple jonction intégrant un ETL en SnO_2 PLD sur le nombre de dispositifs court-circuités inexploitables. Proportion de 79 % calculée sur un premier lot de 24 cellules et 37 % sur deux lots (48 cellules).

L'intégration du SnO_2 PLD donnait au départ 79 % de simples jonctions court-circuités et inexploitables avec délai d'attente non optimal après l'évaporation du C_{60} et retour à l'INES dans des sachets sous air. Avec transport aller-retour inerte en sachets/conteneurs étanches (aller sous N_2 et retour sous Ar en obtenant l'accès à une boîte à gants au Leti) et exposition à l'air du C_{60} évaporé la veille ou le jour même au dernier moment avant entrée dans le bâti PLD, cette proportion est descendue à 37 %. La statistique présentée Figure 3.37 exclut les cellules endommagées par leur manipulation (rayures par exemple).

3.2.2.1 Une approche haute pression restreinte en configuration p-i-n

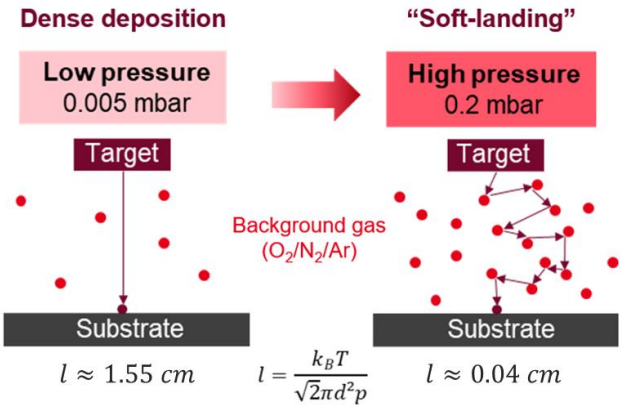


Figure 3.38. Schéma de l'impact de la pression du gaz d'arrière-plan sur les collisions avec les espèces provenant de l'ablation de la cible. Libre parcours moyen l calculé à partir de la pression p et du diamètre moléculaire effectif d.

Dans un premier temps, la piste d'un dépôt *low-damage* à haute pression de gaz d'arrière-plan a été explorée, dans une logique de dépôt adouci par les collisions des espèces ablatées avec le gaz ambiant. La plume de plasma se trouve alors progressivement thermalisée, limitant le bombardement ionique et les dommages structuraux dans les couches sous-jacentes, tout en permettant la croissance d'un film plus homogène. En contrepartie, une pression trop élevée peut aussi entraîner une moindre densité et un contrôle cristallographique plus difficile. Comme point de départ, une pression de 0,15 mbar d'O_2 avec une fluence ≥ 4 J/cm², héritées de travaux menés en configuration n-i-p, constituent à ce stade du développement les seuls paramètres rapportés pour un SnO_2 PLD intégré comme ETL en cellules[42].

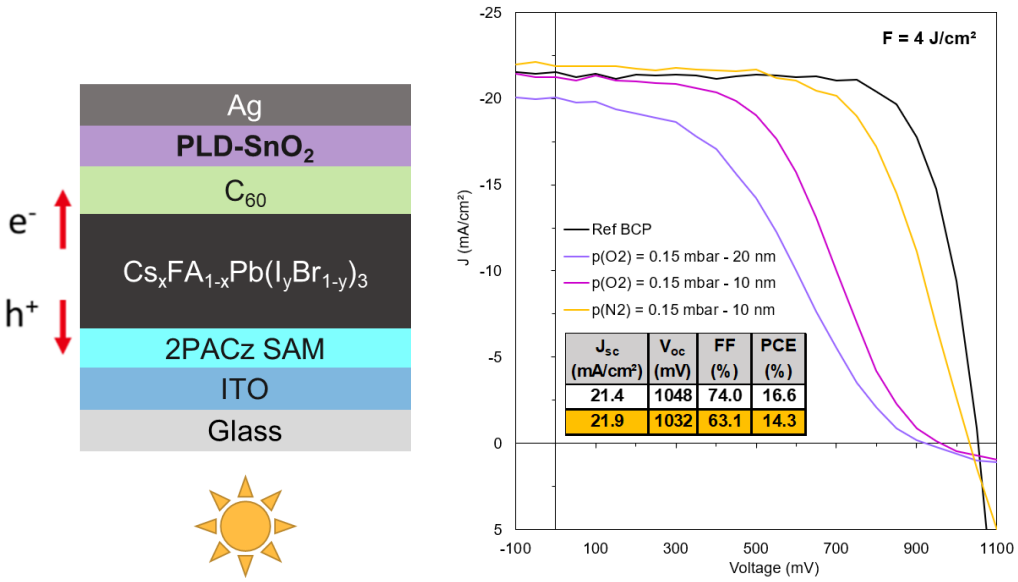


Figure 3.39. Caractéristiques J-V (balayage inverse) sous éclairement AM1.5G de cellules pérovskite simple jonction p-i-n (ayant une surface active de 0,13 cm² avec masquage), intégrant trois conditions de SnO_2 déposées par PLD à une fluence de 4 J/cm² en remplacement d'un ETL organique de référence en BCP.

Cependant, dans la configuration p-i-n étudiée ici (Figure 3.39), la courbe J–V présente une forme en S à haute pression d'O_2, caractéristique d'une barrière d'extraction, indépendamment de l'épaisseur. Ce comportement peut être attribué à une oxydation excessive du film, défavorable à la formation de lacunes

d'oxygène et donc au transport efficace des électrons. L'augmentation de $p(O_2)$ pourrait en outre accentuer l'approfondissement des bandes et favoriser une certaine porosité de la couche, deux effets susceptibles de dégrader le contact sélectif. À l'inverse, le dépôt de SnO_2 sous N_2 à haute pression apparaît comme la meilleure option, probablement grâce à un ratio O/Sn plus faible, qui restaure un transport plus favorable. Cette condition s'accompagne toutefois d'une résistance série plus marquée que celle observée pour la référence organique en BCP, restreignant le PCE à 14,3 % contre 16,6 %.

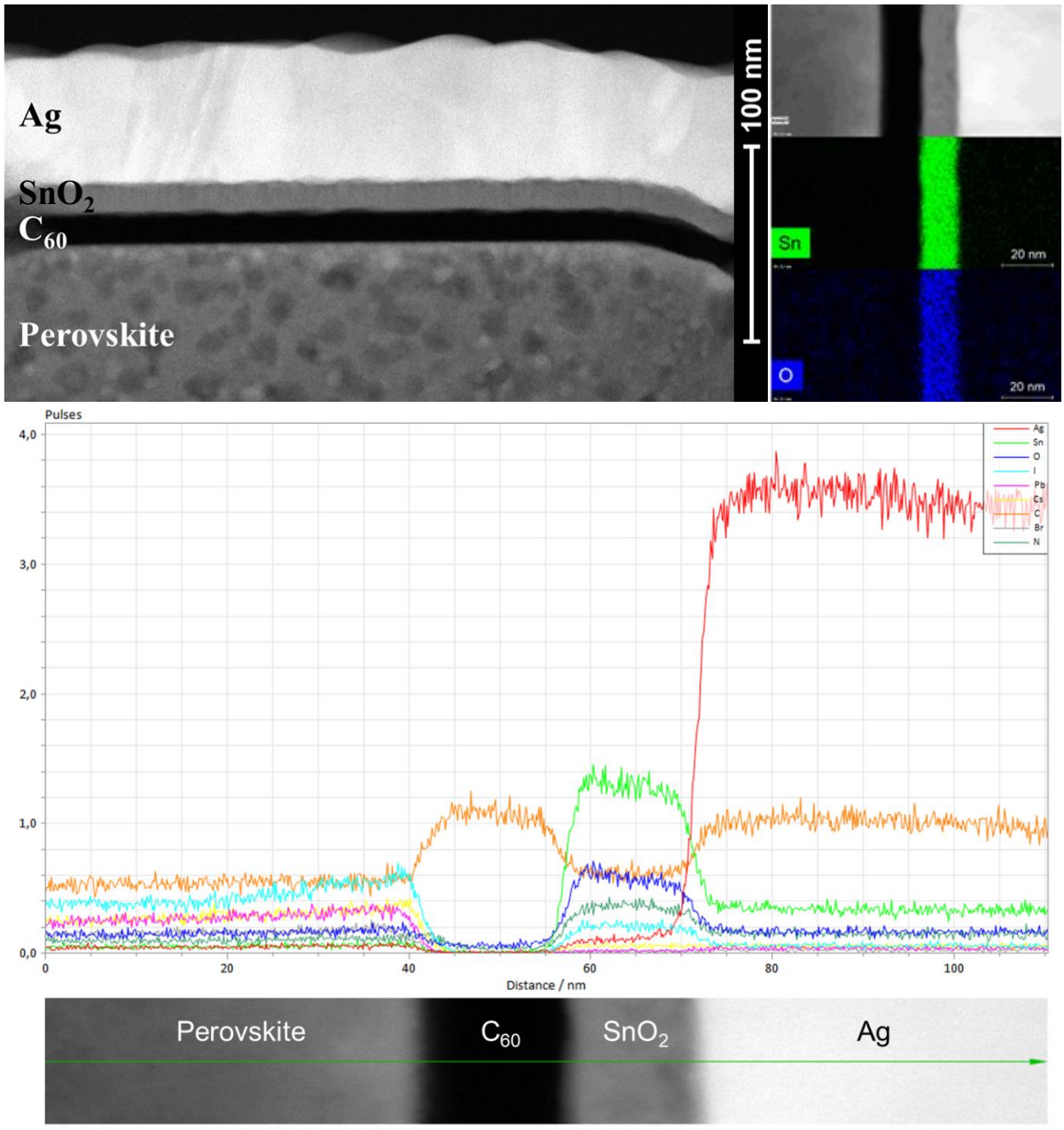


Figure 3.40. Vue en coupe au TEM-HAADF (High-angle annular dark-field) et profil TEM-EDX en ligne à travers la couche de SnO_2 haute pression ($1{,}5\times10^{-1}$ mbar N_2) à haute fluence standard 4 J/cm² (intensités exprimées en comptage brut sans correction non destinées à une interprétation quantitative).

L'analyse TEM en coupe (Figure 3.40) ne révèle pas d'endommagement apparent des couches sous-jacentes de C_{60} et de pérovskite : les profils élémentaires en EDX mettent en évidence des interfaces nettes, confirmant que le dépôt à haute pression de N_2 reste peu agressif et peut donc être qualifié de *low-damage*. La couche de SnO_2 apparaît localement uniforme et lisse, avec une faible texture verticale

suggérant un régime de croissance colonnaire. Enfin, la détection d'azote en proportion notable par rapport à l'oxygène suggère que le dopage est effectivement incorporé dans la couche déposée en cellule.

3.2.2.2 Une approche basse fluence alliant dépôt doux et teneur en oxygène maîtrisée

Dans un second temps, pour remédier aux limites de l'approche haute pression, une nette diminution de la fluence du laser a été engagée par anticipation du rôle amoindri des collisions en diminuant la pression d'O_2. Pour rappel, la fluence laser est l'énergie surfacique incidente sur la cible, fonction de l'énergie par pulse et de la taille du spot. Si une fluence suffisante est nécessaire pour atteindre le seuil d'ablation capable de générer une plume de plasma (i.e. ne pas tomber dans un régime d'évaporation), elle contribue en principe à l'énergie cinétique initiale des espèces. En diminuant l'énergie des pulses et en élargissant la taille du spot laser (via le focus de la lentille) autant que faire se peut, il est possible de descendre jusqu'à 1,7 J/cm². Ainsi, une diminution de 4 à 1,7 J/cm² ne compromet pas l'ablation et s'est révélée compatible avec le dépôt à très basse pression d'oxygène, propice à des rapports O/Sn < 2.

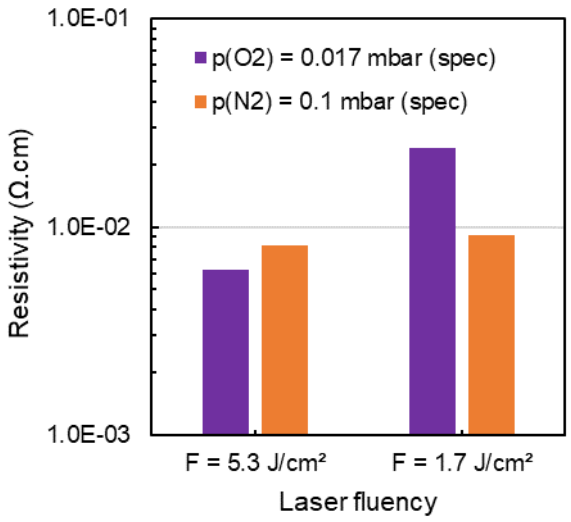
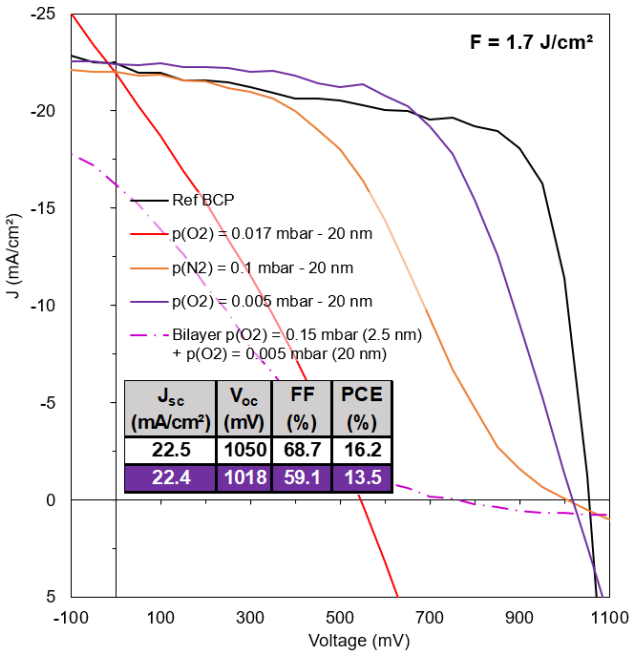


Figure 3.41. Impact d'une diminution de fluence laser sur la résistivité du SnO_2 déposé par PLD, pour des pressions d'O_2 et de N_2 contrôlées en routine (mesure moyennée sur 39 points).

Sous O_2, diminuer la fluence laser de 5,3 (réglage initial) à 1,7 J/cm² engendre une résistivité un peu plus élevée (Figure 3.41) qui pourrait indiquer une diminution du rapport O/Sn. Sous haute pression de N_2, la résistivité semble inchangée, possible si la conductivité est originaire de l'azote (constant), puisque la fluence impacte ce qui provient de la cible (étain et oxygène). A première vue donc, le changement important de fluence n'affecte pas aussi drastiquement le dépôt de SnO_2 que les conditions de gaz.



J_{sc} (mA/cm²)	V_{oc} (mV)	FF (%)	PCE (%)
22.5	1050	68.7	16.2
22.4	1018	59.1	13.5

Figure 3.42. Caractéristiques J-V (balayage inverse) sous éclairement AM1.5G de cellules pérovskite simple jonction (ayant une surface active de 0,13 cm² avec masquage), intégrant différentes conditions de SnO_2 déposées par PLD à une fluence de 1,7 J/cm² en remplacement d'un ETL organique de référence en BCP.

À cette fluence réduite de 1,7 J/cm², la meilleure performance est obtenue pour une pression d'O_2 de 5×10^{-3} mbar (Figure 3.42), condition la plus proche du réglage optimal rapporté par Soltanpoor[90] à 1,0 J/cm². Cette condition s'accompagne toutefois d'une résistance série plus marquée que celle observée pour la référence organique en BCP, limitant le meilleur PCE à 13,5 % contre 16,2 % (résultat assez proche des 12,6 % de Soltanpoor à 1,5 J/cm²). Le recours à une pression aussi basse paraissait initialement contre-intuitif dans une logique de faible endommagement, expliquant l'absence de point de comparaison à 4 J/cm² pour isoler rigoureusement l'effet de la fluence. Du côté des conditions à conductivité élevée, un dépôt sous O_2 à $1{,}68\times10^{-2}$ mbar conduit à des fuites importantes de courant et une V_{oc} fortement dégradée. En effet, une concentration élevée en porteurs peut compromettre la propriété de blocage des trous de la couche de SnO_2 en augmentant la recombinaison des porteurs de charge[122], [123]. Eventuellement, une très faible R_{sh} pourrait être liée à la présence d'étain interstitiel créant des chemins de conduction métalliques, d'autant plus probables si le ratio O/Sn est plus faible à basse fluence. Sous N_2 à haute pression (0,1 mbar), une conductivité comparable est obtenue, mais la caractéristique en S-shape traduit cette fois une barrière d'extraction, avec bien moins de shunts que sous O_2, possible si la conductivité provient du dopage azote plutôt que d'étains interstitiels. À l'inverse, un dépôt en bicouche combinant une pré-couche à haute pression ($1{,}5\times10^{-1}$ mbar) suivie d'une croissance à 5×10^{-3} mbar bloque totalement le transport des électrons, confirmant que la haute pression d'O_2 n'est pas adaptée pour le contact quelle que soit la fluence, en accord avec les observations de Soltanpoor[90]. La condition optimale identifiée à 5×10^{-3} mbar reste néanmoins trop résistive pour être caractérisée électriquement sur les outils standards, ce qui limite la compréhension des porteurs de charge. L'impact d'une basse fluence a donc été caractérisé sur les propriétés optiques et chimiques.

F (J/cm²)	$T_{eff}^{300\text{-}1200nm}$ (%)	E_g (eV)	O/Sn (RBS+NRA)	O/Sn (XPS)
5.3	83.8 (glass)	3.9	1.69	-
1.7	85.9 (quartz)	3.8	1.50	1.85
1.0	86.3 (glass) 88.5 (quartz)	3.8	-	1.64

Tableau 3.2. Propriétés optiques et stœchiométrie du SnO_2 PLD optimal en cellules élaboré sous O_2 pur (5×10^{-3} mbar), pour différentes fluences laser.

A 5×10^{-3} mbar d'O_2, réduire la fluence améliore légèrement la transmittance en conservant un gap similaire, mais engendre une diminution du ratio O/Sn (Tableau 3.2), comme suggéré par le contrôle de résistivité. En effet, ce rapport passant de 1,69 pour 5,3 J/cm² à 1,50 pour 1,7 J/cm² semble indiquer en RBS une ablation moins stœchiométrique car moins énergétique, bien que cette diminution reste dans l'incertitude. Cette tendance est suggérée par ailleurs en XPS avec une diminution de 1,85 à 1,64 en passant de 1,7 à 1,0 J/cm². Ainsi, la diminution de fluence est visible sur les propriétés du SnO_2 optimal sous O_2, mais elle ne semble pas entraîner de variations optiques et chimiques aussi drastiques que le gaz comme observé au cours de l'étude matériau.

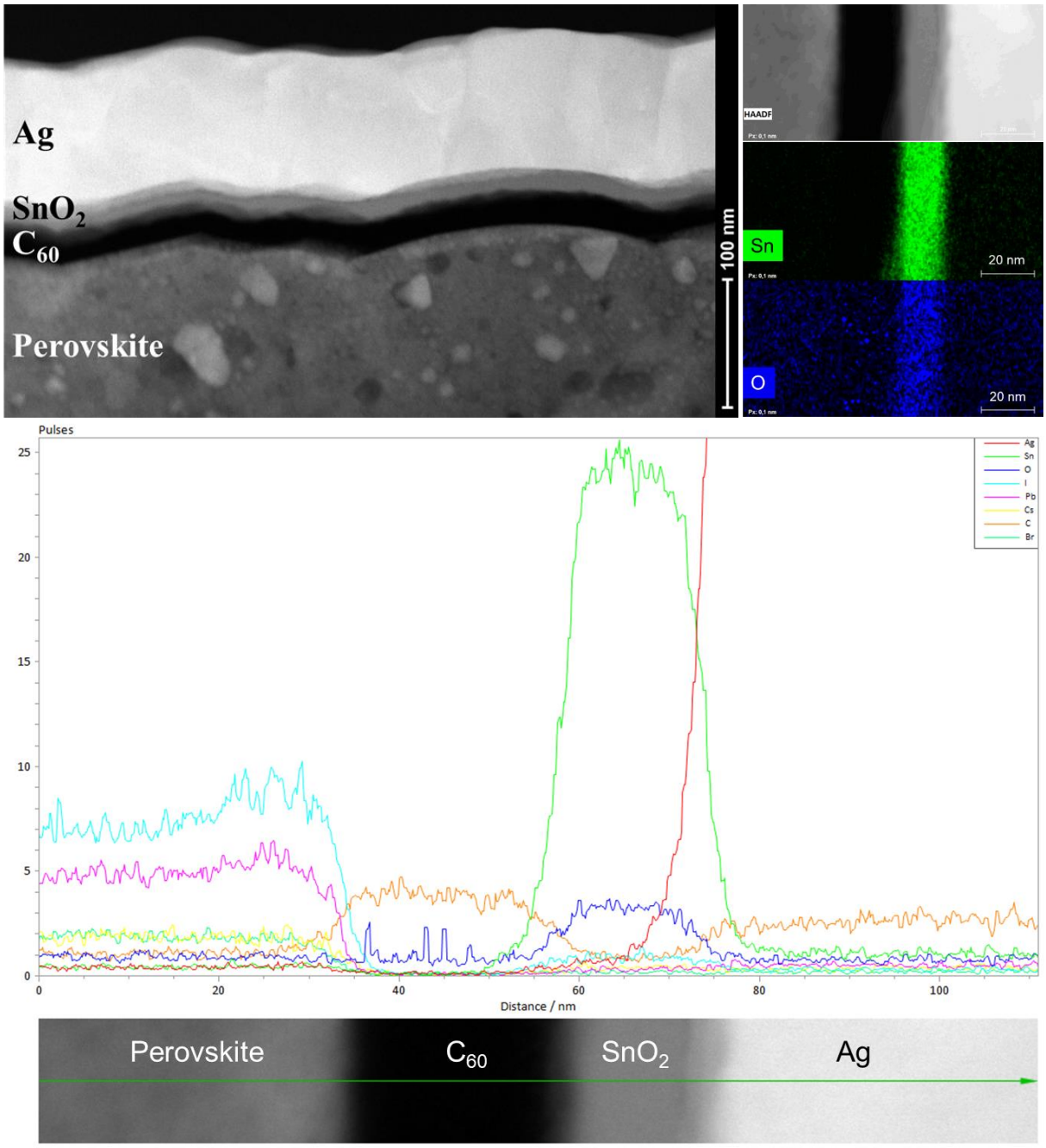


Figure 3.43. Vue en coupe au TEM-HAADF (High angle annular dark field) et profil TEM-EDX en ligne à travers la couche de SnO_2 basse pression (5×10^{-3} mbar O_2) à fluence réduite 1,7 J/cm² (intensités exprimées en comptage brut sans correction, non destinées à une interprétation quantitative).

L'observation en coupe (Figure 3.43) ne met pas en évidence d'endommagement des couches sous-jacentes de C_{60} et de pérovskite : les profils élémentaires révèlent des interfaces nettes, confirmant qu'un dépôt à fluence réduite et basse pression d'O_2 reste peu agressif (*low-damage*). La couche apparaît plus dense qu'à haute pression, sans texture marquée, ce qui suggère une morphologie amorphe comparable à celle déjà observée au MEB pour un dépôt à 3×10^{-2} mbar d'O_2. Par ailleurs, la détection d'oxygène en EDX est plus faible relativement à l'étain que dans le cas d'une couche déposée sous N_2 haute pression, une tendance en accord avec les rapports O/Sn obtenus par RBS (1,5 contre 2,0).

3.2.3 Stratégies d'optimisation du NiO_x à haut facteur de forme

Selon la même démarche que pour l'oxyde d'étain, des essais en cellules simples jonctions p-i-n ont été réalisés pour identifier les conditions d'élaboration du NiO_x susceptibles de donner le meilleur HTL. Leur élaboration a suivi un empilement de verre / ITO / NiO_x / $Cs_xFA_{1-x}PbI_{3-y}Br_y$ / C_{60} / BCP / Ag, en remplaçant le NiO_x par du 2-PACz pour la référence.

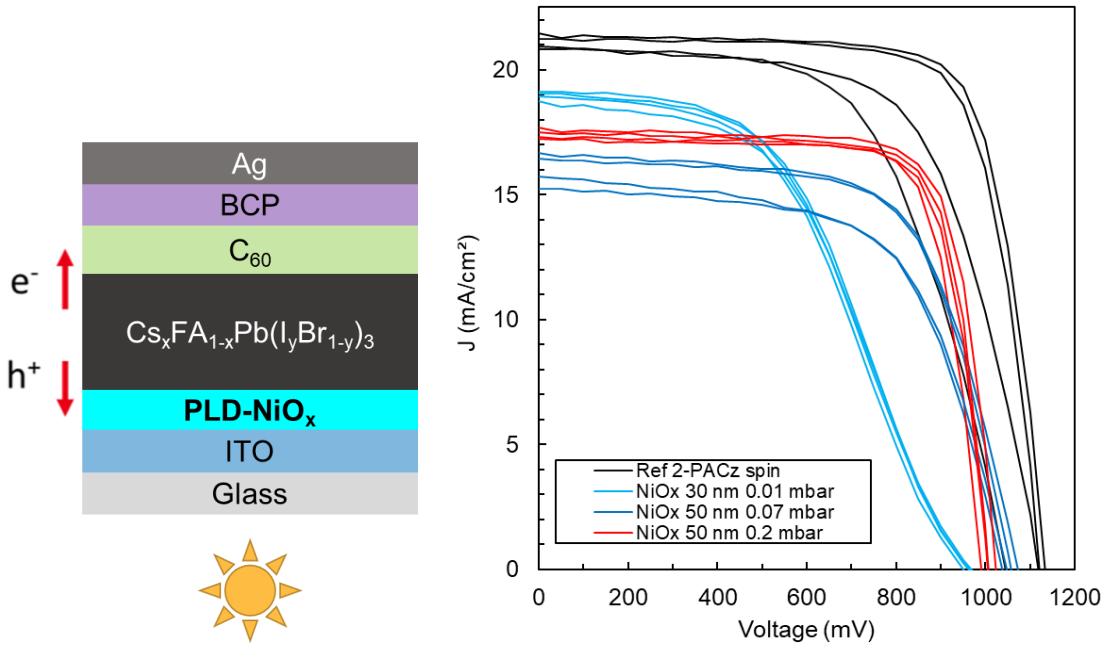


Figure 3.44. Caractéristiques J-V (balayage inverse) sous éclairement AM1.5G de cellules pérovskite simple jonction (de surface active 0,33 cm²), intégrant du NiO_x déposées par PLD à différentes pression d'O_2, en remplacement d'un HTL organique de référence en 2-PACz.

À titre préliminaire, la dispersion des performances apparaît nettement plus limitée pour les dispositifs intégrant du NiO_x déposé par PLD, comparativement aux cellules de référence employant une SAM élaborée par spin-coating (voir également 3.2.3.2). Ce regroupement accru met en évidence la robustesse de l'approche inorganique sous-vide. Dans un premier temps, l'influence de la pression partielle d'oxygène durant le dépôt a été étudiée, révélant une augmentation progressive du facteur de forme avec la pression jusqu'à 77 % (Figure 3.44). À 1×10^{-2} mbar, la présence d'une S-shape est attribuée à un ratio O/Ni trop faible, défavorable à l'extraction des trous, par analogie avec le comportement observé pour le SnO_2 déposé à haute pression d'O_2 où le ratio O/Sn inadapté (trop élevé) limite également le transport. À 7×10^{-2} mbar, la conductivité du NiO_x augmente et la barrière d'extraction disparaît, conduisant à des FF et V_{oc} améliorés, mais le J_{sc} reste limité par une transmittance plus faible et le FF par une résistance série marquée ainsi qu'une résistance aux shunts limitée. Ce comportement du NiO_x le plus conducteur rappelle à la fois la R_s du SnO_2 conducteur sous N_2 et en proportion moindre les shunts du SnO_2 conducteur sous O_2. Enfin, à 2×10^{-1} mbar, le FF dépasse celui de la référence grâce à un ratio O/Ni maximisé et à une croissance colonnaire réduisant les pertes résistives, ce qui favorise le transit des trous. Dans ces conditions, la transmittance et le courant remontent, offrant globalement le meilleur compromis de performance. Cette condition de dépôt à 2×10^{-1} mbar a ainsi été retenue pour la suite des optimisations, avec un objectif de restauration de 3,5 mA/cm² sur le J_{sc} et de 0,1 V sur la V_{oc} par rapport à la référence 2-PACz.

3.2.3.1 Restauration du photo-courant

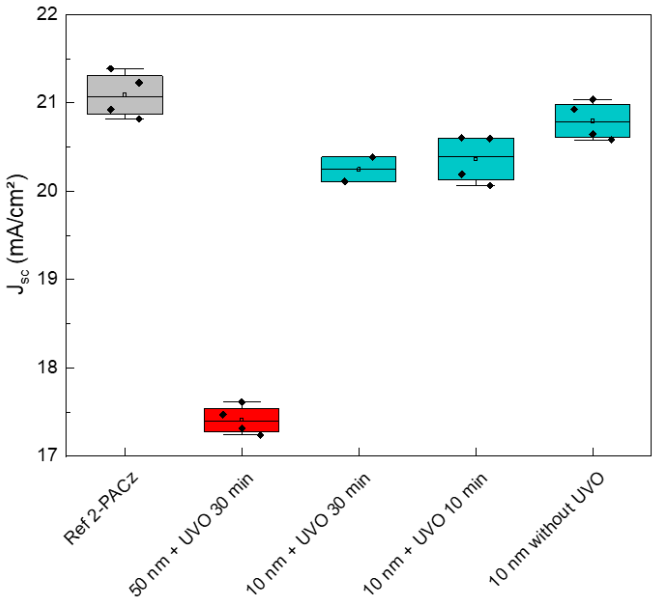


Figure 3.45. Optimisation du courant de court-circuit obtenu en cellule simple jonction avec un HTL en NiO_x PLD déposé sous 0,2 mbar d'O_2 et à 3 J/cm².

Tout d'abord, une restauration du photo-courant a été entreprise (Figure 3.45), avec un amincissement de la couche comme premier levier, de 50 à 10 nm. Ensuite, le post-traitement UV-O_3 a été réduit puis supprimé, grâce à l'excès d'oxygène de la couche qui assure déjà une bonne mouillabilité de la pérovskite déposée en solution. Pour comparaison, un NiO déposé par pulvérisation cathodique peut difficilement se passer de l'UV-ozone en raison d'un ratio O/Ni plus faible. Ces ajustements ont abouti à un J_{sc} autour de 20,5 – 21 mA/cm², très proche des 21 mA/cm² de la référence.

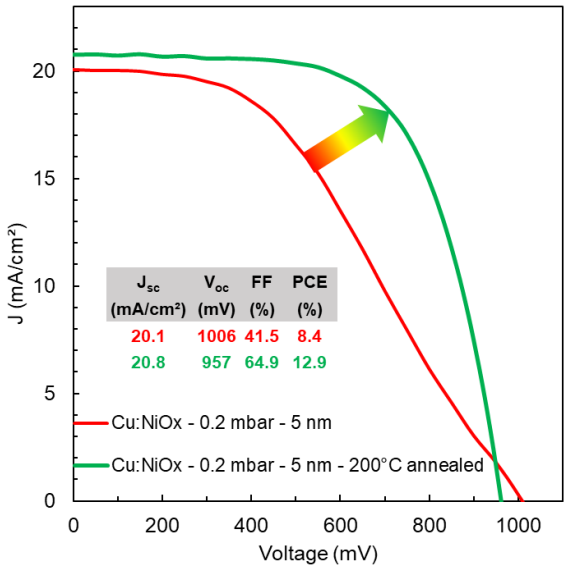


Figure 3.46. Impact d'un recuit en four sous air d'une fine couche de NiO_x PLD (dopé Cu) avant le dépôt de la pérovskite, sur la caractéristique d'une cellule simple jonction.

Affiner encore davantage le NiO_x (5 nm) finit par faire apparaître une barrière d'extraction en forme de S néfaste au FF (Figure 3.46), à moins de réaliser un recuit à 200°C en étuve sous air avant le dépôt de la

pérovskite. Par ailleurs, l'effet du dopage Cu ne procure aucun bénéfice significatif à 0,2 mbar d'O_2, avec un J_{sc} de 20 – 21 mA/cm² (malgré une épaisseur très fine ici), alors que Feng[56] a rapporté cela par PLD. L'utilisation de CuO au lieu de Cu_2O dans la cible de NiO acquise pourrait expliquer cette différence. En effet, le cuivre est déjà Cu^+ avec Cu_2O, conduisant éventuellement à davantage de Cu^+ incorporés dans le dépôt qu'avec CuO (Cu^{2+}).

Enfin, les simples jonctions p-i-n étant éclairées côté substrat verre, la lumière traverse le NiO_x avant la pérovskite. Cela signifie que le courant a été récupéré sur la gamme du spectre solaire dans laquelle le NiO_x transmet le moins (300 – 750 nm). Etant donné qu'en tandem p-i-n, l'éclairement se fait du côté de l'ETL, le NiO_x doit laisser passer la gamme du spectre absorbée par la sous-cellule silicium (750 – 1200 nm) dans laquelle il absorbe moins. La restauration du courant dans ce cas est donc nécessairement meilleure.

3.2.3.2 Amélioration de la tension de circuit ouvert

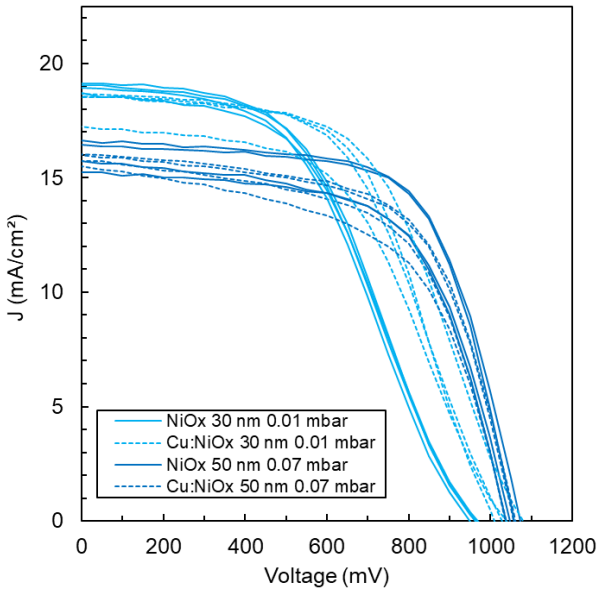


Figure 3.47. Impact du dopage Cu dans le NiO_x déposé par PLD sous O_2 sur la V_{oc} obtenue en cellule simple jonction.

Dès les premiers essais, une amélioration de la V_{oc} de ~100 mV a été constatée à 1×10^{-2} mbar d'O_2 avec dopage Cu, bien qu'une barrière d'extraction des trous soit maintenue (Figure 3.47). Néanmoins, cet effet semble se résorber lorsque la conductivité augmente à pression plus élevée (7×10^{-2} mbar). Il est possible qu'à basse pression d'O_2, les espèces de cuivre ablatées rencontrent moins d'atomes d'oxygène dans la plume de plasma et aient donc moins de chance d'être complètement oxydées en Cu^{2+} avant incorporation dans le film (par neutralité du plasma). Le réseau incorporerait alors préférentiellement Cu^+ en substitution de Ni^{2+}, nécessitant la création d'un trou pour compenser la charge positive manquante, par le mécanisme d'oxydation locale de $Ni^{2+}\rightarrow Ni^{3+}$, à l'origine de la conductivité type p. A plus haute pression d'O_2, davantage de Cu^{2+} seraient susceptibles d'incorporer le film, sans générer donc de dopage bénéfique à la V_{oc}. En outre, une concentration de trous plus importante pourrait induire davantage de recombinaisons, qui pourraient porter préjudice à un éventuel gain de V_{oc}.

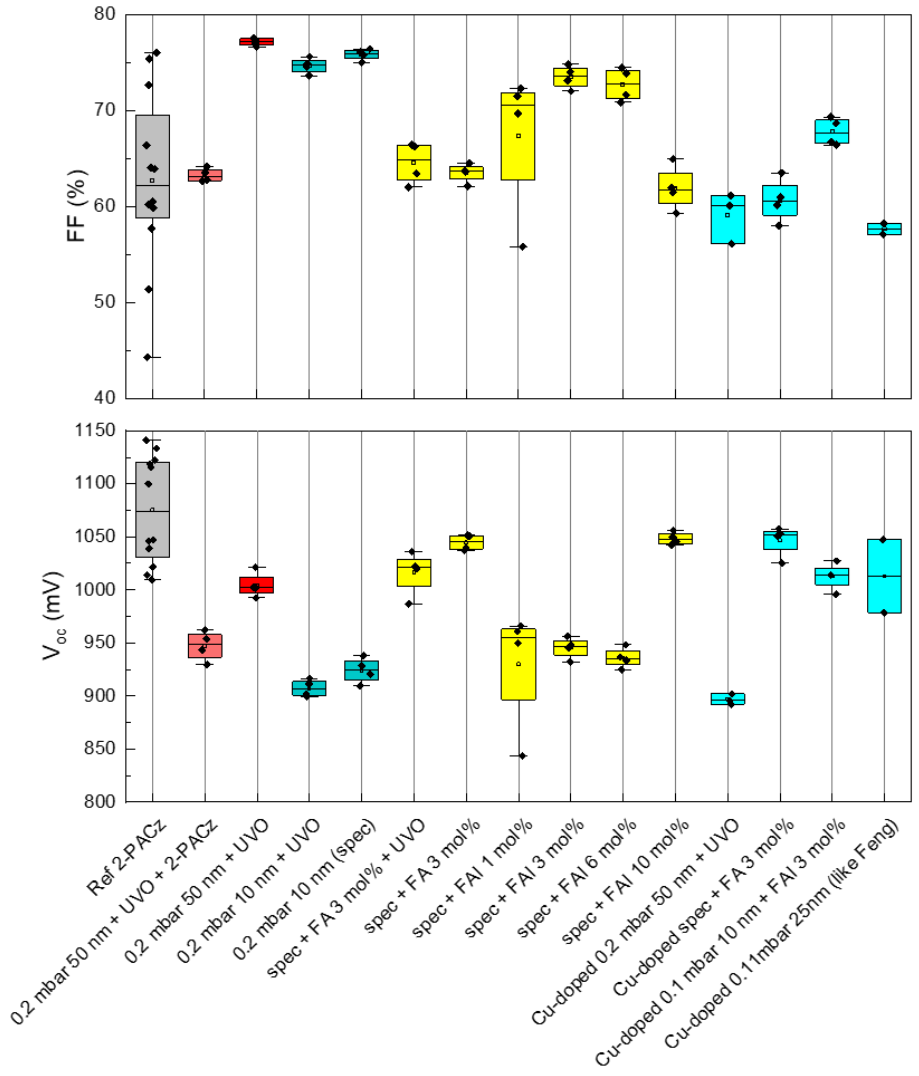


Figure 3.48. Pistes d'amélioration de la V_{oc} testées avec le dépôt à température ambiante de NiO_x PLD et leur impact limitant sur le FF (via la R_s).

Poursuivant la recherche d'une V_{oc} plus importante selon plusieurs pistes (Figure 3.48), une tentative de greffage de monocouche auto-assemblée en 2-PACz n'a pas abouti, aussi bien en tension qu'en facteur de forme. Outre l'épaisseur initiale importante du NiO_x, son ratio O/Ni élevé peut jouer en défaveur de l'ancrage du groupe acide phosphonique de la SAM. D'ailleurs, bien que l'approche NiO_x/SAM se démocratise[124], [125], [126], la littérature n'en rapporte pas encore pour le NiO_x déposé par PLD.

Après une suppression du traitement de surface UVO légèrement bénéfique pour la V_{oc}, un ajustement de la formulation de la pérovskite a été testé. En effet, une étude de référence pour des couches de NiO_x élaborées par d'autres techniques[127] suggère qu'un excès de [FA] ou de [FAI] peut neutraliser les sites $Ni^{\geq 3+}$ excédentaires dans le NiO_x. Ces derniers réagissent avec les précurseurs de pérovskite, favorisant la formation de domaines riches en $PbI_{2-x}Br_x$, qui constituent une barrière à l'extraction des trous et réduisent la tension de circuit ouvert. L'ajout d'un excès de cation A dans la solution précurseur a été montré capable d'élever la V_{oc} de près de 200 mV, jusqu'à 1,15 V dans l'étude de Boyd. Ici, l'introduction d'un excès de FAI dans la formulation a conduit à une amélioration plus modeste, la V_{oc} progressant de 925 à 966 mV, sans pénalisation majeure du facteur de forme.

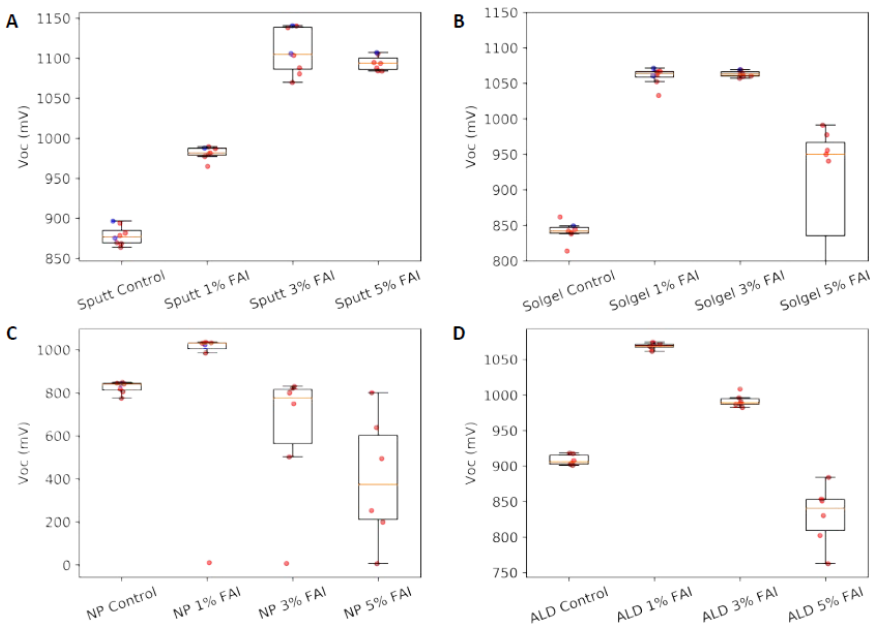


Figure 3.49. V_{oc} de cellules solaires à pérovskite $Cs_{0,25}FA_{0,75}Pb(I_{0,8}Br_{0,2})_3$ avec différentes quantités d'excès molaire de FAI sur (A) NiO_x pulvérisé, (B) NiO_x sol-gel, (C) NiO_x nanoparticulaire et (D) NiO_x déposé par ALD. La tension s'améliore dans tous les cas pour de faibles excès de FAI, bien que la plage optimale varie selon le type de NiO_x.[127]

Pour comparaison, le gain par excès de FAI peut atteindre au mieux ~200 mV pour un NiO déposé par pulvérisation cathodique. Malgré tout, il faut souligner que la V_{oc} du NiO_x PLD sans ajout de FAI est similaire à une référence par ALD et meilleure que les références par sputtering, solgel et nanoparticules (Figure 3.49). Il faut aussi prendre en compte que l'ajout de FAI pèse probablement davantage sur une formulation $Cs_{0,25}FA_{0,75}$ moins riche en FA que la $Cs_{0,15}FA_{0,85}$ étudiée. Il serait donc intéressant à l'avenir de répliquer cette formulation.

Enfin, la piste du dopage Cu n'a pas donné de meilleur compromis à haute pression d'O_2, conformément aux intuitions des premiers essais. Le cuivre a permis dans certains cas de gagner sur la V_{oc}, au détriment du FF (par le biais d'une résistance série), offrant au mieux 1014 mV pour 69 %, à une pression d'O_2 de 0,1 mbar (avec 3 mol% de FAI excédentaire). A l'image de ce compromis, l'UPS suggère une bande de valence un peu plus proche du niveau de Fermi (idem par XPS) mais aussi plus profonde, améliorant l'alignement après égalisation des niveaux de Fermi au détriment d'une marche d'interface plus grande sur E_{VB} (Figure 3.31).

3.2.3.3 Conclusion et pistes complémentaires sur l'optimisation du NiO_x

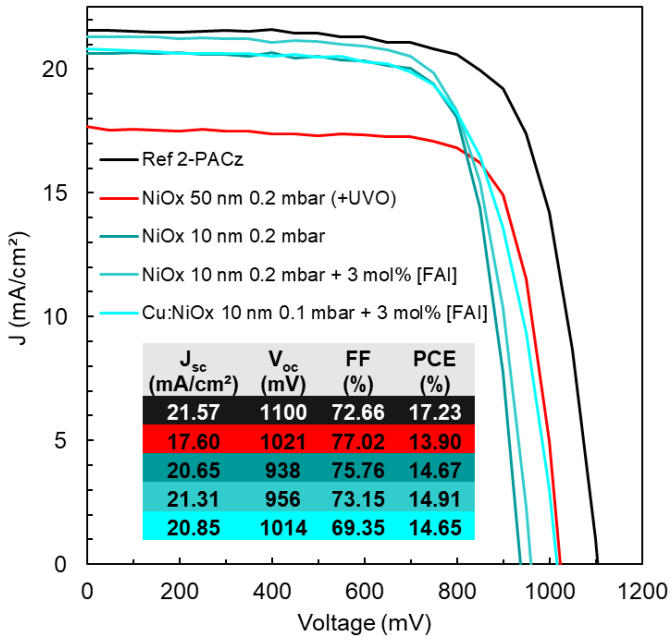


Figure 3.50. Caractéristiques J-V (balayage inverse) sous éclairement AM1.5G des meilleures cellules pérovskite simples jonctions (de surface active 0,33 cm²) intégrant un HTL en NiO_x déposé par PLD à température ambiante.

Suite à son optimisation, l'oxyde de nickel déposé par PLD à température ambiante atteint un PCE de 14,9 % en cellule pérovskite simple jonction avec des FF > 73% et un courant de 21 mA/cm² (Figure 3.50). L'écart de performance avec une référence SAM, atteignant 17,2 % de PCE, réside dans la V_{oc} plus faible résultant du contact NiO/PK (~950 mV), inhérente aux niveaux d'énergie sans traitements à l'interface. Toutefois, les références avec SAM déposée par spin-coating présentent une dispersion plus importante que le dépôt par PLD, qui se démarque par sa répétabilité. Replacées dans la littérature, ses performances restent intéressantes, en particulier considérant la finesse du dépôt et l'absence de traitements thermiques ou de surface, alors que l'ensemble des travaux par PLD plus performants revendiquent des recuits au-dessus de 200°C[56], [91], [92], ainsi que des plasmas d'argon ou d'oxygène pour certains[56], [91]. D'ailleurs, l'absence de bénéfice observée avec un dopage cuivre par rapport à l'étude de Feng pourrait tout à fait s'expliquer par la présence d'un recuit à 500°C[56], ici incompatible en tandem avec des hétérojonctions de silicium.

En perspectives, de nombreuses pistes d'amélioration possibles pourraient faire l'objet d'une étude à part entière. Côté passivation organique du NiO_x déposé en PVD, le greffage de la molécule de colorant N719 (organométallique) a montré en tandem de meilleurs V_{oc} et FF[128], tandis qu'un traitement à base d'urée dans la solution de FAI (étalée sur NiO_x/CsBr/PbI_2 déposés sous-vide) a boosté le rendement de 5 points en mini-module simple jonction[129]. Côté passivation inorganique, une fine couche d'AlO_x sur NiO_x semble prometteuse avec un gain de 0,1 V sur la V_{oc} et une stabilité thermique élevée de 2000h sous illumination (cellules encapsulées, 85°C, 50 % RH, 1 sun MPPT)[130]. A cet égard, elle se distingue des stratégies organiques dont la stabilité thermique et sous éclairement est montrée séparément sur une durée inférieure.

3.3 Intégration en cellules tandem p-i-n grande surface

3.3.1 Transfert en tandem des conditions sélectionnées en simple jonction

3.3.1.1 NiO_x

Une fois de potentielles conditions de dépôt PLD identifiées en simples jonctions, des lots de cellules tandem ont pu être réalisés sur des sous-cellules à hétérojonction de silicium (SHJ) polies double face (DSP) de 25 cm². Bénéficiant d'une fabrication plus simple au regard des étapes de transport nécessaires, l'oxyde de nickel a d'abord été intégré séparément dans l'empilement *a-Si:H / TCO rec / NiO_x ou 2-PACz / $Cs_xFA_{1-x}PbI_{3-y}Br_y$ / C_{60} / BCP / ITO / Ag*. Lors du dépôt PLD, les sous-cellules silicium sont réparties par trois sur un wafer 200 mm, selon une symétrie radiale visant à évaluer l'uniformité grande surface.

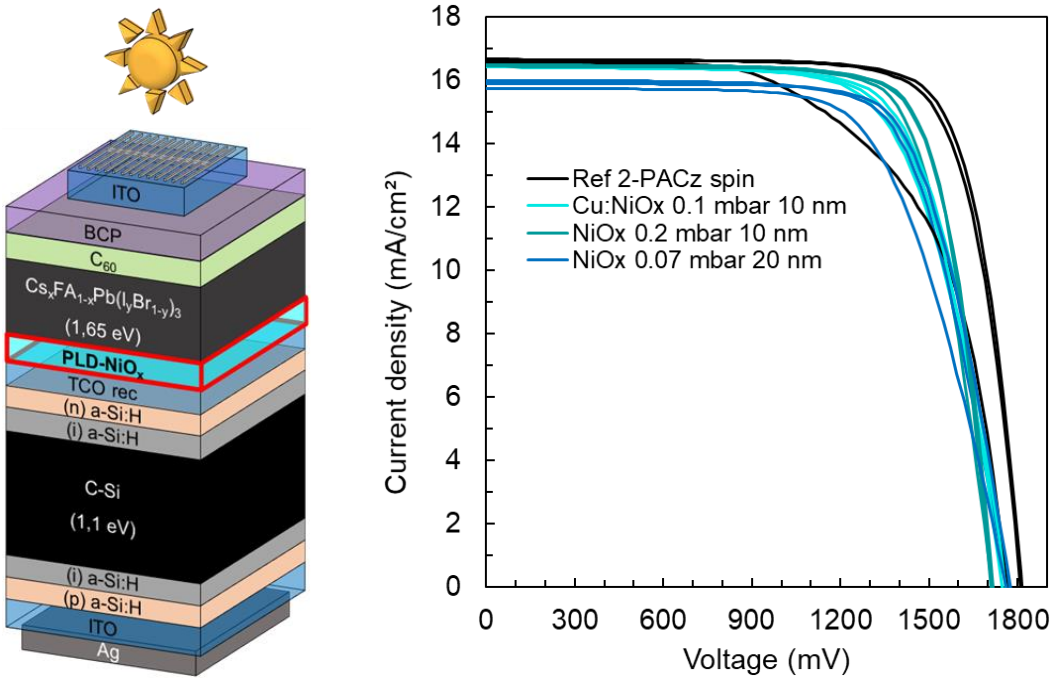


Figure 3.51. Caractéristiques J-V (balayage inverse) sous éclairement AM1.5G de cellules tandem Pérovskite/SHJ de 9 cm² de surface active, intégrant différentes conditions de NiO_x déposées par PLD en replacement d'un HTL organique de référence en 2-PACz.

Cette première intégration s'est montrée très représentative du comportement du NiO_x en simple jonction, avec un FF atteignant 77 % et une perte sèche de 100 mV sur la V_{oc} par rapport à la référence SAM, offrant un PCE de 21,8 % contre 23,4 % sur 9 cm² (Figure 3.51), sans couche antireflet, sans passivation et sans additifs ni traitements de surface.

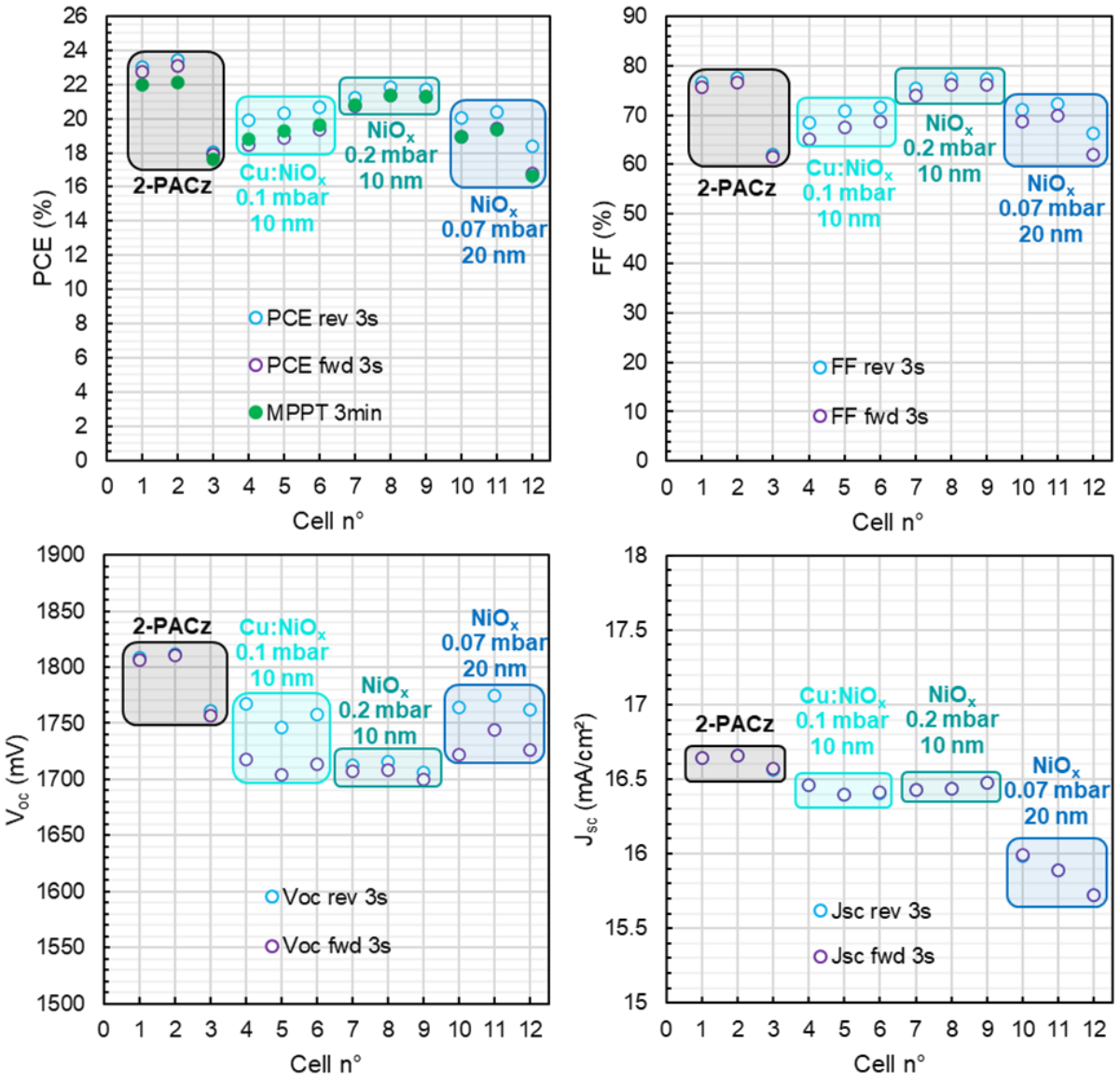


Figure 3.52. Paramètres JV (rendement de conversion PCE, facteur de forme FF, tension de circuit ouvert V_{oc}, densité de courant de court-circuit J_{sc}) correspondant aux caractéristiques comparant les performances du NiO_x PLD au 2-PACz élaboré par spin-coating - en balayage de tension inverse (rev) et direct (fwd).

L'analyse des paramètres JV (Figure 3.52) révèle la performance optimale du NiO_x de 10 nm déposé sous 2×10^{-1} mbar d'O_2, offrant non seulement le meilleur facteur de forme mais aussi la plus faible hystérèse entre les balayages de tension inverse (*reverse*) et direct (*forward*). Hormis pour le NiO_x déposé à une pression de 7×10^{-2} mbar, la dispersion des performances des cellules réparties sur wafer 200 mm est meilleure que pour le 2-PACz élaboré en solution à la tournette. Parmi les différents NiO_x, le compromis entre FF et V_{oc} est de nouveau mis en évidence. Enfin, le courant atteint avec 10 nm de NiO_x (haute pression d'O_2, dopé Cu ou non) est quasiment équivalent à celui de la référence, ce qui n'est pas le cas du NiO_x plus épais et plus conducteur (7×10^{-2} mbar).

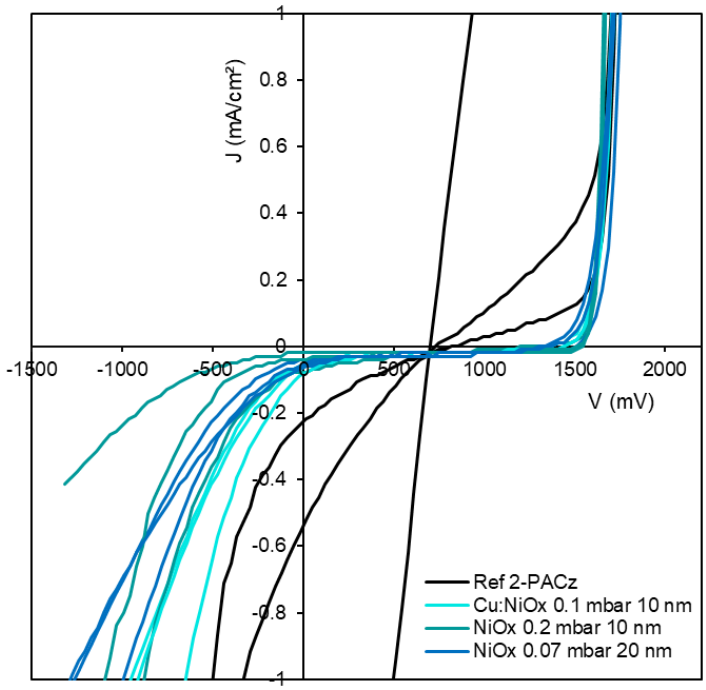


Figure 3.53. Courbes J-V sous LED IR des cellules tandem intégrant un HTL en NiO_x déposé par PLD. La faible pente autour de la V_{oc} de la sous-cellule silicium suggère une résistance aux shunts élevée.

Les caractéristiques J-V sous infrarouge (Figure 3.53) permettent de jauger le niveau de shunt de la cellule top pérovskite. Très nettement, le NiO_x PLD laisse fuiter moins de courant que la monocouche organique de référence en 2-PACz.

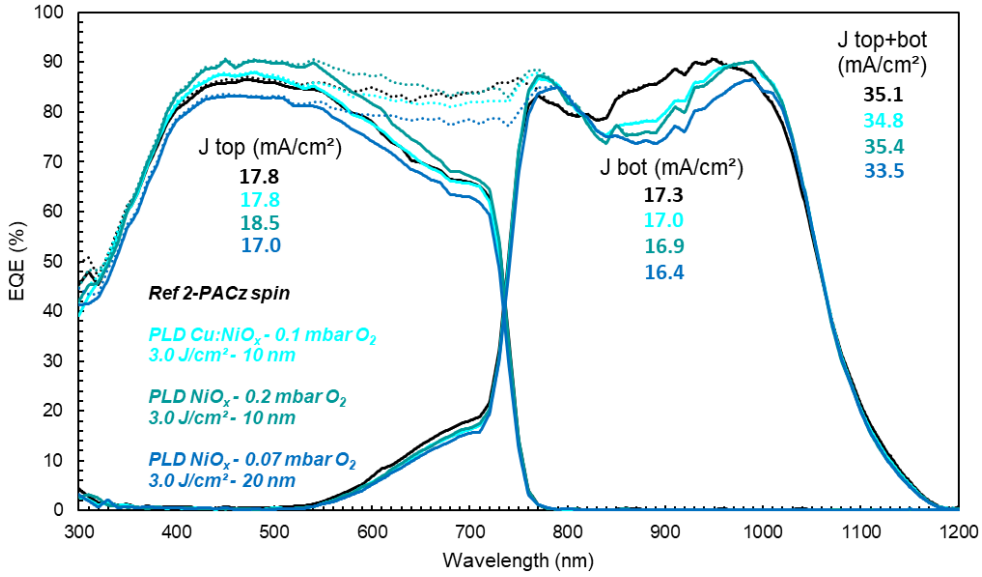


Figure 3.54. Rendement quantique externe (EQE) des cellules tandem planaires intégrant un HTL en NiO_x PLD remplaçant une référence organique 2-PACz, et un ETL de référence en BCP (sans couche antireflet).

En termes de rendement quantique (Figure 3.54), le NiO_x transmet naturellement un peu moins dans la gamme de la sous-cellule SHJ que la monocouche organique de 2-PACz très fine. Toutefois, l'absorbeur pérovskite semble un peu plus absorbant sur NiO_x PLD d'après le J_{top} plus élevé et l'absorption moindre de la cellule bottom dans la gamme de la cellule top. Il est possible que la pérovskite soit moins

défectueuse sur NiO_x, induisant moins de recombinaisons non-radiatives et une meilleure collecte des charges. La tendance observée sur les J_{bot} limitant est cohérente avec celle des J_{sc}.

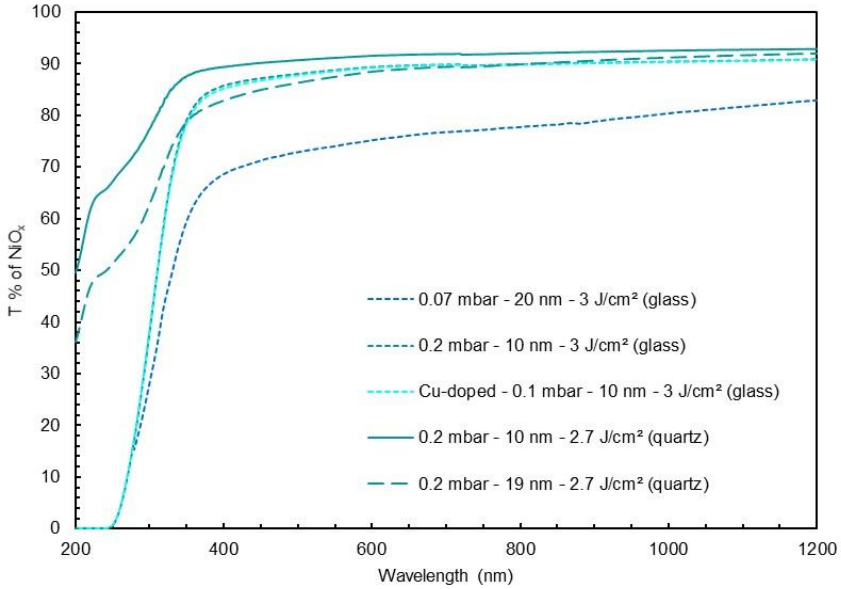


Figure 3.55. Transmittance des différentes conditions de dépôt de NiO_x PLD intégrées en cellules tandem, mesurée sur verre et/ou quartz.

Enfin, la transmittance des trois dépôts de NiO_x intégrés (Figure 3.55) est cohérente avec l'EQE plus faible dans la sous-cellule silicium pour la moins transparente des couches (7×10^{-2} mbar).

Au regard de la littérature sur NiO_x en tandem p-i-n dominée par la pulvérisation cathodique à magnétron[18], cette intégration est d'après les ressources publiées une première démonstration d'une couche de transport de trous efficace en NiO_x déposée à température ambiante par PLD en cellule tandem.

3.3.1.2 SnO_2

Après le transfert en tandem réussi du NiO_x optimal identifié en simples jonctions, est venu le tour des conditions identifiées pour l'oxyde d'étain. Préalablement au nouvel essai du SnO_2 PLD en cellules tandem p-i-n, une solution de revêtement atténuateur sur le chemin du laser a été développée en interne pour pouvoir diminuer davantage la fluence au cours du dépôt du SnO_2 et ainsi répliquer les paramètres publiées en simples jonctions par Soltanpoor[90] (F = 1,0 J/cm²), ajoutant une condition d'intégration supplémentaire. Le choix de l'ETL de référence s'est porté sur un SnO_2 déposé par ALD (*Atomic Layer Deposition*, modèle BENEQ TFS 500) au lieu de la BCP évaporée, puisqu'il s'agit du procédé utilisé dans les meilleures cellules tandem en configuration p-i-n comme couche tampon avant la pulvérisation de l'électrode transparente[18], [90].

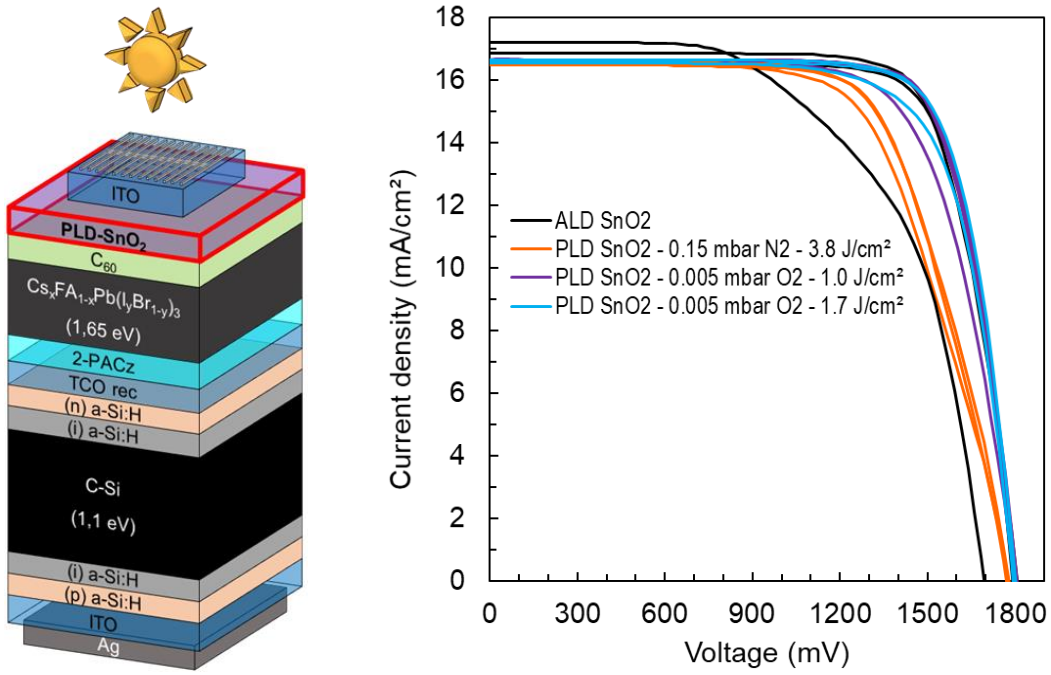


Figure 3.56. Caractéristiques J-V (balayage inverse) sous éclairement AM1.5G de cellules tandem Pérovskite/SHJ de 9 cm² de surface active, intégrant différentes conditions de SnO_2 déposées par PLD en replacement d'un ETL de référence par ALD.

Cette nouvelle tentative d'intégration s'est révélée très concluante (Figure 3.56), atteignant un PCE de 23,1 % avec des performances équivalentes au SnO_2 obtenu par ALD pour l'approche à basse pression d'O_2 et fluence laser réduite (F < 1,7 J/cm²). De plus, les performances du SnO_2 PLD sont meilleures au contact de l'électrode transparente d'ITO en tandem qu'en contact direct avec l'Ag en simple jonction, aussi bien au niveau du FF que de la V_{oc} fournie par la cellule top (~1100 mV au lieu de ~1025 mV pour ~700 mV fournie par la cellule silicium), révélant d'autant plus son intérêt comme couche tampon en tandem. A noter que le SnO_2 reste légèrement moins performant que la référence BCP du lot précédent à hauteur de 10 mV sur la V_{oc} et 1% sur le FF.

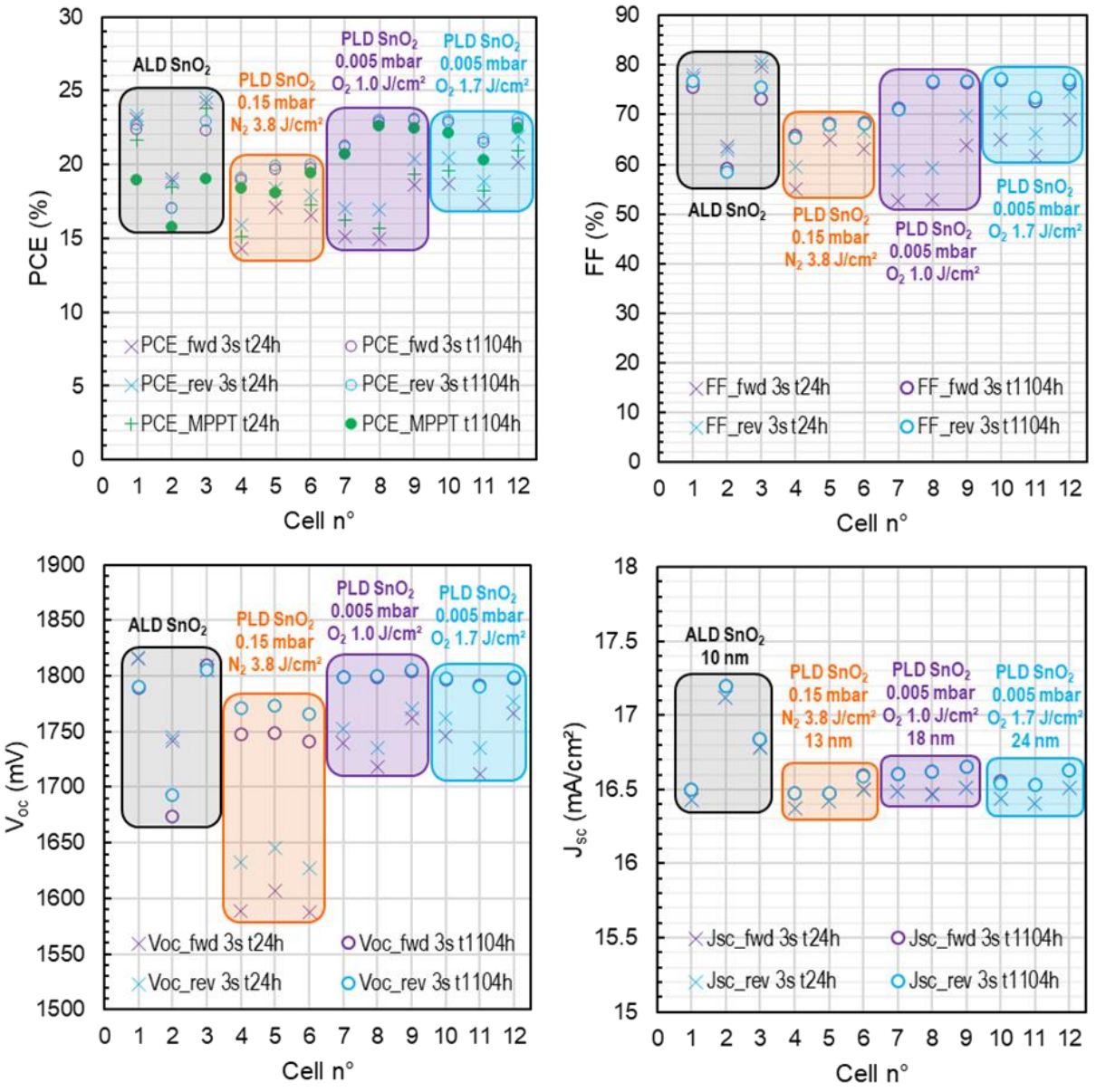


Figure 3.57. Paramètres JV correspondant aux caractéristiques comparant les performances du SnO_2 déposé par PLD et par ALD - en balayage de tension inverse (rev) et direct (fwd).

Toutefois, les cellules tandem intégrant du SnO_2 PLD montrent toutes une maturation de leurs performances entre 24h et 46 jours (Figure 3.57), surtout au niveau du FF et de la V_{oc}. En particulier, le dépôt sous O_2 à 1,0 J/cm² gagne jusqu'à 17 points de FF (en inverse) pour devenir la condition optimale à 77,1 %, tandis que le dépôt sous N_2 gagne jusqu'à 120 mV de V_{oc}. Le dépôt sous O_2 à 1,7 J/cm² apparaît finalement comme un bon compromis grâce à une maturation plus limitée et des performances similaires au SnO_2 élaboré à 1,0 J/cm². Le FF précédemment plus proche des 60 % en simple jonction fait sens avec des performances mesurées le jour-même sans maturation. Cette bonification se manifeste également par une diminution de l'hystérèse entre les balayages de tension inverse et direct. Le SnO_2 déposé par ALD montre quant à lui une légère dégradation de ses performances (et de l'hystérèse) ainsi qu'une cellule nettement moins bonne que les autres malgré avoir été fabriquée sans exposition prolongée à l'air ni transport. De plus, après 46 jours, les cellules avec SnO_2 PLD mettent moins de temps que l'oxyde par ALD à atteindre leur point de puissance maximum, dans les 3 min du MPPT (*maximum*

power point tracking). Sur de prochains lots, un suivi plus régulier des performances devrait déterminer le temps de maturation minimum nécessaire au SnO_2 PLD.

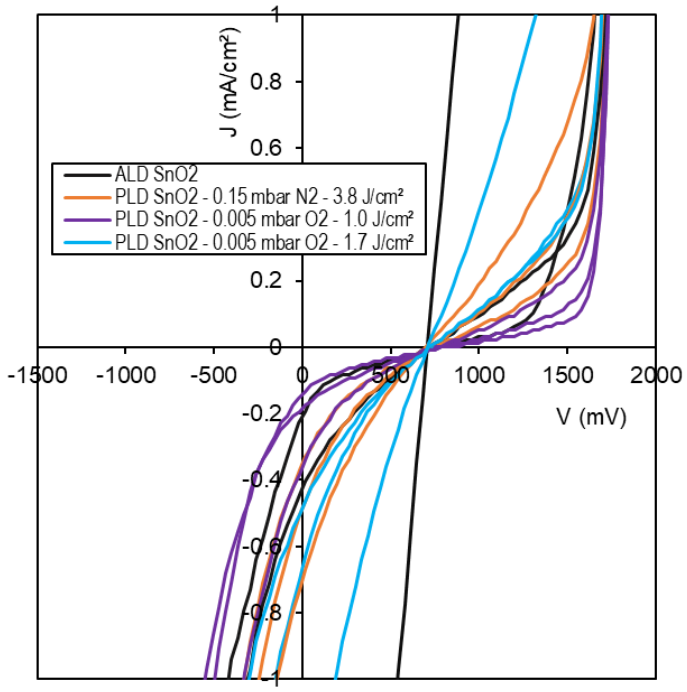


Figure 3.58. Courbes J-V sous LED IR des cellules tandem intégrant un ETL en SnO_2 déposé par PLD. La pente autour de la V_{oc} de la sous-cellule silicium suggère une résistance aux shunts limitée par l'HTL en 2-PACz.

Globalement, les meilleures résistances aux shunts sont atteintes lorsque l'oxyde d'étain par PLD est élaboré à la fluence la plus faible de 1,0 J/cm², donnant des pentes comparables voire plus faibles que le SnO_2 ALD, et plus faibles encore que les fluences laser plus élevées (Figure 3.58). Toutefois, la résistance aux shunts des cellules tandem reste limitée par l'HTL en 2-PACz en considérant les références du lot précédent avec BCP.

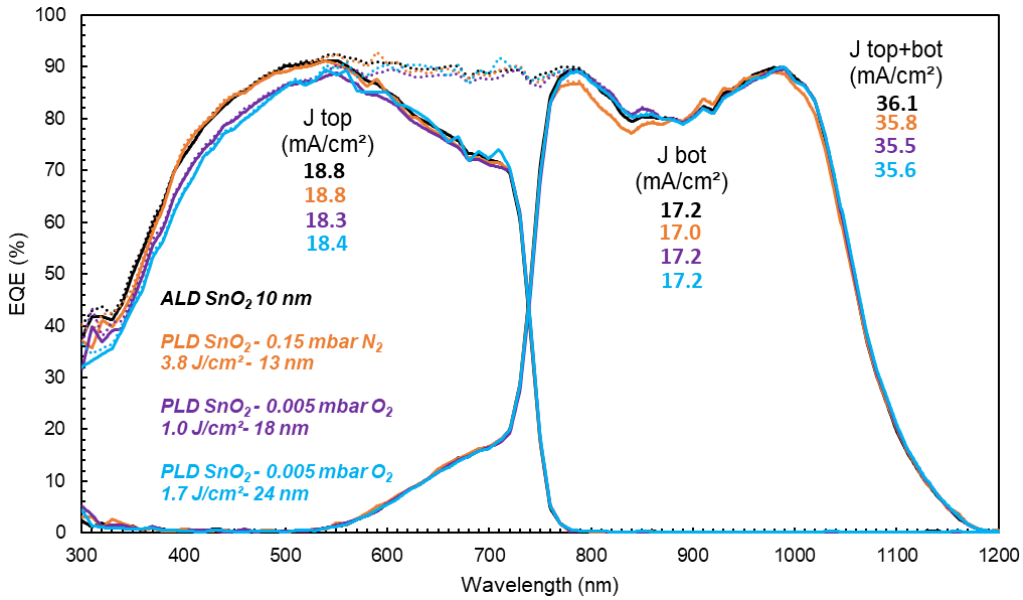


Figure 3.59. Rendement quantique externe (EQE) des cellules tandem planaires intégrant un ETL en SnO_2 déposé par PLD en remplacement de l'ALD, et un HTL de référence en 2-PACz (sans couche antireflet).

Concernant le rendement quantique (Figure 3.59), le SnO_2 améliore globalement le courant généré dans la cellule top par rapport à la BCP organique du lot précédent qui absorbe un peu plus de manière parasitaire. Parmi les conditions de SnO_2, les couches plus fines (10 et 13 nm) permettent à la cellule top de générer plus de courant que les couches plus épaisses (18 et 24 nm). Aussi les dépôts PLD à basse pression d'O_2 transmettent moins qu'à haute pression de N_2, contribuant à la marche entre 13 et 18 nm. Par ailleurs, le SnO_2 PLD donne un EQE très similaire qu'il soit déposé à 1,0 J/cm² ou 1,7 J/cm², témoignant de l'impact limité de la diminution de fluence sur ses propriétés. De nouveau, le courant des sous-cellules silicium planaires limite en série le J_{sc} mesuré en tandem. La similitude des J_{bot} est cohérente avec la convergence des transmittances des différentes conditions de SnO_2 dans la gamme spectrale de la sous-cellule silicium.

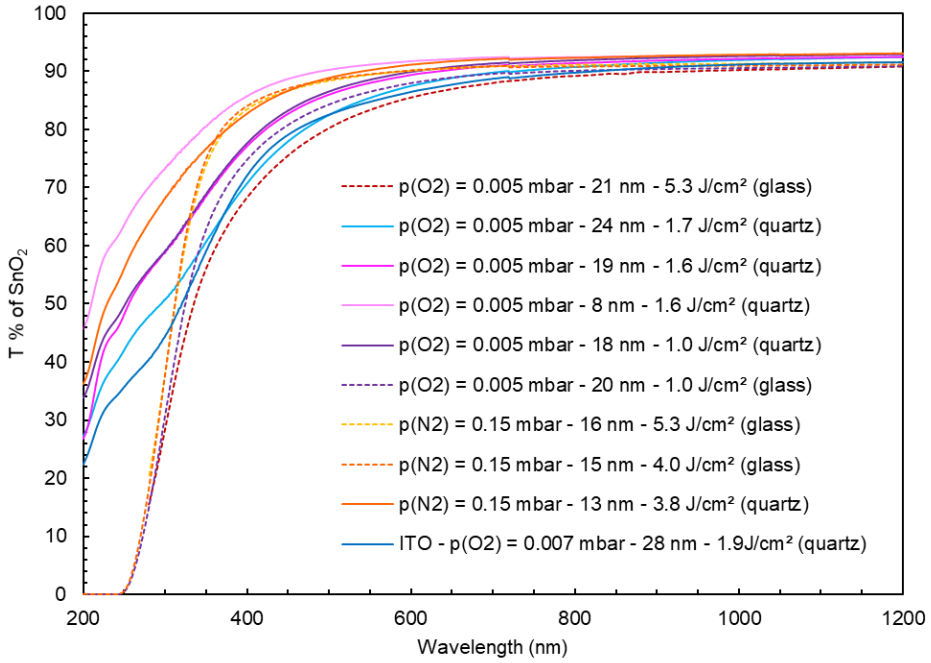
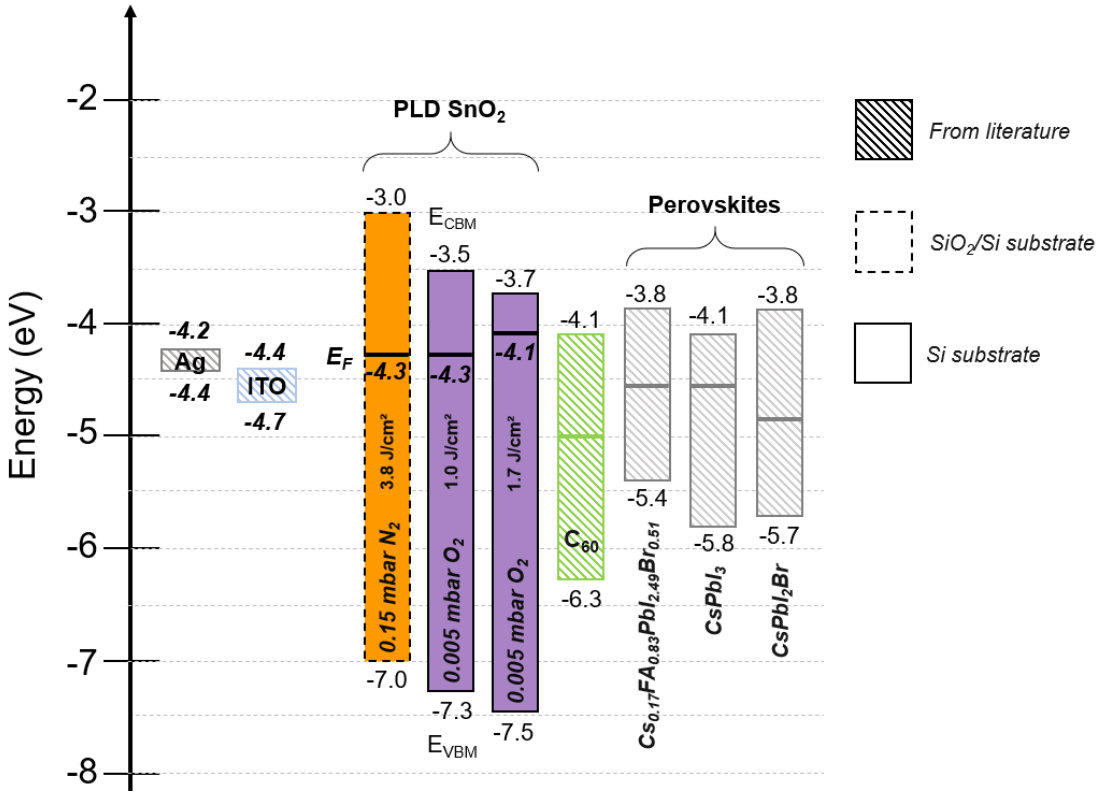


Figure 3.60. Transmittance des différentes conditions de dépôt de SnO_2 (et ITO) PLD intégrées en cellules tandem, mesurée sur verre et/ou quartz.

Dans l'ensemble, la transmittance des différentes conditions de dépôt de SnO_2 PLD (Figure 3.60) confirme les différences d'EQE observées dans la gamme de la sous-cellule pérovskite. Surtout, elle précise la prépondérance de l'épaisseur du SnO_2 sur ses conditions de dépôt en elles-mêmes. Par exemple, une épaisseur de 18-19 nm donne une transmittance identique qu'elle soit déposée à 1,0 J/cm² ou 1,6 J/cm², tandis que passer de 19 nm à 24 nm en restant vers 1,6-1,7 J/cm² la diminue significativement. Par conséquent, la transparence un peu moins bonne des dépôts basse fluence sous O_2 n'est pas un obstacle en soi, puisqu'une diminution d'épaisseur la compense aisément. En témoigne la transmittance de 8 nm de SnO_2 à 1,6 J/cm² bien supérieure aux 19 nm et surpassant même celle de l'oxyde déposé sous N_2.



Alignment criteria	N_2 1.5×10^{-1} mbar F = 3.8 J/cm²	O_2 5×10^{-3} mbar F ≤ 1.7 J/cm²
Suitable band bending? ($E_F^{SnO_2} \geq E_F^{PK}$)	Yes	Yes
Small E_{CB} offset (eV)?	0.8	0.1 – 0.3
Absence of BM filling?	Yes	Yes

Figure 3.61. Schéma des niveaux d'énergie (référencés au niveau du vide) du SnO_2 PLD selon les conditions de dépôt intégrées en cellule tandem, obtenus par Spectroscopie des Photoélectrons Ultraviolets (UPS) pour E_{VBM} et E_F et par report du gap optique pour E_{CB}. Les spectres mesurés sont disponibles en annexes Figure 5.6. Inclut un tableau de critères (non exhaustif) favorables à l'alignement des bandes du SnO_2 avec la pérovskite.

Enfin, les performances en cellules des couches de SnO_2 PLD nouvellement développées semblent globalement correspondre à la qualité de l'alignement des niveaux d'énergie avec l'absorbeur en pérovskite (Figure 3.61). En effet, le dépôt sous haute pression de N_2 présente un minimum de bande de conduction trop élevé qui représente une barrière énergétique difficile à franchir pour les électrons, malgré son niveau de Fermi favorable. Cet obstacle concorde avec une V_{oc} plus faible (< 1770 mV) et oppose une résistance série plus importante, à l'origine de facteurs de forme plus faibles (< 70 %). En revanche, le dépôt sous basse pression d'O_2 (5×10^{-3} mbar) facilité par le réglage basse fluence (1,0 – 1,7 J/cm²) supprime un remplissage de Burstein-Moss de la bande de conduction à l'origine d'une barrière pour l'extraction des électrons (en réduisant la conductivité). D'ailleurs, la résistivité de ces couches contraint à devoir réaliser la mesure UPS sur un substrat non isolant capable de dissiper des charges, tel que le silicium. Avec un niveau de Fermi autour de 4,1 – 4,3 eV favorable à la courbure de bande et un maximum de bande de valence plus profond que sous N_2, les électrons sont extraits sélectivement et les trous bloqués. Il en résulte de meilleurs V_{oc} (> 1790 mV) et FF (77 %).

Replacée dans l'état de l'Art, cette nouvelle intégration du SnO_2 PLD est prometteuse au regard de l'absence à ce jour d'étude similaire comme ETL en tandem p-i-n. La PLD permet un dépôt d'ETL doux après la pérovskite et la couche d'extraction en C_{60}, aussi performant que par ALD, sans sacrifier la vitesse de dépôt (10 min pour 20 nm à 10 Hz sur un wafer 200 mm) et sans utiliser de précurseurs chimiques. Par rapport à la pulvérisation cathodique (*sputtering*) susceptible de détériorer les couches sous-jacentes par bombardement ionique, la PLD offre donc une solution PVD *low-damage*.

3.3.2 Combinaison des oxydes développés - jusqu'à trois couches de contact fabriquées par PLD en cellule tandem

Une fois les oxydes de nickel et d'étain validés séparément en cellule tandem, leur compatibilité a été vérifiée à l'issue d'une intégration combinant jusqu'à trois couches d'oxydes déposées par PLD. En effet, en plus d'évaluer le couple NiO_x / SnO_2 par PLD, l'électrode transparente d'ITO en FAV élaborée par sputtering a aussi pu être déposée par PLD. Par ailleurs, cette intégration finale a été l'occasion de tester une épaisseur de SnO_2 plus fine par PLD dans les conditions de dépôt optimales, mais aussi de le comparer à un nouvel SnO_x de référence du Laboratoire des Cellules Tandem, élaboré par un procédé de pulvérisation cathodique exceptionnellement doux. Au regard de la position des couches PLD de part et d'autre de la pérovskite et du C_{60}, deux allers-retours des cellules ont été nécessaires, rendant ce lot d'autant plus ambitieux.

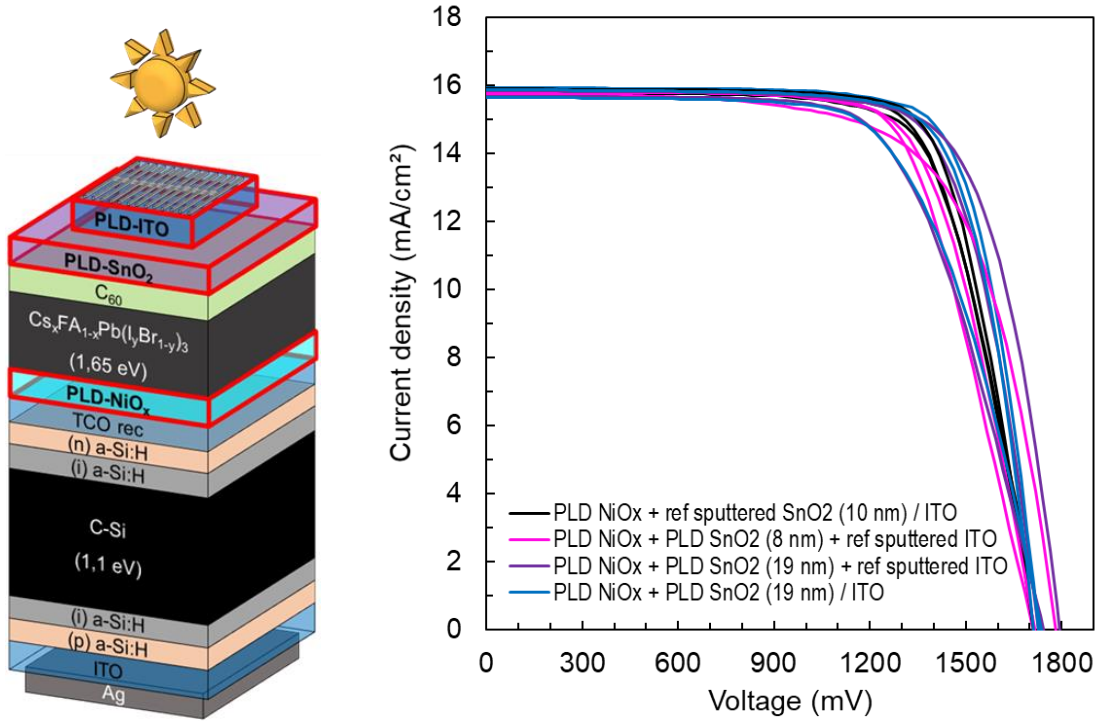


Figure 3.62. Caractéristiques J-V (balayage inverse) sous éclairement AM1.5G de cellules tandem Pérovskite/SHJ de 9 cm² de surface active, intégrant NiO_x, SnO_2 et ITO déposés par PLD (en remplacement de SnO_2 / ITO par pulvérisation cathodique en référence).

Cette ultime intégration s'est avérée réussie, atteignant des rendements proches de 21 % avec des performances du SnO_2 et de l'ITO PLD équivalentes à leurs homologues obtenus par pulvérisation cathodique douce (Figure 3.62). Ceci, en travaillant à la fluence plancher de 1,6 J/cm² pour le SnO_2

(résultant d'un réalignement des optiques) et à 1,9 J/cm² pour l'ITO, sans recourir au filtre conçu pour atténuer le faisceau du laser. De surcroît, les courbes JV ne montrent pas de barrière d'extraction de charges, témoignant de la compatibilité des recettes de NiO_x et de SnO_2 développées par PLD.

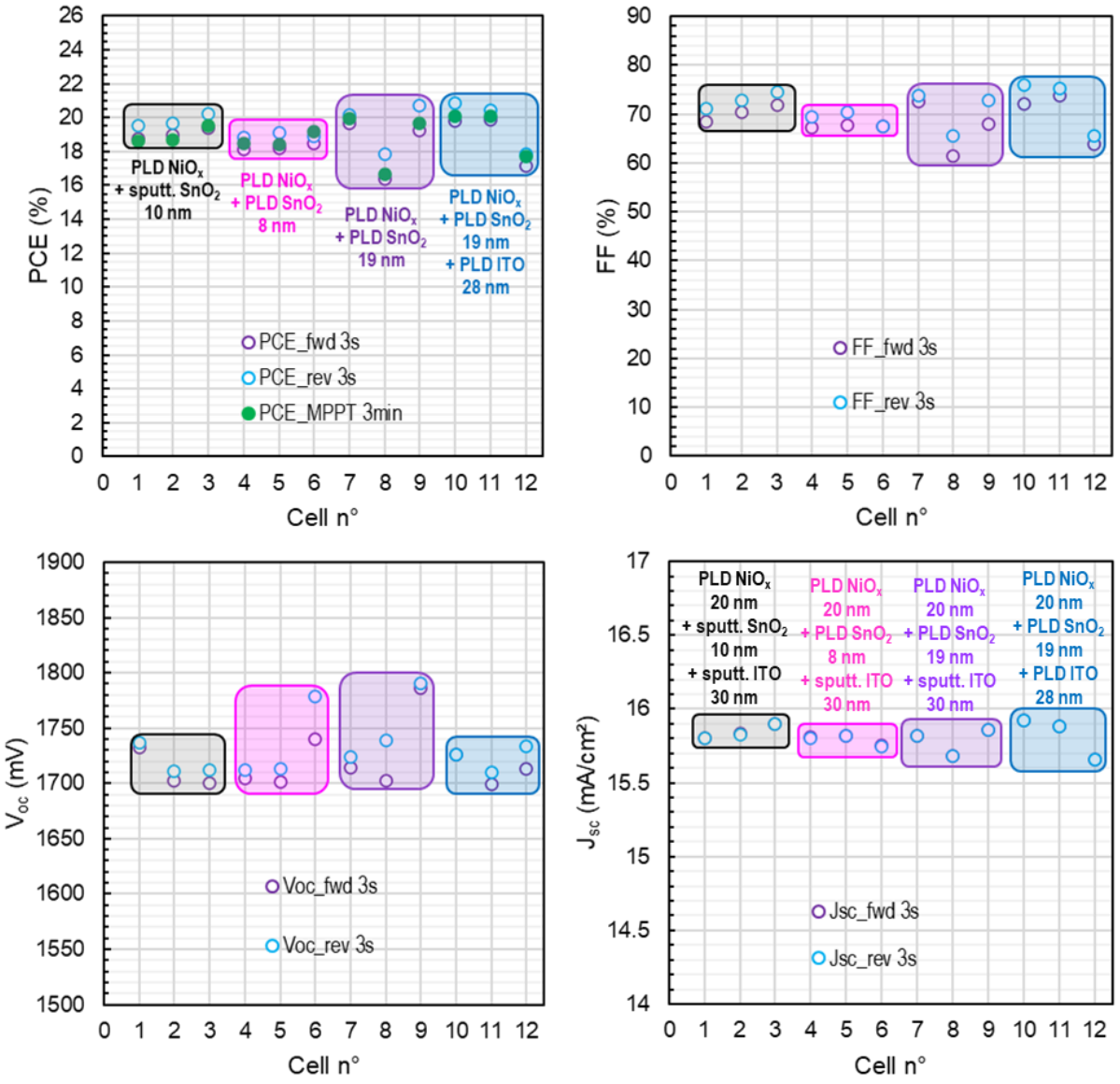


Figure 3.63. Paramètres JV correspondant aux caractéristiques ci-avant évaluant la combinaison du NiO_x PLD avec SnO_2 / ITO déposés par PLD en remplacement de la pulvérisation cathodique de référence - en balayage de tension inverse (rev) et direct (fwd).

Des mesures JV renouvelées plus rapidement ont cette fois permis d'évaluer un temps de maturation d'une semaine pour le SnO_2 PLD. L'analyse des paramètres JV ci-avant (Figure 3.63) est donc présentée une fois les performances stabilisées. Dans l'ensemble, l'approche PLD combinée a donné les performances les plus hautes avec une hystérèse raisonnable, atteignant 20,9 % de PCE contre 20,3 % pour les références avec SnO_x pulvérisé. Les conditions intégrant un même dépôt de SnO_2 PLD 19 nm présentent toutes deux une cellule moins bonne sur les trois en termes de FF, pour des positions différentes sur le wafer. Il ne s'agit pas d'une dispersion particulièrement inattendue ou rédhibitoire compte-tenu des écarts observés précédemment sur les références, mais aussi des étapes de transport supplémentaires. Alors que le SnO_2 PLD de 8 nm entraîne un facteur de forme en retrait autour de ~70 %, une épaisseur de 19 nm amène ce dernier au-dessus de 72% et jusqu'à 76 % avec un ITO PLD. Les V_{oc}

obtenues en majorité groupées légèrement au-dessus de 1700 mV sont en accord avec le contact direct NiO_x-PLD / pérovskite observé précédemment. En moyenne, elles sont même meilleures qu'avec un ETL en BCP, grimpant jusqu'à 1790 mV avec le SnO_2 PLD et l'ITO déposé par sputtering. Ceci démontre que le compromis de V_{oc} entre un NiO_x et une SAM peut être raisonnable avec un choix d'ETL adapté (ici ~20 mV au minimum). Aussi, il est possible qu'un ajustement de la fluence du NiO_x (de 3 à 2,7 J/cm²) et de son épaisseur (de 10 à 20 nm) ait joué en faveur de la qualité du contact. Enfin, les courants tous groupés autour de 15,8 mA/cm², malgré des épaisseurs de SnO_2 / ITO variables, indiquent bien une situation de courant limité par la cellule silicium planaire.

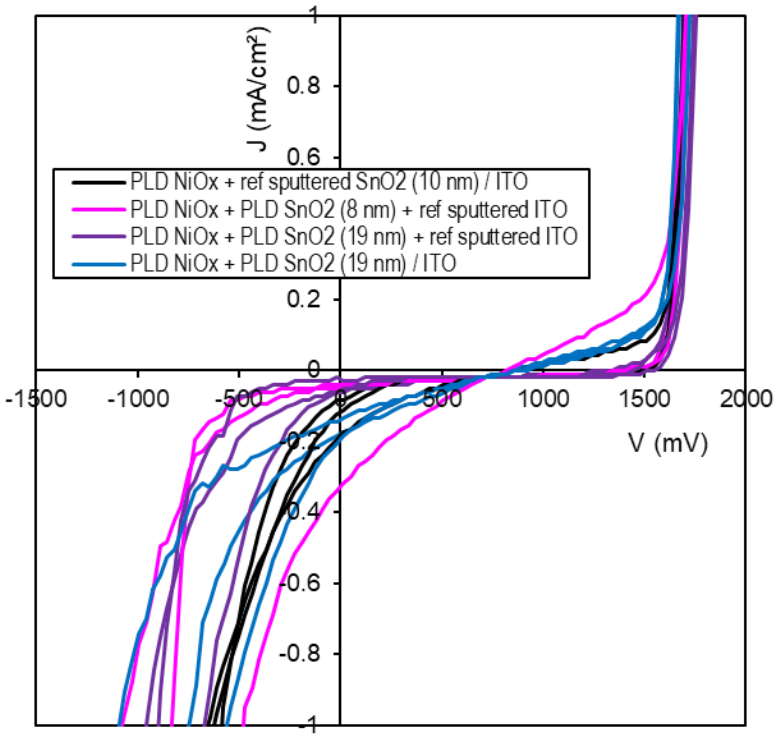


Figure 3.64. Courbes J-V sous LED IR des cellules tandem intégrant jusqu'à 3 oxydes de contact déposés par PLD (NiO_x, SnO_2, ITO). La faible pente autour de la V_{oc} de la sous-cellule silicium suggère une bonne résistance aux shunts.

Grâce aux couches de transport de charge inorganiques en oxydes métalliques, la résistance aux shunts des cellules tandem est élevée (Figure 3.64), surtout du fait de l'oxyde de nickel de 20 nm déposé par PLD, déjà suggéré par son intégration indépendante. De plus, les dépôts PLD de SnO_2 et d'ITO ne semblent pas entraîner de chemins de fuite francs passant par la cellule pérovskite, constituant un indicateur complémentaire du caractère *low-damage* des dépôts PLD.

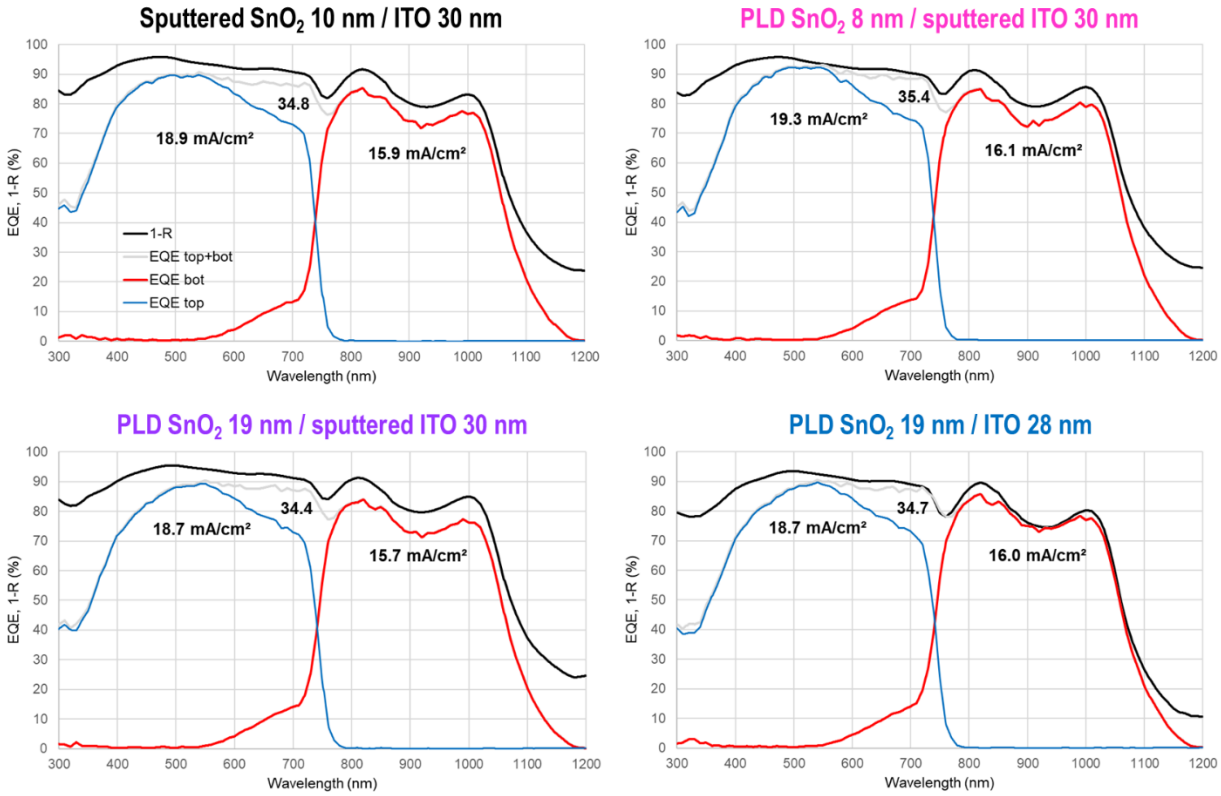


Figure 3.65. Rendement quantique externe (EQE) et réflectance des cellules tandem planaires intégrant NiO_x PLD et SnO_2/ITO par PLD et/ou pulvérisation cathodique (sans couche antireflet).

Reflection (mA/cm²) 300-750-1200 nm		Parasitic absorption (mA/cm²) 300-750-1200 nm	
1.8	6.2	1.5	1.9
8.1		3.5	
1.9	6.1	1	1.9
8		3	
1.8	6.1	1.8	2.2
7.9		4	
2.4	7.4	1.2	0.7
9.7		1.9	

Tableau 3.3. Photocourants réfléchi et absorbé parasitiquement, calculés à partir des EQE et 1-R précédents pour AM1.5G.

La mesure du rendement quantique externe (EQE, Figure 3.65) met en exergue le courant limitant d'environ 16 mA/cm² des sous-cellules silicium DSP (*double-side polished*), visiblement inférieur aux lots précédents atteignant plutôt 17 mA/cm². Cette diminution d'environ 6 % peut provenir de l'utilisation d'un NiO_x PLD de 20 nm deux fois plus épais, réduisant la transmittance de 2 à 4 % dans la gamme de la sous-cellule silicium ; et de l'épaisseur du TCO de recombinaison passée de 6 à 9 nm. Au niveau des oxydes en face avant, le courant réfléchi est similaire entre SnO_2 par pulvérisation cathodique et par PLD, mais l'absorption parasite est moins importante avec l'oxyde d'étain par PLD (Tableau 3.3). Il en va de même pour l'ITO PLD qui absorbe deux fois moins que son homologue par pulvérisation, au prix d'une réflectance plus élevée.

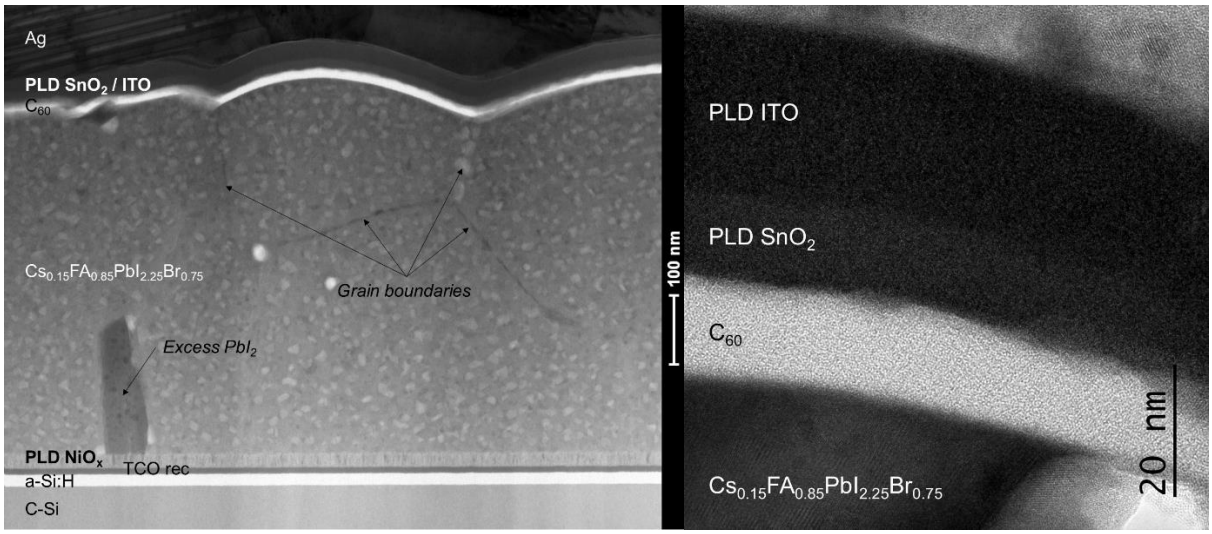
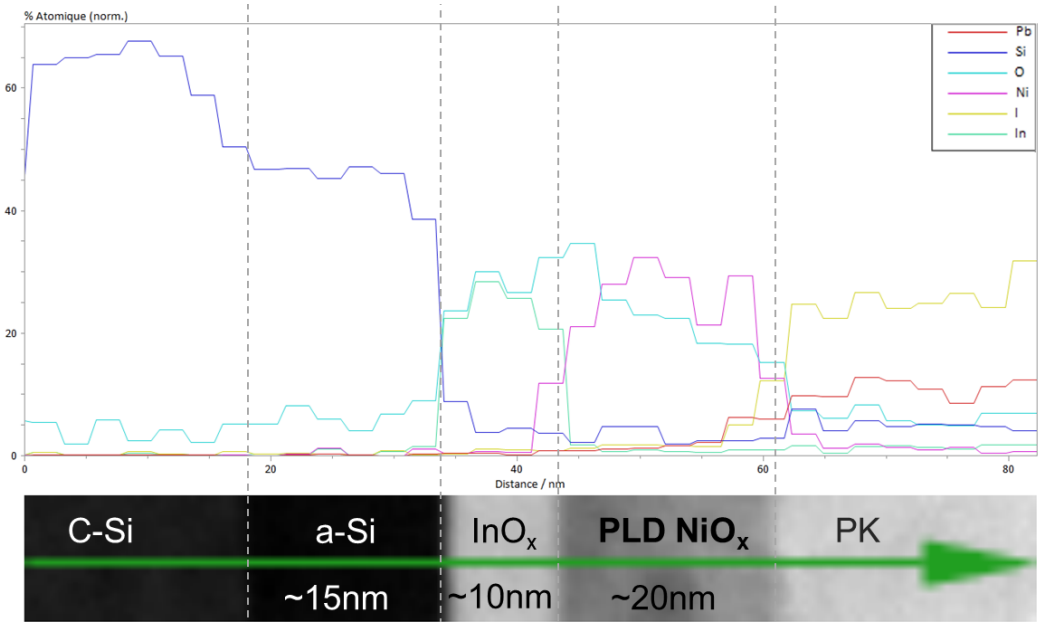


Figure 3.66. Vue en coupe au TEM (mode Bright Field) d'une cellule pérovskite en tandem sur silicium intégrant NiO_x, SnO_2 et ITO déposés par PLD (à gauche) et zoom sur l'interface ETL (à droite).

L'observation de l'empilement au microscope électronique en transmission (TEM, Figure 3.66) révèle des dépôts d'oxydes très uniformes par PLD et capables de se conformer à la non-uniformité de la pérovskite élaborée par solution. En effet, cette dernière présente des bosses bien que déposée sur surface plane, de par l'étalement de la solution mais aussi la grande taille des grains principaux (~250 nm). Aussi, des défauts tels que des grains de PbI_2 en excès (liés à la formulation) ou des imperfections de surface sont observables. La morphologie colonnaire du NiO_x PLD déposé à haute pression d'O_2 (0,2 mbar) est discernable en vue globale tandis qu'un zoom en TEM conventionnel au niveau du SnO_2 et de l'ITO PLD déposés à basse pression d'O_2 (0,005 – 0,007 mbar) confirme à priori leur état amorphe. Le faible contraste observé entre les couches de SnO_2 et d'ITO en TEM reflète leur parenté chimique et structurale. En effet, l'indium et l'étain, voisins dans le tableau périodique (Z=49 et Z=50), présentent des propriétés de diffusion électronique proches, ce qui réduit la différence de contraste entre les deux matériaux.



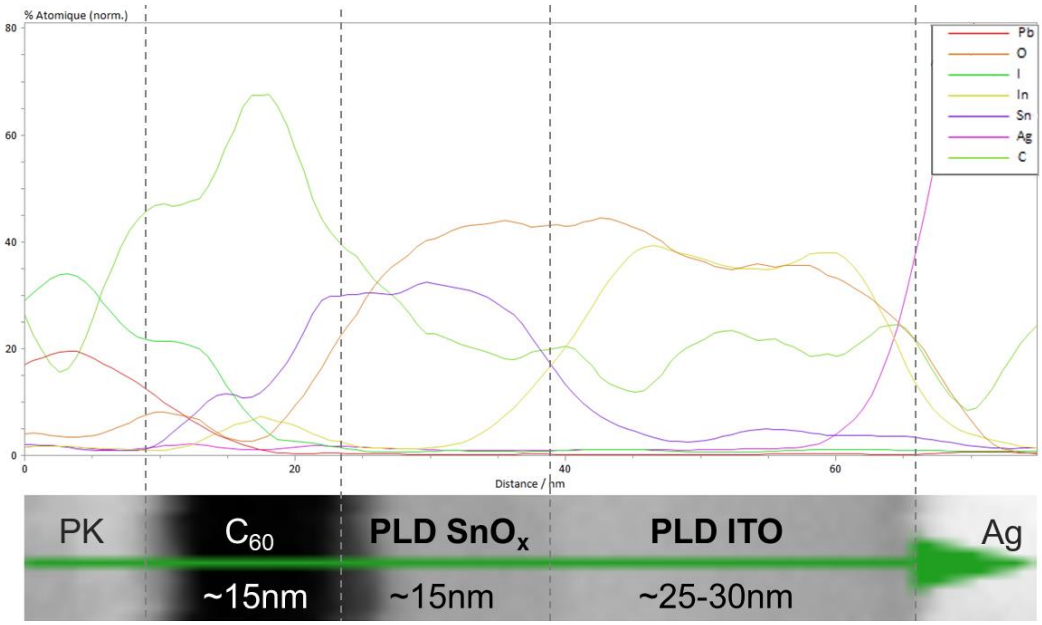


Figure 3.67. Profils chimiques TEM-EDX en ligne à travers une cellule pérovskite (en tandem sur silicium) au niveau des couches d'interface déposées par PLD (intensités corrigées en % Atomique).

L'analyse EDX (Figure 3.67) indique bien l'empilement *Si / InO_x / NiO_x / PK (Pb, I) / C_{60} / SnO_x / $In_ySn_{1-y}O_x$* ainsi que des épaisseurs proches des valeurs attendues. La quantification atomique est globalement de x=1 pour le NiO_x PLD (O et Ni tous deux entre 20 et 30 at.%) et proche de x=1,5 pour le SnO_x PLD (Sn et O plafonnent à ~30 at.% et ~45 at.%). Ces valeurs ne vont pas sans rappeler les stœchiométries des dépôts mesurées par RBS/NRA, avec O/Ni ≈ 1,09±0,10 et O/Sn ≈ 1,50±0,13. A noter que l'ITO montre également un ratio Sn/In de 0,11 proche des proportions attendues (~4 at.% d'étain et ~37 at.% d'indium), pour une cible composée à 10 % de SnO_2 et 90 % d'In_2O_3 en masse (le calcul du ratio molaire donne n_{Sn}/n_{In} = 0,102). Alors que les interfaces apparaissent nettes du côté planaire de l'HTL, elles sont moins bien délimitées au niveau de l'ETL, en raison d'une rugosité plus importante de la face avant. Enfin, la continuité du profil d'oxygène entre SnO_2 / ITO suggère que l'oxyde d'étain forme une interface homogène et compatible avec l'électrode transparente, caractéristique d'un bon candidat comme couche tampon.

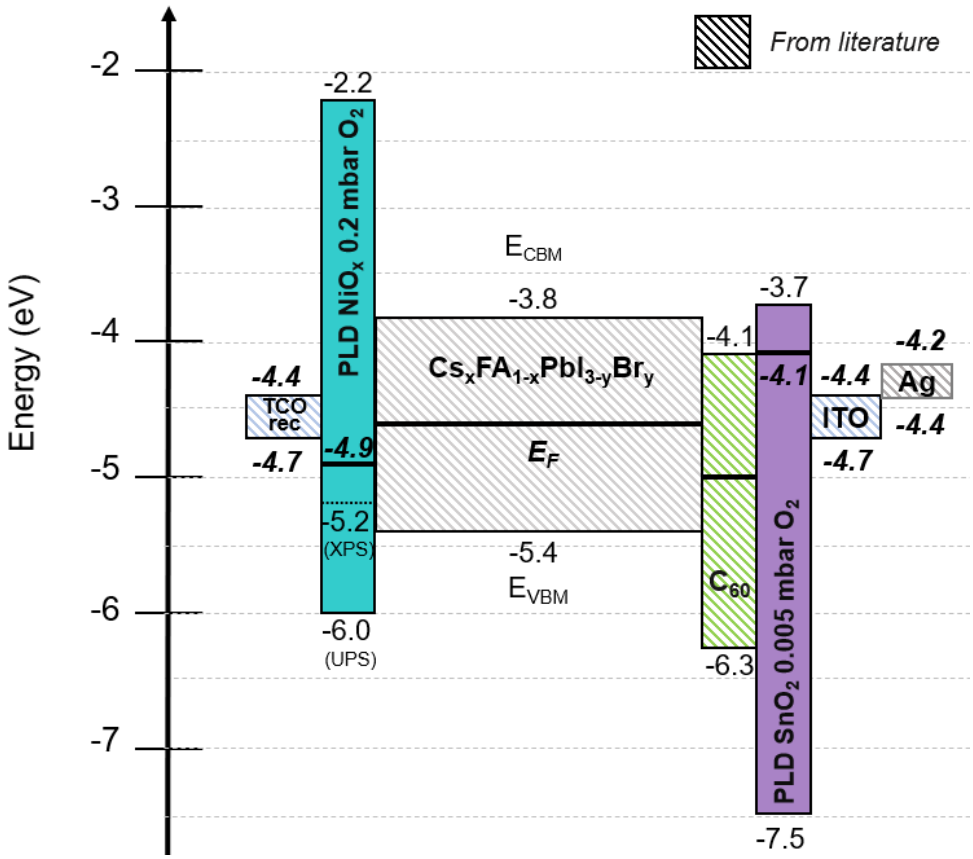


Figure 3.68. Diagramme de bandes de la sous-cellule pérovskite dotée des oxydes sélectifs optimaux déposés par PLD, avant alignement des niveaux de Fermi.

Le diagramme de bandes complet pour SnO_2 et NiO_x PLD optimisés (Figure 3.68) montre des niveaux d'énergie favorables à l'alignement des bandes dans l'ensemble, compatible avec de bons FF et une absence de forme en S (*S-shape*) sur les caractéristiques J-V. Côté SnO_2, le blocage des trous est assuré par une bande de valence profonde. Le transport des électrons est permis par une marche faible avec la bande de conduction de la pérovskite et par un niveau de Fermi plus élevé qui permettra une courbure de bande descendante favorable à la diminution d'énergie des électrons. Côté NiO_x, le niveau de Fermi plus faible que celui de la pérovskite garantit une courbure de bande remontante favorable à la diminution d'énergie des trous et sa bande de conduction élevée assure le blocage des électrons. Toutefois, sa bande de valence inférieure à celle de la pérovskite (d'après la mesure UPS) peut constituer une marche initiale à franchir pour les trous, susceptible d'engendrer notamment une perte de V_{oc}. L'importance de cette marche d'énergie reste à nuancer, d'abord par la position du VBM obtenu par XPS qui suggère plutôt une absence de barrière énergétique, ensuite par la position réelle de la bande de valence de la pérovskite qui peut différer de celle de la composition issue de la littérature.

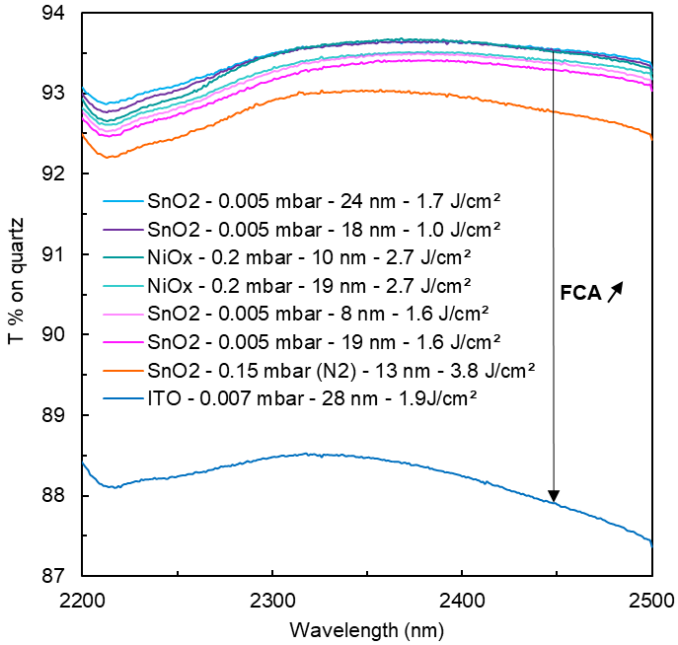


Figure 3.69. Transmittance (T%) des oxydes de contact déposés par PLD entre 2200 et 2500 nm pour évaluer l'absorption des porteurs libres (FCA).

En complément, un zoom sur la transmittance des oxydes dans l'infrarouge (Figure 3.69) met en évidence le phénomène d'absorption des porteurs libres ou FCA (*free carrier absorption*). Une transmittance plus faible dans cette région est un indicateur d'une densité de porteurs libres plus importante si l'effet de l'épaisseur peut être raisonnablement écarté. Cet effet semble se vérifier puisque l'ITO qui transmet le moins a la plus haute conductivité (par sa concentration de porteurs élevée ~10^{21} cm^{-3}), suivi par le SnO_2 déposé à haute pression d'azote qui présente une assez faible résistivité. Viennent ensuite avec une meilleure transmission les couches de SnO_2 et de NiO_x les plus sélectives d'après les résultats d'intégration, globalement très résistives. Leur regroupement suggère des densités de porteurs relativement proches et en principe peu élevées (probablement < 10^{18} cm^{-3}), étant donné la difficulté à les mesurer par la méthode Van-der-Pauw à température ambiante.

3.3.3 Etude de la stabilité des cellules tandem

3.3.3.1 Stabilité au stockage et après vieillissement accéléré

Dans un premier temps, la stabilité intrinsèque des cellules tandem intégrant différents oxydes déposés par PLD a été évaluée. D'abord, l'empilement des matériaux doit être stable en stockage inerte sans influence de l'environnement. Ensuite, il est souhaitable que les cellules résistent à un éclairement prolongé en circuit ouvert (toujours sous atmosphère inerte). En effet, le trempage lumineux (*light soaking*) agit comme un vieillissement accéléré de la cellule pérovskite.

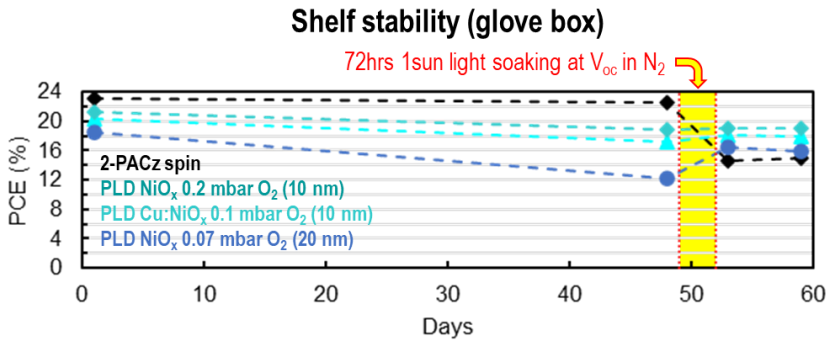


Figure 3.70. Stabilité du rendement des cellules tandem stockées en boîte à gants (N_2) intégrant différentes conditions de NiO_x PLD à la place de la molécule 2-PACz. Les cellules sont momentanément exposées à l'air ambiant pour chaque point de mesure (simulateur hors boîte à gants). L'intervalle jaune indique un test de vieillissement accéléré (type ISOS-L-1).

S'agissant des cellules avec HTL en NiOx PLD et ETL en BCP, la performance de la condition de dépôt optimale (0,2 mbar) est restée relativement stable en stockage (Figure 3.70), avec toutefois une légère dégradation associée à l'apparition d'une résistance série. Cette évolution pourrait résulter de la sensibilité de l'interface NiO/pérovskite aux réactions redox, possiblement accentuée par la protection limitée qu'offre la fine couche de BCP (≈ 5 nm) en dehors de la zone active.

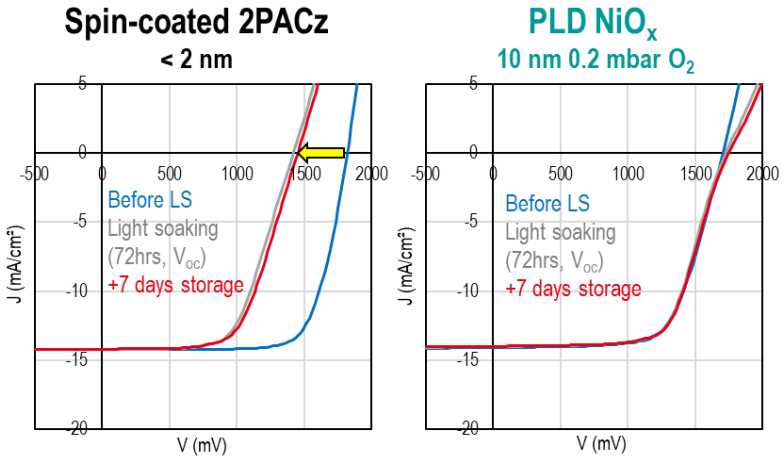


Figure 3.71. Maintien de la V_{oc} en vieillissement accéléré en remplaçant le 2-PACz par le NiO_x PLD (courants sans correction d'ombrage).

Après trempage lumineux sous éclairement 1sun pendant 72h en circuit ouvert, en boîte à gants sous N_2, le NiO_x PLD résiste mieux que le 2-PACz, en particulier grâce à la conservation de la V_{oc} (Figure 3.70 et Figure 3.71). Le dépôt d'un HTL en oxyde de nickel par PLD permet donc à la cellule de supporter un vieillissement se rapprochant d'un test type ISOS-L-1.

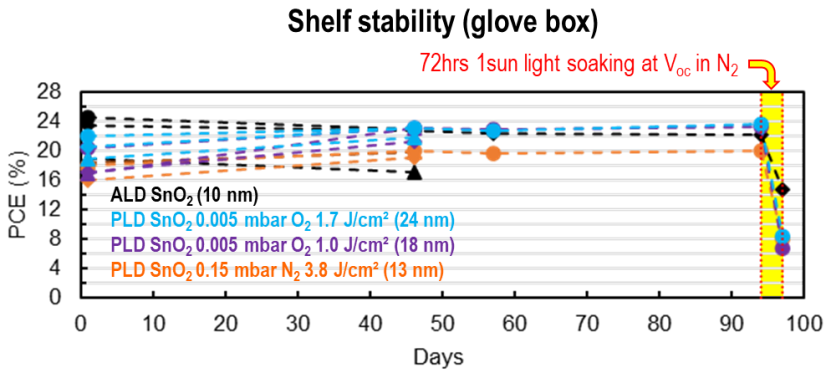
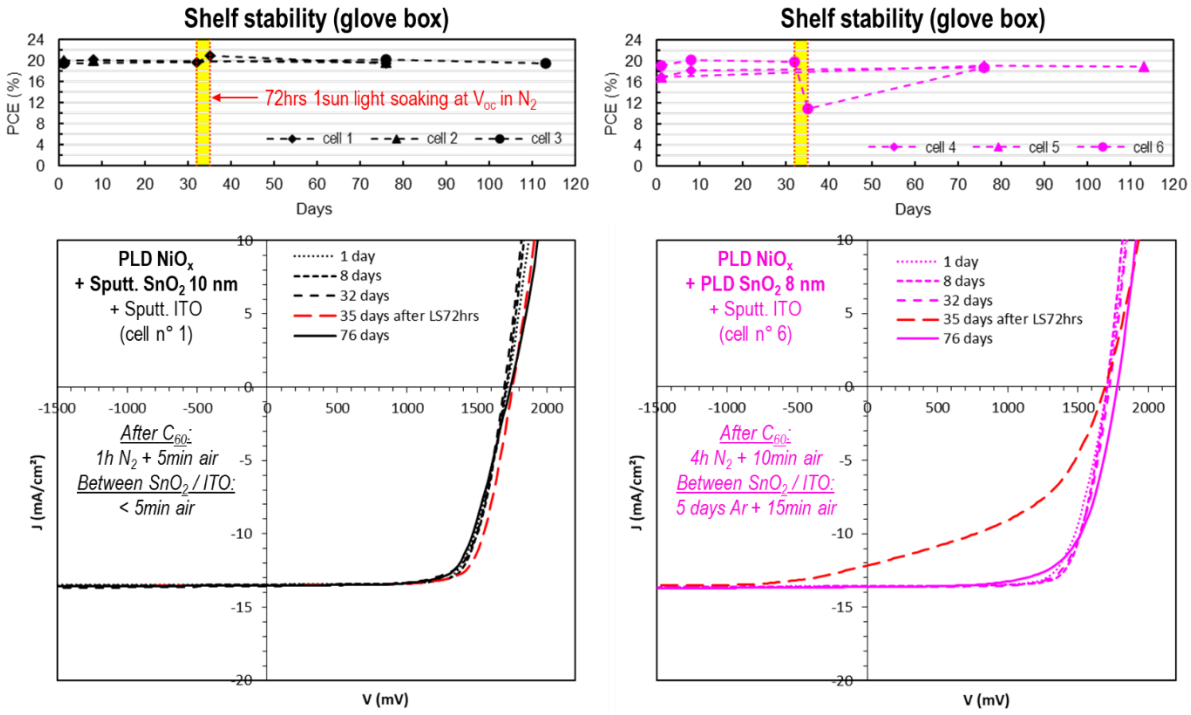


Figure 3.72. Stabilité du rendement des cellules tandem stockées en boîte à gants (N_2) intégrant différentes conditions de SnO_2 PLD à la place de l'ALD. Les cellules sont momentanément exposées à l'air ambiant pour chaque point de mesure (simulateur hors boîte à gants). L'intervalle jaune indique un test de vieillissement accéléré (type ISOS-L-1).

Pour les cellules intégrant un ETL en SnO_2 PLD avec un HTL en 2-PACz, un phénomène de maturation initiale des performances est observé par rapport au SnO_2 de référence par ALD, avec ensuite un rendement stable sur plus de 3 mois (Figure 3.72). A contrario, les performances du SnO_2 ALD observent même une tendance à la baisse sur la première cinquantaine de jours. En comparaison, les références à base de BCP ne montrent pas de maturation initiale ou de dégradation de leurs performances en stockage, au moins sur une cinquantaine de jours. Après trempage lumineux de 3 jours dans les mêmes conditions que précédemment, l'ETL en SnO_2 PLD avec HTL en 2-PACz semble peu stable en vieillissement accéléré (en raison de l'apparition d'une barrière de courant dans la cellule top). Idéalement, un HTL plus robuste tel que le NiO_x, capable de résister au crash test, serait plus adapté pour isoler en bonne et due forme la résilience du SnO_2.



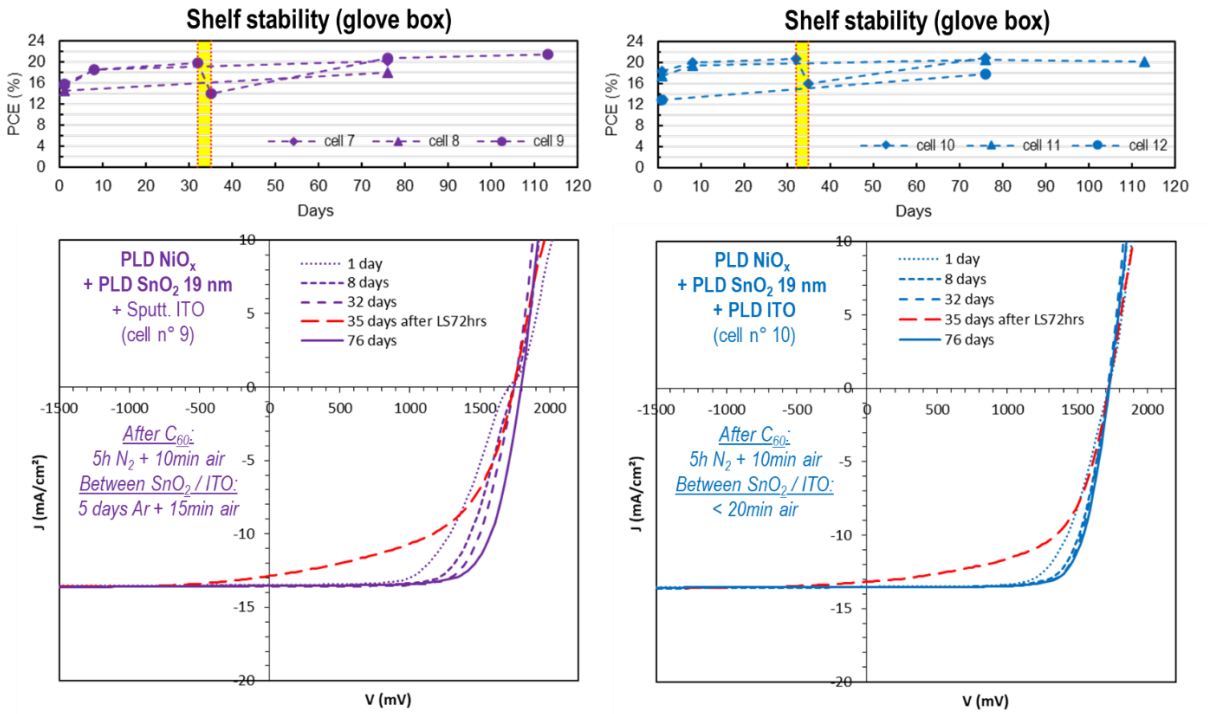


Figure 3.73. Stabilité des cellules tandem stockées en boîte à gants (N_2) intégrant NiO_x, SnO_2, voire ITO par PLD, à la place de références SnO_2 / ITO par sputtering. Les cellules sont momentanément exposées à l'air ambiant pour chaque point de mesure (simulateur hors boîte à gants). L'intervalle jaune indique un test de vieillissement accéléré type ISOS-L-1 imposé sur une seule cellule dont l'évolution de la courbe JV est représentée (courants sans correction d'ombrage).

Enfin, dans le cas d'un HTL en NiO_x PLD avec un ETL en SnO_2 PLD (et éventuellement une électrode transparente en ITO PLD), une maturation initiale des performances en stockage a été de nouveau observée, cette fois par rapport au SnO_2 de référence par pulvérisation cathodique. En effet, les performances du couple NiO_x / SnO_2 PLD se stabilisent après une semaine puis restent globalement stables après plus de 110 jours (Figure 3.73). De plus, les cellules ne montrent pas de dégradation de leur résistance série résultant du NiO_x PLD lorsque l'ETL est en SnO_2. A cela deux hypothèses possibles, soit la bonification du SnO_2 PLD compense la dégradation éventuelle du NiO_x PLD, soit le SnO_2 est une meilleure encapsulation pour l'empilement permettant de limiter les réactions à l'interface NiO/PK.

Suite au trempage lumineux sur 72h, la paire SnO_2 / NiO_x PLD se dégrade moins que SnO_2 / SAM, essentiellement grâce au NiO_x plus robuste que le 2PACz, qu'au SnO_2 lui-même. En outre, les cellules recouvrent totalement leur performance au bout d'un certain temps, ce qui pourrait indiquer que les oxydes déposés par PLD ne subissent pas de dégradation irréversible. Néanmoins, la cinétique de ce phénomène de guérison resterait à déterminer en raison du délai important entre les mesures. Une telle récupération ferait plutôt penser à des effets d'accumulation ou de désertion ionique.

Par ailleurs, une couche de SnO_2 trop fine semble exacerber la dégradation occasionnée par le vieillissement accéléré. A l'inverse, le dépôt d'un ITO PLD enchaîné rapidement après le SnO_2 au Leti, à la place de celui par pulvérisation cathodique à l'INES, semble limiter la dégradation du FF. Il est raisonnable de penser que l'enchaînement optimal des couches de C_{60}/SnO_2/ITO, avec le moins d'attente et d'exposition à l'air possible, limite la dégradation. Le SnO_x de référence, élaboré à l'INES dans le même équipement PVD que l'ITO et sur le même plateau, semblerait en témoigner. Par ailleurs, la présence d'un recuit à 110°C nécessaire au bon fonctionnement du SnO_x PVD pourrait expliquer une différence de

comportement avec le SnO_2 PLD totalement *room-temperature*. D'une part, un recuit peut réduire les défauts pièges et les recombinaisons interfaciales, assurant une meilleure tenue en circuit ouvert sous excitation lumineuse. D'autre part, il est susceptible de densifier voire de cristalliser le SnO_x, tout en améliorant son adhésion avec l'ITO et son rôle de barrière vis-à-vis de la migration d'halogènes.

3.3.3.2 Identification de mécanismes de dégradation potentiels par analyse des profils chimiques

Etant donné que les cellules tandem dotées du SnO_x obtenu par pulvérisation cathodique douce ont conservé leurs performances immédiatement après vieillissement accéléré, une analyse de défaillance des cellules intégrant un SnO_2 PLD a été menée afin d'identifier de potentiels mécanismes de dégradation. Néanmoins, la perte de performance à l'issue du trempage lumineux étant temporaire pour l'oxyde d'étain PLD, l'idéal aurait été d'étudier la défaillance immédiatement après vieillissement. Or pour des raisons pratiques, l'analyse des profils chimiques présentée ci-après n'a pu être réalisée qu'une fois le rendement des cellules restauré. Il est donc nécessaire de prendre un certain recul sur les différences observées.

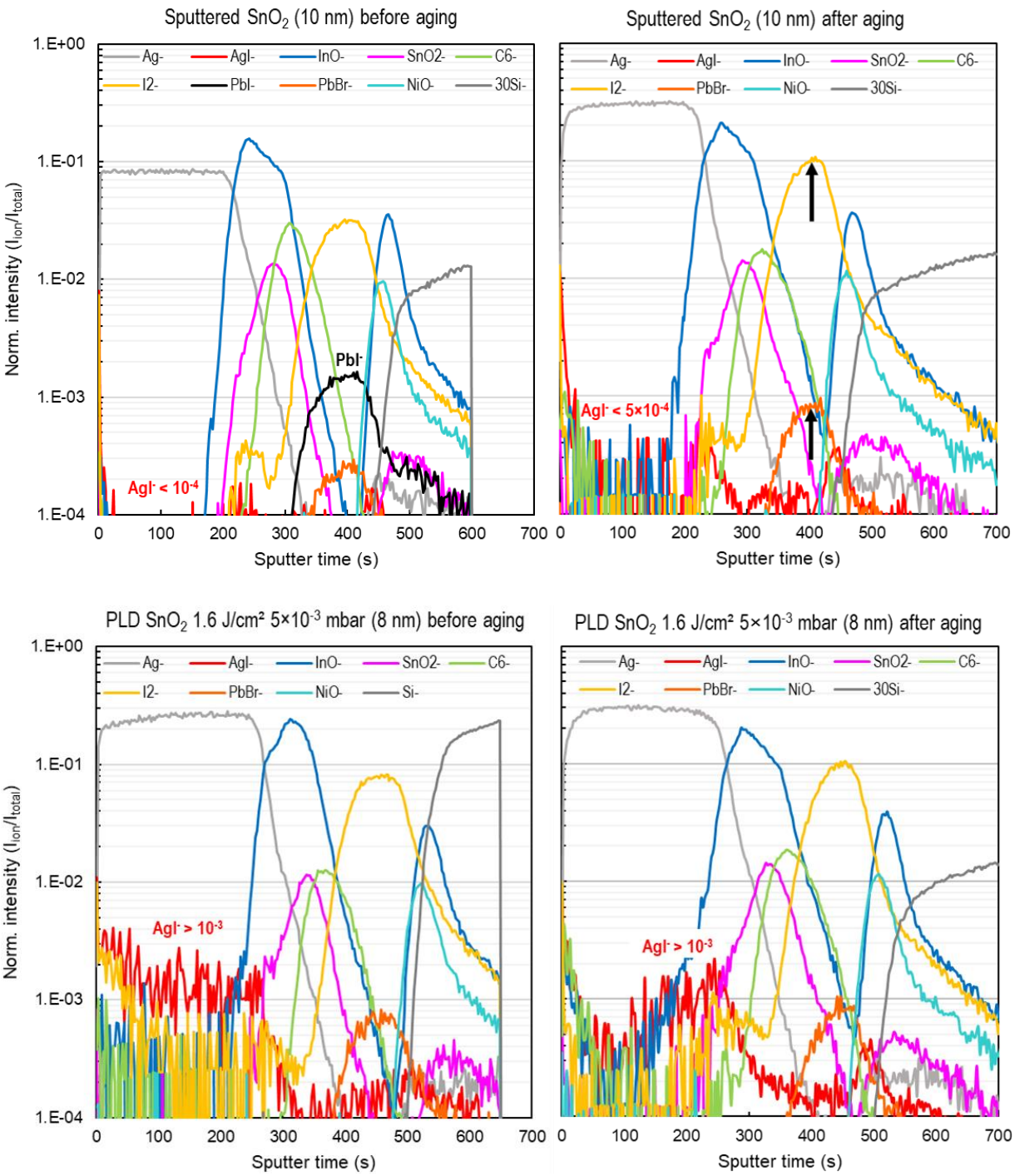


Figure 3.74. Profils chimiques obtenus par ToF-SIMS (en polarisation négative) à travers des sous cellules pérovskite en tandem sur silicium avant et après vieillissement (light soaking 72h, V_{oc}), dont l'ETL en SnO_2 est élaboré soit par pulvérisation cathodique (référence laboratoire) soit par PLD. La zone d'ablation choisie se situe au centre du busbar d'argent à proximité du placement des pointes pour les mesures J-V.

Les profils chimiques obtenus par spectrométrie de masse (Figure 3.74), comparant des cellules tandem intactes (stockées en boîte à gants) avec d'autres vieillies par trempage lumineux sur 72h, révèlent des différences notables entre le procédé SnO_2 de référence et son alternative par PLD. D'abord, il y aurait davantage d'AgI dans l'électrode d'argent pour le SnO_2 PLD, et ce même avant vieillissement. En effet, la migration de l'iode dans les pérovskites halogénées est un phénomène très largement rapporté et l'attirance entre le I^- et l'Ag^+ de l'électrode est susceptible de former AgI. A cela au moins trois explications possibles : soit les 8 nm de SnO_2 PLD ne suffisent pas pour faire barrière à l'iode, soit l'exposition plus

importante des cellules à l'air avant et après dépôt du SnO_2 PLD (environ 30 min contre 5 min pour le SnO_2 par pulvérisation cathodique) favorise d'entrée l'accumulation d'iode à la surface, soit le recuit à 110°C de l'oxyde pulvérisé renforce sa propriété de barrière contre les migrations d'halogènes. Quoi qu'il en soit, la migration initiale d'une partie de l'iode pourrait expliquer une sensibilité accrue au vieillissement sous illumination prolongée et polarisation en tension. A noter que les profils relatifs aux oxydes eux-mêmes (SnO_2, InO_x, NiO) ne semblent pas se dégrader particulièrement, témoignant de leur stabilité intrinsèque. En ce sens également, le recouvrement des performances observé pour les cellules vieillies suggère peu de dégradations irréversibles.

Par ailleurs, le fragment PbI est ressorti au niveau de la couche de pérovskite uniquement pour le SnO_2 de référence avant vieillissement. Sa présence semble associée à une intensité de I_2 plus faible (de PbBr également), qui remonte lorsqu'il n'apparaît plus après vieillissement. Ces variations conjointes pourraient être liées et indiqueraient alors que l'iode se retrouve moins lié au plomb du fait du vieillissement. Toutefois, des informations complémentaires seraient indispensables pour confirmer cette hypothèse (telles qu'une profilométrie XPS par exemple). D'ailleurs, après dissipation du PbI, la présence d'AgI semble légèrement plus marquée (bien que moins significative qu'avec le SnO_2 PLD), corroborant plus avant le phénomène de migration de l'iode.

3.3.3.3 Stabilité opérationnelle des cellules encapsulées en conditions extérieures

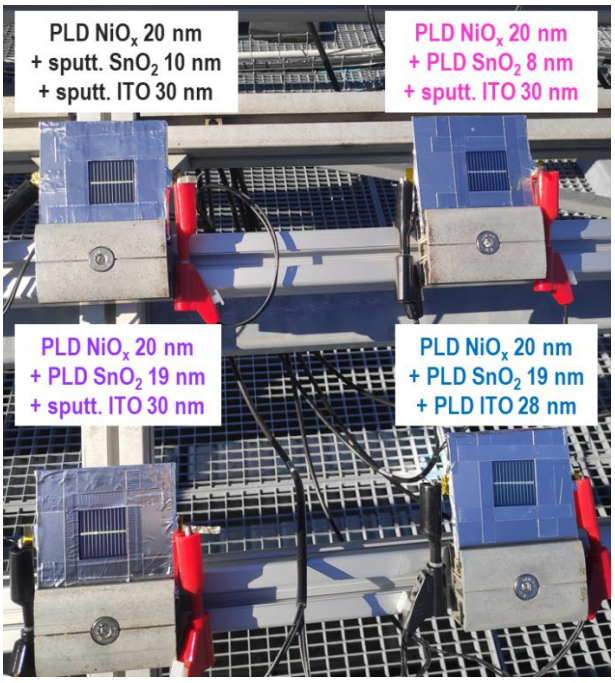


Figure 3.75. Cellules tandem PK/Si 9 cm² intégrant jusqu'à 3 oxydes de contact fabriqués par PLD, encapsulées en mini-modules et placées sur le toit du CEA INES en MPPT (*maximum power point tracking*).

Dans un second temps, la stabilité extrinsèque des cellules tandem intégrant NiO_x et SnO_2 déposés par PLD en qualité d'HTL et d'ETL a été évaluée, en les encapsulant (verre + colle DELO + ruban adhésif aluminisé réfléchissant) puis en les installant sur le toit en suivi du point de puissance maximale (MPPT). Ce test de stabilité en conditions réelles extérieures (Figure 3.75) rentre dans la catégorie ISOS-O-3.

Préalablement à l'encapsulation, une couche antireflet de MgF_2 de 85 nm a été évaporée sur les cellules pour minimiser d'éventuelles réactions avec la colle, qui se dégrade et jaunit sous exposition UV.

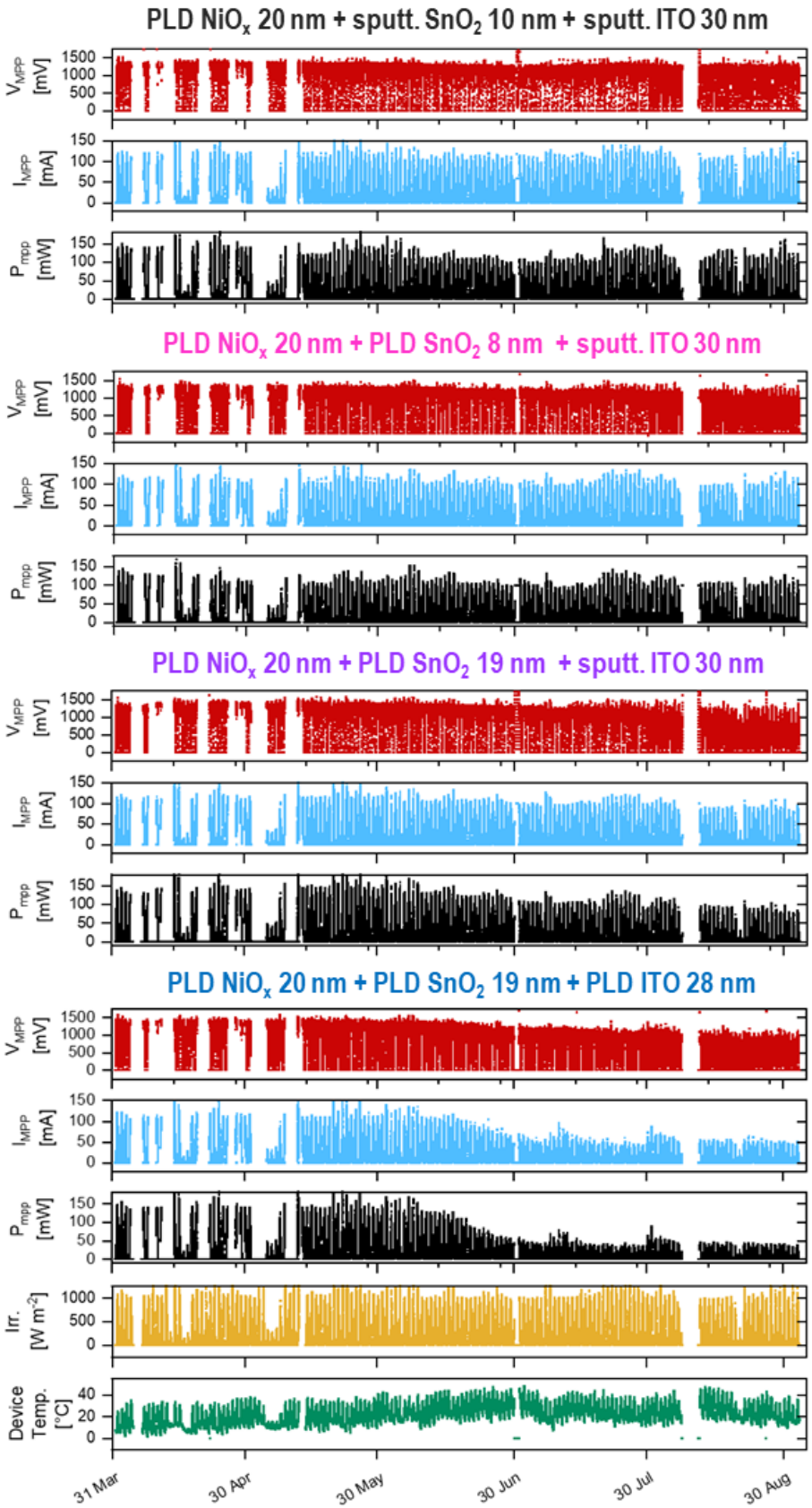


Figure 3.76. Suivi du point de puissance maximal (MPPT) des cellules tandem encapsulées sur plus de 5 mois (3648 h), sans correction d'ombrage du courant.

Au bout de 3624 heures (1er avril à 30 août, Figure 3.76), la cellule intégrant un HTL en NiO_x PLD et un ETL en SnO_x PVD est capable de délivrer encore 100 % de sa puissance initiale, en ayant néanmoins observé une baisse sur juin-juillet. Cette stabilité est suivie de près par la cellule intégrant un ETL en SnO_2 PLD de 8 nm, qui conserve 92 % de sa puissance de départ en observant elle aussi une légère baisse sur juin-juillet. Vient ensuite la cellule dotée d'un SnO_2 PLD de 19 nm, qui se révèle moins stable en ne maintenant que 70 % de sa puissance. A la fin du peloton, la cellule intégrant une électrode en ITO PLD de 28 nm affiche seulement 28 % de sa puissance initiale, à cause d'une dégradation assez drastique de la résistance série (et du courant) survenue sur la deuxième moitié du mois de juin. A titre de comparaison, une cellule de référence avec couches de transport de charges organiques (2PACz, BCP) et encapsulation identique, conserve 66 % de rendement après 5 mois (extrapolé de 17% de dégradation sur 2,5 mois en juillet-septembre). Il semblerait donc qu'une approche inorganique au niveau des couches de contact soit bénéfique à la stabilité des performances.

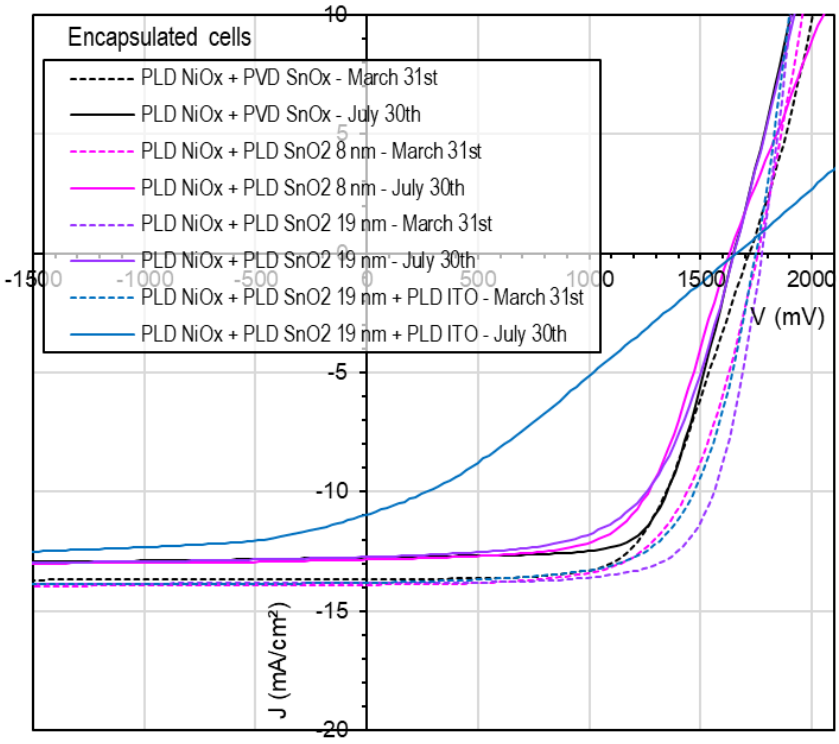


Figure 3.77. Caractéristiques JV des cellules tandem encapsulées juste avant installation sur le toit (31 mars) et après 4 mois en MPPT à l'extérieur (30 juillet), sans correction d'ombrage du courant.
(N.B. : l'offset de courant provient principalement d'une recette de mesure non ajustée après changement de lampe)

La comparaison des caractéristiques JV des cellules tandem encapsulées juste avant installation sur le toit au 31 mars et après 4 mois en MPPT à l'extérieur au 30 juillet (Figure 3.77), révèle une diminution de ~100 mV de la V_{oc} pour toutes les cellules, témoignant de l'apparition d'une barrière dans le sens d'injection des porteurs. Il est possible que la formation de cette barrière de potentiel provienne de l'interface NiO/PK non passivée, commune à toutes les cellules. De plus, les deux cellules dotées d'un SnO_2 PLD suivi d'un ITO de référence par PVD montrent un FF dégradé du fait de l'apparition d'une résistance série. A l'inverse, la cellule intégrant un SnO_2 PVD part d'une résistance série élevée, qui se résorbe avec la perte de V_{oc} (elle maintient donc mieux une puissance initialement inférieure). Cette résistance pourrait donc provenir des interfaces du SnO_2 différentes selon le procédé de fabrication, d'autant plus considérant le recuit appliqué après dépôt du SnO_2 par pulvérisation cathodique (avec ITO).

Enfin, le FF de la cellule comportant une électrode d'ITO PLD s'est fortement dégradé, à cause notamment d'une résistance série devenue très élevée. Ceci suggère des contacts dégradés voire corrodés, peut-être à cause de la morphologie amorphe de l'ITO PLD, ou du délai avant le dépôt de la grille d'Ag, ou encore d'une défaillance de l'encapsulation liée au vieillissement estival de la colle. Aussi, la recette d'ITO PLD n'a pas fait l'objet d'une optimisation poussée en vue d'une intégration PV contrairement au SnO_2 ou au NiO_x, ce qui laisse penser qu'une condition de dépôt plus adaptée serait possible.

3.4 Conclusion du chapitre 3

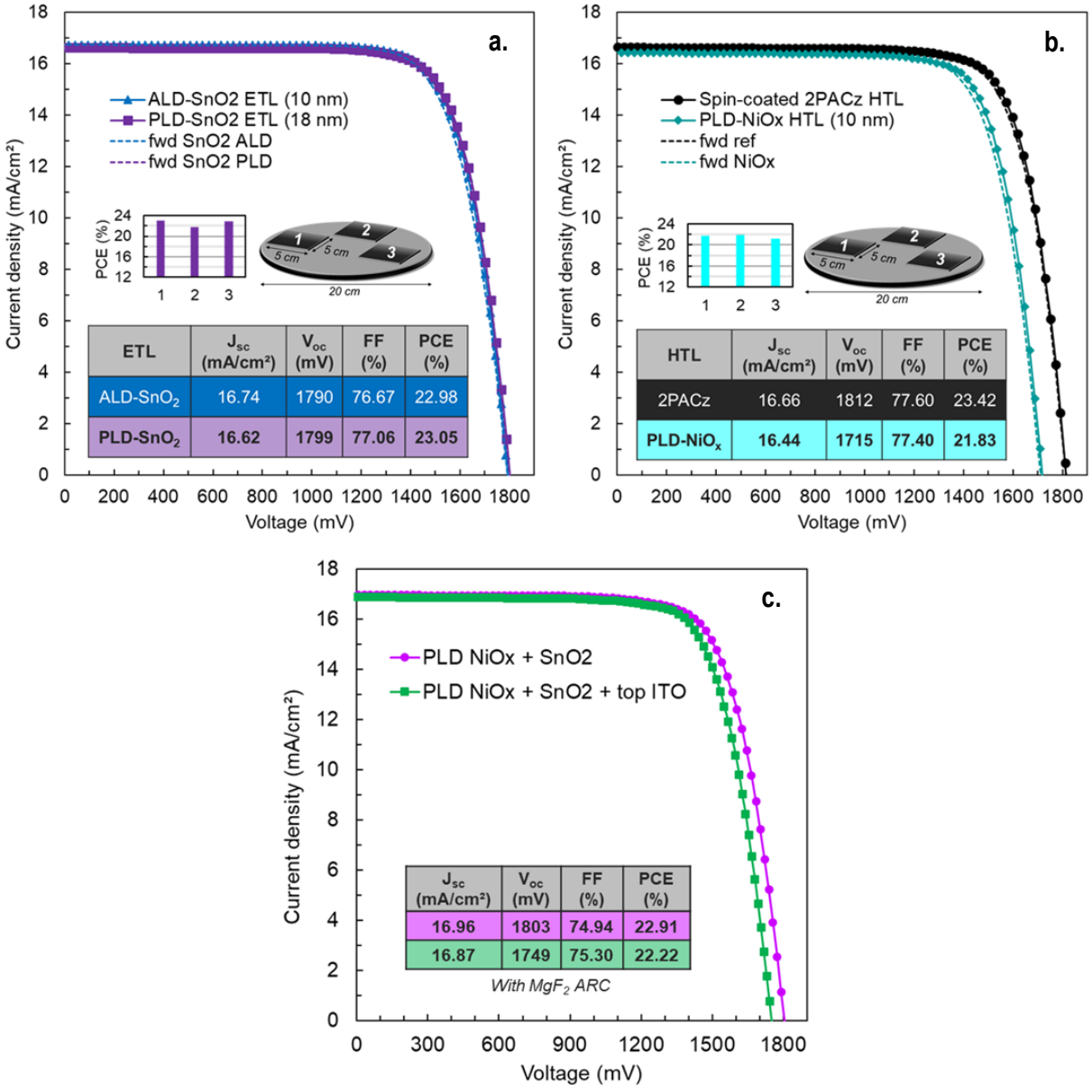


Figure 3.78. Synthèse des meilleures cellules tandem planaires p-i-n 9 cm² intégrant : a. SnO_2 PLD séparément, b. NiO_x PLD séparément, c. SnO_2 et NiO_x PLD en simultané, voire ITO PLD.

Tout d'abord, le SnO_2 amorphe déposé par PLD à température ambiante sans endommagement de la couche d'extraction en C_{60} ni de l'absorbeur sensible en pérovskite, a permis une intégration inédite en cellules tandem pérovskite/silicium p–i–n de 9 cm² (Figure 3.78.a). En empilement planaire sans passivation ni antireflet, les cellules ont atteint 23 % de rendement (PCE) et 77 % de facteur de forme (FF), des performances équivalentes à l'oxyde obtenu par ALD. Cette intégration, réalisée en cellules tandem de grande surface par rapport à la plupart des dispositifs rapportés, a en outre montré des performances plutôt uniformes entre les cellules réparties sur un wafer 200 mm, soit une surface de 314 cm², ici recouverte à une vitesse de 2,1 nm/min (10 Hz).

Ensuite, le NiO_x colonnaire et polycristallin déposé par PLD à température ambiante a été lui aussi intégré de façon inédite en cellules tandem pérovskite/silicium p–i–n de 9 cm² (Figure 3.78.b), conduisant à des dispositifs de 22 % de PCE et 77 % de FF (en empilement d'essai simplifié). De plus, cet oxyde robuste a montré une stabilité confirmée sous illumination prolongée par rapport à une référence organique en 2-PACz de type SAM, au prix d'un compromis raisonnable sur la tension de circuit ouvert (V_{oc}) initiale. Ici aussi, les dépôts PLD ont donné une bonne uniformité des performances entre les cellules tandem réparties sur une surface de 314 cm², avec une vitesse de dépôt de 2,3 nm/min (50 Hz).

Enfin, l'association de ces deux oxydes métalliques dans une même cellule, éventuellement accompagnée d'une électrode transparente d'ITO déposée également par PLD (Figure 3.78.c), a démontré la faisabilité de la fabrication des trois couches de contact de la sous-cellule pérovskite à partir d'une même technologie de dépôt physique. Les cellules tandem p-i-n de 9 cm² ont atteint entre 22 et 23 % de rendement, 75 % de FF et 1800 mV de V_{oc} (sans SAM), avec un fonctionnement stable après encapsulation et suivi en conditions extérieures pendant cinq mois. En effet, avec au préalable des performances en stockage inerte stables voire bonifiées au bout de 2712h, les cellules tandem intégrant un ETL en SnO_2 PLD et un HTL en NiO_x PLD ont conservé sur le toit jusqu'à 92 % de leur puissance de départ après 3624h. Positionnée dans l'état de l'Art, l'intégration combinée de trois oxydes de contact déposés par PLD en cellules tandem pérovskite-sur-silicium de configuration p-i-n est une démonstration unique au regard des travaux déjà publiés.

4. Développement d'un absorbeur en pérovskite halogénée inorganique par PLD

4.1 Faisabilité du dépôt de pérovskite inorganique $CsPbI_3$ par PLD

Le $CsPbI_3$ est une pérovskite halogénée entièrement inorganique de structure ABX_3, où $A = Cs^+$, $B = Pb^{2+}$ et $X = I^-$. Dans sa forme idéale à haute température (> 310°C)[131], le $CsPbI_3$ adopte un réseau cubique de type pérovskite dans lequel les cations Pb^{2+} sont coordonnés octaédriquement par les anions iodure, tandis que les cations Cs^+ occupent les sites interstitiels entre les octaèdres PbI_6 partageant leurs sommets[29], [131], [132], [133]. Cette phase noire photoactive, souvent désignée comme la phase α, présente un gap direct d'environ 1,7 eV, ce qui la rendrait bien adaptée en tant qu'absorbeur de cellule supérieure en tandem sur silicium[12].

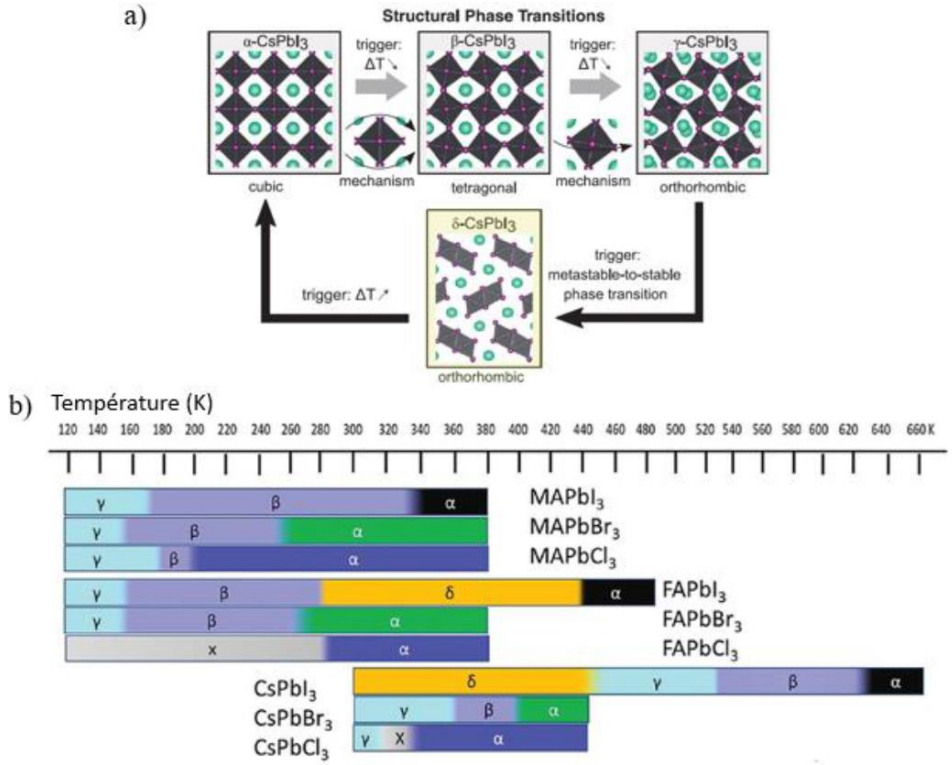


Figure 4.1. a) Illustration des transitions de phases du $CsPbI_3$.[132] b) Représentation des phases cristallines thermodynamiquement stables en fonction de la composition des pérovskites et de la température.[134]

À température ambiante, la phase α est instable et tend à se transformer en polymorphes de symétrie plus basse (Figure 4.1). Les phases β (tétragonale) et γ (orthorhombique) conservent toutes deux une structure de type pérovskite et l'aspect noir associé à la phase photoactive, bien qu'elles impliquent une inclinaison des octaèdres PbI_6 par rapport à la structure cubique. Ces phases restent semiconductrices et conservent des performances photovoltaïques raisonnables, mais elles constituent généralement des

états intermédiaires sur la voie menant à la phase δ non pérovskite[16], [29], [131], [132], [133]. Dans les faits, la manifestation du $CsPbI_3$ couramment étudiée expérimentalement est bien une pérovskite métastable de phase orthorhombique γ (Figure 4.2.b).

La forme finale la plus stable à température ambiante est la phase jaune δ non pérovskite, également orthorhombique, constituée d'un arrangement unidimensionnel d'octaèdres PbI_6 partageant leurs arêtes. Cette réorganisation structurale supprime la connectivité tridimensionnelle nécessaire au transport efficace des charges, réduit drastiquement la mobilité des porteurs et élargit le gap à plus de 2,8 eV, rendant le matériau essentiellement inactif pour la conversion photovoltaïque. La transition α → δ est irréversible en conditions ambiantes sans apport de chaleur et constitue le principal verrou de stabilité du $CsPbI_3$ en dispositif photovoltaïque[29].

D'un point de vue géométrique, le $CsPbI_3$ présente un facteur de tolérance de Goldschmidt (t) d'environ 0,81 à 0,85[131], inférieur à la plage idéale de stabilité cubique (0,9–1,0). Ce faible facteur de tolérance, issu essentiellement de la petite taille du césium, explique la tendance naturelle du $CsPbI_3$ à se distordre hors de la phase cubique α à basse température. Contrairement au $CsPbBr_3$ capable de maintenir thermodynamiquement une distorsion à température ambiante (Figure 4.1.b), la liaison Cs-I est moins forte et moins rigide que Cs-Br, rendant le réseau de $CsPbI_3$ plus sensible aux rotations d'octaèdres. Le facteur octaédrique (μ) est d'environ 0,45 pour le couple Pb^{2+}/I^-, ce qui se situe dans le domaine de stabilité des octaèdres BX_6, sans toutefois compenser l'effet déstabilisant du faible facteur de tolérance.

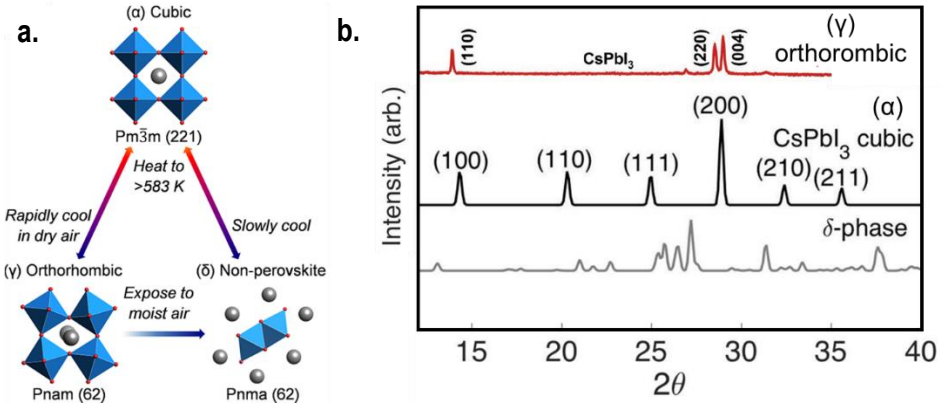


Figure 4.2. a. Principe du recuit puis trempe de la phase pérovskite de $CsPbI_3$, par rapport à un refroidissement lent. b. Comparaison des pics de diffraction de rayons X attendus pour les phases pérovskite cubique (α)[135] et orthorhombique (γ), ou non-pérovskite (δ)[135]. Le diffractogramme de la phase γ est issu d'un dépôt rapporté par PLD[107].

Le recuit thermique est apparu comme l'une des stratégies les plus efficaces pour induire et stabiliser temporairement les phases noires fonctionnelles du $CsPbI_3$, en fournissant l'énergie thermique nécessaire pour activer la transition de phase δ → α. Un chauffage au-delà de 310 °C[131] (jusqu'à 340 voire 360 °C selon les sources[107], [133], [134]) permet au matériau d'adopter la phase cubique α, qui se transforme ensuite en phases β ou γ de plus basse symétrie lors du refroidissement. En cas de trempe rapide (*quenching*), ces polymorphes noirs peuvent être piégés cinétiquement à température ambiante, empêchant le retour vers la phase δ tant que la couche reste protégée de l'air humide (Figure 4.2.a). Ce concept de stabilisation cinétique est fondamental : bien que la phase δ reste thermodynamiquement favorisée, le recuit suivi d'une trempe crée une barrière énergétique qui ralentit la transformation et

prolonge la durée de vie de la phase noire[132]. Cette stratégie de trempe a déjà fait ses preuves pour obtenir la phase γ après dépôt par PLD.[107]

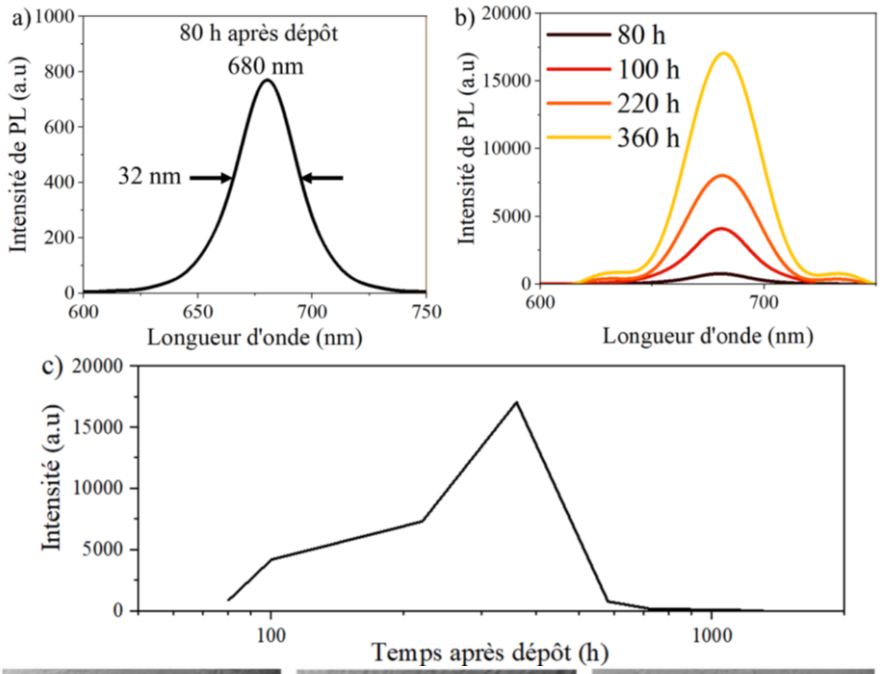
De plus, le recuit peut améliorer les caractéristiques cristallographiques et microstructurales du $CsPbI_3$. Les traitements à haute température conduisent généralement à la formation de grains de grande taille et bien texturés. La taille des grains, leur orientation et la texture influencent directement la stabilité de phase, car des domaines plus grands et mieux connectés sont moins propices à la nucléation de la phase δ. Le recuit n'induit donc pas seulement la phase noire, mais améliore également la morphologie du film, ce qui retarde la dégradation[131]. Les contraintes induites lors du recuit et du refroidissement jouent également un rôle clé. Les distorsions associées aux transitions de phase, combinées aux différences de dilatation thermique entre le film et le substrat, génèrent des contraintes d'interfaces qui modifient le paysage d'énergie libre. Celles-ci favorisent la stabilisation de la phase noire et freinent la transition vers la phase δ. Dans les dispositifs en couches minces, le confinement d'interface et les contraintes bi-axiales contribuent ainsi significativement à la métastabilité de la phase noire à température ambiante[132]. Enfin, le recuit influence également les propriétés optoélectroniques fondamentales du $CsPbI_3$, en affectant notamment le gap, la mobilité des porteurs et la tolérance aux défauts[131], [133].

De manière générale, le recuit suivi d'une trempe constitue l'approche privilégiée pour stabiliser le $CsPbI_3$ sous sa forme pérovskite noire recherchée. Bien qu'il ne supprime pas totalement la force motrice thermodynamique intrinsèque menant à la phase δ, il permet la formation d'une phase optiquement active piégée cinétiquement, suffisamment stable pour la fabrication de dispositifs. Une fois dans l'empilement, la métastabilité de l'absorbeur en $CsPbI_3$ peut être figée davantage par ingénierie des couches d'interfaces.

a.

Nature du substrat	Pression de dépôt (mbar)	Température du « heater » (°C)	Fréquence de dépôt (Hz)	Fluence laser (J/cm²)	Nombre de kpulse	Type de cible utilisée	Vitesse de dépôt observée (nm/kpulse)
SiO_2/Si	0,005	-	10	2,2	6	TP, 68%, 2,5x2,5 cm²	20

b.



c.

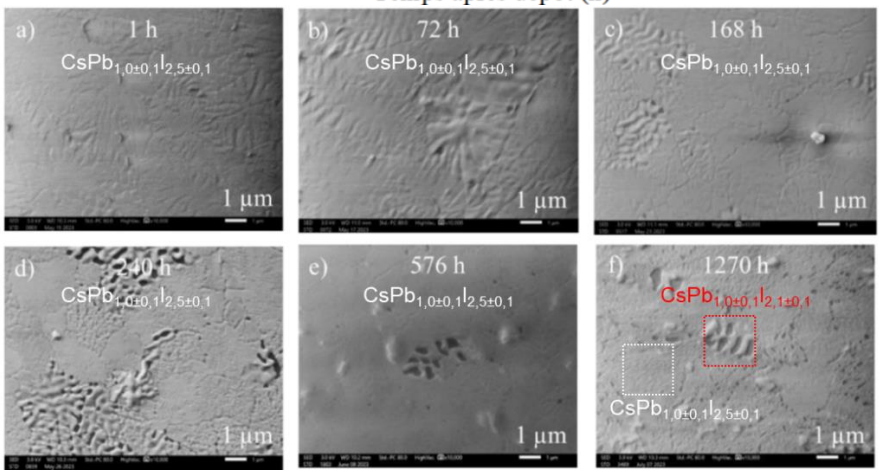


Figure 4.3. Etude préliminaire du dépôt de $CsPbI_3$ par PLD réalisée par Elsa Parrat[21] : a. Paramètres de dépôt PLD, b. Suivi de la photoluminescence du dépôt dans le temps (échantillon conservé à l'ambiante à l'abri de la lumière), c. Suivi dans le temps de la morphologie et de la composition du dépôt au MEB avec analyse EDX.

Les tous premiers dépôts de $CsPbI_3$ dans le bâti PLD utilisé au CEA LETI ont été réalisés par Elsa Parrat à l'occasion d'une thèse sur les pérovskites inorganiques pour l'émission de lumière, centrée sur le $CsPbBr_3$[21]. Cette étude préliminaire a été menée à basse pression d'argon en arrière-plan dans la chambre (5×10^{-3} mbar), mais surtout à partir d'une petite cible de fabrication expérimentale. En effet, ce type de matériaux n'était alors proposé par aucun fournisseur conventionnel de cibles PVD. Réalisée en interne par thermo-pressage manuel de poudres, la densité relative de la cible n'a pu atteindre que 68 %.

En PLD, une faible densité de cible peut engendrer une plume de plasma moins homogène, une éjection de fragments ou de gouttelettes solides non vaporisés (ici limitée par un système de filtre à particules),

une déviation de la stœchiométrie des films à cause d'une ablation moins congruente, une consommation et une vitesse de dépôt instables[71], [85], ou encore une dissipation thermique réduite. Ce dernier point vaut d'autant plus que la cible est petite (ici 2,5×2,5 cm²), pouvant engendrer un échauffement néfaste à sa durée de vie[21].

Le pic de photoluminescence obtenu vers 680 nm a révélé un gap de 1,82 eV (Figure 4.3.b), un peu éloigné des 1,70 – 1,74 eV attendus pour le $CsPbI_3$ entre les phases α et γ[106], mais cohérent avec les travaux existants en PLD rapportant une bande interdite en PL de 1,78 eV pour Zhou *et al.*[104], à 1,87 eV pour Jin *et al.*[107]. Si l'intensité de cette PL a augmenté dans un premier temps d'un facteur 22, possiblement à cause de la passivation de certains défauts par l'oxygène et/ou d'une rugosification de surface, elle s'est estompée passées 600h.

En parallèle, l'analyse MEB-EDX (Figure 4.3.c) a dévoilé l'apparition de zones dégradées sous forme de déficits de matière locaux où la couche semble se rétracter ou se contracter (augmentant la rugosité), ainsi qu'une composition $CsPb_{1,0\pm0,1}I_{2,5\pm0,1}$ déficiente en iode. En particulier, le déficit semble s'accroître dans les zones dégradées au bout de 1270h (en rouge sur l'image f), selon une composition $CsPb_{1,0\pm0,1}I_{2,1\pm0,1}$. Un déficit initial d'halogène n'est pas inattendu à basse pression de dépôt, d'autant plus si l'ablation devient moins stœchiométrique à cause de la densité de cible limitée. A 5×10^{-3} mbar, les éléments plus lourds comme le plomb (et le césium en moindre mesure) ressentent moins les collisions avec le gaz que l'iode plus léger et plus volatil.

Cet écart à la stœchiométrie pourrait expliquer le gap un peu élevé, et son déficit accentué par endroit coïncide avec l'extinction de la PL, pointant vers une dégradation de la pérovskite en phase δ non photoactive, exposée à l'air humide (40 %RH). Toutefois, cette étude préliminaire a montré qu'il était possible de déposer une couche de $CsPbI_3$ photoactive (épaisse de 120 nm) au sein du réacteur PLD étudié. De plus, ce résultat obtenu sans chauffe du substrat ni recuit illustre le caractère fortement hors équilibre de la PLD, permettant la stabilisation cinétique d'une phase photoactive métastable, autrement inaccessible à basse température.

4.2 Optimisation matériau

4.2.1 Dépôt de pérovskite par PLD

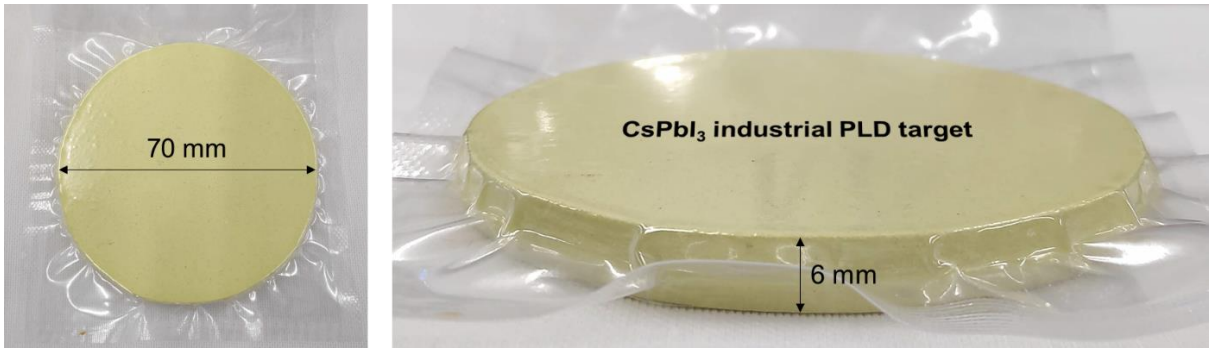


Figure 4.4. Cible de pérovskite industrielle grande dimension en $CsPbI_3$ pour la PLD, fabriquée par pressage à chaud (ici ensachée sous-vide telle que réceptionnée).

Pour commencer, le prérequis de tout dépôt de pérovskite par PLD est l'obtention préalable d'une cible céramique de la stœchiométrie souhaitée, suffisamment dense pour tolérer l'ablation par laser UV nanoseconde. Si les pérovskites halogénées ne sont pas des matériaux conventionnels pour les fabricants de cibles de type PVD, de premières cibles industrielles ont pu être obtenues à titre expérimental. Fabriquées par frittage uniaxial de poudres de CsI et PbI_2 (pressage mécanique à chaud), les cibles de $CsPbI_3$ et variantes sont cylindriques et mesurent 70 mm de diamètre pour 6 mm d'épaisseur (Figure 4.4). La PLD étant conçue pour des cibles carrées (75×75×7 mm^3), un adaptateur reprenant cette forme a été fabriqué sur-mesure. La cible est ensuite progressivement consommée selon un motif de balayage laser en « serpentin », dont le spot inférieur à 10 mm^2 parcourt une aire rectangulaire d'environ 1100 mm^2 (44×25). Il est possible d'ajuster cette aire au besoin puis de retourner la cible pour prolonger sa durée de vie. De plus, l'apparence jaune de la cible traduit une phase orthorhombique non-pérovskite (δ) et polycristalline du $CsPbI_3$. Avec une masse de 114 g et une densité théorique de 5,14 g/cm^3, la compacité de la cible est de 96 %, suffisamment dense pour une ablation de qualité. Néanmoins, les cibles de pérovskites doivent être maniées avec grande précaution, car mécaniquement beaucoup plus fragiles que les cibles d'oxydes métalliques entre autres.

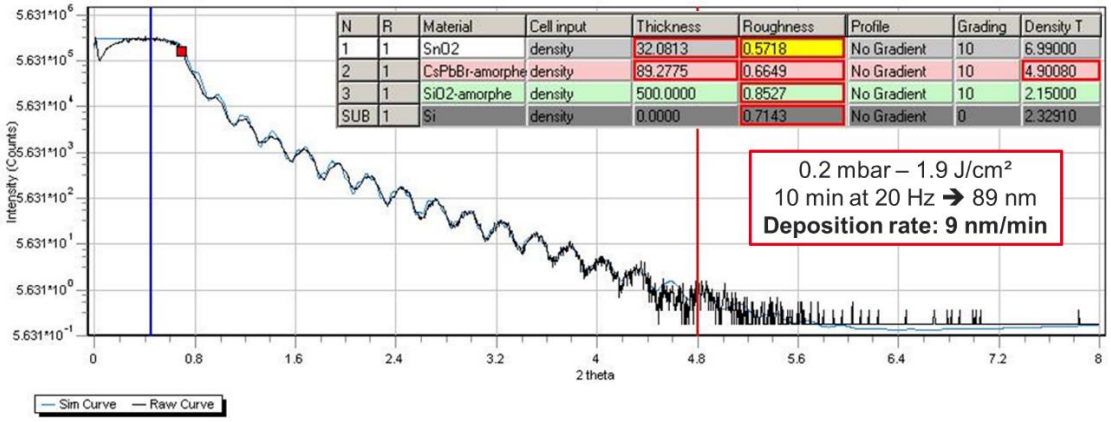


Figure 4.5. Mesure de la vitesse de dépôt de $CsPbI_3(CsCl)_{0.2}$ par XRR sur wafer 200 mm (à mi-rayon), pour une fréquence laser de 20 Hz.

A partir de ces cibles industrielles, la vitesse de dépôt des pérovskites halogénées comme $CsPbI_3(CsCl)_{0.2}$ est relativement importante (Figure 4.5) par rapport à d'autres matériaux déposés par PLD, notamment les oxydes étudiés précédemment. A une fréquence de pulse de 20 Hz et une fluence laser de 1,9 J/cm^2, la vitesse de dépôt est de 9 nm/min, soit jusqu'à 45 nm/min à 100 Hz (contre au mieux 20 nm/min pour SnO_2), malgré une pression d'argon élevée de 0,2 mbar. De plus, la faible rugosité du dépôt serait inférieure à 1 nm, typique des couches lisses obtenues par PLD. Enfin, ce dépôt rapide ne semble pas incompatible avec une bonne densité de couche estimée à 4,9 g/cm^3 en XRR, valeur intermédiaire entre les densités théoriques de 4,84 et 5,14 g/cm^3 des phases cubique et orthorhombique du $CsPbI_3$[136].

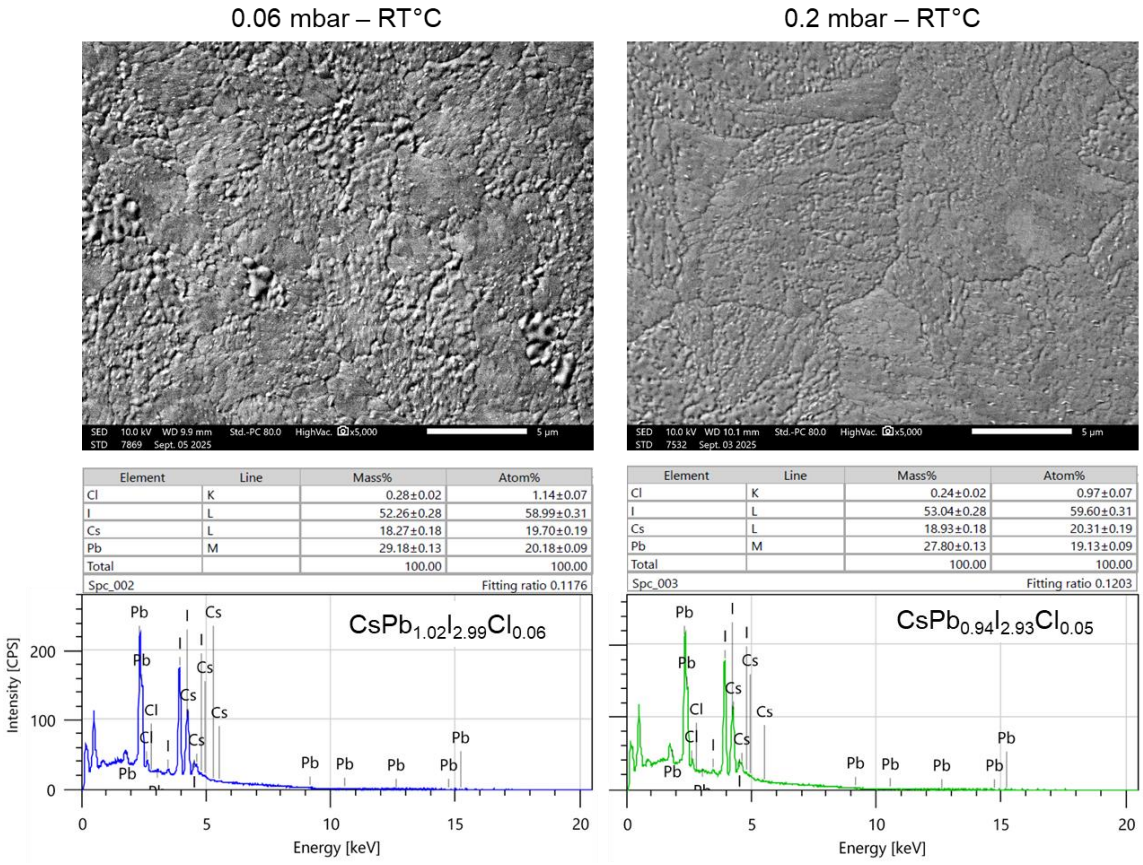


Figure 4.6. Observations de couches de $CsPbI_3(CsCl)_{0.1}$ de 500 nm au MEB en vue du dessus (×5000), déposées sur wafer SiO_2/Si à différentes pressions d'argon, avec analyse de composition par EDX (stœchiométrie normalisée sur Cs).

L'observation au MEB de dépôts de $CsPbI_3(CsCl)_{0.1}$ de 500 nm d'épaisseur (Figure 4.6) révèle à pression d'argon intermédiaire (0,06 mbar) une morphologie composée de petits domaines (< 5 µm) délimitant des grains hétérogènes et peu marqués. A plus haute pression (0,2 mbar), la texture de surface devient plus homogène et les joints de grains principaux deviennent plus nets, montrant des grains d'environ 15 µm. Au niveau de l'analyse EDX, la composition des dépôts est globalement très proche de la stœchiométrie de la cible, démontrant la capacité de la PLD à retranscrire des stœchiométries complexes. Plus en détails, il semble qu'une pression plus faible conduise à un léger excès de plomb tandis qu'une pression plus élevée donne une stœchiométrie plus équilibrée, résultant d'une homogénéisation des vitesses des espèces incidentes[85]. En effet, à 0,2 mbar, isoler CsCl donne $Cs_{0.95}Pb_{0.94}I_{2.93}(CsCl)_{0.05}$, soit $CsPb_{0.99}I_{3.08}(CsCl)_{0.05}$. Une interprétation balistique peut expliquer que les éléments plus légers (iode et césium) ressentent déjà les effets des collisions avec le gaz à 0,06 mbar, tandis qu'une pression plus importante est requise pour thermaliser le plomb, plus lourd. Ce raisonnement explique aussi la déficience en chlore observée, étant l'élément le plus léger.

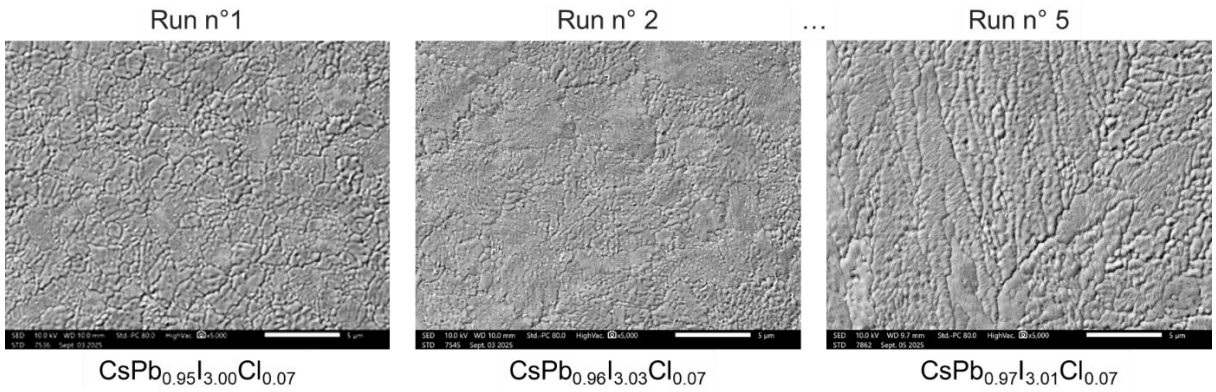


Figure 4.7. Répétabilité de la croissance de $CsPbI_3(CsCl)_{0.1}$ par PLD (0.2 mbar) sur plusieurs dépôts consécutifs, en vue du dessus ×5000 au MEB et analyse EDX (10 kV).

Dans la continuité de l'analyse MEB/EDX, la répétabilité de la croissance de pérovskite par PLD a pu être étudiée sur plusieurs dépôts (Figure 4.7). Au bout de 5 dépôts de 500 nm, la stœchiométrie de la couche semble constante, signe d'une consommation homogène de la cible. Au niveau morphologique, la taille des grains et leur texture ne semblent pas changer drastiquement, à l'exception de variations locales telles que certains joints de grains plus marqués pour le dernier dépôt. Dans l'ensemble toutefois, le dépôt de pérovskite par PLD à température ambiante semble répétable.

A la lumière de ces premiers éléments, les réglages de dépôt préliminaires (fluence de 1,9 J/cm², température ambiante) semblent favorables à la croissance répétable d'une pérovskite stœchiométrique, dense, aux grains de dimension micrométrique. Dans un premier temps, un balayage de la pression du gaz d'arrière-plan sera privilégié (5×10^{-3} - 2×10^{-1} mbar), à l'image de l'approche déroulée précédemment pour les oxydes de contact. En effet, il s'agit à priori d'un degré de liberté plus important que la température dans le scénario d'un dépôt sur une sous-cellule à hétérojonction de silicium (SHJ) en tandem, limitant le budget thermique à 200°C en raison du a-Si hydrogéné. Au besoin, la fluence de départ ne sera que très légèrement ajustée, déjà de par sa gamme relativement limitée (1,6 – 5,3 J/cm²), mais aussi car il s'agit déjà d'un bon compromis entre vitesse de dépôt et faible échauffement des cibles (dont la fourniture encore expérimentale requiert une préservation particulière).

4.2.2 Recherche d'une condition de dépôt photo-active et stable à l'ambiante

4.2.2.1 Premiers développements sur $CsPbI_2Br$

Si les premières propriétés matériau semblent adéquates sur wafers témoins, encore faut-il que la phase déposée à l'ambiante soit belle et bien pérovskite au sens d'un semiconducteur à gap direct capable d'absorber et d'émettre de la lumière. Si tel est le cas, l'élaboration d'une pérovskite $CsPbI_{3-x}Br_x$ photo-active sans budget thermique par PLD serait attractive sur cellule SHJ en tandem. Bien que le gap de $CsPbI_3$ soit plus proche des 1,7 eV recherchés en tandem que celui du $CsPbI_2Br$ voisin (1,9 eV), la maille de ce dernier est en principe plus stable structurellement. Par anticipation des inévitables expositions à l'air et à l'humidité, l'optimisation du $CsPbI_3$ a débuté en s'appuyant sur de premières observations obtenues avec $CsPbI_2Br$.

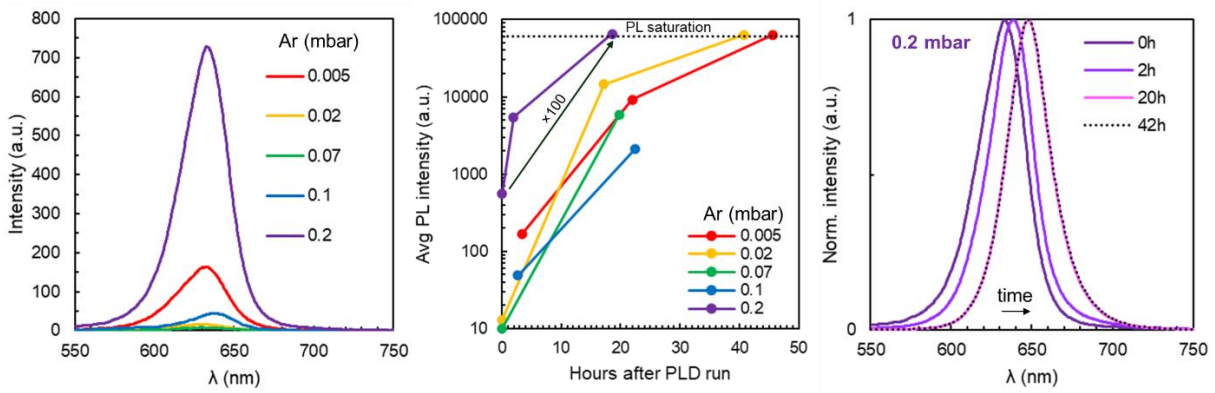


Figure 4.8. Photoluminesence de 100 nm de $CsPbI_2Br$ sur SiO_2 mesurée en sortie de PLD en fonction de la pression d'argon pendant le dépôt (position sur le wafer : X=-20 mm, Y=-50 mm), évolution de l'intensité PL moyenne sur le wafer (laser 532 nm à 50 mW et temps d'intégration de 50 ms), puis décalage du pic PL à 0,2 mbar dans le temps.

En première approche, un balayage de la pression d'argon au cours du dépôt a donc été réalisé. Immédiatement après dépôt, la pérovskite présente une photoluminescence cinq fois plus importante à haute pression (2×10^{-1} mbar) qu'à basse pression (5×10^{-3} mbar), tandis que les pressions intermédiaires (2×10^{-2}, 7×10^{-2}, 1×10^{-1} mbar) montrent un signal PL encore plus faible ou absent (Figure 4.8). Il est possible que le régime plus énergétique de la basse pression favorise la réorganisation des espèces sur le substrat et que celui plus collisionnel de la haute pression donne un panache de plasma plus homogène. Un régime de pression intermédiaire semblerait en revanche ne bénéficier ni de l'homogénéité de la plume ni d'une mobilité atomique suffisante, induisant une qualité de film inférieure et plus de défauts non radiatifs à l'état initial.

Par la suite, l'intensité PL augmente très fortement au cours du temps quelle que soit la pression de dépôt avec des cinétiques différentes, saturant le plus rapidement à 2×10^{-1} mbar au-dessus de 60 000 coups après moins de 20 h. L'augmentation d'intensité d'un facteur 100 implique en principe une diminution des recombinaisons non radiatives des paires électron-trou excitées et serait difficilement explicable seulement par une géométrie de surface modifiée. Une recombinaison moindre des porteurs peut survenir avec la diminution du nombre de défauts. Or la couche étant exposée à l'air, l'adsorption progressive de dioxygène et d'eau à la surface est susceptible de passiver des pièges, permettant à davantage d'excitons de se recombiner de façon radiative. Les cinétiques variables pourraient alors provenir d'une pénétration plus ou moins facile selon la quantité de joints de grains et leur orientation, mais aussi de la stœchiométrie de surface, formant par exemple PbO plus facilement avec un excès de plomb. Des mesures complémentaires de la durée de vie des porteurs photogénérés (TRPL) et du profil de composition (XPS) seraient nécessaires pour confirmer ces scénarios.

Abaisser le temps d'intégration (de 50 à 10 ms) puis la puissance (de 50 à 10 mW) permet d'éviter la saturation et de mesurer la photoluminescence obtenue à 2×10^{-1} mbar sur plusieurs dizaines d'heures. Un décalage progressif du maximum d'émission d'environ 20 nm vers le rouge (*redshift*) durant les 20 premières heures, suggère une légère ségrégation de phase plus iodée, possiblement favorisée par un appauvrissement en brome à la surface (plus volatil) au contact de l'air. Le spectre se stabilise ensuite jusqu'à 42 heures, indiquant une certaine robustesse de la phase formée.

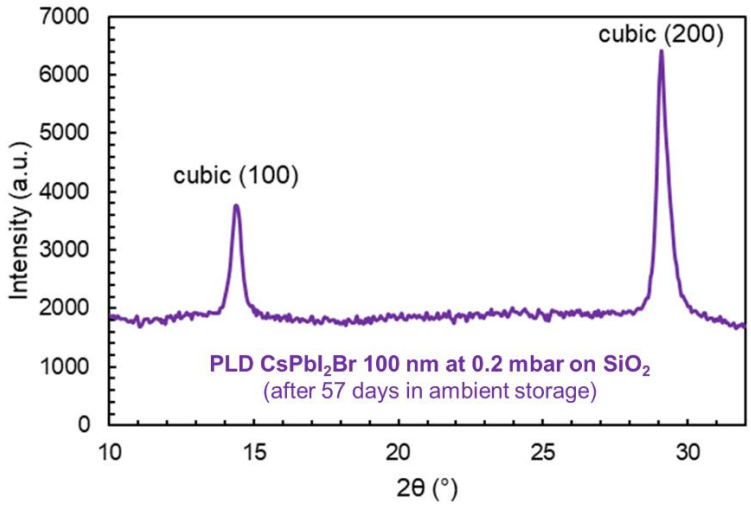


Figure 4.9. DRX obtenue pour un dépôt de 100 nm de $CsPbI_2Br$ à 0,2 mbar et température ambiante sur wafer SiO_2/Si, après 57 jours de stockage à l'air ambiant (principalement en boîte opaque 200 mm).

D'après la diffraction des rayons X (Figure 4.9), la phase photo-active du $CsPbI_2Br$ déposée par PLD à température ambiante et haute pression est de type cubique : les pics observés à 2θ = 14,4° et 29,1° correspondent aux plans (100) et (200). Les largeurs à mi-hauteur (FWHM) de 0,422° et 0,461° (non corrigées de l'élargissement instrumental) conduisent, via la formule de Scherrer (K = 0,9 et λ = 1,5406 Å), à des tailles de cristallite d'environ 18–19 nm. L'absence de chauffage pendant le dépôt rend plausible cette taille de cristallite relativement modeste. Bien qu'il soit souhaitable que les grains principaux atteignent ~200 – 300 nm en configuration cellule, des observations TEM (chapitre 3) ont montré que les cristallites à l'intérieur de ces grains peuvent être ~10× plus petites — par exemple ≈25 nm pour $Cs_{0,17}FA_{0,83}Pb(I_{0,75}Br_{0,25})_3$. Enfin, l'identification nette de la phase cubique après 57 jours de stockage du wafer à l'air ambiant (dans l'obscurité, boîte pour panier 200 mm) indique une stabilité raisonnable du matériau déposé.

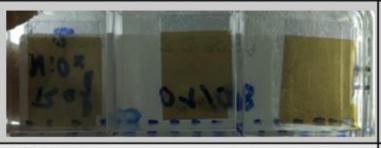
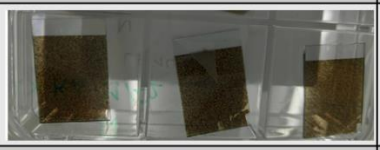
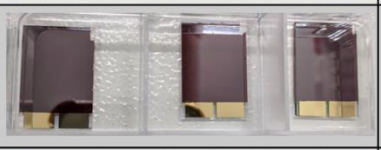
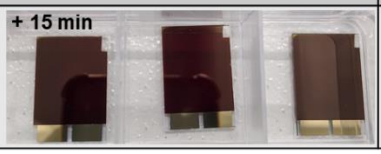
P_{Ar} (mbar)	PLD stack	After 15 min in air	Apparent phase
0.005	$CsPbI_2Br$ 500 nm NiO_x 19 nm Glass / ITO substrate		Yellow (δ)
0.06	$CsPbI_2Br$ 500 nm NiO_x 19 nm Glass / ITO substrate		Black (α) turning yellow (δ)
0.2	$CsPbI_2Br$ 500 nm NiO_x 19 nm Glass / ITO substrate		Black (α)
0.2	SnO_2 30 nm 0.017 mbar SnO_2 20 nm 0.005 mbar $CsPbI_2Br$ 500 nm NiO_x 19 nm Glass / ITO substrate		Black (α)

Figure 4.10. Effet de la pression d'argon dans la chambre de la PLD sur la phase apparente d'un dépôt épais de $CsPbI_2Br$ (500 nm) sur verre/ITO/NiO_x après 15 min d'exposition à l'air à partir de l'ouverture du port de chargement (jusqu'à 30 min pour le dépôt protégé in-situ par une bicouche en SnO_2).

Par ailleurs, une pression élevée de 2×10^{-1} mbar garantit une meilleure tenue à l'air de la phase pérovskite noire lorsque l'épaisseur du dépôt augmente (Figure 4.10), en particulier sur l'oxyde de nickel déposé par PLD, prêt pour intégration sur substrats de cellules simples jonctions. En effet, le $CsPbI_2Br$ de 500 nm d'épaisseur observe une transition en phase jaune δ en moins de 15 min s'il est déposé à 5×10^{-3} ou 6×10^{-2} mbar. En complément du choix de la haute pression, il est possible de protéger la pérovskite de l'exposition à l'air à l'ouverture du port de chargement en déposant in-situ une couche d'oxyde (*capping layer*). Ici, une bicouche de SnO_2 permet de maintenir une phase noire apparente au moins pendant 30 min avant stockage en boîte à gants et pourrait servir ensuite d'ETL/TCO en cellule finie.

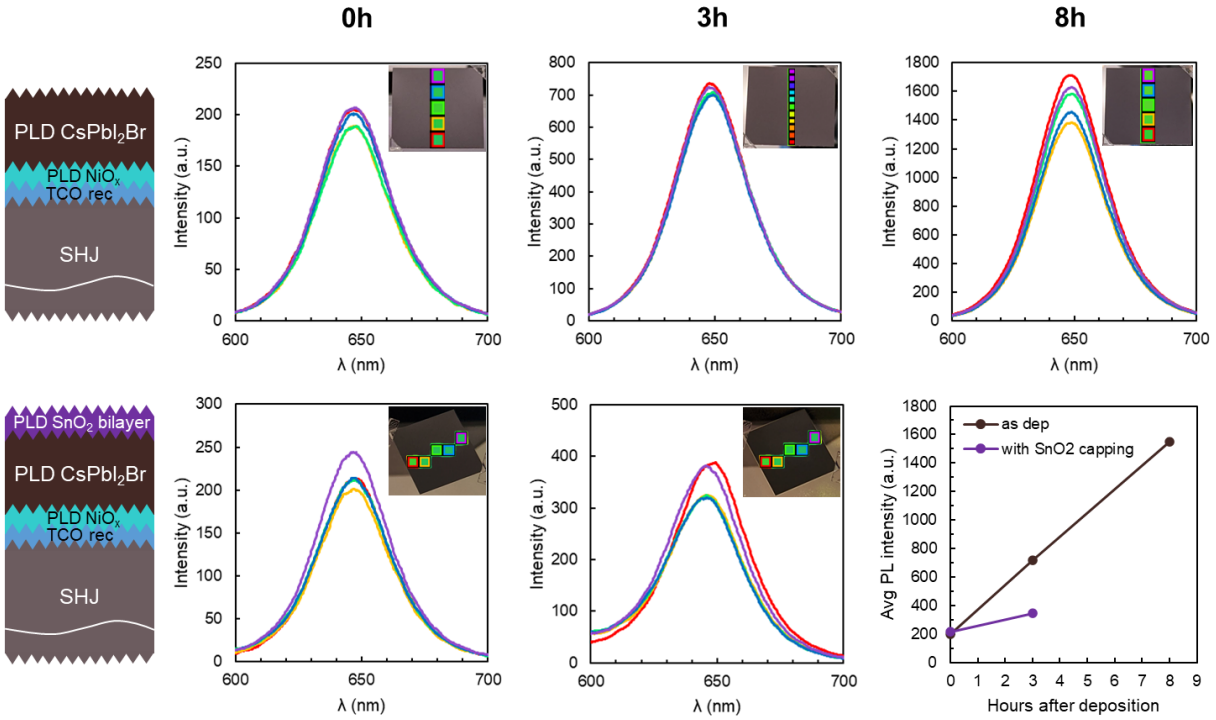


Figure 4.11. Evolution dans le temps de la photoluminescence de $CsPbI_2Br$ (500 nm) déposé sur NiO_x recouvrant une cellule SHJ texturée, avec et sans couche de recouvrement en SnO_2. Une ligne de points traversant le substrat SHJ suivant le rayon du wafer-support montre l'uniformité de la PL.

Lorsqu'une couche de 500 nm de $CsPbI_2Br$ est déposée à 2×10^{-1} mbar sur une cellule à hétérojonction de silicium texturée (pyramides de l'ordre du micron) recouverte de NiO_x PLD, la photoluminescence perdure au moins huit heures, témoignant du maintien d'une phase pérovskite au moins partiel (Figure 4.11). Contrairement au substrat SiO_2, le $CsPbI_2Br$ sur NiO_x ne semble pas montrer de *redshift* sur le lapse de temps étudié. Quand la couche est exposée à l'air ambiant, l'intensité PL augmente progressivement, quadruplant après 3h et décuplant presque passées 8h (comparable au facteur ~13 au bout de 8h sur SiO_2). Ceci pourrait à nouveau suggérer un mécanisme de passivation de pièges électroniques par adsorption d'oxygène ou d'eau à la surface. Si la pérovskite est cette fois recouverte in-situ d'un SnO_2 bicouche, la PL est au départ quasiment identique, puis elle augmente presque deux fois moins qu'en l'absence de SnO_2 au bout de 3h. A cela deux raisons probables, d'une part le SnO_2 empêcherait les molécules d'O_2 et d'H_2O de s'adsorber à la surface de la pérovskite en reprenant le raisonnement précédent, d'autre part l'ETL pourrait entraîner une extinction de photoluminescence (*PL quenching*) par extraction des électrons.

4.2.2.2 Bascule des développements sur $CsPbI_3$ vers un gap plus adapté

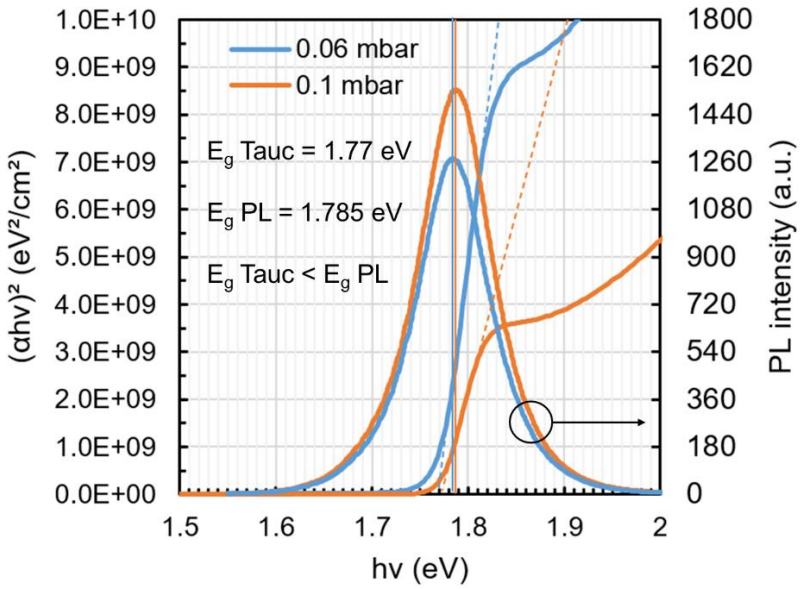
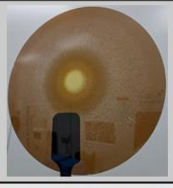
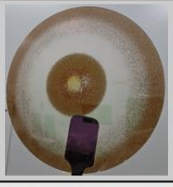
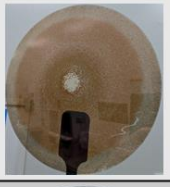
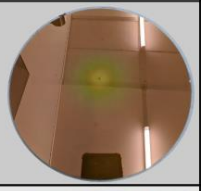
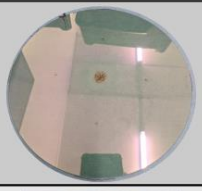
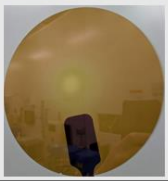


Figure 4.12. Tauc plots du $CsPbI_3(CsCl)_{0,1}$ à différentes pressions d'argon et recouvert d'une couche d'alumine (tracés à partir de la formule $T = (1 - R)e^{-\alpha t}$) et pics PL correspondants sous excitation laser 532 nm à 50 mW pour 50 ms d'intégration.

En se rapprochant d'une composition $CsPbI_3$ sans brome, la bande interdite de la pérovskite inorganique diminue vers une énergie plus proche des 1,7 eV recherchés en tandem 2T sur silicium. Au préalable, la première cible de $CsPbI_3$ utilisée a été fabriquée avec un ajout de CsCl en excès, en tant qu'additif stabilisant[24], [137], [138]. Les premières caractérisations optoélectroniques de la phase noire de $CsPbI_3(CsCl)_{0,1}$ tel que déposé à température ambiante mettent en évidence un gap direct d'environ 1,78 eV, quasiment identique entre une pression de 6×10^{-2} ou 10^{-1} mbar au cours du dépôt (Figure 4.12). Si les intensités de photoluminescence restent comparables, le dépôt à 6×10^{-2} mbar absorbe davantage à épaisseur égale, possiblement grâce à une densité de couche un peu plus élevée, à nuancer par la présence partielle de phase jaune inactive, localement disparate entre les deux plaques. Enfin, il apparaît que le gap d'absorption de 1,77 eV soit légèrement inférieur au gap d'émission à 1,79 eV. Cette observation suggère de l'absorption sous la bande interdite, compatible avec la présence de défauts pièges peu profonds (*shallow trap defects*)[108].

P_{Ar} (mbar)	PLD stack	As deposited (t_0)	After 3 days in air
0.06	Al_2O_3 40 nm $CsPbI_3(CsCl)_{0.1}$ 200 nm Glass wafer	t_0+1 day 	
0.1	Al_2O_3 40 nm $CsPbI_3(CsCl)_{0.1}$ 200 nm Glass wafer	t_0+1 day 	
0.1	Al_2O_3 40 nm $CsPbI_3(CsCl)_{0.1}$ 200 nm NiO_x 19 nm Glass wafer	t_0 	
0.1	Al_2O_3 40 nm $CsPbI_3(CsCl)_{0.1}$ 200 nm Al_2O_3 40 nm Glass wafer	t_0 	

(Dépôts sans optimisation de l'uniformité d'épaisseur au centre)

Figure 4.13. Effet de la pression au cours du dépôt de pérovskite sur wafer verre et d'un dépôt d'oxyde enterré, sur la tenue à l'air de la phase absorbante d'une couche de $CsPbI_3(CsCl)_{0,1}$ (200 nm), protégée par 40 nm d'alumine déposée in-situ. Le temps t_0 marque le début de l'exposition à l'air à l'ouverture du port de chargement.

Cependant, la boucle entre dépôts et caractérisations se complique en basculant sur une composition type $CsPbI_3$. En effet, bien que les couches élaborées à température ambiante présentent une phase absorbante marron/noire (à priori γ) en sortie de dépôt, cette dernière se dégrade en quelques minutes en phase δ jaune non-pérovskite une fois exposée directement à l'air. De plus, ce phénomène est exacerbé dès lors que l'épaisseur de la couche augmente (au-delà de ~100 nm), entravant la caractérisation de la phase pérovskite photoactive pour l'épaisseur requise par un absorbeur en cellule. Ceci pourrait s'expliquer par un effet de maintien du substrat en silice ou verre sur la couche de pérovskite, qui est moins ressenti par cette dernière lorsque sa surface s'en éloigne par épaississement. Aussi, l'épaississement peut être propice à la formation de défauts laissant pénétrer l'humidité dans la couche. Face à cette contrainte, la mise en place d'une méthode d'encapsulation s'est imposée. A cet effet, une recette de dépôt PLD d'alumine a été développée pour protéger le $CsPbI_3(CsCl)_{0,1}$ et commencer à le caractériser.

Ainsi, le dépôt in-situ d'Al_2O_3 a permis de conserver une phase pérovskite partielle sur quelques jours (Figure 4.13). Sur wafer verre, une pression d'argon plus élevée au cours du dépôt (10^{-1} mbar) semble là aussi mieux stabiliser la phase noire sur 4 jours qu'une pression de dépôt plus faible (6×10^{-2} mbar), à l'image du comportement de $CsPbI_2Br$. La propagation de la dégradation pourrait être plus rapide à 6×10^{-2} mbar en raison d'un dépôt moins stœchiométrique et moins homogène. En outre, un premier test de l'effet des couches d'interface enterrées suggère que la stabilité de la phase absorbante γ est plus longue sur verre que sur Al_2O_3, elle-même plus longue que sur NiO_x.

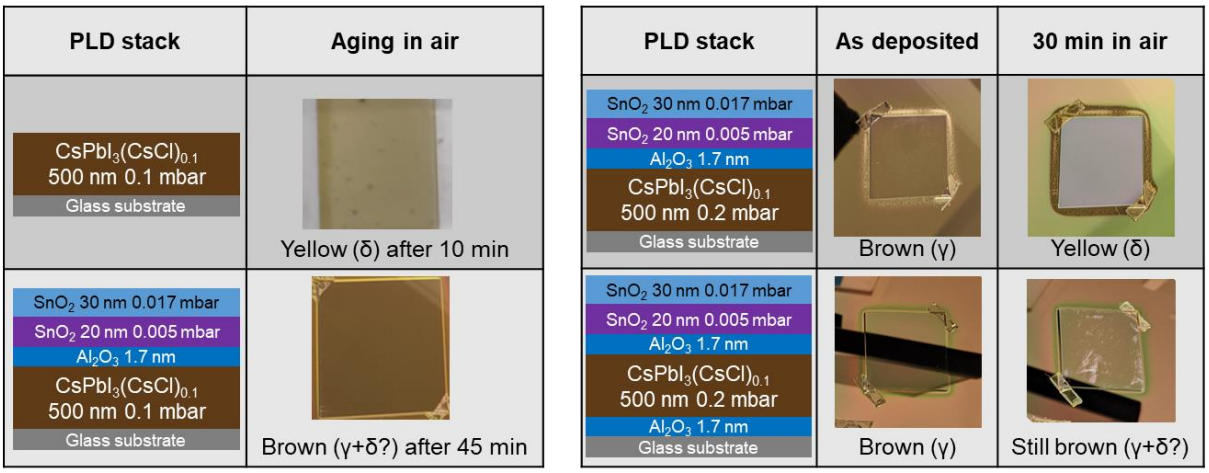


Figure 4.14. Effet d'un oxyde multicouche de protection déposé in-situ après 500 nm de $CsPbI_3(CsCl)_{0,1}$ sur la tenue à l'air d'une phase absorbante γ sur verre (à gauche). Avec ce multicouche de protection, impact d'une couche fine d'alumine enterrée déposée in-situ, sur la tenue de la phase apparente γ sur verre et wafer SiO_2/Si (à droite).
N.B. : ajustement de pression de 0,1 à 0,2 mbar à prendre en compte entre les deux tableaux.

Si la phase marron / noire métastable de $CsPbI_3$ est capable de résister à l'exposition à l'air avec 40 nm d'Al_2O_3, une telle épaisseur d'isolant est incompatible avec une intégration en dispositif. Par conséquent, il est préférable de modifier cette couche de protection in-situ vers un empilement plus proche d'une intégration en cellules, à base par exemple de SnO_2 pouvant servir au transport des électrons. Ainsi, en conservant 1,7 nm d'Al_2O_3 et en remplaçant le reste par une bicouche ETL (20nm) / TCO (30 nm) en SnO_2 déposé à basse fluence (1,6 J/cm²), la pérovskite peut maintenir sa phase marron/noire pendant 45 min pour une épaisseur de 500 nm (Figure 4.14). En passant de 10^{-1} à 2×10^{-1} mbar, cette durée chute à 30 min dans le meilleur des cas, mais il est possible d'insérer une fine couche d'Al_2O_3 enterrée[32] pour prolonger la tenue de la phase photo-active bien au-delà d'une demi-heure.

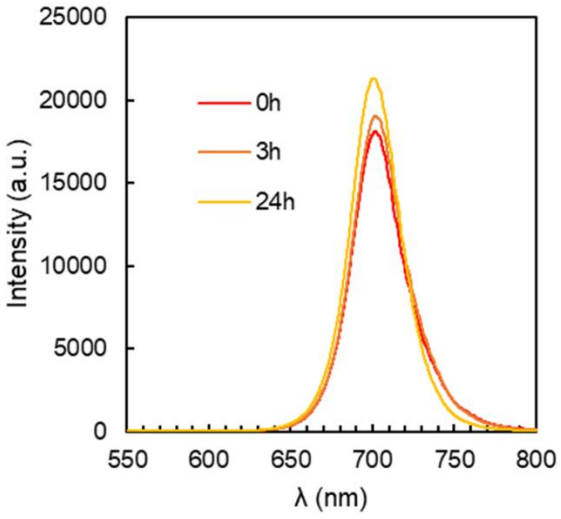


Figure 4.15. Photoluminescence stable de 500 nm de $CsPbI_3(CsCl)_{0,1}$ déposé à 0,2 mbar sur SiO_2 / Al_2O_3 1,7 nm et protégé par Al_2O_3 1,7 nm / bicouche SnO_2 (sous excitation laser 532 nm à 50 mW pour 50 ms d'intégration, proche mi-rayon du wafer à X=0 mm et Y=40 mm).

En effet, entre deux fines couches d'alumine assorties d'un capping bicouche en oxyde d'étain, la photoluminescence produite par 500 nm de $CsPbI_3(CsCl)_{0,1}$ peut durer 24h de façon intense et stable (Figure 4.15). Cette PL plus intense observée à haute pression de dépôt suggère, selon le principe de

réciprocité entre émission et absorption, une qualité électronique supérieure et une densité de pièges plus faible. Cette condition a donc été retenue par la suite comme la plus prometteuse pour la plupart des intégrations en dispositifs photovoltaïques. L'intensité n'augmente que légèrement, à la manière du $CsPbI_2Br$ recouvert de SnO_2, suggérant peu d'adsorption d'oxygène ou d'humidité. Par ailleurs, aucun décalage vers le rouge n'est cette fois observé en l'absence du brome, signe que sa présence devait jouer en faveur de ce phénomène pour $CsPbI_2Br$. Eventuellement, la présence de chlore aurait pu entraîner un léger *redshift*, mais cela ne semble pas être le cas ici, d'une part grâce au capping empêchant la volatilité des halogènes, d'autre part si le chlore ne substitue pas une partie de l'iode au départ. Toutefois, le gap de 1,77 eV mesuré (λ = 700 nm), sur la tranche haute pour $CsPbI_3$ (1,70 – 1,74 eV)[106], laisse penser qu'une partie du chlore doit substituer l'iode dans la maille et élargir le gap, validant davantage le rôle du capping.

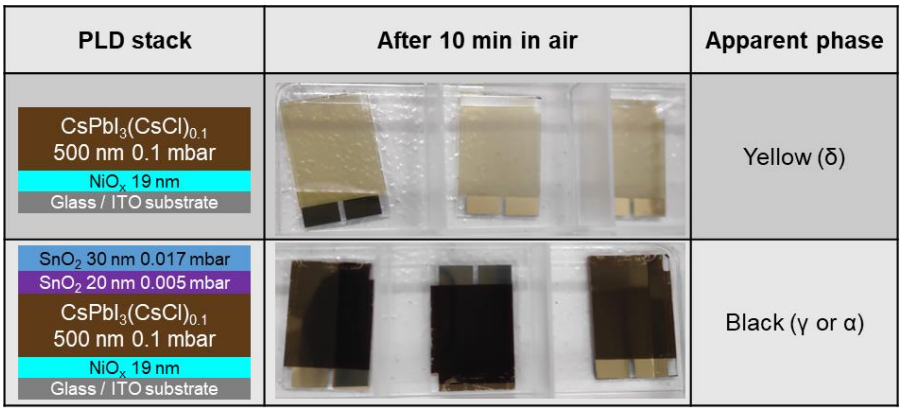


Figure 4.16. Effet protecteur d'un ETL bicouche en SnO_2 déposé in-situ après 500 nm de $CsPbI_3(CsCl)_{0,1}$ sur substrats verre/ITO/NiO_x, sur la tenue à l'air de la phase noire apparente avant transfert en boîte à gants.

Enfin, il est également possible de conserver la phase noire apparente de $CsPbI_3(CsCl)_{0,1}$ déposée sur NiO_x au moins pendant 10 min d'exposition à l'air avec le SnO_2 bicouche comme seule protection (Figure 4.16), non sans rappeler $CsPbI_2Br$. Dans un premier temps, les cellules ont plus de chance de fonctionner en l'absence de couche isolante occupant toute la surface. En effet, l'Al_2O_3 par PLD est à priori plus uniforme et moins rugueux que par voie solution (telle que rapporté par *spray pyrolysis*[32]). Or le passage des charges peut être favorisé par des discontinuités, une morphologie en îlots, ou des zones plus fines ou plus poreuses. Pour comparaison, la passivation du contact des cellules PERC (Si) en Al_2O_3 est périodiquement percée.

4.2.3 Limites du dépôt à température ambiante

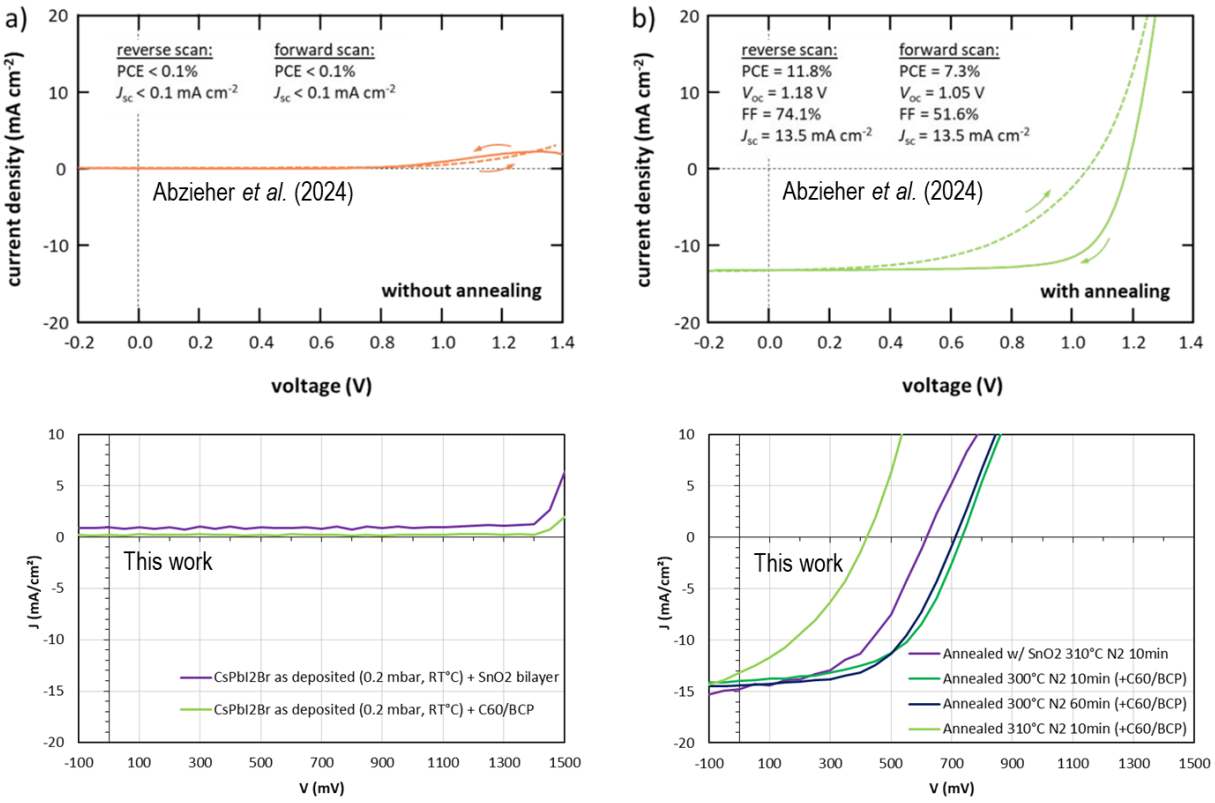


Figure 4.17. Comportement J-V sous AM1.5G attendu pour $CsPbI_{3-x}Br_x$ déposée sous-vide (a) sans recuit et (b) avec recuit (en configuration n-i-p avec couches de transport par voie solution)[139], également observé pour $CsPbI_2Br$ déposé par PLD sous 0,2 mbar d'argon à température ambiante (en configuration p-i-n toute voie vapeur avec HTL en NiO_x et ETL en SnO_2 bicouche ou C_{60}/BCP).

Ayant stabilisé le dépôt PLD d'une couche de $CsPbI_{3-x}Br_x$ photo-active à température ambiante par le biais de différents leviers, plus ou moins compatibles avec une intégration en dispositifs, un premier lot de cellules simples jonctions a été fabriqué. Seulement, sans recuit postérieur au dépôt à température ambiante, il semblerait que l'absorbeur ne génère pas une quantité significative de porteurs extractibles et ne conduise donc ni à une tension de circuit ouvert notable, ni au moindre courant (Figure 4.17). En effet, des caractéristiques J-V plates sont signe d'un comportement isolant ou très résistif de la couche de pérovskite. Or la PL observée précédemment suggère nécessairement un comportement semiconducteur à gap direct. Il se pourrait donc que les grains ou domaines photo-actifs existent sans bonne continuité électrique entre eux, piégeant localement les charges éventuellement générées sans possibilité d'extraction.

Une fois le dépôt de pérovskite recuit à 300°C ou plus, un comportement de cellule solaire apparaît, générant un photocourant proche de 15 mA/cm² cohérent avec le gap élevé du $CsPbI_2Br$ coupant la gamme d'absorption en dessous de 1,9 eV. A priori, un écart de 10°C au-dessus du budget thermique de 300°C aurait plus d'impact que la durée du recuit (10 – 60 min). Par ailleurs, il est intéressant de relever que le $CsPbI_2Br$ tolère mieux une température de 310°C (peut-être un peu excessive) lorsque la couche est recouverte de SnO_2 avant le recuit, que lorsqu'elle est recouverte de C_{60}/BCP à posteriori. L'activation par recuit de l'absorbeur en pérovskite inorganique est en accord avec les observations d'Abzieher[139] rapportant le dépôt de $CsPbI_{3-x}Br_x$ par sublimation, en référence sur la Figure 4.17.

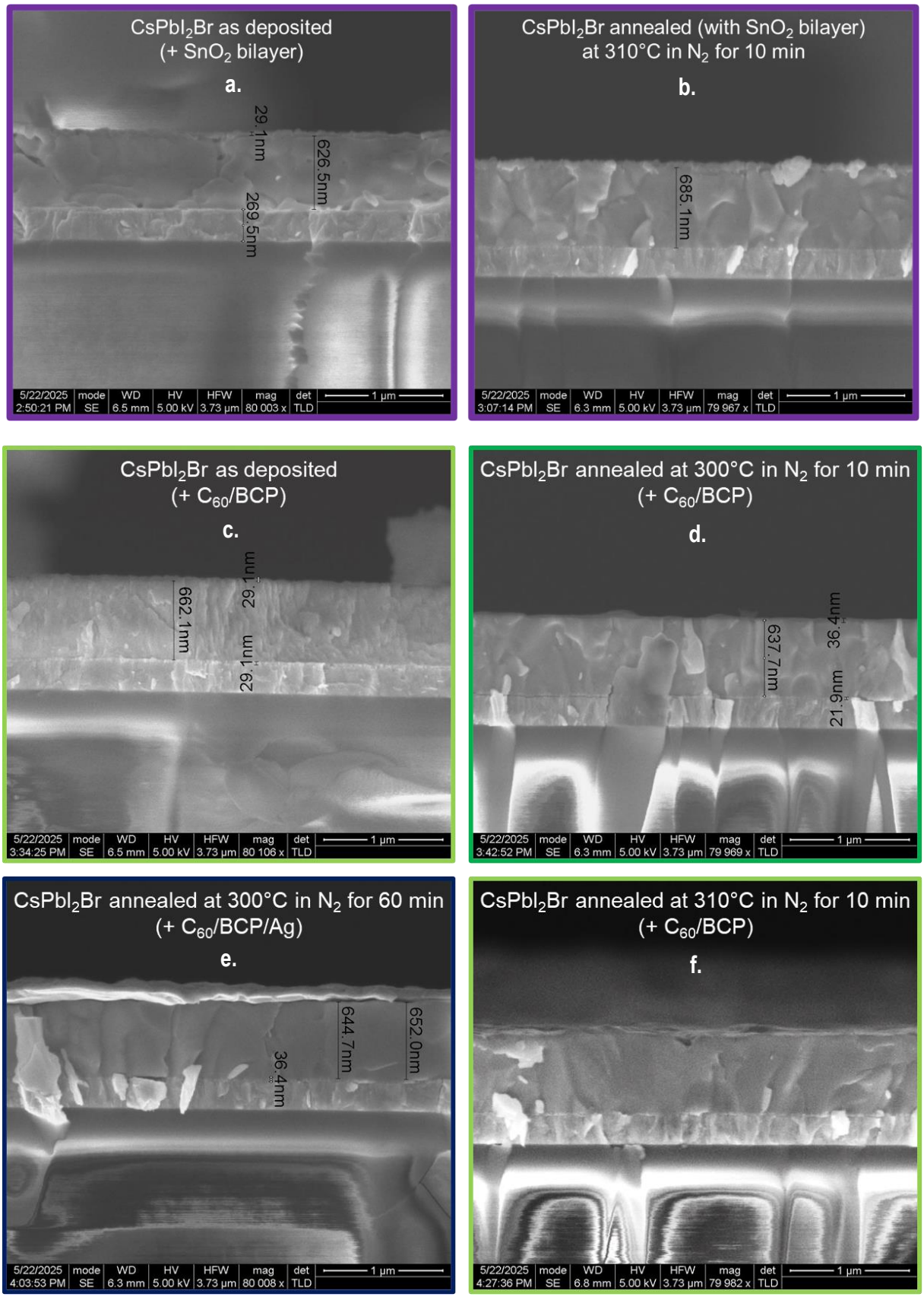


Figure 4.18. Vues en coupe au MEB (×80 000) de $CsPbI_2Br$ déposé par PLD sous 0,2 mbar d'argon à température ambiante (en cellules finies), a. c. avant et b. d. e. f. après différents recuits en four LED IR sous atmosphère contrôlée (b. recuite avec ETL SnO_2 PLD déjà déposé ou d. e. f. avant dépôt de C_{60}/BCP). Le code couleur correspond aux cellules de la figure précédente.

Dans les cellules à base de pérovskite, la taille des grains est typiquement du même ordre de grandeur que l'épaisseur de l'absorbeur avec un, deux, voire trois grains sur 500 nm. Dans le cas de la pérovskite déposée par PLD à température ambiante (et haute pression) sans bicouche SnO_2, la vue en coupe au MEB révèle de petits grains colonnaires totalisant approximativement et par endroits six ou sept grains successifs sur l'épaisseur de 662 nm (Figure 4.18.c). Leurs délimitations variables et peu franches peuvent d'ailleurs suggérer un dépôt partiellement cristallisé. Avec dépôt de SnO_2 suivant celui de $CsPbI_2Br$ (Figure 4.18.a), cet aspect amorphe ressort davantage, avec des délimitations plus arrondies à tendance globulaire et des porosités, effaçant la texture colonnaire précédente. Il est possible que le dépôt d'oxyde d'étain directement sur la pérovskite peu cristallisée entraîne une certaine amorphisation de la couche, couplée à une oxydation de surface sous flux d'O_2. Quel que soit le cas, il semble que la couche telle que déposée à température ambiante ne soit pas suffisamment cristallisée.

Après recuit du $CsPbI_2Br$ à 300 – 310°C, la taille des grains augmente nettement, atteignant pour certains l'épaisseur de l'absorbeur (Figure 4.18.b.d.e.f). En particulier, il semble que le budget thermique le plus long (60 min, Figure 4.18.e) conduise aux grains les plus gros, de dimensions plus homogènes que pour les recuits plus courts, avec des joints de grain espacés et plutôt orientés verticalement. Enfin, un constat intéressant réside dans la possibilité de recuire la couche de pérovskite avec un capping en SnO_2 déjà présent (Figure 4.18.b). A priori, l'inspection de la microstructure est représentative du matériau actif en cellule grâce à la tenue à l'air de la phase noire de $CsPbI_2Br$ le temps du montage dans le MEB.

4.2.4 Optimisation du recuit de $CsPbI_3$ sur substrat verre

Tout comme le $CsPbI_2Br$, la phase noire de $CsPbI_3(CsCl)_{0.1}$ qu'il est possible de déposer et de protéger in-situ à température ambiante ne permet pas d'obtenir de cellules fonctionnelles, en raison à priori d'une taille de grain insuffisante. Aussi, l'accent plutôt marron que noir profond suggère au mieux une phase intermédiaire quadratique β ou orthorhombique γ au lieu d'une phase cubique α, coexistant éventuellement avec une phase jaune δ résiduelle telle que déposée. De plus, la dégradation presque immédiate en phase jaune sans couche de protection ne rend pas envisageable l'intégration du matériau avec une couche d'extraction d'électrons de référence déposée dans une autre salle blanche. Enfin, un renouvellement de cible vers une composition légèrement différente, par exemple $CsPbI_3(CsCl)_{0.2}$, ne permet plus d'obtenir de phase photo-active à l'ambiante exactement dans les mêmes conditions de dépôt.

Pour ces raisons, le recuit du $CsPbI_3$ semble indispensable pour induire et stabiliser une phase noire métastable photoactive bien cristallisée. En effet, le recuit thermique permet d'amorcer la transition de phase en apportant l'énergie nécessaire à la recristallisation et à la réorganisation du réseau cristallin en structure pérovskite noire cubique ou tétragonale, voire orthorhombique. Un refroidissement rapide après recuit est ensuite appliqué afin de piéger cinétiquement la phase noire et de limiter sa réversion vers la phase δ au cours du refroidissement. Cette approche vise à préserver la structure cristalline souhaitée et à permettre l'intégration du matériau dans une cellule solaire fonctionnelle.

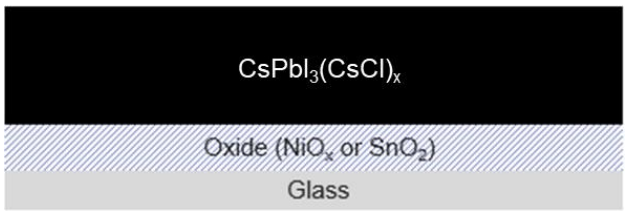


Figure 4.19. Echantillon de pérovskite utilisée pour les essais de recuit, sur substrat verre, avec ou sans oxyde par PLD.

Plusieurs configurations de recuit ont été testées afin d'optimiser le procédé. Un four LED-IR s'est avéré inadapté en raison d'un temps de refroidissement trop long avant la récupération sécurisée des échantillons après purge de l'enceinte, ainsi que d'une montée en température lente. Par ailleurs, ce dispositif ne permettait pas d'observer les échantillons pendant le recuit, alors que la durée de traitement nécessaire était initialement inconnue. Cette limitation a probablement conduit à un budget thermique excessif lors des premières tentatives. En alternative, l'utilisation d'une plaque chauffante capable d'atteindre 400 °C a ensuite permis de réaliser la majorité des études de recuit. Ce système s'est révélé bien plus efficace, permettant de déposer directement les échantillons sur la plaque, de les retirer immédiatement pour un refroidissement rapide, puis de les transférer sans délai dans une boîte à gants. De cette façon, les recuits peuvent être réalisés juste avant le dépôt en boîte à gants des couches de C_{60}, BCP et d'Ag pour l'intégration en cellule.

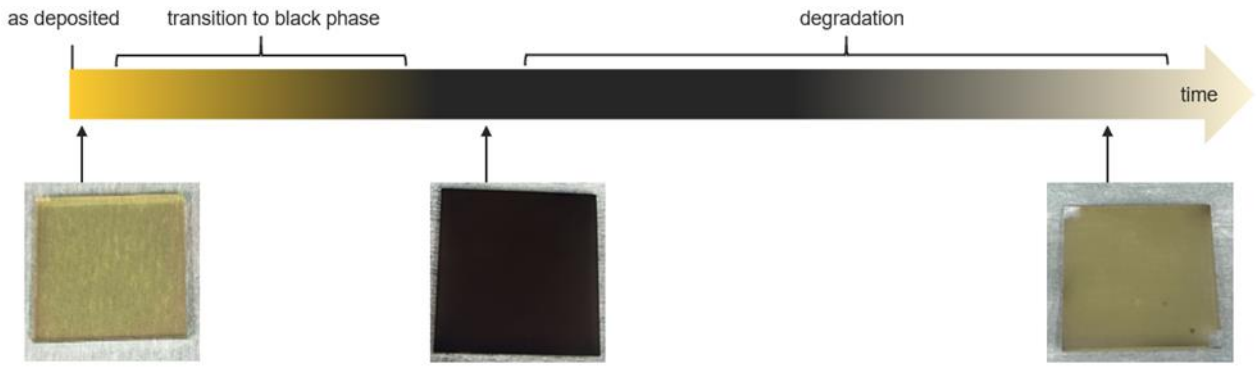


Figure 4.20. Schéma des différents états du $CsPbI_3(CsCl)_{0.2}$ PLD déposé sur verre au cours d'un recuit haute température (>300°C).

L'objectif initial consistait à caractériser le processus de recuit. Des substrats en verre de 1 mm d'épaisseur, recouverts d'une couche de pérovskite d'environ 500 nm, ont été utilisés à cet effet (Figure 4.19). Une série d'essais a ensuite été menée en faisant varier le temps et la température de recuit. Dès les premières expériences, il a été constaté que, pour chaque température, les films se transforment en phase noire souhaitée après seulement quelques secondes ou minutes (Figure 4.20). Toutefois, un maintien prolongé sur la plaque chauffante entraîne une dégradation progressive du film, visible par un éclaircissement graduel vers une phase grisâtre (intermédiaire entre jaune et noire), trouble et non photoactive. Ce phénomène pourrait s'expliquer par la perte de composés volatils tels que l'iode (et le chlore) sous exposition thermique prolongée, provoquant une déstabilisation du réseau pérovskite et une ségrégation de phases entre CsI et PbI_2. L'observation du comportement global des échantillons pendant le recuit a ensuite permis de définir, pour chaque température, le temps nécessaire à l'obtention de la phase noire ainsi que la durée au-delà de laquelle débute la dégradation. Le noir obtenu au-dessus de 300°C est d'ailleurs bien plus profond que le marron éventuel du dépôt à température ambiante, ce qui suggère une phase plus proche de la structure cubique α.

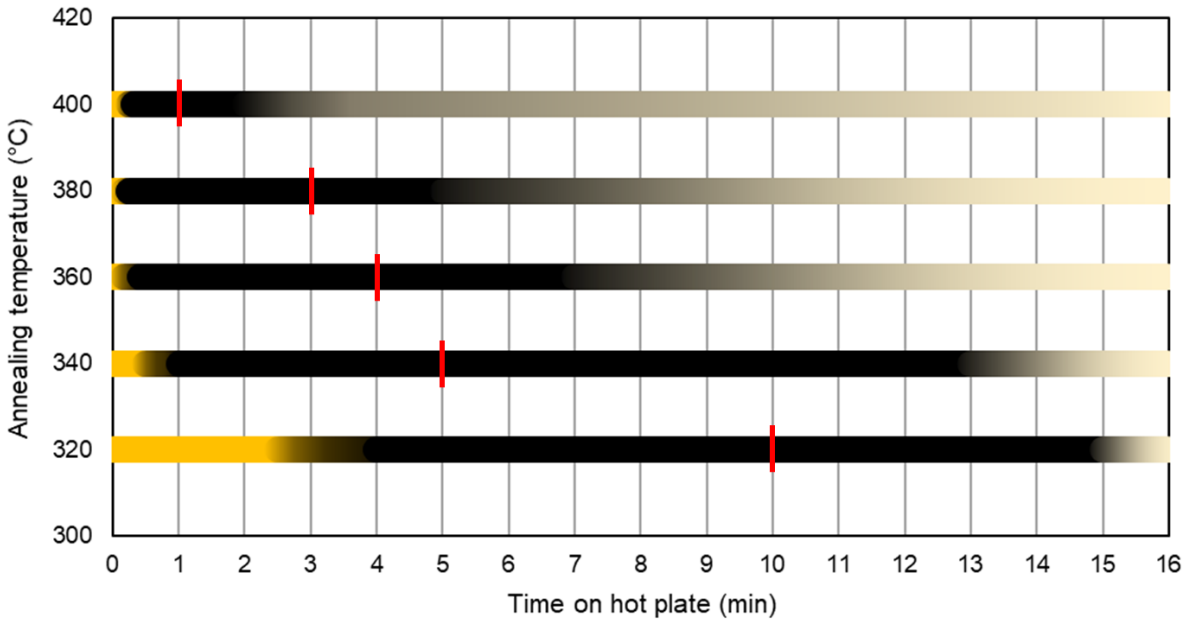


Figure 4.21. Comportement d'un dépôt de 500 nm de $CsPbI_3(CsCl)_{0.2}$ sur verre au fur et à mesure d'un recuit à 320, 340, 360, 380 ou 400°C. Temps de recuit choisis en rouge pour évaluer ensuite le maintien de la phase noire (Figure 4.22).

Comme attendu, l'augmentation de la température réduit la fenêtre de recuit avant l'apparition de la dégradation thermique (Figure 4.21). Une fois cette fenêtre optimale établie, l'étude a porté sur l'influence éventuelle du temps et de la température de recuit sur la stabilité de la phase noire après retrait de la plaque chauffante. Pour chaque échantillon, une condition spécifique de recuit temps-température a été appliquée, puis l'apparition et l'évolution de la dégradation ont été suivies après refroidissement.

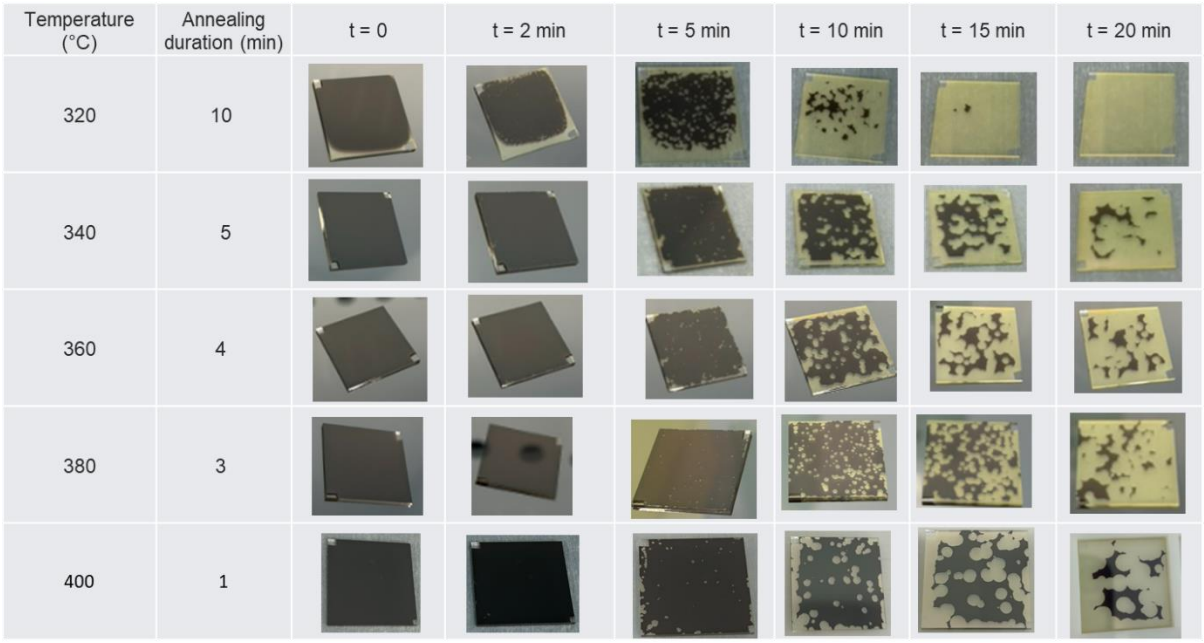


Figure 4.22. Comparaison de la transition de phase noire à jaune du $CsPbI_3(CsCl)_{0.2}$ sur verre à l'air ambiant après recuit pour différents couples temps-température.

Les résultats obtenus indiquent que la tenue de la phase noire après le recuit dépend à la fois du temps et de la température de traitement (Figure 4.22). En effet, la phase active semble tenir moins longtemps après recuit à 320°C qu'à plus haute température (>340°C). Entre 340 et 400°C, la phase noire est

maintenue en majeure partie après 5 min, puis elle se dégrade sur les 15 min suivantes avec une vitesse de propagation de la phase jaune assez similaire. Ce comportement assez peu différent entre 340 et 400°C peut s'expliquer en partie par le temps de recuit décroissant, réduisant la différence de budget thermique. Les quelques minutes de maintien suffisent pour un transfert immédiat de l'échantillon dans une boîte à gants après recuit, permettant de conserver la phase noire au sein d'une atmosphère inerte. Enfin, lorsque la pérovskite se décompose totalement en phase jaune à l'air, il est possible de restaurer la phase noire par un recuit identique, selon les mêmes cinétiques de transitions. Le changement de phase semble donc réversible à condition de ne pas franchir le seuil de dégradation thermique (phase « grise »).

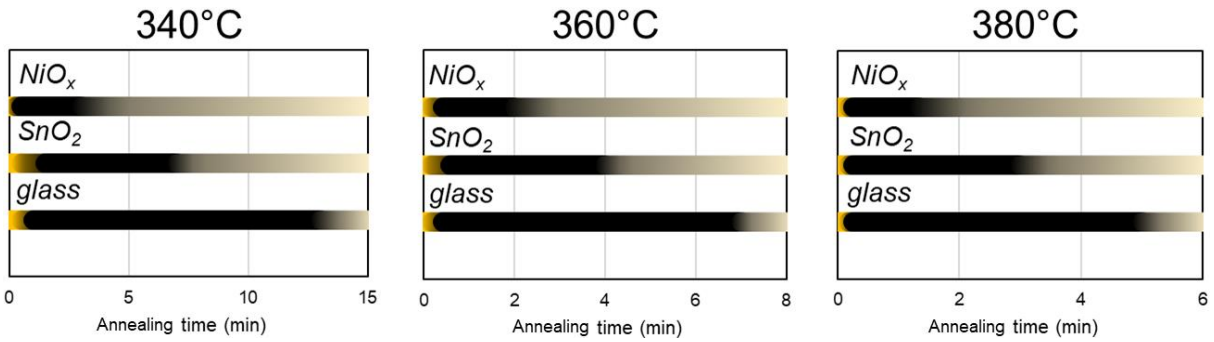


Figure 4.23. Comparaison du comportement d'un dépôt de 500 nm de $CsPbI_3(CsCl)_{0.2}$ sur verre, SnO_2 sur verre ou NiO_x sur verre au cours d'un recuit à différentes températures.

Après ce premier balayage réalisé sur substrat verre, une étude équivalente sur substrats d'oxydes métalliques a été menée, la couche sous-jacente à la pérovskite dans les dispositifs envisagés étant un oxyde de contact : NiO_x pour l'architecture p-i-n et SnO_2 pour une éventuelle configuration n-i-p. Le même protocole expérimental a donc été appliqué à ces oxydes, consistant d'abord à déterminer la fenêtre de recuit, puis à évaluer la stabilité de la phase noire dans des conditions de temps et de température définies après retrait de la plaque chauffante. La comparaison entre les différentes séries d'échantillons a montré que la fenêtre de recuit est plus courte pour les substrats verre/oxyde que pour le verre seul, et qu'elle est plus restreinte dans le cas du NiO_x par rapport au SnO_2 (Figure 4.23).

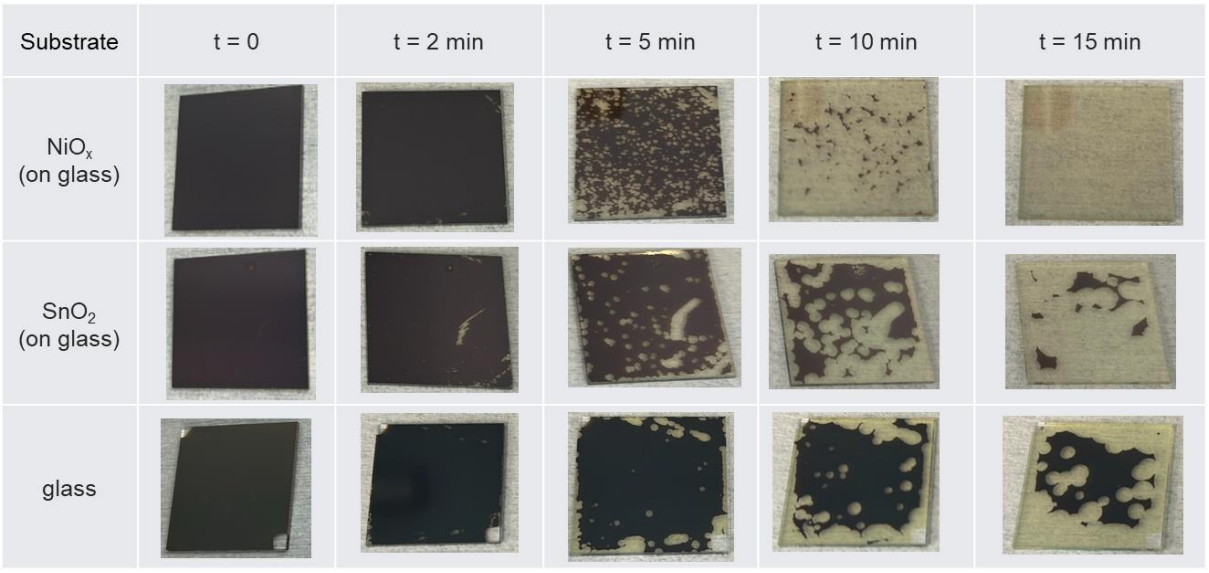


Figure 4.24. Comparaison de la dégradation de la phase noire de $CsPbI_3(CsCl)_{0.2}$ à l'air ambiant après recuit 1 min à 360°C, pour différents substrats.

Concernant la stabilité de la phase noire après recuit, celle-ci se maintient moins longtemps sur NiO_x que sur SnO_2 ou sur verre, ces deux derniers présentant un comportement proche (Figure 4.24). Cette observation est cohérente avec les premiers dépôts de $CsPbI3(CsCl)_{0.1}$ à température ambiante sur wafer verre, dont la phase marronne s'est dégradée plus rapidement sur NiO_x que sur verre, même protégée par Al_2O_3. Il se pourrait d'ailleurs que le $CsPbI_3$ soit en effet plus répandu en n-i-p sur SnO_2 (ou TiO_2) qu'en p-i-n sur NiO_x dans la littérature, en partie pour cette raison.

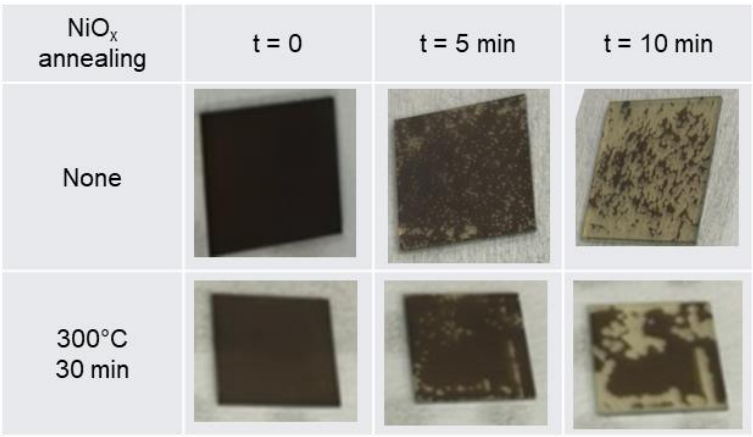


Figure 4.25. Effet d'un recuit préalable du NiO_x déposé sur verre sur la dégradation de la phase noire de $CsPbI_3(CsCl)_{0.2}$ à l'air ambiant après recuit de 1min 30s à 380°C.

Toutefois, il a également été observé qu'un pré-recuit de la couche de NiO_x avant le dépôt de la pérovskite améliore la stabilité de la phase noire (Figure 4.25). En plus d'améliorer la qualité cristalline de l'oxyde, il est très probable que la chauffe permette à l'humidité adsorbée en surface de dégazer, retardant l'amorce du changement de phase du $CsPbI_3$. Ceci offre une perspective intéressante en vue d'une intégration moins contraignante en configuration p-i-n.

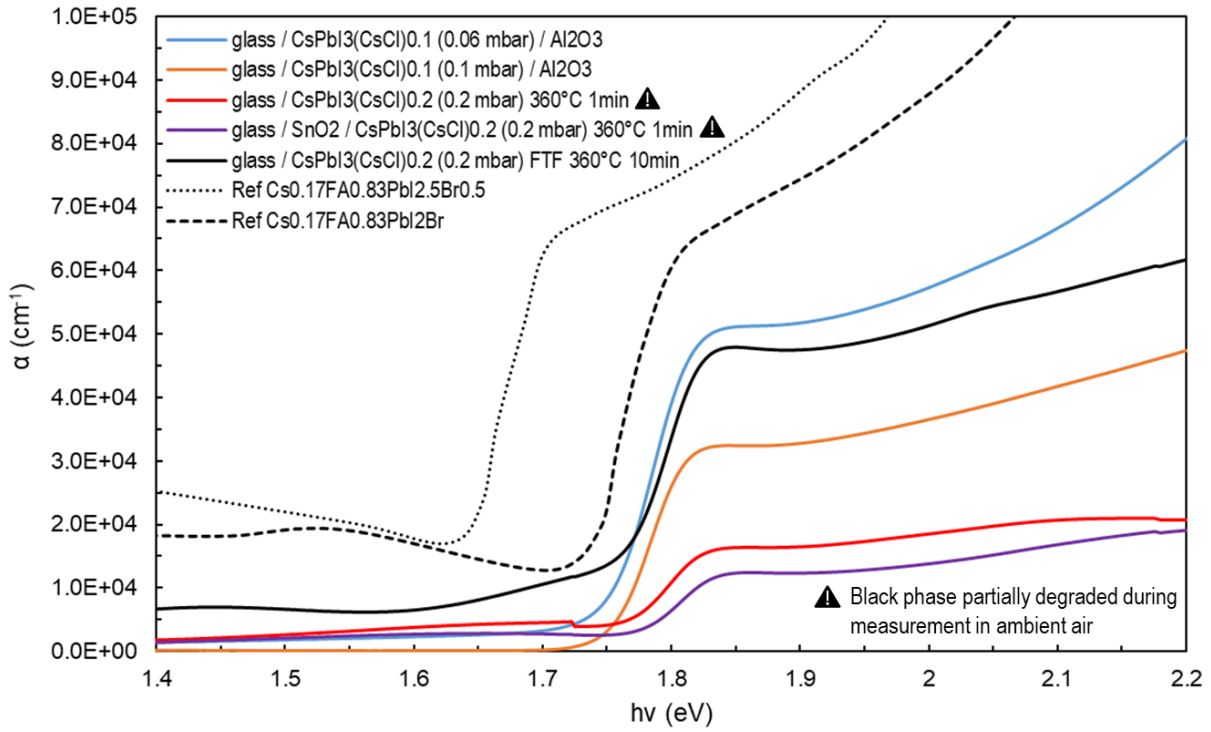


Figure 4.26. Coefficient d'absorption de $CsPbI_3$ déposé par PLD à différentes pressions, avec ou sans divers recuits / couche de protection / teneurs en additif CsCl dans la cible. Comparaison avec des pérovskites hybrides de la littérature[140].
(FTF signifie *face to face* pour un recuit de deux couches en simultané appuyées l'une sur l'autre)

De manière globale, le coefficient d'absorption du $CsPbI_3(CsCl)_x$ déposé par PLD juste au-dessus du gap est compris entre 10^4 et 5×10^4 cm^{-1}, inférieur donc aux $6{,}5\times10^4$ cm^{-1} de pérovskites hybrides CsFA de la littérature (Figure 4.26). Pour ces dernières, l'absorption augmente ensuite plus rapidement, dépassant les 10^5 cm^{-1} à 2,2 eV, contre au mieux 8×10^4 cm^{-1} pour la pérovskite inorganique. Comme suggéré précédemment sur les premiers graphes de Tauc, il semblerait que l'absorption soit plus importante pour les couches déposées à plus basse pression d'argon, probablement grâce à un dépôt plus compact et moins colonnaire (moins de diffusion).

De plus, la phase active déposée à température ambiante sans recuit semble absorber davantage que les couches recuites alors qu'elle serait en principe moins cristallisée. D'une part, la haute pression ne joue peut-être pas en faveur des couches recristallisées et la teneur en CsCl plus haute pourrait engendrer une phase secondaire non absorbante (CsCl ou $PbCl_2$ résiduelle). D'autre part, l'absence de couche protectrice (Al_2O_3) a occasionné une légère dégradation visuelle des couches recuites le temps de la mesure au spectrophotomètre à l'air ambiant, pouvant conduire à une sous-estimation de l'absorption. Ceci serait d'ailleurs cohérent avec l'absorption un peu plus faible sur SnO_2 que sur verre, du fait de la transition plus rapide vers la phase δ observée précédemment. Il est même possible que l'absorption des couches protégées soit légèrement surestimée si la réflectance diminue à cause de l'alumine. Enfin, le recuit de deux couches en simultané appuyées l'une sur l'autre (FTF pour *face to face*) nécessite un budget thermique plus long pour convertir entièrement la phase jaune mais permet d'absorber davantage grâce à une cristallisation plus complète. La dégradation thermique moins rapide qui en découle en ferait une perpective intéressante pour optimiser plus finement la taille des grains.

Avant le seuil d'absorption, la valeur du coefficient d'absorption de $CsPbI_3(CsCl)_x$ reste plus faible que celle de pérovskites hybrides CsFA, suggérant une moindre absorption parasitaire et une meilleure qualité optique du film. Ce comportement est cohérent avec la nature tout-inorganique du matériau et une densité élevée des couches déposées par PLD (à nuancer par le substrat verre éventuellement différent). En effet, les pérovskites hybrides présentent souvent davantage de désordre structurel que leurs homologues inorganiques. Ce désordre résulte notamment de la mobilité et de la rotation des cations organiques dans la cage inorganique, d'une rugosité de surface et d'interface généralement plus importante issue des procédés par voie solution, ainsi que de possibles résidus d'organique ou de solvant non totalement éliminés lors du dépôt.

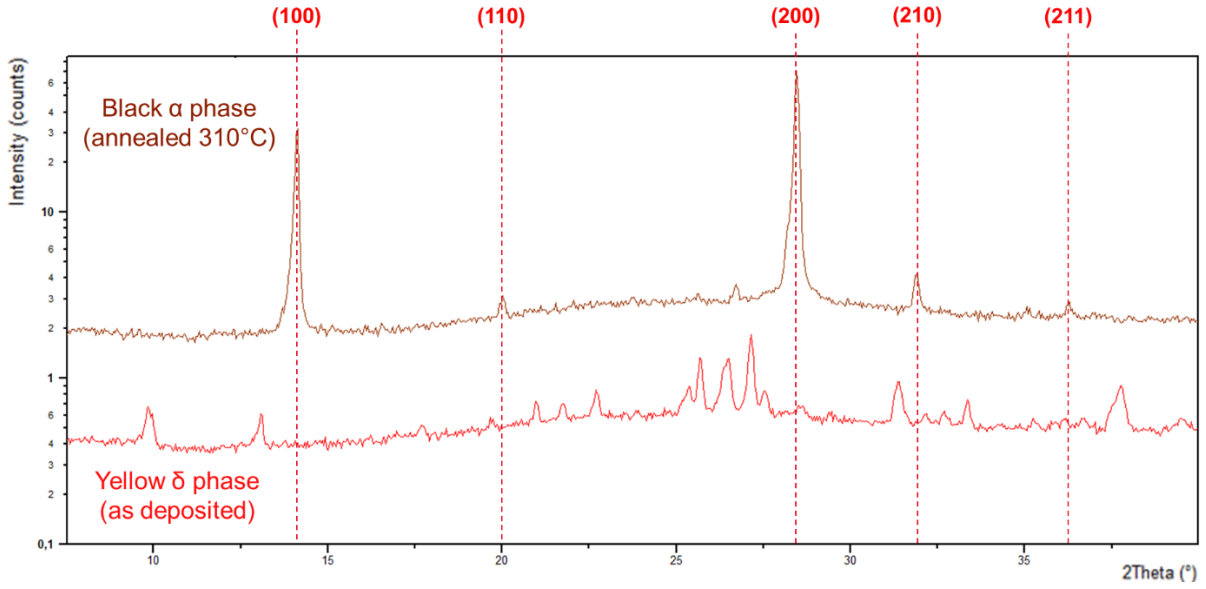


Figure 4.27. Comparaison par DRX en température (T-XRD) des phases noire et jaune du $CsPbI_3(CsCl)_{0,1}$ déposé sur verre.

Enfin, pour compléter l'étude du recuit sur verre, des mesures de diffraction des rayons X dépendante de la température ont été menées, permettant de suivre en temps réel les évolutions structurales d'un échantillon lors des cycles de chauffage et de refroidissement. Dans ce dispositif, l'échantillon est d'abord placé sur une platine chauffante, puis la température est augmentée jusqu'à la valeur cible. Une fois cette température atteinte, des diffractogrammes sont enregistrés pendant un nombre défini de scans. La température est ensuite redescendue, suivie d'une nouvelle série de mesures au palier final. Cette procédure implique que les phases de montée et de descente en température se déroulent sans acquisition, ce qui empêche d'observer précisément le moment de formation de la phase noire lors du chauffage ainsi que le début de sa dégradation lors du refroidissement. Afin de maximiser la quantité d'informations recueillies sur la transition de phase, le temps de scan a été réduit à 75 secondes par mesure. Cette approche a permis un suivi plus fréquent des évolutions structurales, au prix toutefois d'une résolution moindre des diffractogrammes. Grâce à cette technique, un diffractogramme complet de la phase noire a pu être obtenu à 310°C (Figure 4.27), ce qui n'était pas possible avec le système de diffraction plus lent utilisé précédemment, la phase se dégradant entièrement avant la fin de la mesure en conditions ambiantes.

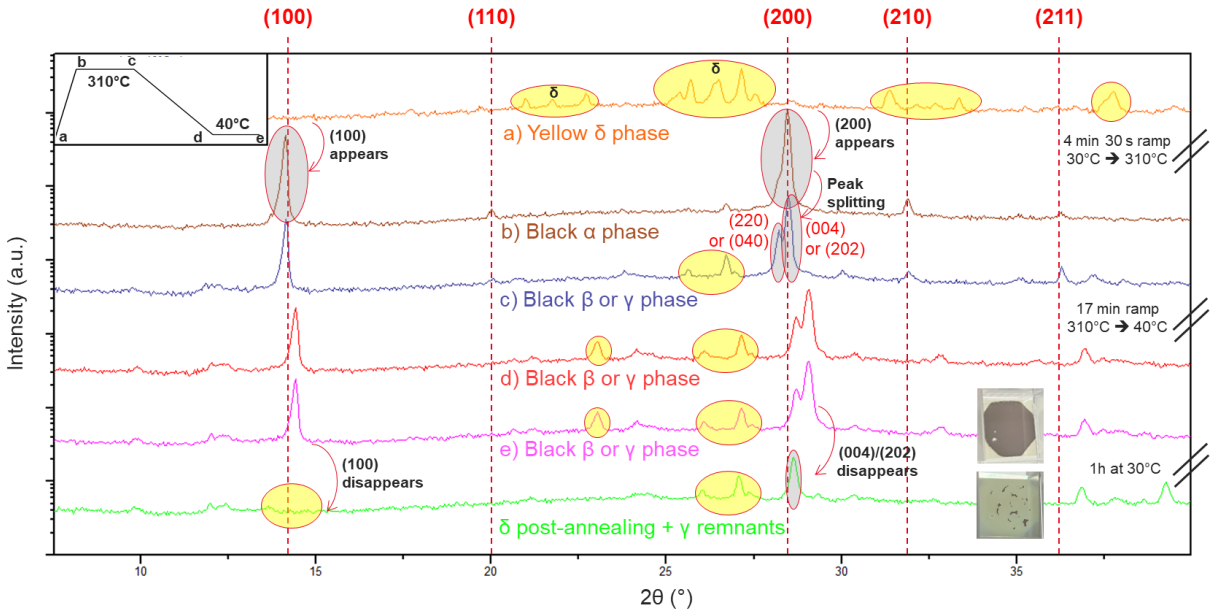


Figure 4.28. T-XRD du $CsPbI_3(CsCl)_{0,1}$ a) en phase jaune à l'ambiante, b) après montée de 4min30s jusqu'à 310°C, c) après 15min30s à 310°C, d) après 17min de refroidissement jusqu'à 40°C, e) après 5min maintenu à 40°C, et après 1h à 30°C.

Par rapport à la phase jaune δ, la phase noire α cubique présente deux pics principaux (100) et (200) à respectivement 14,1° et 28,5° (Figure 4.28). Avec la chauffe, un léger décalage de tous les pics apparaît en raison de la dilatation thermique de la maille. Après maintien prolongé de l'échantillon en phase noire sur la platine chauffante à 310°C, le pic (200) se dédouble nettement, signe de l'apparition d'une distorsion de réseau. Selon l'interprétation, cette séparation est indexée en (220) / (004) pour une transition vers la phase tétragonale β, ou en (040) / (202) pour la phase orthorhombique γ. Cette perte de symétrie s'accompagne de la réapparition de pics secondaires attribuables à la phase jaune, facilitant l'amorce de la dégradation post-chauffe. En effet, si le polymorphe secondaire β ou γ persiste après 5 min à 40°C (e), il se dégrade presque complètement après 1h de plus à 30°C. L'apparition d'une distorsion à haute température peut paraître surprenante de prime abord, mais peut s'expliquer par plusieurs facteurs. D'abord, 310°C peut être considérée comme une limite basse pour former la phase α de $CsPbI_3$, comme en témoigne l'épaulement déjà présent sur le pic (200) du premier scan (b) pouvant traduire encore quelques distorsions locales des octaèdres PbI_6. Ensuite, une perte graduelle de composants volatils peut se produire à haute température, par exemple une désorption lente d'iodure introduisant des lacunes. De plus, le chlore ajouté en excès peut diffuser (puis se volatiliser) et ne plus jouer un rôle de stabilisant, ou à l'inverse substituer l'iode et contracter le réseau en déformant les mailles voisines. En complément, l'apparition de contraintes thermiques avec le substrat pourrait favoriser la distorsion. Afin de minimiser cette dernière, il semblerait donc pertinent d'appliquer des recuits plus courts et à température plus élevée (>310°C). Enfin, la phase noire résiste malgré tout à un refroidissement relativement lent (17 min), montrant sa métastabilité en retournant à l'ambiante en l'absence de trempe.

4.3 Intégration de $CsPbI_3$ par PLD en cellules simples jonctions

4.3.1 Premières cellules fonctionnelles à base de $CsPbI_2Br$ par PLD

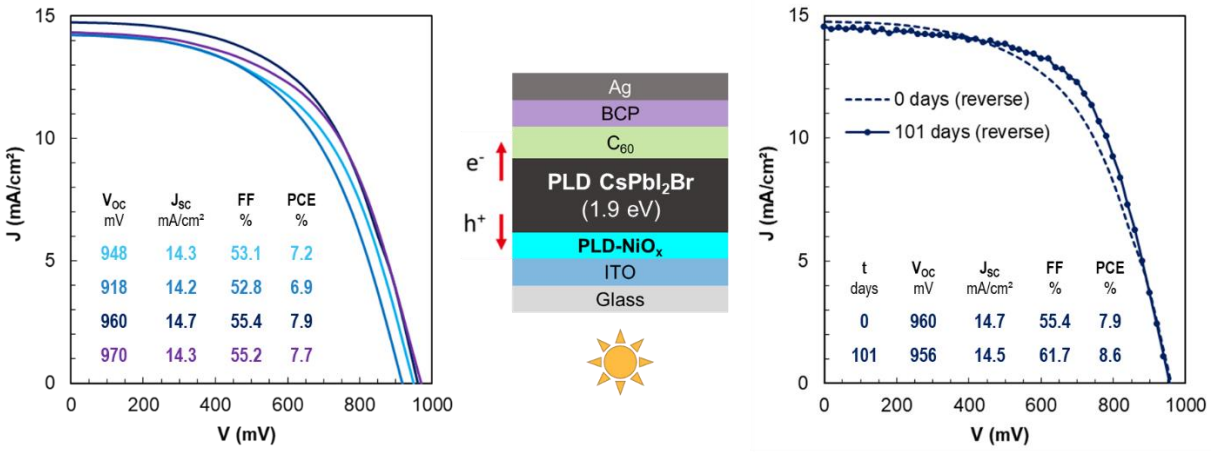


Figure 4.29. Caractéristiques J-V (inverses, AM1.5G, 0,33 cm²) des premières cellules simples jonctions élaborées à partir de $CsPbI_2Br$ PLD déposé sur NiO_x PLD et recuit en étuve à 300°C sous N_2.

Dans le but de faciliter l'obtention de premières cellules fonctionnelles à base de pérovskite inorganique déposée par PLD, les premières intégrations ont eu d'abord recours au $CsPbI_2Br$. En effet, la phase cubique de ce dernier est plus stable à l'ambiante que celle du $CsPbI_3$ et elle résiste à un recuit haute température pendant plusieurs dizaines de minutes, idéal pour de premiers essais en étuve sans contrôle visuel à la minute près. Ainsi, de premiers dépôts de $CsPbI_2Br$ (500 nm), effectués au départ dans un régime de pression intermédiaire (P_{Ar} = 6×10^{-2} mbar), ont été recuits en étuve sous flux de N_2 à 300°C pendant 1h, sur plateau métallique et avec ouverture à chaud. Juste après recuit, les cellules encore en refroidissement ont été transférées en boîte à gants pour l'évaporation de C_{60}/BCP/Ag, puis réexposées brièvement à l'air pour évaporer les contacts Cr/Au déportés sur l'ITO.

Malgré cette exposition, ces premières cellules suivant l'empilement *verre / ITO / PLD-NiO_x (0,2 mbar, 10 nm) / PLD-$CsPbI_2Br$ (0,06 mbar) / C_{60} (10 nm) / BCP (5 nm) / Ag*, ont généré un rendement autour des 7,4 % (Figure 4.29). Néanmoins, la limite pratique de l'utilité de $CsPbI_2Br$ en tandem sur silicium réside dans son gap de 1,91 eV trop élevé, qui résulte en courant dépassant difficilement les 15 mA/cm². De plus, le FF limité ici (< 55 %) par la présence d'une résistance série marquée (et même par une résistance au shunt modeste) révèle des contacts perfectibles, un effet du recuit inconnu sur ITO/NiO_x et éventuellement une taille de grains de pérovskite limitée par la pression de dépôt initiale.

La tension de circuit ouvert ne dépassant les 0,97 V est comparable à celle obtenue pour la pérovskite hybride (1,65 eV) avec les mêmes contacts, nonobstant sans recuit. Or, à pertes non radiatives comparables, le gap plus élevé de $CsPbI_2Br$ devrait théoriquement se traduire par une V_{oc} plus importante (1,2 voire 1,3 V), de par le potentiel maximal de séparation des quasi-niveaux de Fermi. Ce déficit suggère donc là aussi des contacts par voie vapeur à optimiser. En effet, la bande de valence et le niveau de Fermi plus profonds du $CsPbI_2Br$ devraient aboutir à moins de perte en V_{oc} au contact du NiO_x (voir

diagrammes de bandes établis dans le chapitre III). Toutefois, il suffit que le recuit altère les niveaux d'énergie et que les bandes du $CsPbI_2Br$ PLD diffèrent légèrement de la littérature par voie solution pour restreindre la V_{oc} comme observé. Enfin, la meilleure cellule du lot a montré une performance stable, même bonifiée après 100 jours de stockage en atmosphère inerte, atteignant un PCE de 8,6 % et un FF de 61,7 %.

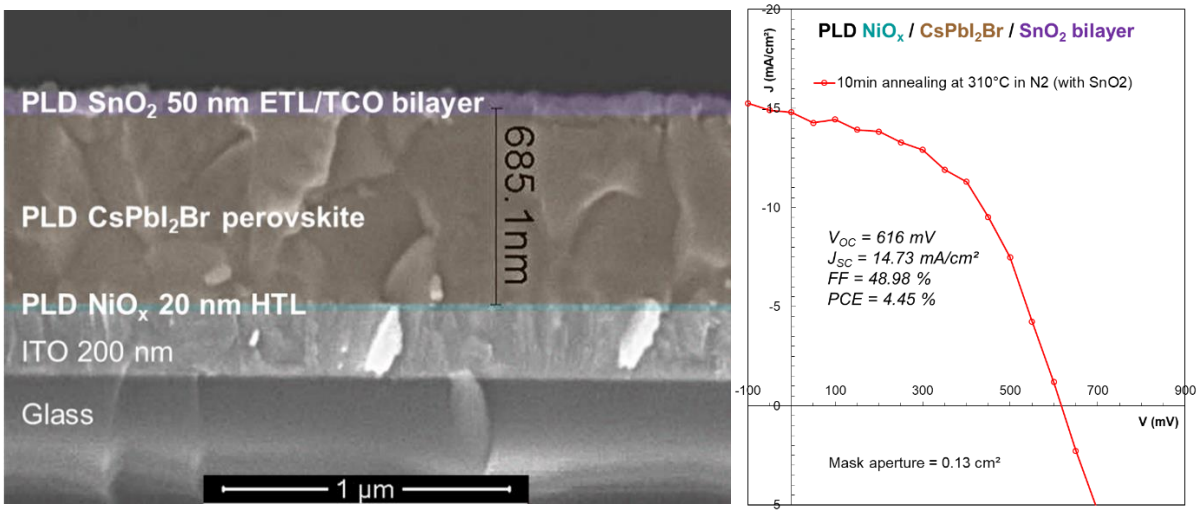


Figure 4.30. Vue en coupe au MEB d'une cellule pérovskite toute inorganique dont les 3 principales couches fonctionnelles sont déposées par PLD à la suite puis recuites au four LED IR (à gauche). Caractéristique J-V correspondante (à droite).

En complément, une cellule toute élaborée par PLD a été fabriquée en tant que preuve de concept toute inorganique (Figure 4.30), suivant l'empilement *verre / ITO / PLD-NiO_x (0,2 mbar, 10 nm) / PLD-$CsPbI_2Br$ (0,2 mbar) / PLD-SnO_2 (0,005 mbar, 20 nm) / PLD-SnO_2 (0,017 mbar, 30 nm) / Ag*. Si l'épaisseur de pérovskite conséquente (700 nm) n'a pas permis une collecte de courant supérieure à 14,7 mA/cm², il est possible qu'elle ait généré davantage de recombinaisons non radiatives. En effet, le nombre de défauts rencontrés est de facto plus grand avant de rejoindre les contacts, qui sont par ailleurs moins passivés en l'absence de C_{60}. Ceci pourrait expliquer la perte de 0,3 V sur la V_{oc}, sans compter l'impact de l'absence d'exposition à l'air des oxydes, partie involontaire mais intégrante des recettes habituelles. Le recuit ayant cette fois été effectué en four LED IR sous N_2, requérant un refroidissement lent avant l'ouverture, il se peut que les performances eussent été meilleures avec l'étuve précédente. Malgré cela, il s'agirait d'une première démonstration fonctionnelle d'une cellule aux couches déposées séquentiellement par PLD sans rupture du vide, suivie d'un recuit de la pérovskite déjà recouverte d'oxyde.

4.3.2 Premières cellules fonctionnelles à base de $CsPbI_3$ par PLD

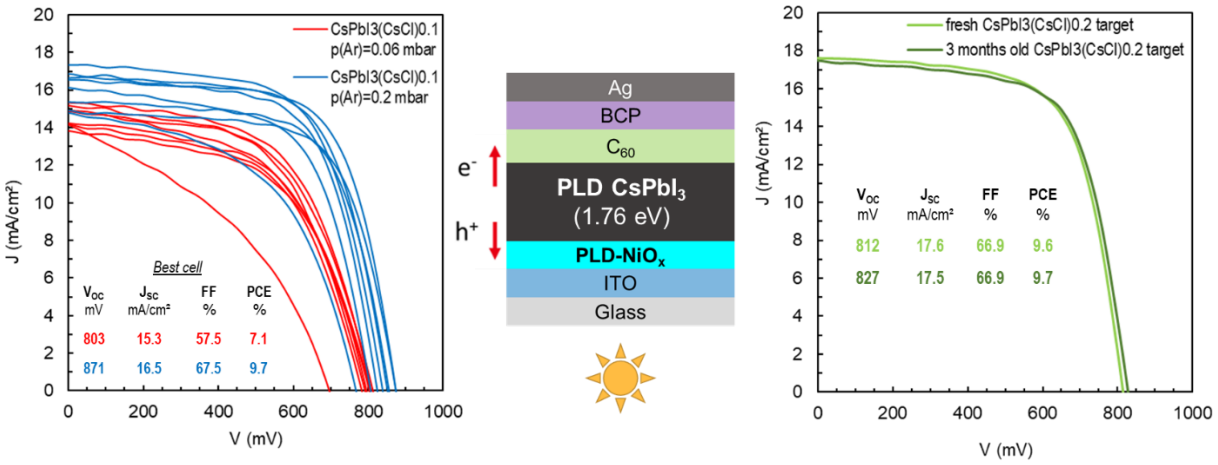


Figure 4.31. Caractéristiques J-V (inverses, AM1.5G, 0,33 cm²) des premières cellules simples jonctions élaborées à partir de $CsPbI_3(CsCl)_x$ PLD déposé sur NiO_x PLD et recuit 1 min sur plaque chauffante à 360°C. Effet de la pression d'argon du dépôt sur les performances (à gauche) et répétabilité possible après conservation d'une cible exposée à l'air (à droite).

Dans un second temps, grâce à l'optimisation du recuit sur plaque chauffante des dépôts de $CsPbI_3(CsCl)_x$ sur verre, de premières simples jonctions ont été fabriquées avec un gap plus pertinent (Figure 4.31), inférieur à celui de $CsPbI_2Br$ intégré préliminairement. Tout d'abord, l'effet de la pression de dépôt a été testé, mettant clairement en avant de meilleures performances à haute pression (2×10^{-1} mbar), plus élevées en V_{oc}, J_{sc}, FF et PCE qu'à pression intermédiaire (6×10^{-2} mbar). D'après les vues du dessus préliminaires en MEB/EDX (Figure 4.6), la pérovskite semble présenter avant recuit de plus grands grains et une composition plus stœchiométrique à haute pression, ingrédients pouvant favoriser une meilleure recristallisation. La dispersion des cellules observée reflète davantage l'étape de recuit que l'uniformité du dépôt PLD. En effet, le recuit sur plaque chauffante reste très manuel et peu pratique (gants thermiques encombrants), avec une durée très courte qui accroît l'incertitude de manipulation en plaçant puis retirant l'échantillon. De plus, la chauffe n'est pas uniforme sur toute la plaque, avec une température plus proche de la consigne au centre que sur les bords (jusqu'à 20 °C d'écart entre les deux).

En conservant la cible de $CsPbI_3(CsCl)_{0,2}$ pendant 3 mois comme une autre cible PLD standard sans précaution particulière, dans une armoire sous flux d'air renouvelé en salle blanche, il est possible de répéter la même performance en cellule. En détail, grâce au recuit d'1 min à 360 °C, ces premières cellules atteignent un rendement de 9,7 %, un FF de 67 %, une V_{oc} de 827 mV, mais surtout une densité de courant de 17,5 mA/cm² plus élevée qu'avec $CsPbI_2Br$. L'écart d'énergie de gap de 0,14 eV avec ce dernier se reporte d'ailleurs assez bien sur l'écart de V_{oc} de ~0,14 V, toutes couches de contact égales par ailleurs.

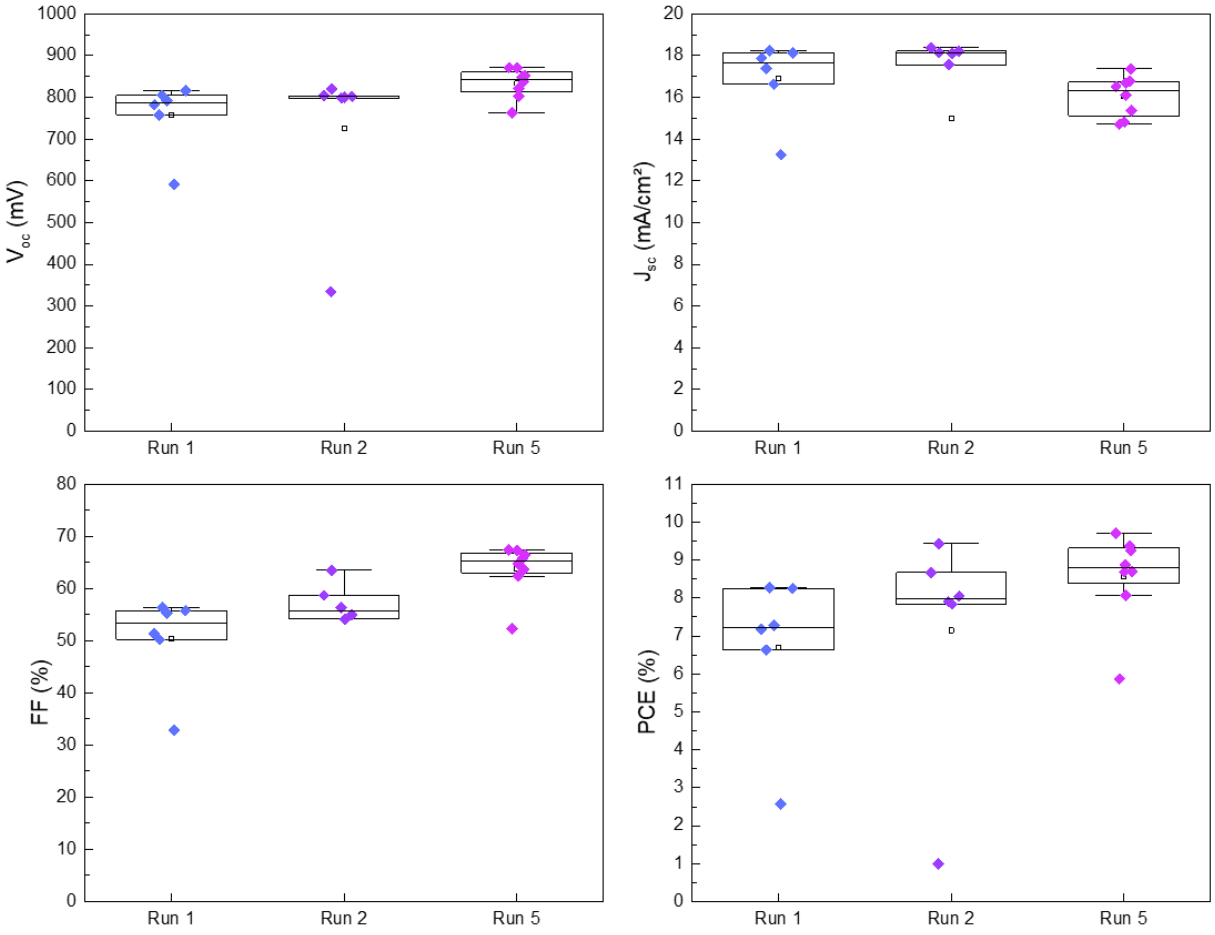


Figure 4.32. Répétabilité des performances des cellules entre le 1er, le 2ème et le 5ème dépôt PLD de $CsPbI_3(CsCl)_{0.1}$ (après préablation de la cible).

Après plusieurs dépôts successifs de $CsPbI_3(CsCl)_{0.1}$, les performances des cellules semblent sinon répétables, même graduellement meilleures (Figure 4.32). Si la V_{oc} et le J_{sc} sont constants sur les deux premiers dépôts, un gain de 50 mV est constaté au bout de 5 dépôts au prix de 1 mA/cm² sur le courant. En parallèle, le FF s'améliore à chaque dépôt, passant en moyenne de 51 à 64 %. Ces tendances aboutissent à une progression non négligeable de ~2 % du PCE. Pourtant, la stœchiométrie constante des dépôts (Figure 4.7) témoigne à priori d'une composition homogène de la cible et d'une ablation non préférentielle. Cette bonification des performances interroge alors sur la pénétration de l'humidité et de l'oxygène ambiant dans les premières strates de la cible, ainsi que sur la répartition des impuretés. Il serait pertinent d'effectuer le même essai de répétabilité à partir d'une cible conservée en atmosphère inerte.

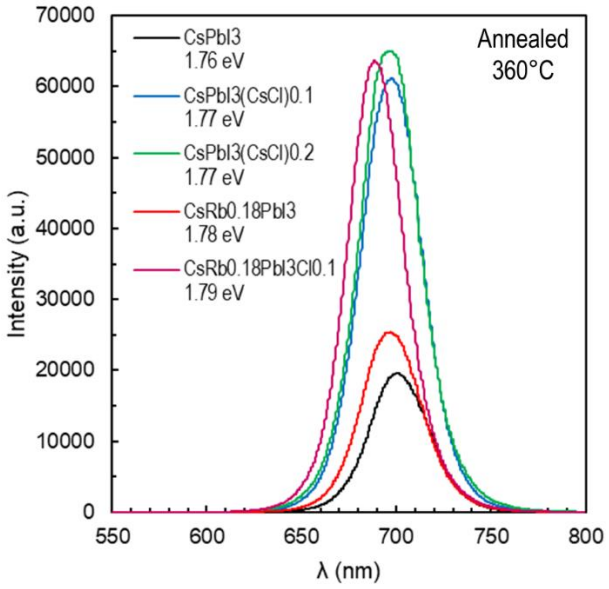


Figure 4.33. PL des différentes variantes de composition de $CsPbI_3$ intégrées en cellules, ici déposées sur wafer SiO_2/Si témoin et recuites à 360°C (excitation laser de 532 nm et 10 mW avec temps d'intégration de 10 ms).

Dans une démarche d'ingénierie de composition, plusieurs additifs inorganiques ont été évalués pour augmenter les performances du $CsPbI_3$, inclus directement dans les cibles. D'abord, un excès de CsCl a été incorporé (10 puis 20 mol%), en combinant les pistes de plusieurs travaux. D'une part, une étude de 2024[24] rapporte la passivation de l'interface enterrée du $CsPbI_3$ par 15 mol% de CsCl en substitution de CsI, supposément propice à la formation de phase 2D. D'autre part, des résultats de 2019[137] suggèrent une passivation des joints de grains par une formulation $Cs_{1,2}PbI_{3,2}$ excédentaire en CsI. Ainsi, l'excès de CsCl pourrait allier les deux approches, sans compter que cet additif a récemment fait l'objet d'une thèse visant à « améliorer les performances et la stabilité des cellules solaires tandem silicium/pérovskite »[138].

Ici, juste après recuit à 360°C, les dépôts de $CsPbI_3(CsCl)_x$ ont montré une intensité de PL trois fois plus élevée que le $CsPbI_3$, pouvant témoigner d'une meilleure passivation entraînant moins de recombinaisons non radiatives (Figure 4.33). D'ailleurs, le $CsPbI_3(CsCl)_{0,1}$ est la seule composition produisant déjà de la PL telle que déposée, signe d'une phase noire déjà mieux stabilisée. A ce propos, la PL produite après recuit est bien plus intense, signe d'une meilleure cristallisation générant moins d'extinction. En effet, le signal sature presque vers 65 000 pour 10 mW et 10 ms, alors que les dépôts sans traitement thermique peuvent être mesurées à 50 mW et 50 ms sans saturation. Enfin, le décalage du gap limité de 1,76 à 1,77 eV par rapport au $CsPbI_3$ suggère une faible substitution de l'iode par le chlore dans le réseau, ce qui était souhaité via l'ajout en excès par rapport à une substitution.

Ensuite, un ajout de rubidium en excès plus exploratoire a été testé (18 mol%), en présence additionnelle ou non de chlore. En théorie, une substitution cationique sur le site A de Cs^+ par le Rb^+ encore plus petit diminue le facteur de Goldschmidt et donc réduit davantage la stabilité structurelle de la maille. Mais à l'échelle du réseau, en contractant la maille à certains endroits, des substitutions locales de rubidium sont susceptibles de soulager la déformation interne globale, empêchant la formation de la phase δ. Une étude de référence sur les cellules pérovskite triple-jonctions[141] a fait usage de Rb pour stabiliser la pérovskite inorganique $Rb_{0,15}Cs_{0,85}PbI_{1,75}Br_{1,25}$, mais plutôt pour supprimer la ségrégation de phase des halogènes. Les 18 mol% en excès choisis sont issus de cette proportion de cations sur le site A : 0,15/0,85 = 0,18.

En l'absence de brome, seuls des sels de rubidium tels que RbF ont déjà été rapportés pour stabiliser $CsPbI_3$ en cellules[142].

En termes de PL après recuit à 360°C, l'intensité du $CsRb_{0,18}PbI_3$ est seulement un peu plus élevée que celle de $CsPbI_3$, révélant un effet passivant limité du rubidium seul, au prix d'une augmentation non désirée du gap de 1,76 à 1,78 eV. Toutefois, en ajoutant 10 mol% de Cl à cette composition, l'intensité PL décolle en atteignant 63 000, comparable aux ajouts de CsCl. L'augmentation d'intensité serait donc plutôt l'effet du chlore en excès, confirmant plus avant son rôle passivant. Aussi, l'élargissement du gap à 1,79 eV est cohérent avec une légère substitution d'iode par le chlore (0,01 eV), cumulée à une substitution partielle de Cs par Rb (0,02 eV).

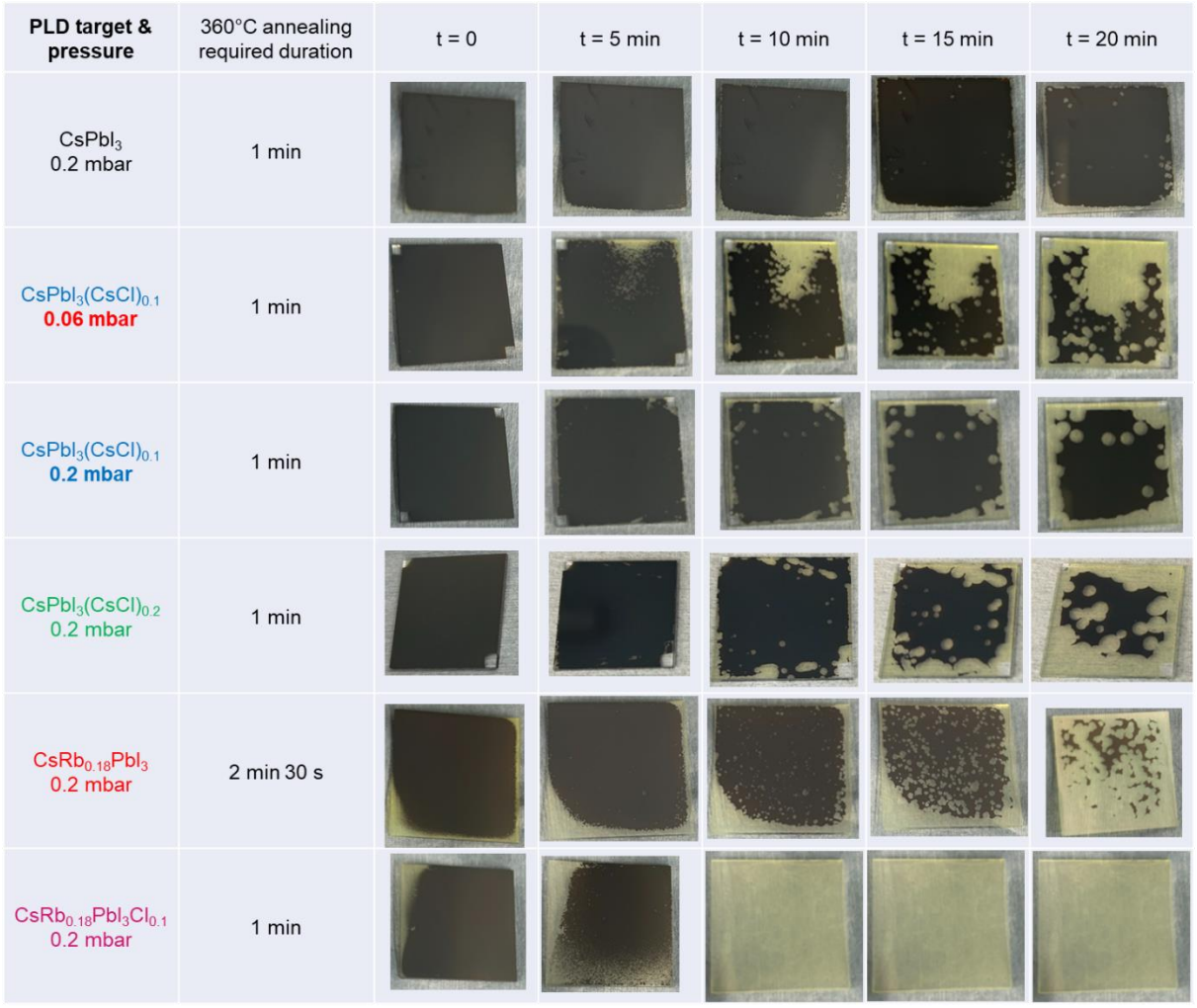


Figure 4.34. Comparaison de la transition de phase noire à jaune du $CsPbI_3$ sur verre à l'air ambiant après recuit pour différentes compositions de cibles (et effet de la pression de dépôt pour une composition).

Cependant, à contrario de l'effet anticipé, le $CsPbI_3$ sans additif est le plus stable de toutes les variantes de composition après recuit à l'air (Figure 4.34). Il est possible que les quantités en excès choisies soient trop importantes et déstabilisent la maille en positions interstitielles, contrairement aux approches plus substitutionnelles. Suivant cette logique, $CsPbI_3(CsCl)_{0,2}$ semble légèrement moins stable que $CsPbI_3(CsCl)_{0,1}$ avec davantage de phase jaune après 20 min. De plus, à l'image de la phase noire telle que déposée du $CsPbI_2Br$ (Figure 4.10), la phase noire recuite de $CsPbI_3(CsCl)_{0,1}$ semble plus stable pour une pression de dépôt plus haute (0,2 mbar). Par ailleurs, l'ajout de rubidium semble ralentir la

réorganisation de la structure avec une propagation plus lente de la phase noire, d'où les 2 min 30 s nécessaires pour convertir entièrement l'échantillon à 360°C. Cet effet semble moindre en présence de chlore, peut-être en raison d'une phase $(RbCl)_{0,1}$ laissant un ajout inférieur de rubidium seul ($Rb_{0,08}$). En présence de 18 mol% de Rb en excès, l'apparition de la phase jaune est plus rapide et semble démarrer d'amorces plus nombreuses. En effet, si Rb substitue Cs en grande quantité dans le réseau, le facteur de tolérance de Goldschmidt devient encore plus faible et déstabilise la phase noire. Enfin, y ajouter un excès de chlore semble exacerber le phénomène, peut-être à cause d'une quantité totale d'additif trop lourde à supporter pour la maille (28 mol% en plus de la formule pérovskite).

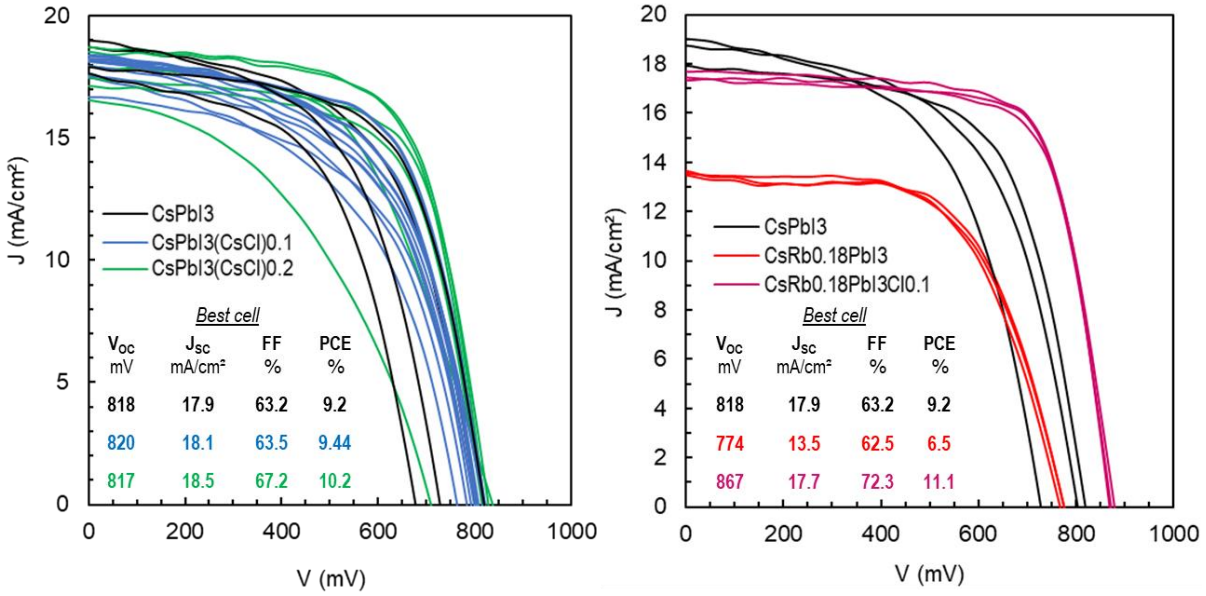


Figure 4.35. Caractéristiques J-V (inverses, AM1.5G, 0,33 cm²) de cellules simples jonctions intégrant différentes variantes de composition de $CsPbI_3$ avec ajout de CsCl (à gauche) ou de Rb avec ou sans Cl (à droite). La pérovskite est déposée sur NiO_x PLD et recuite 1 min sur plaque chauffante à 360°C, sauf pour $CsRb_{0.18}PbI_3$ qui requiert 2 min 30 s pour une transition de phase complète.

En termes de performance en cellule (Figure 4.35), l'additif CsCl booste le PCE du $CsPbI_3$ de 1 % (passant le cap des 10 %) grâce à un gain de 5 % sur le FF résultant notamment d'une plus grande résistance au shunt. Le compromis raisonnable sur la tenue de la phase noire ainsi que la densité de courant de court-circuit pouvant dépasser les 18 mA/cm² en feraient une option viable.

S'agissant du rubidium ajouté seul, les paramètres J-V obtenus sont inférieurs en tout point, avec en particulier une chute du courant à 13,5 mA/cm². L'augmentation du gap de 1,76 à 1,78 eV pour $CsRb_{0,18}PbI_3$ ne peut pas expliquer à elle seule une telle diminution de courant, ayant pour preuve les 17,7 mA/cm² obtenus pour $CsRb_{0,18}PbI_3Cl_{0,1}$ avec 1,79 eV. Une cause plausible pourrait être la formation d'une phase secondaire riche en Rb en surface ou aux joints de grains, isolante et/ou non photoactive, entraînant une barrière au transport des charges et/ou moins d'absorption utile.

En revanche, la combinaison du rubidium et du chlore dans le $CsRb_{0,18}PbI_3Cl_{0,1}$ change la donne, en dopant le facteur de forme de 10 % et le rendement de 2%. Il s'agit des meilleures performances atteintes, avec une V_{oc} de 867 mV, un J_{sc} de 17,7 mA/cm², un FF élevé de 72,3 %, pour un PCE de 11,1 %. La différence avec l'ajout de Rb seul montre à quel point l'impact d'une fine variation de formulation peut être important. En effet, il se peut que les 10 mol% de chlore se lient en RbCl, agissant à la manière du CsCl

et laissant une quantité plus raisonnable de rubidium en excès (8 mol%), moins susceptible de former une phase secondaire néfaste. Aussi, de par sa forte électronégativité (3,16 sur l'échelle de Pauling), il est probable que le chlore sous forme Cl^- se lie aux sites Pb^{2+} non coordonnés, réduisant les centres de recombinaison non radiative. Enfin, le chlore peut promouvoir une meilleure cristallisation des films[143]. Cependant, la transition plus rapide en phase jaune δ à l'air avec cette composition (au bout de 10 min) interroge sur sa pertinence en stabilité et sa dépendance aux couches barrières. Il serait alors pertinent d'évaluer une proportion combinée de Rb et Cl inférieure.

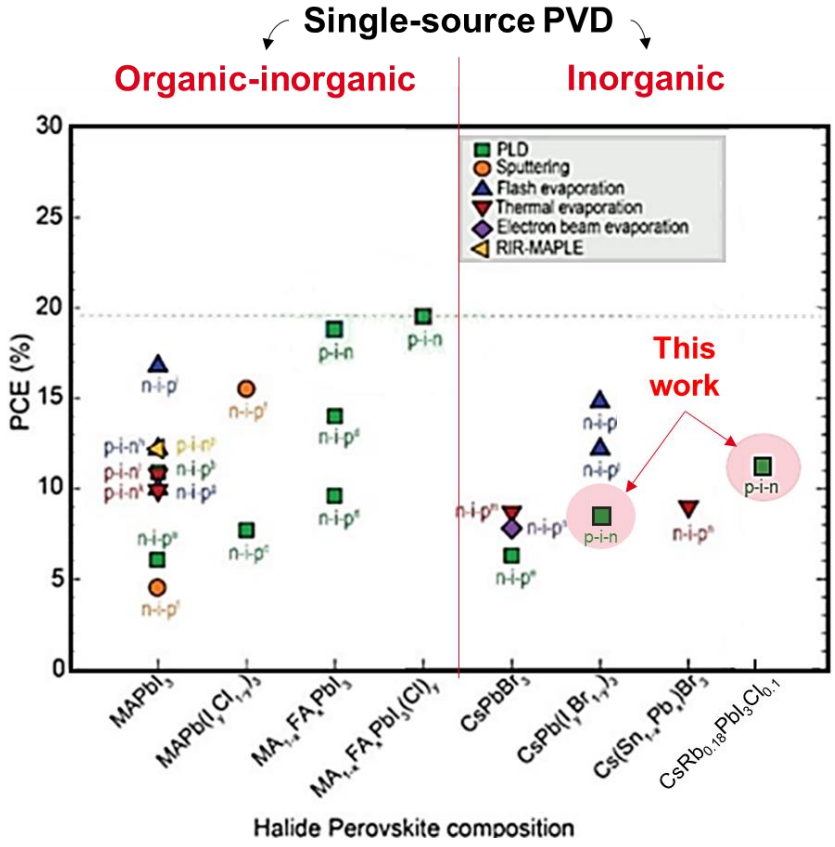


Figure 4.36. Cellules pérovskites simples jonctions fabriquées par méthodes PVD à source unique.
(graphe original emprunté à Soto-Montero *et al.*[99] et mis à jour)

Replacé dans la littérature, le PCE de 11,1 % du $CsRb_{0,18}PbI_3Cl_{0,1}$ déposé par PLD est un résultat inédit en inorganique dans l'état de l'Art des cellules pérovskites simples jonctions fabriquées par méthodes PVD à source unique (Figure 4.36). En effet, il s'agit du seul résultat de composition $CsPbI_3$ (dopée) en configuration p-i-n moins répandue pour ce matériau, qui plus est sur NiO_x déposé aussi par PLD. En pérovskite inorganique, les seuls meilleurs rendements (record à 14,9 %) sont en configuration n-i-p employant un HTL organique instable en spiro-MeOTAD, permettant d'atteindre une meilleure V_{oc}. De plus, ces compositions $CsPb(I_yBr_{1-y})_3$ donnent des gaps supérieurs à 1,84 eV moins pertinents pour du tandem monolithique sur Si. Pour trouver un point de comparaison de $CsPbI_3$ par voie PVD, il est nécessaire d'élargir aux méthodes à sources multiples. En particulier, Pintor Monroy *et al.* ont rapporté 8,8 % par co-évaporation de CsI et PbI_2 sur NiO_x[106].

Si le FF obtenu de 72,3 % est déjà plutôt performant, la piste d'amélioration principale reste la V_{oc} limitée à 0,87 V par le contact NiO_x / $CsPbI_3$, déjà mise en exergue en 2021 par voie vapeur donnant 0,93 V[106]. Comme discuté dans le chapitre III, des stratégies de passivation d'interface et d'ajustement des niveaux

d'énergie existent pour traiter le NiO_x, qu'il s'agisse de traitements de surface (plasmas d'argon ou d'oxygène), de greffage moléculaire[128] ou de fines couches isolantes intermédiaires. Dans une approche toute inorganique, ces couches ultrafines de passivation à charge fixe, par exemple en SiO_x ou AlO_x[62], pourraient être déposées par PLD. Autrement, l'architecture historique en n-i-p sur TiO_2 ou SnO_2 (avec ou sans fullerènes) pourrait être testée à l'avenir, puisqu'elle offrirait en moyenne une V_{oc} plus haute[16] et une meilleure tenue de la phase noire sur SnO_2 d'après les essais de recuit. L'empilement serait viable sous réserve d'employer un HTL inorganique stable déjà démontré en n-i-p, tel que le CuSCN[32]. En tandem, l'architecture n-i-p éloignerait même suffisamment le silicium d'une contamination éventuelle du cuivre.

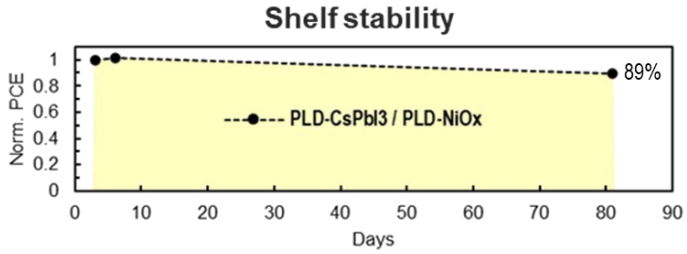


Figure 4.37. Stabilité d'une cellule simple jonction *verre / ITO / PLD-NiO_x / PLD-$CsPbI_3(CsCl)_{0.2}$ / C_{60} / BCP / Ag* en stockage en boîte à gants (N_2).

Enfin, la stabilité de ces premières cellules p-i-n ne semble pas mauvaise et mériterait une étude plus exhaustive en fonction des variantes de composition. En stockage inerte sous azote en boîte à gants sans éclairage direct (conservée dans une boîte transparente à la lumière indirecte environnante), une cellule à base de $CsPbI_3(CsCl)_{0.2}$ déposé par PLD conserve 89 % de son rendement après 1944h (Figure 4.37). Ceci témoigne d'une certaine stabilité intrinsèque du matériau et démontre le maintien d'une phase thermodynamiquement métastable.

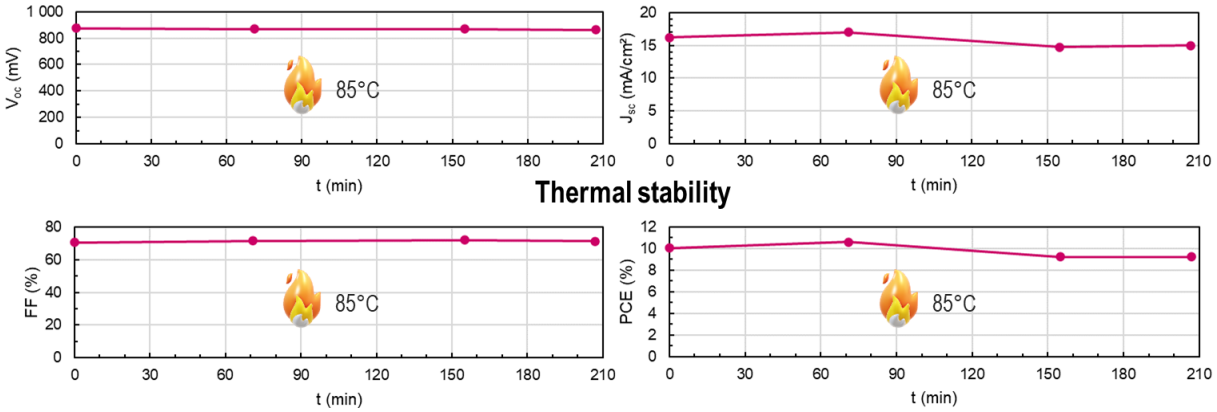


Figure 4.38. Stabilité thermique d'une cellule simple jonction *verre / ITO / PLD-NiO_x / PLD-$CsRb_{0.18}PbI_3Cl_{0.1}$ / C_{60} / BCP / Ag* sur plaque chauffante (85°C) en boîte à gants (N_2). La cellule est momentanément retirée de la plaque chauffante pour chaque mesure J-V.

En complément, un premier test de stabilité thermique a été mené à 85 °C, montrant là aussi un comportement rassurant de la pérovskite inorganique (Figure 4.38). En effet, la V_{oc} et le FF parfaitement constants sur 3h30 ne révèlent aucune dégradation d'interface significative. Seule une légère diminution du courant, non monotone, se répercute en perte de 1 % de rendement, stable sur la dernière heure. Il est possible que le J_{sc} augmente puis baisse légèrement sur les premières heures à cause d'une migration

ionique superficielle qui se stabilise ensuite, d'autant plus s'il s'agit d'une composition dopée. D'ailleurs, $CsRb_{0.18}PbI_3Cl_{0.1}$ se montre robuste à la chaleur alors même qu'il s'agit de la phase noire moins stable à l'air, montrant bien la différence entre stabilité thermique et structurelle. Néanmoins, il est important de préciser qu'il ne s'agit pas d'un MPPT (*maximum power point tracking*) en température, en raison du retrait momentané de la plaque chauffante nécessaire pour chaque J-V. Un tel suivi nécessiterait une encapsulation robuste de la cellule avant installation dans une chambre climatique dédiée.

4.4 Vers une intégration de $CsPbI_3$ PLD en tandem sur silicium

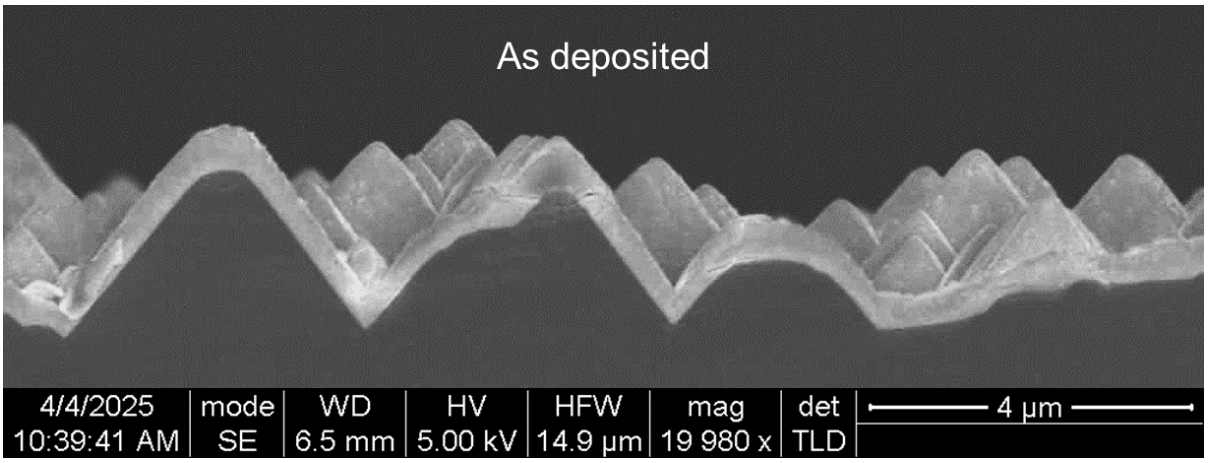
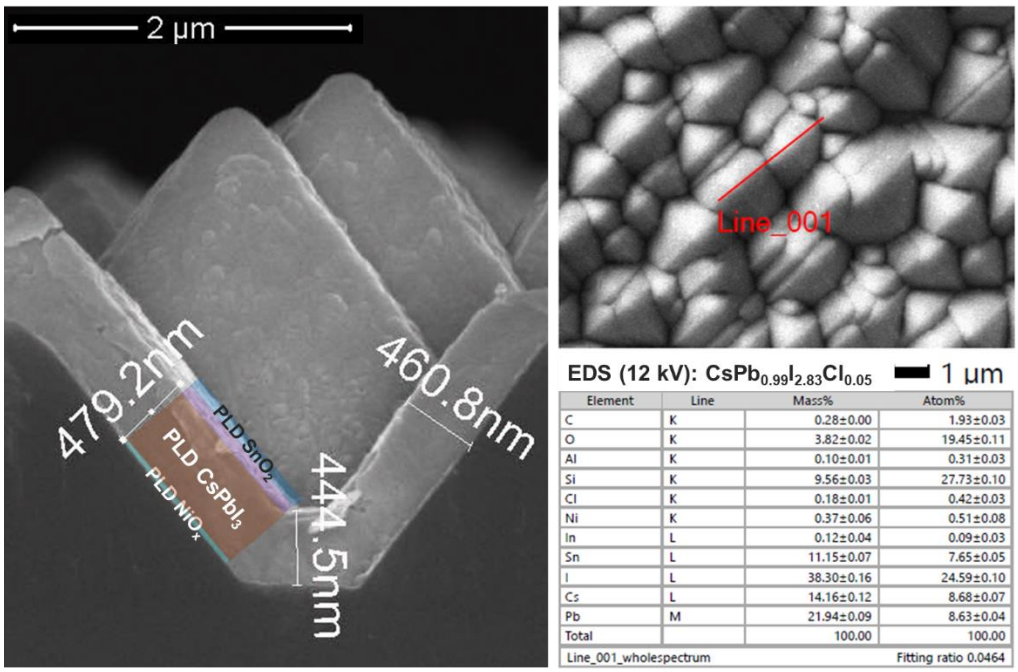


Figure 4.39. Vue en coupe au MEB (×20 000) d'un dépôt de $CsPbI_3(CsCl)_{0,1}$ par PLD à 0,2 mbar sans recuit sur une sous-cellule SHJ texturée en Cz-Si industriel.

L'intérêt majeur d'une méthode de dépôt sous-vide pour la fabrication de la pérovskite en tandem par rapport à la voie en solution réside dans la capacité à reproduire le relief du silicium texturé. En effet, il est optiquement plus intéressant pour le piégeage de la lumière réfléchie de suivre les pyramides de la sous-cellule silicium de façon conforme, permettant d'atteindre in fine un courant en série plus important (> 20 mA/cm²)[18]. Surtout, il est moins coûteux de partir de wafers silicium non polis (Cz-Si), directement après la gravure chimique supprimant les dommages de sciage du lingot. Bien que les méthodes PVD ne soient pas les plus conformes au sens strict de par leur vapeur/plasma directionnel (contrairement aux procédés CVD ou ALD), la conformité obtenue reste suffisamment attractive au regard du faible ratio d'aspect des pyramides du silicium. Ainsi, la PLD permet un dépôt de pérovskite conforme sur silicium texturé, qui plus est sans solvant. Initialement, le $CsPbI_3(CsCl)_{0,1}$ a été déposé sur hétérojonction de silicium sans recuit, dans une tentative d'approche basse température (Figure 4.39).



Element	Line	Mass%	Atom%
C	K	0.28±0.00	1.93±0.03
O	K	3.82±0.02	19.45±0.11
Al	K	0.10±0.01	0.31±0.03
Si	K	9.56±0.03	27.73±0.10
Cl	K	0.18±0.01	0.42±0.03
Ni	K	0.37±0.06	0.51±0.08
In	L	0.12±0.04	0.09±0.03
Sn	L	11.15±0.07	7.65±0.05
I	L	38.30±0.16	24.59±0.10
Cs	L	14.16±0.12	8.68±0.07
Pb	M	21.94±0.09	8.63±0.04
Total		100.00	100.00
Line_001_wholespectrum			Fitting ratio 0.0464

Figure 4.40. Zoom sur vue en coupe au MEB (×40 000) d'un dépôt de $CsPbI_3(CsCl)_{0,1}$ à 0,2 mbar avec oxydes de contact par PLD sans recuit sur une sous-cellule SHJ texturée en Cz-Si industriel, et vue du dessus (×10 000) avec analyse EDX.

En plus d'être conforme avec une bonne uniformité entre parois, sommets et vallées, le dépôt de $CsPbI_3(CsCl)_{0,1}$ par PLD a été démontré entre les dépôts in-situ de NiO_x (HTL) et de SnO_2 (ETL/TCO) réalisés de façon séquentielle (Figure 4.40). Sur silicium texturé recouvert de NiO_x, l'analyse EDX révèle comme attendu une couche de pérovskite quasiment stœchiométrique $CsPb_{0,99}I_{2,83}Cl_{0,05}$ (en normalisant sur le césium), soit $CsPb_{1,04}I_{2,98}(CsCl)_{0,05}$ en adoptant la nomenclature de la cible. La quantification des éléments confirme également la présence des différents oxydes de contact. De plus, la haute pression de dépôt (0,2 mbar), bénéfique au transfert stœchiométrique, ne semble pas empêcher un dépôt plutôt compact d'après la morphologie dense en coupe. Cependant, il reste difficile de distinguer de grands grains avec un dépôt de pérovskite à température ambiante, pointant là aussi vers la nécessité d'un recuit de recristallisation.

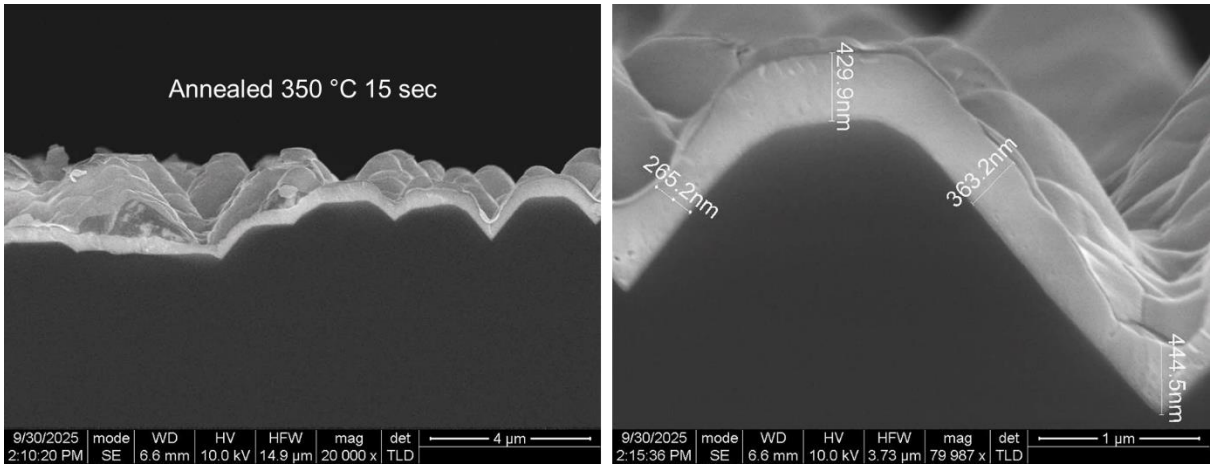


Figure 4.41. Vue en coupe au MEB (×20 000 et ×80 000) d'un dépôt de $CsPbI_3$ par PLD sur une sous-cellule TOPCon texturée en Cz-Si, après recuit pendant 15 s à 350 °C.

Le $CsPbI_3$ nécessitant à priori plus de 300°C pour recristalliser, la sous-cellule à hétérojonction de silicium a été échangée pour une cellule de type TOPCon résistante en température. En appliquant un recuit haute température comme suggéré précédemment, le recouvrement de la surface texturée est conservé (Figure 4.41) mais la recristallisation altère la conformité à la manière d'un fluage, amincissant la couche au niveau des pentes tout en l'épaississant vers les sommets et vallées. Bien que la couche semble dense dans l'ensemble, quelques porosités semblent observables ponctuellement, résultant possiblement d'un réarrangement de matière. Malgré la tranche très homogène de la couche, il semble peu évident de discerner des joints de grains même après recuit. Il se peut qu'après seulement 15 secondes sur la plaque chauffante, le budget thermique soit insuffisant malgré les 350°C et la conductivité thermique du silicium (100 fois plus élevée que le verre). En effet, le choix initial d'un temps court ne semblait pas hors de propos par rapport à la minute requise sur verre. Des mesures complémentaires de DRX devraient permettre de vérifier la cristallisation après recuit.

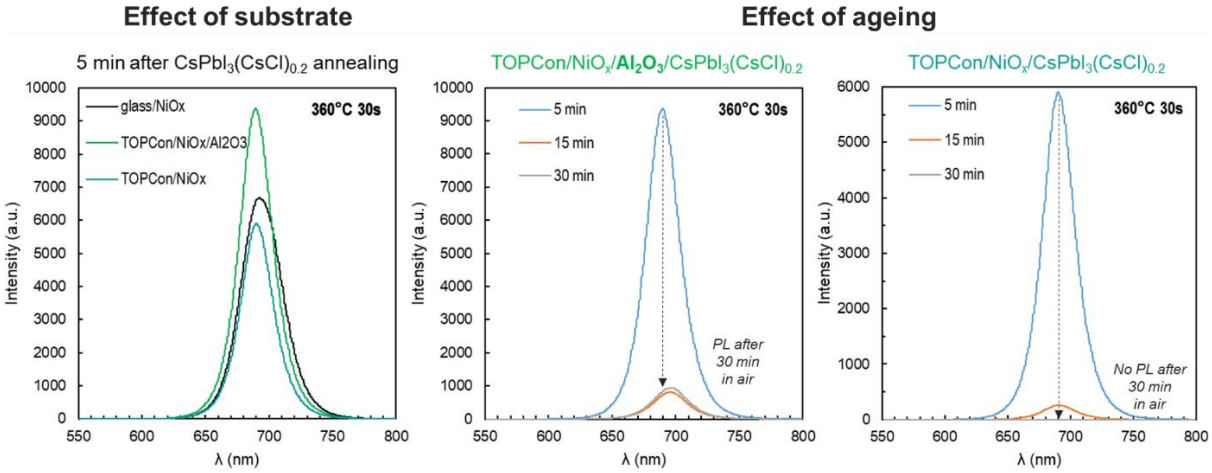


Figure 4.42. PL du $CsPbI_3(CsCl)_{0.2}$ PLD après recuit sur sous-cellule silicium TOPCon et comparaison de l'effet de l'oxyde PLD d'interface (NiO_x 20 nm recouvert ou non de 1,7 nm d'Al_2O_3), pour une excitation laser de 532 nm à 10 mW avec temps d'intégration de 10 ms. Le terme TOPCon inclut l'ITO de recombinaison dans l'empilement.

Après ajustement à la hausse du budget thermique pour 30 secondes à 360°C (température comparable à l'étude sur verre), le dépôt de $CsPbI_3(CsCl)_{0.2}$ est bien photoactif après recuit (Figure 4.42). En effet, le temps de lancer la mesure de photoluminescence juste après recuit (~5 min), la couche de pérovskite recristallisée sur cellule TOPCon recouverte de NiO_x présente un gap direct proche du témoin sur verre (1,79 eV). Pour un même recuit, l'intensité PL obtenue sur Si texturé est un peu plus faible que sur verre, traduisant soit une couche plus défectueuse, soit une dégradation plus rapide à l'air ambiant. Comme précédemment, l'ajout d'une fine couche d'alumine enterrée donne une intensité supérieure, en limitant l'extinction de la PL par extraction des trous dans l'oxyde de nickel et en stabilisant la pérovskite. Après 30 min à l'air ambiant, la phase pérovskite noire s'est complètement dégradée sur NiO_x, entraînant une disparition de la PL, tandis qu'elle subsiste encore maigrement sur NiO_x/Al_2O_3. Dans les deux cas, la dégradation survient presque complètement dans les 10 premières minutes.

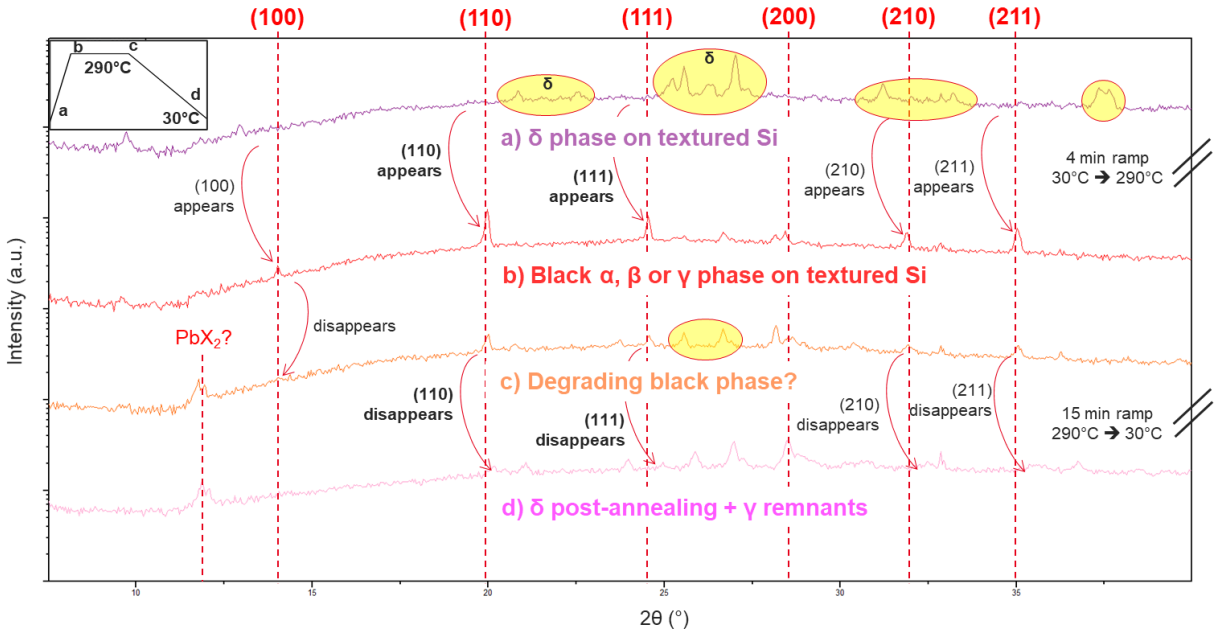


Figure 4.43. T-XRD du $CsPbI_3(CsCl)_{0,2}$ déposé sur sous-cellule silicium texturé type TOPCon a) en phase δ à l'ambiante, b) après montée de 4 min jusqu'à 290°C, c) après 10 min à 290°C et d) après 15 min de refroidissement jusqu'à 30°C.

Contrairement aux substrats en verre très répandus dans la littérature des dépôts de $CsPbI_3$, le silicium Czochralski industriel texturé en pyramides (par gravure chimique) n'est quasiment pas rapporté. A priori, seule une étude de 2018[144] rapporte un dépôt conforme sur Cz-Si par évaporation thermique séquentielle de PbI_2 puis CsI avec recuit d'1 min à 350°C, sans présenter de caractérisation de la phase formée. Visuellement, il est beaucoup plus difficile de distinguer les phases noire et jaune sur silicium texturé, d'où l'intérêt de recourir à la DRX en température pour observer la transition de phase. A cet égard, les mesures ont montré que la température de recuit optimale pouvait être sensiblement plus basse qu'attendu. En abaissant la consigne de température au minimum testé, il a été constaté qu'un recuit autour de 290°C suffisait à convertir la phase δ et cristalliser une phase noire (Figure 4.43), selon les orientations (110), (111), (210) et (211) indexées respectivement à 20°, 24,5°, 32° et 35° (ainsi que (100) très subtilement à 14°). Cette valeur est étonnamment faible au regard de la littérature, où les températures de recuit rapportées sont généralement supérieures à 300-310°C. Ce résultat remet ainsi en question des essais de recuit et d'intégration préliminaires réalisés à plus haute température sur la base des observations sur verre.

Cette transition à plus basse température pourrait s'expliquer selon plusieurs pistes. D'abord, la rampe complète de chauffage appliquée à l'échantillon peut favoriser une évolution thermique plus progressive et la stabilisation de la phase noire avec un budget thermique total suffisant. Ensuite, la diffusivité thermique plus élevée du silicium pourrait permettre une montée en température du film plus rapide et plus homogène que sur du verre plus isolant. De plus, le coefficient de dilatation thermique du Si plus faible que celui du verre pourrait être plus à même d'empêcher la distorsion des octaèdres, nécessitant donc moins d'énergie.

Par ailleurs, même à cette température réduite, un recuit prolongé conduit à une dégradation survenant plus rapidement que sur verre (déjà après 10 min), voyant réduire ou disparaître les pics (100), (110), (111), (210) et (211) au profit d'un retour partiel de phase δ et plausiblement d'un halogénure de plomb

mixte PbX_2 résiduel vers 12°. Ceci préconiserait un recuit de courte durée, à priori plus rapide que sur verre.

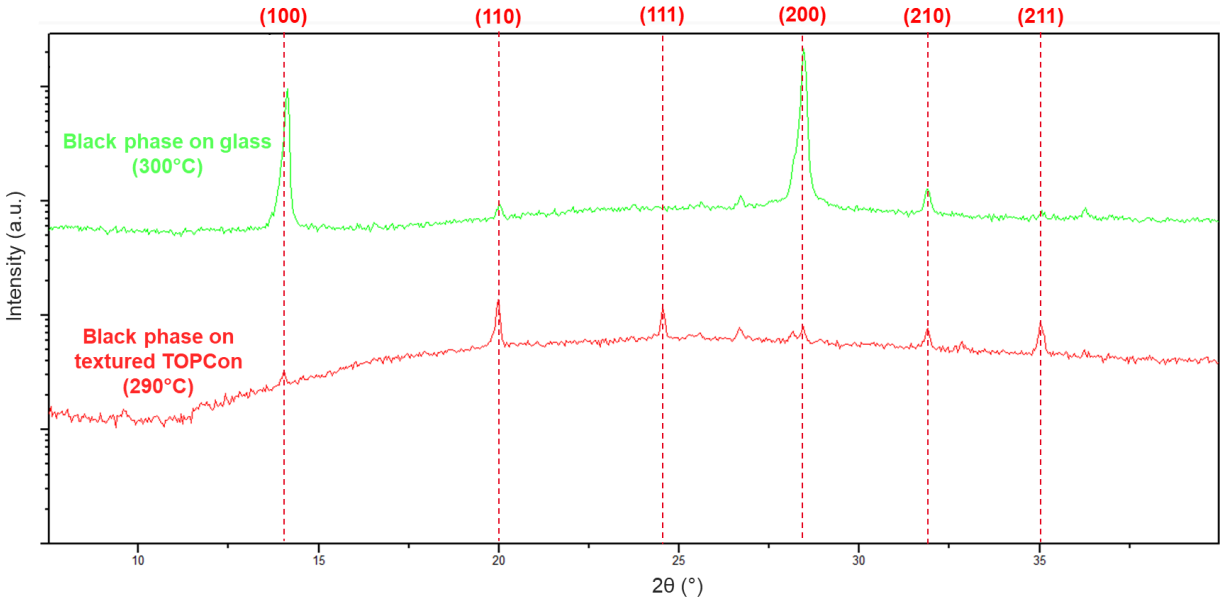


Figure 4.44. Comparaison en T-XRD de la phase noire de $CsPbI_3(CsCl)_x$ obtenue par recuit sur verre et sur sous-cellule TOPCon texturée.

Enfin, la comparaison entre les phases noires obtenues sur substrats de verre et sur silicium texturé (Figure 4.44) a révélé que certaines orientations cristallographiques semblaient privilégiées sur les cellules texturées, en particulier (110), (111) et (211). Toutefois, cette préférence apparente peut également provenir de la mesure d'une même orientation sur les facettes inclinées du substrat texturé. Les cellules de silicium texturées présentent typiquement des facettes {111} inclinées d'environ 54,7° par rapport à la surface moyenne. Lors du dépôt, la couche de pérovskite croît perpendiculairement à la normale locale de ces facettes, pas à la normale du substrat global. Des mesures T-XRD complémentaires sur silicium planaire ou une analyse au TEM permettraient de vérifier l'orientation cristalline du $CsPbI_3$ PLD recuit sur Cz-Si.

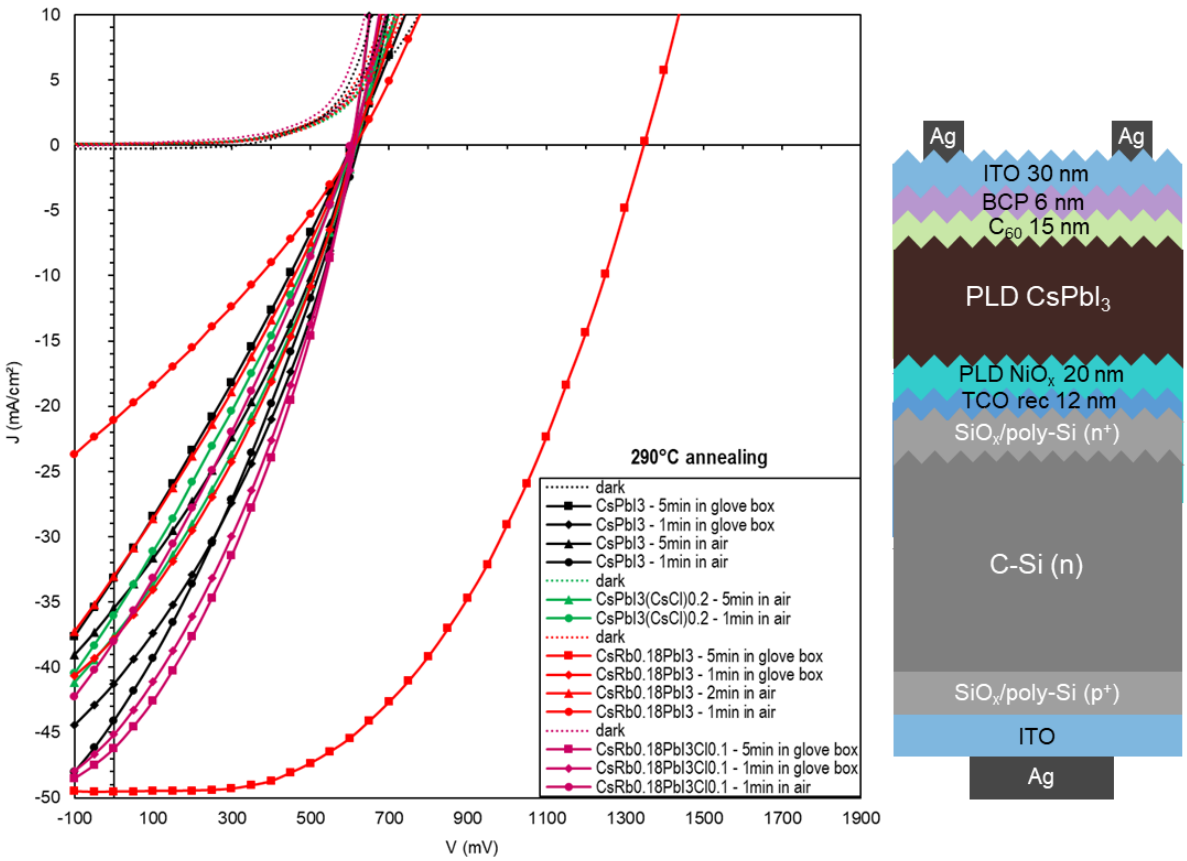


Figure 4.45. Caractéristiques J-V (inverses, AM1.5G, ~1 cm²) des premières tentatives de cellules tandem élaborées à partir de $CsPbI_3$ PLD déposé sur sous-cellules silicium p-i-n de type TOPCon texturées et recuit sur plaque chauffante à 290°C en boîte à gants ou à l'air entre 1 et 5 min (avec la rampe de température pour reproduire la chauffe de T-XRD).

Dans le cadre d'une des premières tentatives d'intégration en tandem de $CsPbI_3$ (et variantes) déposée par PLD, les cellules ont été recuites sur plaque chauffante, en divisant le lot en deux : une moitié recuite à l'air libre et l'autre en boîte à gants, afin d'évaluer l'effet d'une exposition réduite. Une température de recuit plus faible et des durées plus courtes ont été mises en œuvre, en reproduisant le protocole issu des mesures de DRX en température, qui avaient montré la formation de la phase noire après un recuit à 290°C, appliqué pendant la montée en température puis maintenu 1 min à la consigne avant retrait. Après recuit, une bicouche de transport d'électrons en C_{60}/BCP a été déposée en boîte à gants, et les mesures J-V ont été réalisées en boîte à gants à l'aide d'un nouveau montage visant à limiter davantage l'exposition à l'air. Cependant, le dépôt de l'électrode supérieure en ITO par pulvérisation cathodique a été effectué hors boîte à gants, exposant nécessairement les cellules à l'air pendant quelques minutes au chargement puis au déchargement.

Malheureusement, aucune cellule tandem fonctionnelle n'a été obtenue, quelle que soit la condition de recuit (Figure 4.45). En effet, les V_{oc} un peu au-dessus de 600 mV et les J_{sc} majoritairement comprises entre 30 et 50 mA/cm² révèlent des cellules inférieures silicium fonctionnelles mais shuntées, en série avec des cellules supérieures inactives résistives. Seul doute notable, le $CsRb_{0,18}PbI3$ recuit 5 min en boîte à gants a montré de façon non reproductible une tension de circuit ouvert seulement possible en tandem (1350 mV) tout en exhibant une densité de courant de court-circuit trop élevée, même pour une cellule silicium inférieure. Cette observation physiquement impossible traduit soit un artefact de mesure, soit éventuellement une dégradation soudaine de la cellule supérieure pérovskite au cours de la mesure,

le balayage de tension inverse partant des valeurs positives. Par ailleurs, les courants anormalement élevés au-dessus de 40 mA/cm² observés sur plusieurs dispositifs proviennent probablement d'une surface éclairée plus grande de 20 – 25 % que la surface active considérée de 1 cm². Compte tenu de la difficulté des mesures en boîte à gants sur substrats Cz-Si relativement fragiles (3 cellules brisées sur 16) et de l'utilisation d'un masque ne détourant pas parfaitement la zone active, une telle erreur paraît plausible. En effet, avec des contacts avant/arrière déportés via des rubans conducteurs et un placement sommaire de l'échantillon tête en bas sur un support d'échantillon faisant office de masque, ce nouveau montage est bien moins fiable que le simulateur Wavelabs hors boîte à gants (utilisé pour mesurer les précédentes cellules tandem). Enfin, le courant excédentaire pourrait difficilement provenir de lumière parasite en face arrière compte tenu des caractéristiques sous obscurité proches du courant nul.

Plusieurs pistes de défaillances sont possibles. Tout d'abord, le temps de recuit appliqué (≥ 1 min) après la montée en température est peut-être déjà trop long sans retour visuel, conduisant à une dégradation thermique de la phase pérovskite sur silicium. Ensuite, l'exposition à l'air des cellules non finies pour le dépôt d'ITO pourrait être dommageable en amorçant la formation de phase δ, le bicouche ETL organique fin ne faisant pas office de protection suffisante. Enfin, la tenue à haute température de l'ITO de recombinaison fin et amorphe pourrait poser problème en particulier sans validation préalable sur silicium texturé, conduisant à des chemins de shunt à travers la couche. Un essai sur silicium planaire permettrait de confirmer ou d'écarter cette piste à l'avenir.

4.5 Optimisation de l'uniformité du dépôt grande surface sur 707 cm²

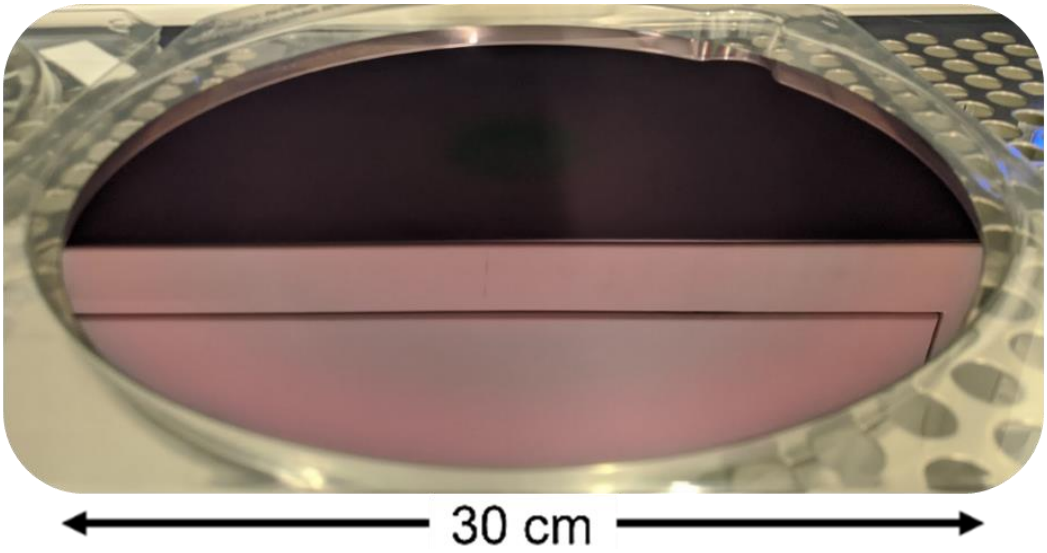


Figure 4.46. Photographie d'un dépôt de pérovskite en phase noire de 370 nm par PLD sur un wafer 300 mm (707 cm²).

Bien que la majorité des développements précédents ait été effectués sur des wafers 200 mm pour des raisons pratiques (outils de caractérisation in-line, temps de dépôt, consommation des cibles, etc.), l'équipement PLD grande surface utilisé est capable de dépôt sur wafer 300 mm, soit une surface de 707 cm². Ainsi, après optimisation sur quelques essais, un dépôt uniforme de pérovskite en phase noire

a été démontré de façon inédite par PLD sur 707 cm² (Figure 4.46), soit une surface plus grande que les wafers G12 de dernière génération utilisés par l'industrie PV.

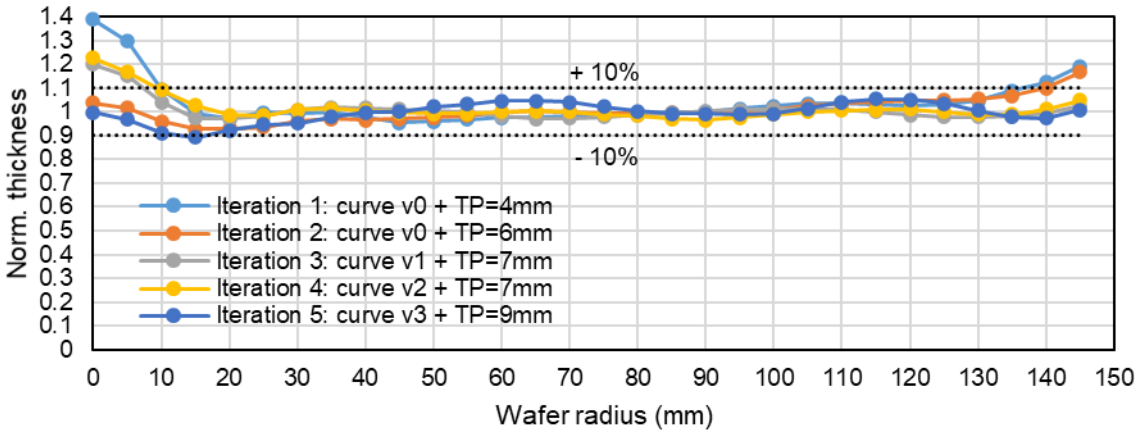


Figure 4.47. Profils d'épaisseur de 5 premiers dépôts de $CsPbI_2Br$ pour optimisation itérative de l'uniformité, mesurés par ellipsométrie sur 30 points sur le rayon du wafer. Pour chaque itération, la version de la courbe de vitesse de translation sur le wafer ainsi que la valeur de *Turning Point* (TP) sont précisées. Le TP marque la distance du demi-tour de la plume par rapport au centre.

Pour chaque matériau, l'optimisation de l'uniformité est un procédé itératif ajustant deux paramètres principaux, qui sont la vitesse de translation du wafer sur le rayon et le point de demi-tour de la plume de plasma avant le centre du wafer (TP pour *Turning Point*). De par la rotation du wafer, la vitesse de translation sur le rayon doit être plus rapide en se rapprochant du centre, puisque la circonférence à couvrir diminue. En parallèle, notamment en fonction du régime de pression de la recette, le demi-tour de la plume de plasma doit être effectué plus ou moins loin du centre. En effet, une pression de gaz d'arrière-plan élevée élargit la plume de plasma par thermalisation, agrandissant la zone de dépôt locale résultante. Pour cette raison, le TP initial de 4 mm se montre insuffisant en débordant trop sur le centre à 0,2 mbar, ce qui est rapidement corrigé en éloignant la plume à 6 mm. Après quelques ajustements de courbe de vitesse et repositionnements du TP sur cinq premières itérations, la variation du profil d'épaisseur sur le rayon est contenue à ±10 %, avec un écart-type relatif inférieur à 5 % sur 30 points (Figure 4.47).

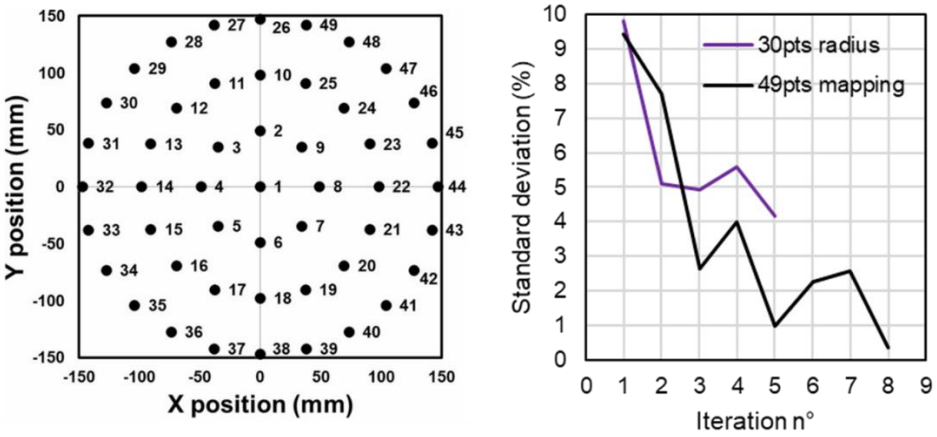


Figure 4.48. Positions d'une cartographie 49 points standard sur wafer 300 mm et amélioration de l'uniformité (diminution de l'écart-type relatif en dessous de 1 %) sur 8 itérations.

En basculant sur une cartographie 49 points plus standard pour le format 300 mm, l'optimisation de l'uniformité a pu être décrite selon une métrique plus répandue. Ainsi au bout de 8 itérations (courbe v6 et TP = 10 mm), l'uniformité d'épaisseur a franchi la barre des 1 % d'écart-type relatif (Figure 4.48). Bien qu'il soit rapide de descendre à 3 % sur les premières itérations, il est fréquent que la descente vers 1 % ou moins passent par des remontées en raison de la sensibilité accrue à l'ajustement manuel des paramètres.

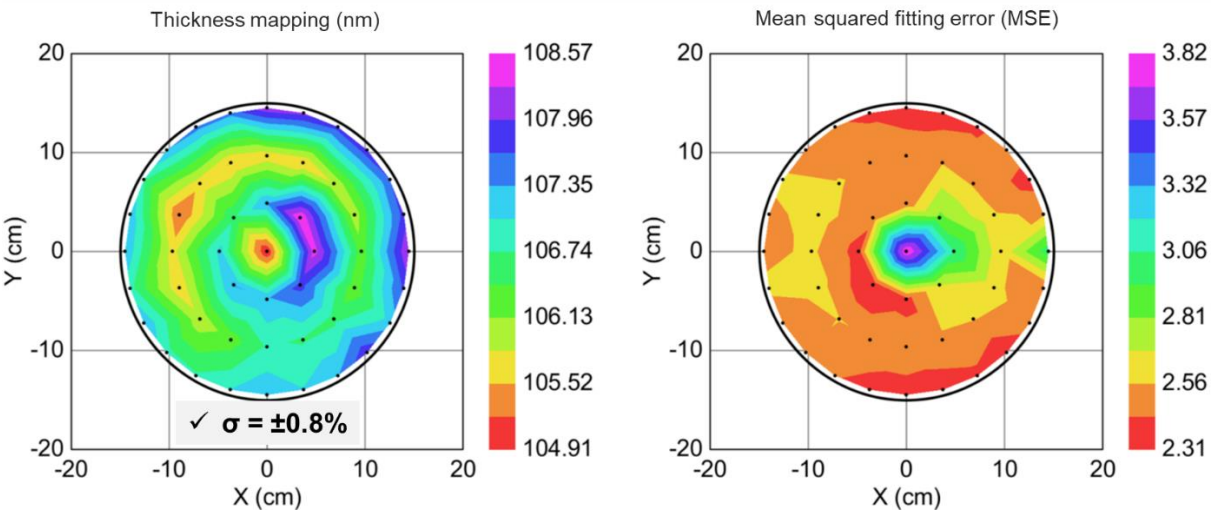


Figure 4.49. Cartographie d'uniformité d'épaisseur de $CsPbI_2Br$ par PLD sur 707 cm² après optimisation, mesurée en 49 points par ellipsométrie (à partir d'un modèle à 4 oscillateurs : 1 Tauc-Lorentz, 1 Cody-Lorentz et 2 gaussiennes).

En détails, la dernière cartographie d'épaisseur mesurée en 49 points dévoile un dépôt de $CsPbI_2Br$ très uniforme, montrant un faible écart-type relatif de 0,8 % (Figure 4.49). Pour des raisons pratiques, l'optimisation itérative de l'uniformité d'épaisseur a été effectuée sur $CsPbI_2Br$, étant plus stable à l'air que $CsPbI_3$ pour développer un modèle ellipsométrique de la phase noire hors de salle blanche et mesurer de nombreux points consécutifs. En utilisant un même modèle optique (voir en annexes Figure 5.15), un bon fit a été obtenu uniformément sur la plaque, se traduisant par une erreur quadratique moyenne MSE < 4.

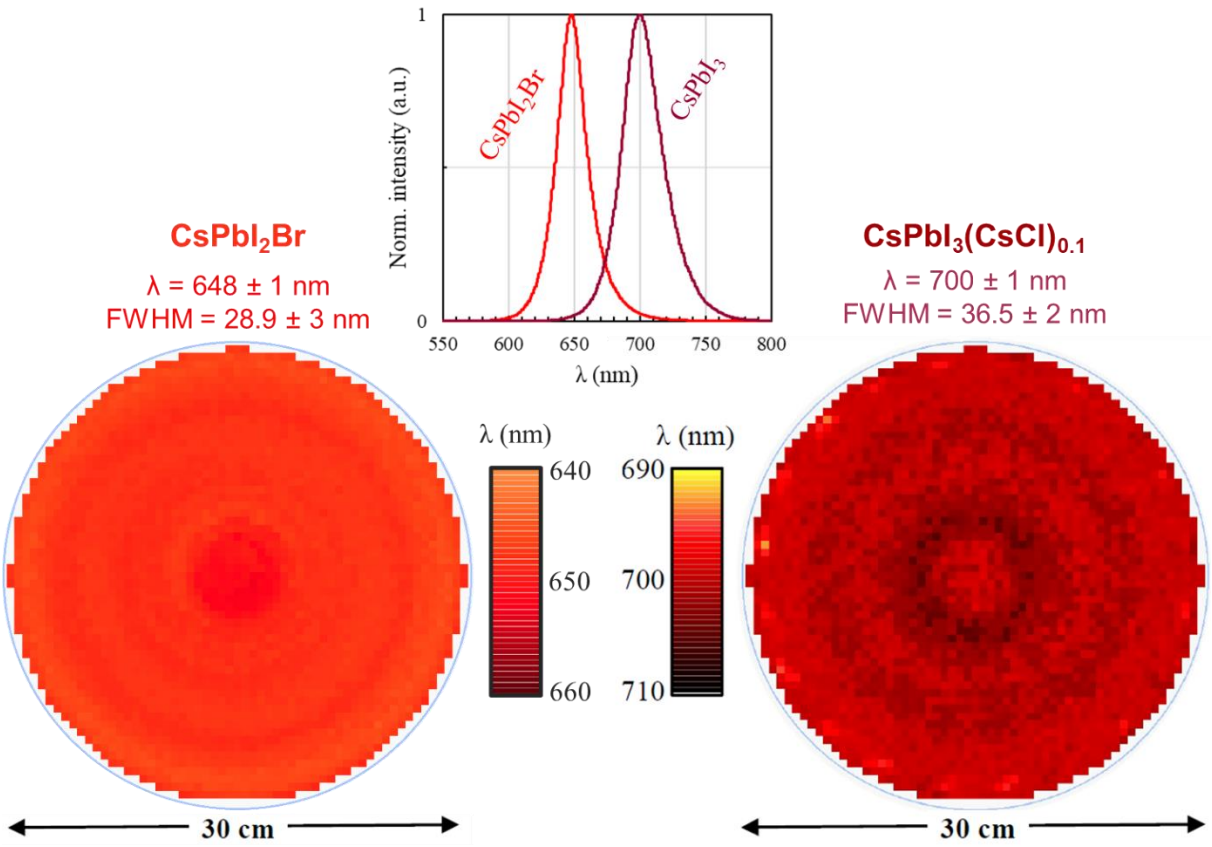


Figure 4.50. Cartographies de photoluminescence des couches de $CsPbI_2Br$ (~370 nm) et de $CsPbI_3(CsCl)_{0,1}$ (~450 nm) déposées par PLD sur une surface de 707 cm² (wafer 300 mm) avec une résolution de 5 mm, excitées par un laser 532 nm réglé à 10 mW pour 10 ms d'intégration.

Plus qu'une épaisseur uniforme, les dépôts de $CsPbI_2Br$ et de $CsPbI_3(CsCl)_{0,1}$ ont montré une photoluminescence grande surface de haute uniformité sur le gap d'émission (Figure 4.50). En effet, pour des pics PL à respectivement λ=648 nm (~1,91 eV) et 700 nm (~1,77 eV), avec des largeurs à mi-hauteur (FWHM) de 28,9 et 36,5 nm, l'écart-type relatif sur la longueur d'onde d'émission est de 0,2 % sur 707 cm². Cette faible variation du gap direct témoigne d'une bonne uniformité de composition de la couche de pérovskite déposée à 20 Hz.

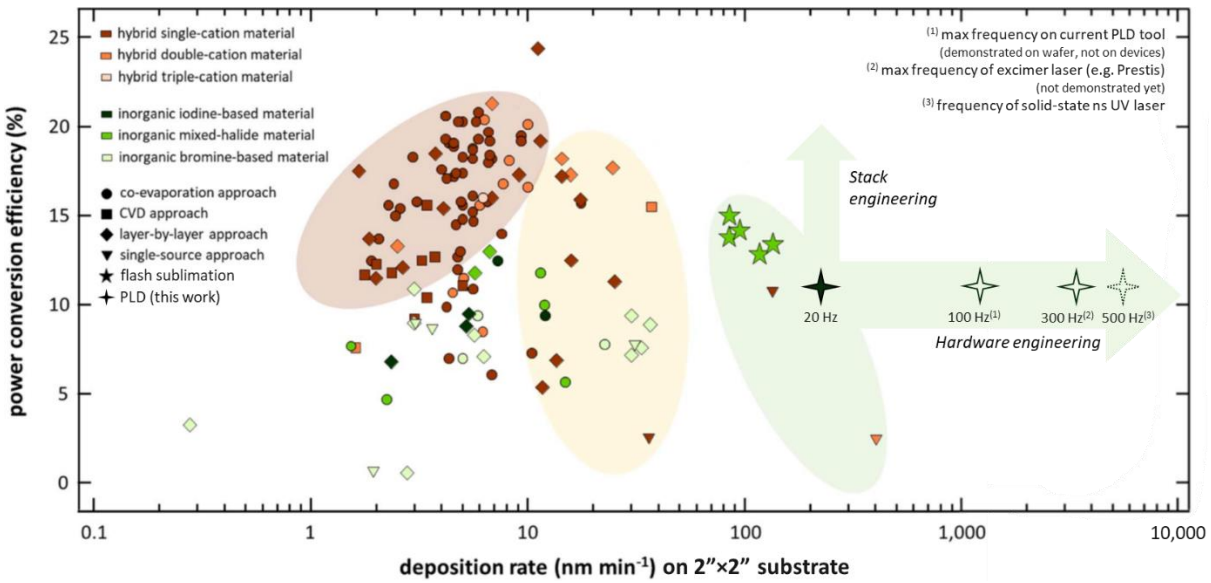


Figure 4.51. Résumé des rendements de conversion de puissance des cellules solaires en pérovskites halogénées déposées par voie vapeur, hybrides (en marron) et inorganiques (en vert), en fonction de leurs vitesses de dépôt respectives normalisées sur une surface de 26 cm². Positionnement du $CsPbI_3$ PLD développé et perspectives d'amélioration ajoutés au graphe original emprunté à Abzieher *et al.*[139].

Enfin, au-delà de l'uniformité grande surface, la PLD est capable d'une vitesse de dépôt importante parmi les méthodes voie vapeur sous-vide (Figure 4.51). A une fréquence de pulse de 20 Hz, la pérovskite est déposée à 219 nm/min (conversion sur substrat carré de 2 pouces[139]), pour un rendement de 11 % et un facteur de forme de 72 % démontrés en cellules. Il s'agit d'une vitesse de croissance déjà plus rapide que l'évaporation thermique, la CVD ou encore la sublimation flash, alors même que la fréquence maximale du laser actuel est de 100 Hz. Avec cette dernière, un dépôt témoin a été montré à 1,1 µm/min, sans démonstration en dispositifs pour l'heure. Sur l'équipement PLD industriel de nouvelle génération de LAM Research (Prestis™), le laser à excimère atteignant 300 Hz pourrait permettre un dépôt de pérovskite à 3,3 µm/min. Plus encore, le développement des lasers UV à l'état solide débloquerait une fréquence de 500 Hz permettant une vitesse de dépôt hypothétique de 5,5 µm/min. En parallèle, les performances en cellules devraient progresser par ingénierie de l'empilement, encore peu explorée dans cette étude.

4.6 Conclusion du chapitre 4

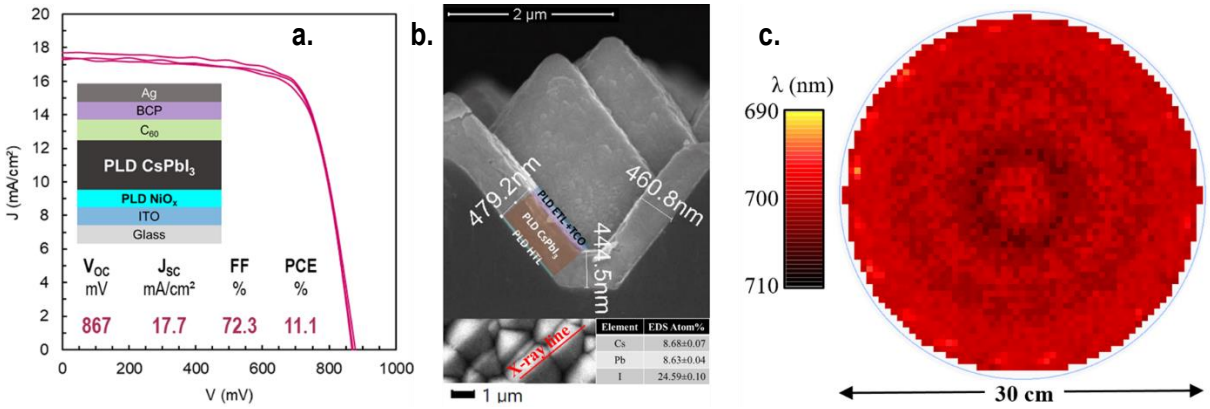


Figure 4.52. a. Meilleures cellules simple jonction à base de $CsPbI_3$ PLD sur NiO_x PLD. b. Dépôt conforme et stœchiométriques de $CsPbI_3$ PLD sur sous-cellule silicium texturée. c. Gap uniforme de 1,77 eV du $CsPbI_3$ PLD sur 707 cm².

Pour conclure, ce chapitre a exploré le dépôt de pérovskite inorganique $CsPbI_3$ par PLD comme potentiel absorbeur en cellule solaire tandem. D'abord, les conditions de dépôt ont été optimisées à température ambiante vers un $CsPbI_3$ stœchiométrique et photoactif tel que déposé, dans l'optique d'une compatibilité basse température avec l'hétérojonction de silicium (SHJ). Ces dépôts ont montré un gap de 1,77 eV sans budget thermique, ainsi qu'une PL maintenue sur plus de 24 h grâce au développement d'une couche protectrice et d'une couche enterrée, à base d'oxydes déposés in-situ (SnO_2, Al_2O_3). Une partie de cette optimisation s'est appuyée sur de premiers essais réalisés à partir de la composition voisine $CsPbI_2Br$ de gap moins adapté, montrant des couches photoactives sur silicium texturé mais non fonctionnelles en cellules simple jonction sans recuit.

En effet, la taille des grains de la pérovskite élaborée à température ambiante s'est avérée insuffisante, tandis que de premières cellules fonctionnelles à base de $CsPbI_2Br$ ont pu être obtenues grâce à des grains agrandis par recuit, atteignant jusqu'à 8,6 % de PCE sur un HTL en NiO_x déposé aussi par PLD. Une étude approfondie du recuit de $CsPbI_3$ a alors été menée, en parallèle d'ajustements de la composition à base d'additifs au chlore et au rubidium intégrés directement aux cibles. Ces efforts ont abouti à des cellules simple jonction fonctionnelles délivrant un PCE de 11,1 % pour un FF de 72,3 % et une densité de courant de court-circuit de ~18 mA/cm² (Figure 4.52.a). A la lumière de la littérature disponible, le dépôt fonctionnel de $CsPbI_3$ par méthode PVD à source unique constitue une démonstration inédite, qui plus est sur NiO_x déposé aussi par PLD. Bien que la stabilité thermique des dispositifs reste largement à étudier, un premier essai a montré le maintien à 100 % du FF et de la V_{oc} après plusieurs heures à 85 °C.

Malgré un dépôt conforme et stœchiométrique de $CsPbI_3$ démontré sur SHJ (Figure 4.52.b), le recuit à 360 °C nécessaire a contraint de revoir l'objectif initial pour le tandem en basculant sur une sous-cellule silicium de type TOPCon, tolérante aux hautes températures. Si un premier seuil de cristallisation de la phase pérovskite de $CsPbI_3$ a pu être identifié sur TOPCon vers 290 °C, constituant en soi une découverte inattendue par rapport aux 310 °C largement documentés sur verre, aucune cellule tandem fonctionnelle n'a été obtenue à l'issue des premiers essais. En effet, la durée du recuit et la trempe permettant de figer la phase pérovskite sont encore peu maîtrisées sur silicium, ce dernier évacuant plus rapidement la chaleur. De plus, l'impact du recuit reste largement indéterminé sur les autres couches minces de

l'empilement, telles que la couche de recombinaison, laissant une marge de manœuvre encore importante. Aussi, l'utilisation d'une couche tampon et/ou d'une électrode comme encapsulant, déposée dans un bâti à chargement protégé de l'air humide, pourrait garantir la protection de la phase noire.

Pour finir, une démonstration du dépôt de pérovskite inorganique par PLD a été réalisée sur wafers 300 mm, montrant une uniformité remarquable sur grande surface (707 cm²), aussi bien en cartographie d'épaisseur (σ = 0.8 %) que de photoluminescence (E_g = 1,77 eV ± 0,2 %, Figure 4.52.c). Ceci joue en faveur de la compatibilité du procédé avec les substrats G12 de 21×21 cm², d'autant plus avec une vitesse de dépôt rapide démontrée en cellules simple jonction. A seulement 20 Hz, la pérovskite est déposée deux fois plus rapidement que par sublimation flash, soit à 219 nm/min sur substrat carré 2 pouces, se traduisant en 40 nm/min à 100 Hz sur wafer 300 mm. Dans le cas d'un bâti PLD industriel de dernière génération utilisant un laser 300 Hz (en cours de déploiement), ces résultats laissent envisager des vitesses de dépôt de l'ordre de 120 nm/min sur 707 cm², permettant le dépôt de l'absorbeur pérovskite en 5 min.

Conclusion générale

La montée en puissance rapide des cellules solaires tandem pérovskite-sur-silicium, passées en parallèle de trois années de thèse de 31,3 % à 34,9 % de rendement sur 1 cm², fait émerger de nombreux efforts vers une fabrication industrielle. En effet, si l'efficacité des dispositifs n'est plus à démontrer, leur stabilisation et leur fabrication à grande échelle restent des défis à relever, en particulier au niveau de la sous-cellule supérieure en pérovskite. L'utilisation de couches de contact sélectif inorganiques à base d'oxydes métalliques de part et d'autre de la pérovskite augmente considérablement la stabilité opérationnelle et thermique des cellules, pour un coût des matériaux plus intéressant que certains homologues organiques historiques. Bien que plus marginal, le recours à une pérovskite inorganique pourrait déverrouiller une stabilité thermique supérieure ralentissant la dégradation des dispositifs.

Parmi les techniques de dépôt de couches minces, les méthodes en voie solution très répandues pour la pérovskite et adaptées aux cellules simple jonction planaires sauront difficilement s'adapter à un dépôt conforme sur les cellules silicium industrielles à surface texturée. A cet égard, les méthodes de dépôt phase vapeur semblent beaucoup plus adaptées, en particulier les techniques physiques (PVD) sans chimie ni solvants. Dans cette famille, le procédé de PLD a été étudié au cours de ce doctorat pour fabriquer les différentes couches fonctionnelles de la sous-cellule pérovskite. Plus rapide que l'évaporation thermique et plus douce que la pulvérisation cathodique, cette technique encore émergente d'un point de vue industriel est encore assez peu utilisée pour la fabrication de cellules à base de pérovskite halogénée. Pourtant, elle offre des avantages clefs pour la synthèse des matériaux qui les composent.

Dans le premier volet du chapitre 3, le dépôt d'oxyde d'étain (IV) a été étudié comme couche à la fois de transport d'électrons et tampon pour la pulvérisation cathodique de l'électrode transparente. Si le développement a d'abord débuté par l'évaluation d'une large gamme de pression de gaz d'arrière-plan en quête d'une condition de faible endommagement, il s'est ensuite tourné vers une diminution de la fluence du faisceau laser pour y parvenir, notamment en développant un dispositif de contournement des limites optiques de l'équipement. En effet, l'impact de cette énergie surfacique incidente sur la cible, souvent réduite à un seuil d'ablation pour le matériau, conditionne pourtant l'énergie cinétique de départ des espèces dans la plume de plasma. Il n'est alors même pas nécessaire de travailler en régime collisionnel de haute pression pour atteindre un dépôt PLD *low-damage*, permettant d'obtenir une couche dense aux niveaux d'énergie appropriés, présentant les lacunes d'oxygène nécessaires au transport des électrons.

Ainsi, le SnO_2 amorphe déposé à température ambiante sans endommagement de la couche d'extraction en C_{60} ni de l'absorbeur sensible en pérovskite, a permis une intégration inédite en cellules tandem pérovskite/silicium p–i–n de 9 cm², atteignant 23 % de rendement (PCE) et 77 % de facteur de forme (FF) en empilement planaire sans passivation ni antireflet, des performances équivalentes à l'oxyde obtenu par ALD. Cette intégration, réalisée en cellules tandem de grande surface par rapport à la plupart des dispositifs rapportés, a en outre montré des performances uniformes entre les cellules réparties sur wafer 200 mm, soit une surface de 314 cm², recouverte qui plus est à une vitesse de 2,1 nm/min (10 Hz).

Dans le second volet du même chapitre, le dépôt d'oxyde de nickel a été étudié comme couche de transport de trous. En optimisant la pression d'O_2 dans la chambre, une condition de dépôt de stœchiométrie excédentaire en oxygène a été identifiée. Propice à l'existence de lacunes de nickel nécessaires au transport des trous, cette condition de haute pression offrant un FF élevé a ensuite été optimisée selon les autres paramètres J-V, débouchant sur un photocourant restauré grâce à un NiO_x très fin et à la suppression du traitement UV-ozone délétère à la transparence des films.

Une fois ceci accompli en cellules simple jonction, le NiO_x colonnaire et polycristallin déposé par PLD à température ambiante a été lui aussi intégré de façon inédite en cellules tandem pérovskite/silicium p-i-n de 9 cm², conduisant à des dispositifs de 22 % de PCE et 77 % de FF (en empilement d'essai simplifié). De plus, cet oxyde robuste a montré une stabilité confirmée sous illumination prolongée par rapport à une référence organique en 2-PACz de type monocouche auto-assemblée, au prix d'un compromis raisonnable sur la tension de circuit ouvert (V_{oc}) initiale. Ici aussi, les dépôts PLD ont donné une bonne uniformité des performances entre les cellules tandem réparties sur une surface de 314 cm², avec une vitesse de dépôt de 2,3 nm/min (50 Hz).

Dans le volet final du chapitre 3, l'association de ces deux oxydes métalliques dans la même cellule, accompagnée d'une électrode transparente d'ITO déposée également par PLD, a démontré la faisabilité de la fabrication des trois couches de contact de la sous-cellule pérovskite à partir d'une même technologie de dépôt physique. Les cellules tandem p-i-n de 9 cm² ont atteint jusqu'à 23 % de rendement, 75 % de FF et 1800 mV de V_{oc} (sans SAM), avec un fonctionnement stable après encapsulation et suivi en conditions extérieures pendant cinq mois. En effet, avec au préalable des performances en stockage inerte stables voire bonifiées au bout de 2712h, les cellules tandem intégrant un ETL en SnO_2 PLD et un HTL en NiO_x PLD ont conservé sur le toit jusqu'à 92 % de leur puissance de départ après 3624h, soit une période de 5 mois dont les plus chauds de l'été.

Enfin, le chapitre 4 a exploré le dépôt de pérovskite inorganique $CsPbI_3$ par PLD comme potentiel absorbeur en cellule tandem. D'abord, les conditions de dépôt ont été optimisées à température ambiante vers un $CsPbI_3$ stœchiométrique et photoactif tel que déposé, présentant un gap de 1,77 eV sans budget thermique et une PL maintenue sur plus de 24h grâce au développement d'une encapsulation par dépôt d'oxydes in-situ (dont Al_2O_3). En effet l'objectif initial visait une compatibilité basse température avec l'hétérojonction de silicium (SHJ), sur laquelle un dépôt conforme et stœchiométrique de $CsPbI_3$ a été démontré. Une partie de cette optimisation s'est appuyée sur de premiers essais réalisés à partir de la composition voisine $CsPbI_2Br$ de gap moins adapté, montrant des couches photoactives sur silicium texturé mais inactives en cellules simple jonction sans recuit.

En effet, la taille des grains de la pérovskite élaborée à température ambiante s'est avérée insuffisante, tandis que de premières cellules fonctionnelles à base de $CsPbI_2Br$ ont pu être obtenues grâce à des grains agrandis par recuit, atteignant jusqu'à 8,6 % de PCE sur un HTL en NiO_x PLD déposé au préalable. Une étude approfondie du recuit de $CsPbI_3$ a alors été menée, aboutissant à des cellules simple jonction fonctionnelles délivrant un PCE de 11,1 % pour un FF de 72 % et une densité de courant de court-circuit de 18 mA/cm². A la lumière de la littérature disponible, le dépôt fonctionnel de cette composition inorganique par méthode PVD à source unique est une première, qui plus est sur NiO_x déposé aussi par PLD et en présence d'additifs Rb ou Cl intégrés aux cibles.

Toutefois, le recuit à 360 °C nécessaire a contraint de revoir l'objectif initial pour le tandem en basculant sur une sous-cellule silicium de type TOPCon tolérante aux hautes températures. Si un premier seuil de cristallisation de la phase pérovskite de $CsPbI_3$ a pu être identifié sur silicium vers 290 °C, constituant en soi une découverte nouvelle par rapport aux 310 °C largement documentés sur verre, aucune cellule tandem fonctionnelle n'a été obtenue pour le moment. En effet, la trempe permettant de figer la phase pérovskite est encore peu maîtrisée sur silicium et l'impact du recuit sur les autres couches minces de l'empilement reste largement indéterminé, laissant une marge de manœuvre encore importante.

Pour clôturer ce dernier chapitre, une démonstration du dépôt de pérovskite inorganique par PLD a été réalisée sur wafers 300 mm, montrant une uniformité remarquable sur grande surface (707 cm²), aussi bien en épaisseur (σ = 0.8 %) qu'en photoluminescence (E_g = 1,77 eV ± 0,2 %), indiquant la compatibilité du procédé avec les substrats G12 de 21×21 cm². Cet intérêt est d'autant plus appuyé par une vitesse de dépôt démontrée en cellules environ deux fois plus rapide que la sublimation flash (219 nm/min à 20 Hz pour 26 cm²), se traduisant en 40 nm/min à 100 Hz sur wafer 300 mm. Dans le cas d'un bâti PLD industriel de dernière génération (en cours de déploiement) utilisant un laser 300 Hz, ces résultats permettent d'envisager des vitesses de dépôt de l'ordre de 120 nm/min sur 707 cm², permettant le dépôt de l'absorbeur pérovskite en 5 min.

Ainsi, ces travaux de thèse établissent la PLD comme une technologie de dépôt vapeur polyvalente et sans chimie de premier-plan pour la fabrication rapide de couches minces inorganiques performantes, stables et uniformes, en posant les bases d'une future cellule pérovskite inorganique en tandem sur silicium.

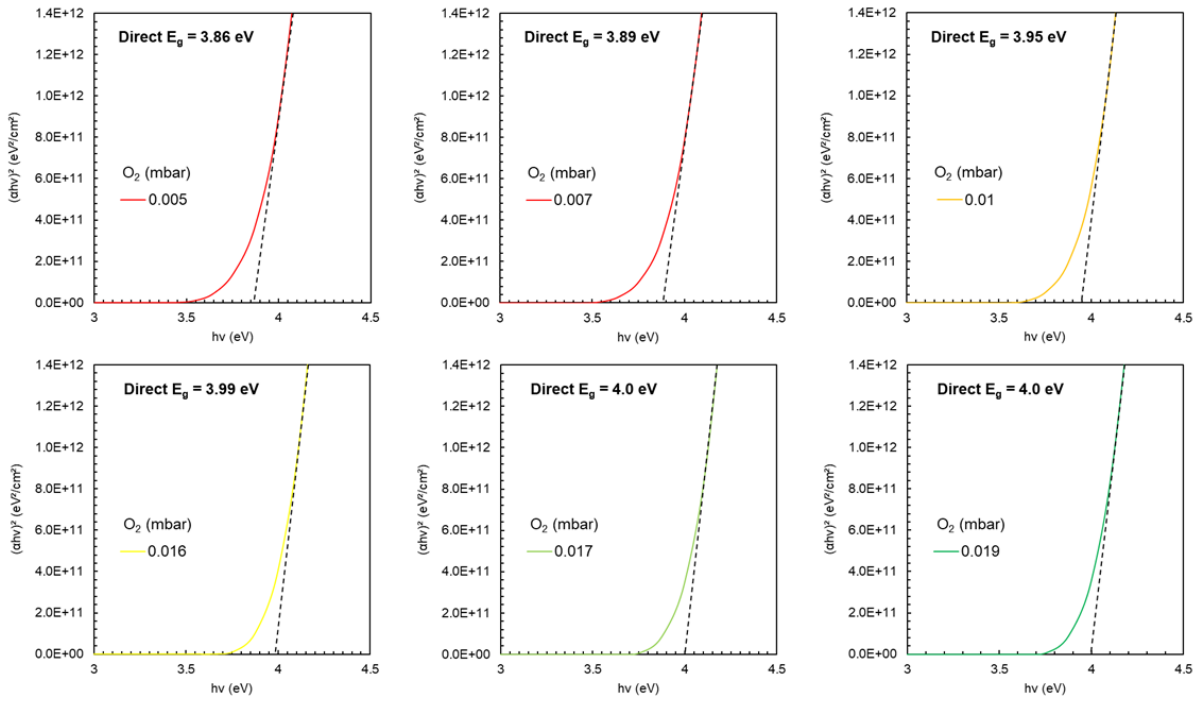
En poursuite de ces travaux, de nombreux axes pourraient être empruntés. Au niveau des oxydes métalliques de contact sélectif, l'approche d'un SnO_2 par PLD sans C_{60} (onéreux et mécaniquement problématique) pourrait être explorée, à partir de la preuve de concept toute inorganique réalisée et en s'inspirant de résultats récents en ALD. S'agissant du NiO_x, de nombreuses stratégies de passivation pourraient être explorées au profit d'une meilleure V_{oc}, y compris inorganique telle que le dépôt d'AlO_x ou de SiO_x possible par PLD. Aussi une étude des traitements de surface pourrait être utile (par exemple, plasmas d'oxygène ou d'argon), sans compter les traitements thermiques selon le type de sous-cellule silicium considéré. De plus, une intégration des oxydes sur cellule tandem texturée et non planaire pourrait valider leur compatibilité supposée. Du côté de l'absorbeur inorganique en $CsPbI_3$ (1,76 eV), la configuration n-i-p pourrait faciliter la stabilisation de la phase noire, comme suggéré par sa meilleure tenue à l'air humide sur SnO_2. Le NiO_x pourrait alors être déposé sur la pérovskite, ce qui a déjà été démontré par PLD sur $CsPbBr_3$. De plus, la passivation des interfaces, essentielle pour figer la phase noire métastable, mériterait une étude à part entière, notamment à partir de pérovskite 2D $Cs_2PbI_2Cl_2$ et/ou d'Al_2O_3 ultrafin, tous deux potentiellement réalisables par PLD. Par ailleurs, le dépôt de $CsPbI_3$ en température, volontairement laissé à la postérité après une poignée d'essais infructueux, pourrait permettre d'apporter le budget thermique nécessaire sans recuit, le dépôt à température ambiante pouvant déjà donner une phase active. Il sera également nécessaire d'évaluer en bonne et due forme la stabilité thermique des cellules, par exemple avec encapsulation en enceinte de vieillissement. Enfin, l'axe du $CsPbI_2Br$ (1,91 eV) pour le photovoltaïque pourrait trouver sa place en tant qu'absorbeur supérieur de cellules solaires triple-jonction pérovskite/pérovskite/Si.

5. Annexes

O_2 (mbar)	N_2 (mbar)	Ar (mbar)	μ ($cm^2V^{-1}s^{-1}$)	n (cm^{-3})	E_g^{MB} (eV)
0	0.08	0	8.4	2.9×10^{19}	0.16
0	0.09	0	4.8	4.5×10^{19}	0.22
0	0.09	0.11	8.4	5.4×10^{19}	0.25
0.010	0	0	0.8	3.8×10^{19}	0.20
0.011	0.006	0	0.2	6.4×10^{19}	0.28
0.0168	0	0	9.9	1.1×10^{20}	0.41
0.0168	0	0.0332	16.6	8.8×10^{19}	0.35
0.0168	0	0.0532	15.3	3.5×10^{19}	0.19
0.0168	0.0082	0	9.6	8.6×10^{19}	0.34

Tableau 5.1. Effet des gaz N_2 et Ar (et mélanges incluant O_2) sur la mobilité et la densité d'électrons du SnO_2 PLD (~20 nm) avec élargissement du gap optique associé (Moss-Burstein).

Ajouté aux pressions partielles optimales d'O_2 ou de N_2, l'Ar peut permettre jusqu'à un certain point de conserver des valeurs proches de mobilité et de densité des porteurs à une nouvelle pression totale significativement plus élevée. En ajoutant du N_2 à l'O_2, la mobilité et la densité de porteurs obtenues sont proches de ce qui aurait été engendré par la pression partielle d'O_2 seule, induisant là aussi un décalage en pression.



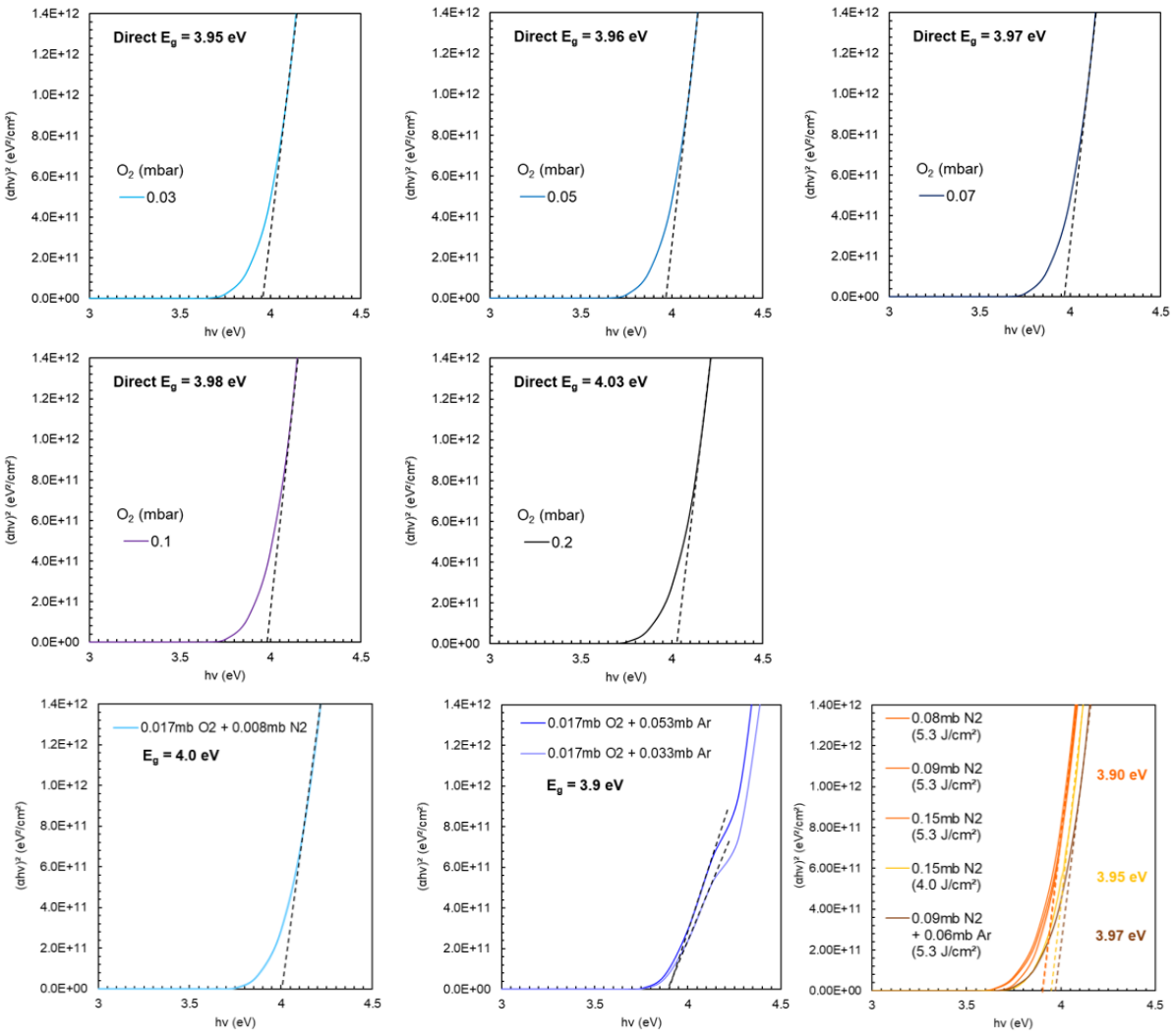


Figure 5.1. Tauc plots détaillés de toutes les conditions de dépôt du SnO_2 PLD (~20 nm sur verre).

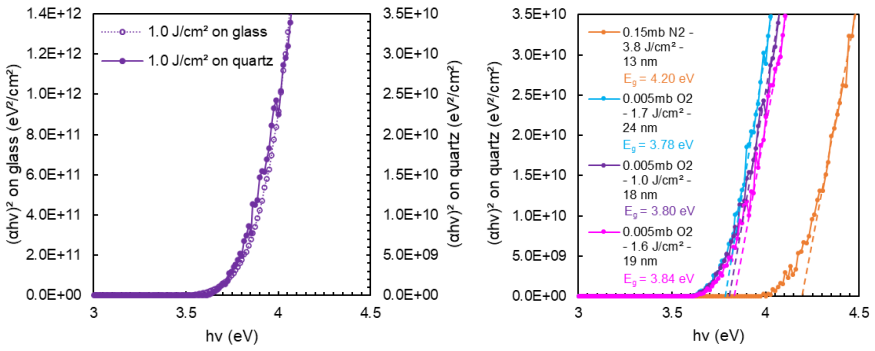


Figure 5.2. Equivalence d'échelle de Tauc plot pour un même dépôt de SnO_2 PLD sur substrats verre et quartz, puis échelle appliquée aux mesures sur quartz des couches intégrées en cellules tandem.

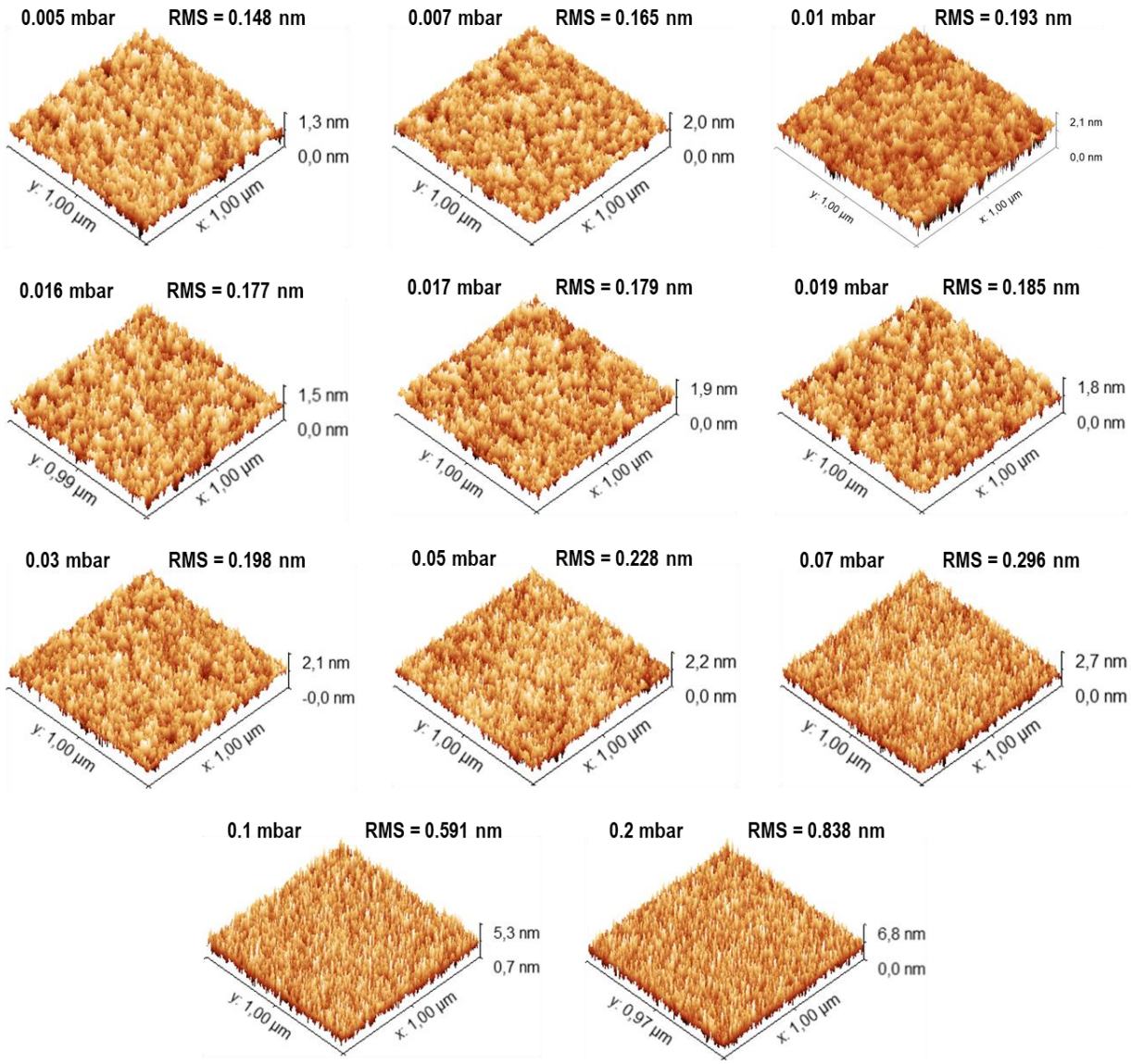


Figure 5.3. Scans AFM des dépôts de SnO_2 sous O_2 pur (sur SiO_2/Si) avec RMS correspondants calculés sur une surface d'analyse de 1 µm² (pour des couches d'épaisseur ~20 nm).

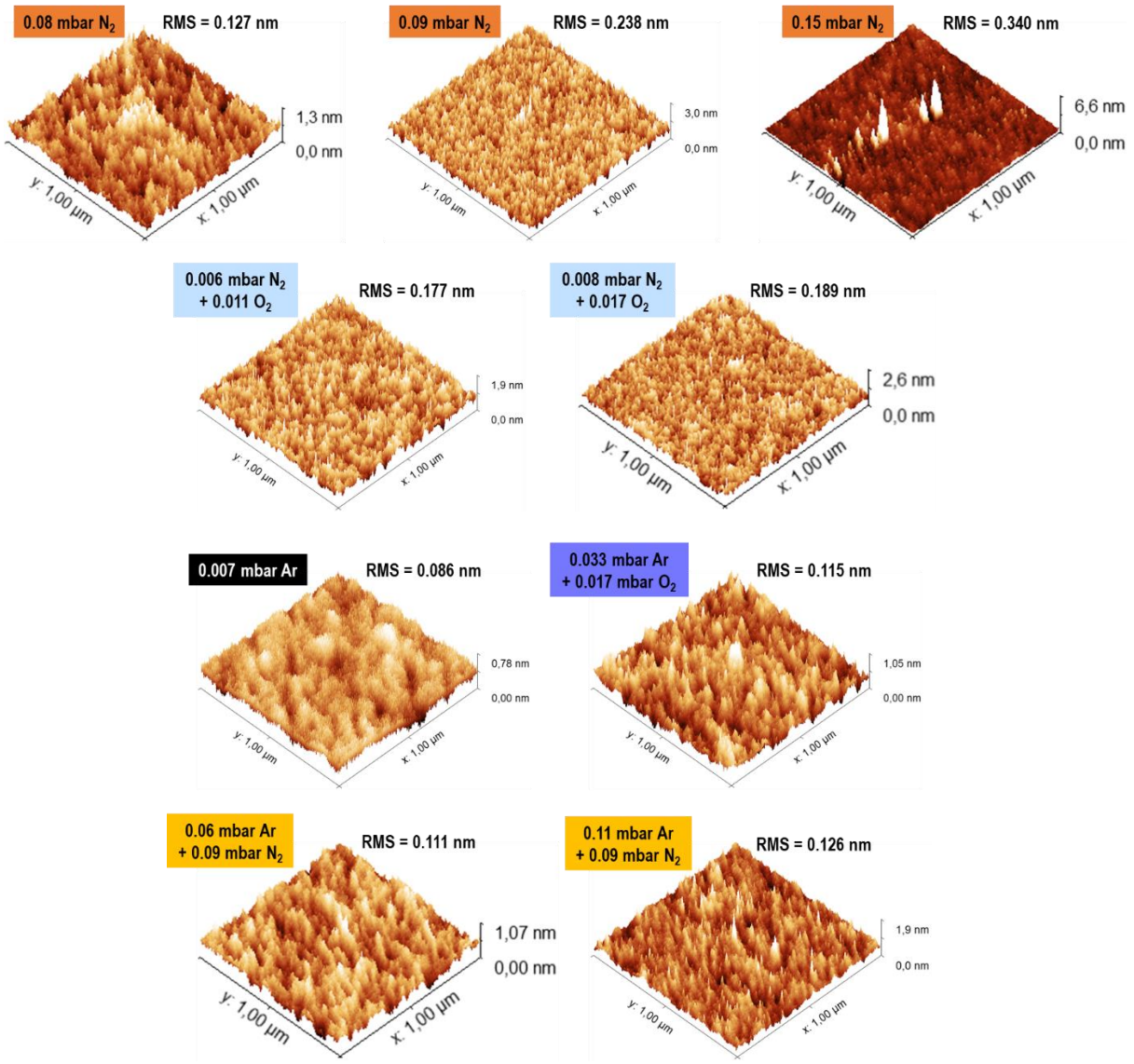
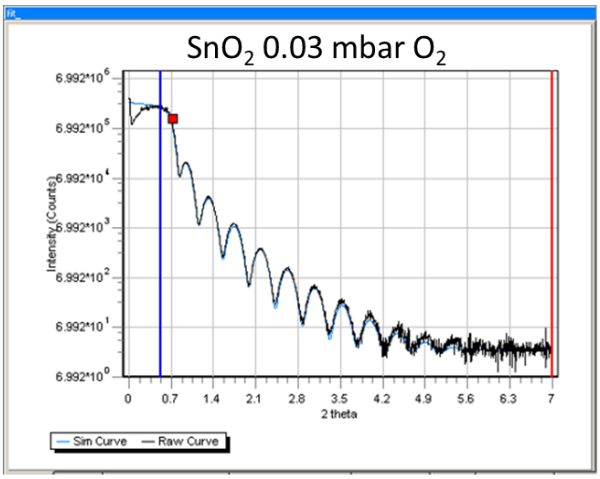
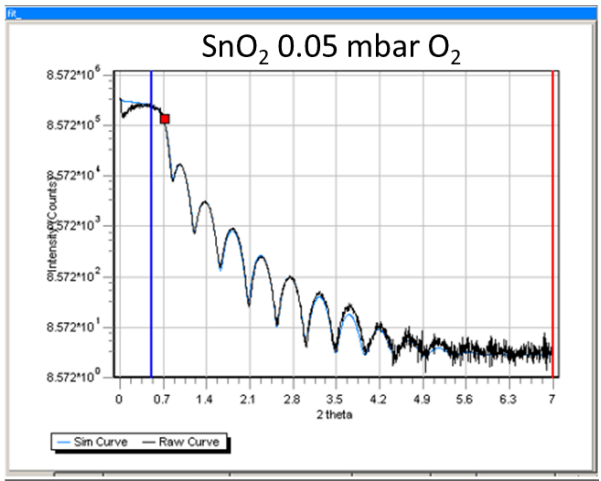


Figure 5.4. Scans AFM des dépôts de SnO_2 sous différents mix de gaz (sur SiO_2 thermique) avec RMS correspondants calculés sur une surface d'analyse de 1 µm² (pour des couches d'épaisseur ~20 nm).

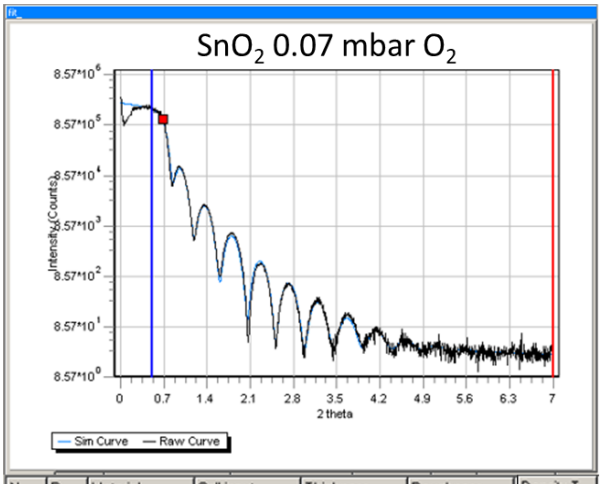
Concernant les quelques autres mix de gaz testés, la rugosité augmente également avec la pression totale, mais de façon plus contenue que sous O_2 pur. A pression égale élevée, le diazote pur donne des couches plus lisses malgré quelques échardes à haute pression, qui pourrait être issues d'une croissance colonnaire. A pression plus faible, lorsque le N_2 est ajouté en petite quantité à l'O_2 majoritaire, la rugosité reste proche de celle sous O_2 pur. Par conséquent, appauvrir la pression en O_2 pourrait limiter l'incorporation d'oxygène excédentaire et conduire à une surface moins déstructurée, donc plus lisse. A pression totale égale, il est également intéressant de noter qu'une substitution de l'O_2 ou du N_2 par l'Ar permet de lisser davantage la couche. Il est possible que l'argon plus volumineux dévie davantage les espèces incidentes et conduise à un meilleur « étalement » du dépôt.



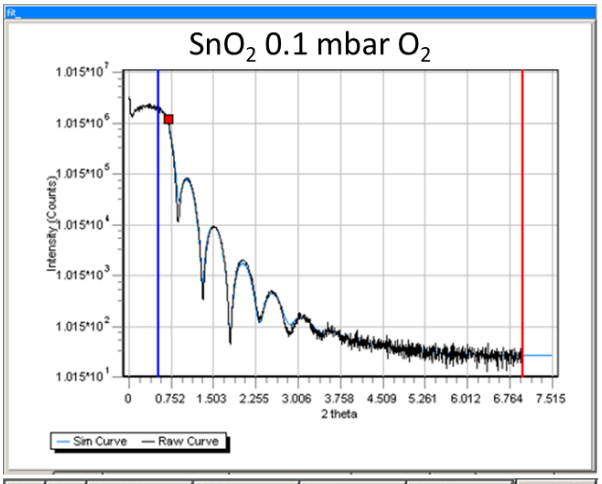
N	R	Material	Cell input	Thickness	Roughness	Density T
1	1	ITO-amorphe	density	19.0534	0.4665	6.47360
2	1	SiO2-amorphe	density	500.0000	0.4695	2.15000
SUB	1	Si	density	0.0000	0.5244	2.32910



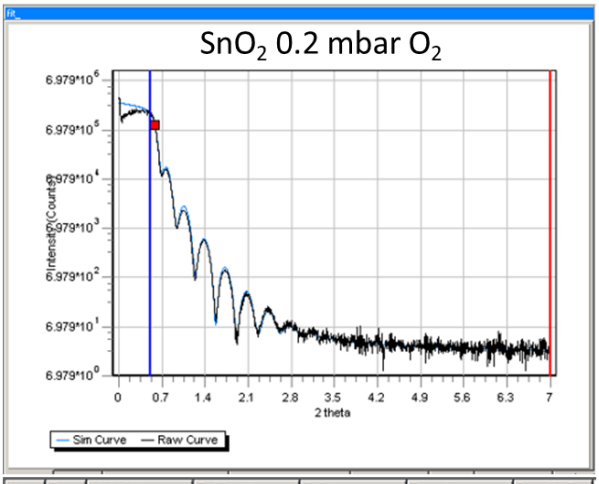
N	R	Material	Cell input	Thickness	Roughness	Density T
1	1	ITO-amorphe	density	18.1269	0.5059	6.80267
2	1	SiO2-amorphe	density	500.0000	0.3972	2.15000
SUB	1	Si	density	0.0000	0.3112	2.32910



N	R	Material	Cell input	Thickness	Roughness	Density T
1	1	ITO-amorphe	density	18.3108	0.5912	6.63425
2	1	SiO2-amorphe	density	500.0000	0.2390	2.15000
SUB	1	Si	density	0.0000	0.6129	2.32910



N	R	Material	Cell input	Thickness	Roughness	Density T
1	1	ITO-amorphe	density	15.9348	1.0460	6.35238
2	1	SiO2-amorphe	density	500.0000	0.2424	2.15000
SUB	1	Si	density	0.0000	0.7200	2.32910



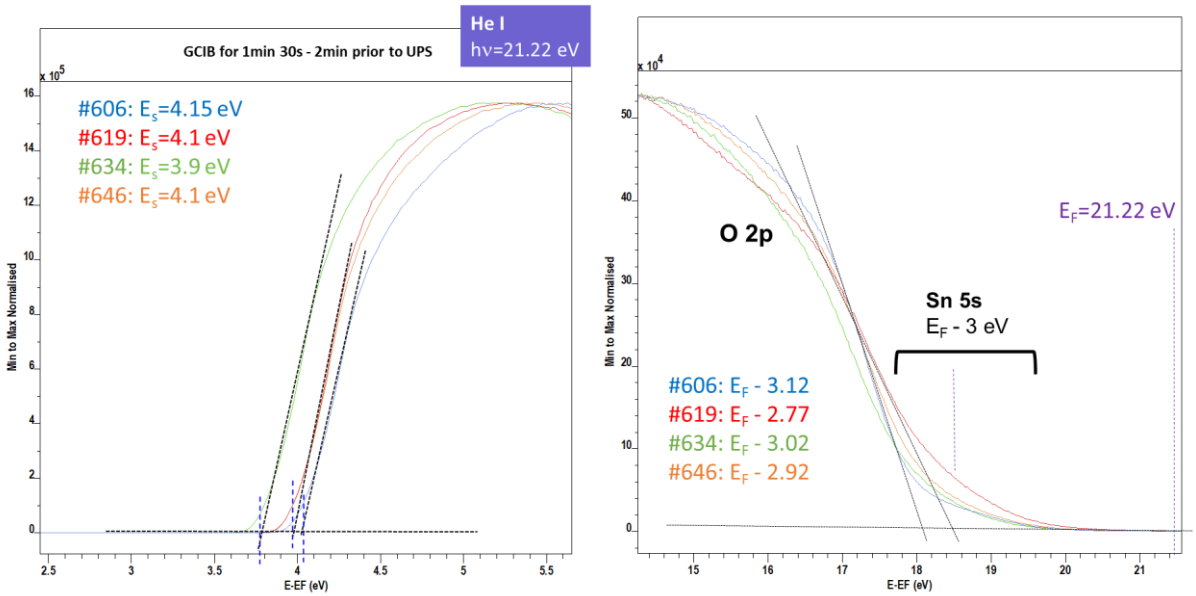
N	R	Material	Cell input	Thickness	Roughness	Density T
1	1	ITO-amorphe	density	24.2259	1.1495	4.67688
2	1	SiO2-amorphe	density	500.0000	0.2979	2.15000
SUB	1	Si	density	0.0000	0.6462	2.32910

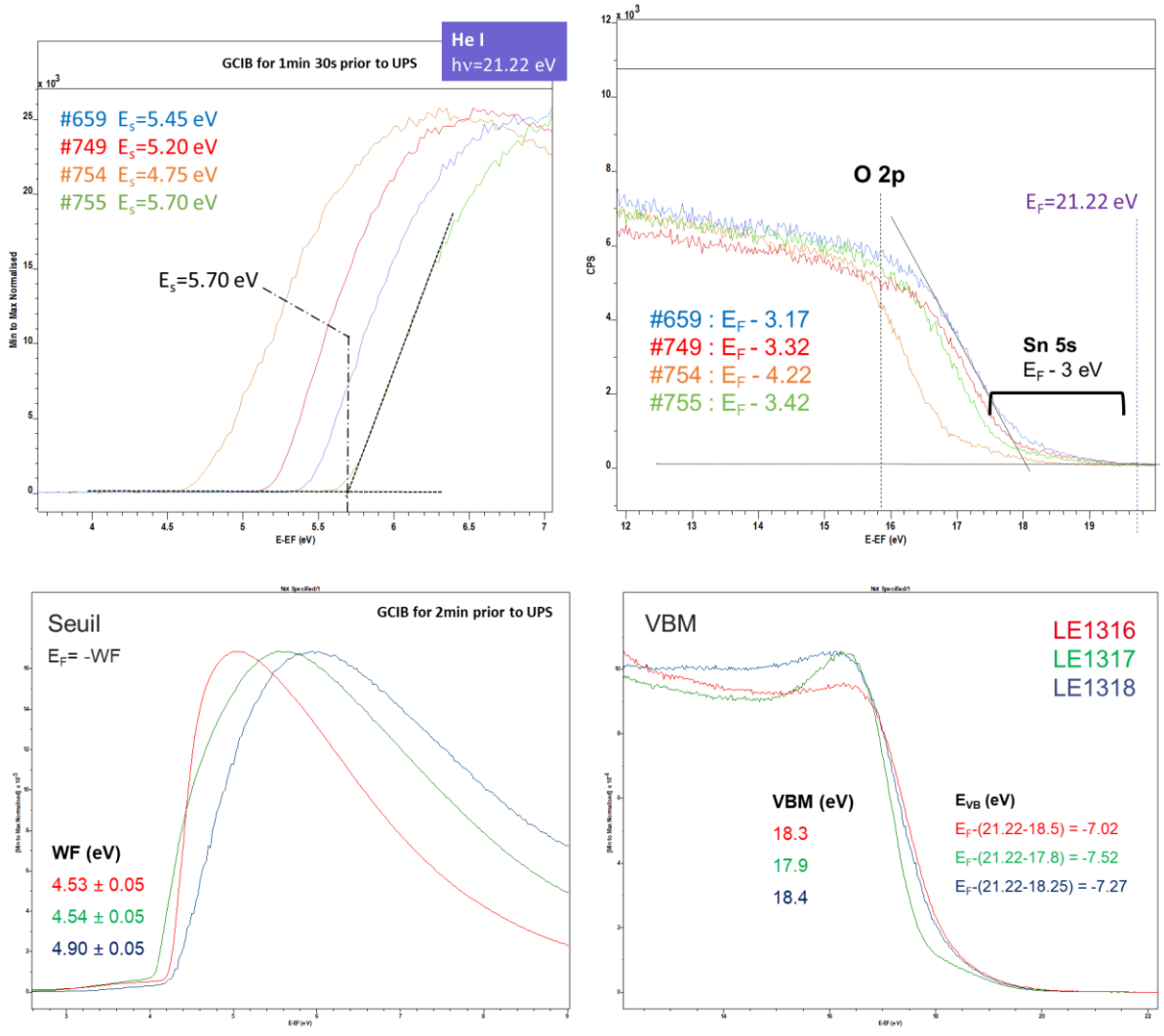
Figure 5.5. Fits XRR du SnO_2 PLD à différentes pressions d'O_2.

$P_{O_2}(mbar)$	$P_{N_2}(mbar)$	$P_{Ar}(mbar)$	$P_{tot}(mbar)$	O/Sn (RBS)	O/Sn (XPS)	N/Sn (NRA)
0	0	0.007	0.007	1.5	-	-
0.011	0.006	0	0.017	1.95	-	0.45
0.017	0.008	0	0.025	1.93	1.06	0.29
0.017	0	0.033	0.05	1.72	2.1	-
0.017	0	0.053	0.07	-	2.13	-
0	0.08	0	0.08	1.18	-	1.02
0	0.09	0	0.09	2.08	0.96	1.14
0	0.09	0.06	0.15	2.08	0.96	0.72
0	0.15	0	0.15	2.04	1.81	1
0	0.09	0.11	0.2	1.22	-	0.57

Tableau 5.2. Ratios atomiques O/Sn et N/Sn obtenus par RBS/NRA pour divers mix de gaz (+ points XPS complémentaires préalables aux mesures UPS, avec nettoyage de surface GCIB).

A pression égale, appauvrir le gaz d'arrière-plan en O_2 (voire le substituer totalement) permet de réduire l'excès d'oxygène associé. A pression totale égale, l'argon en proportion significative semble défavoriser le transfert d'oxygène. Si le N_2 partiel ou total semble favorable à la conservation de la stœchiométrie, de l'azote est détectée en proportion significative dans la couche (jusqu'à ~1 N pour 1 Sn), d'autant plus à haute pression. L'incorporation d'atomes du gaz d'arrière-plan dans la couche se produit donc même en substituant l'oxygène. Autrement dit, dans la gamme d'excès en oxygène, O/Sn sous O_2 est à peu près égal à $(O+N)/Sn$ sous N_2. Hormis le mix O_2 + Ar, les autres substitution partielles ou totales d'O_2 semblent appauvrir la couche en oxygène vers la surface (XPS).





Run	F (J/cm²)	P_{O_2} $(mbar)$	P_{N_2} $(mbar)$	P_{Ar} $(mbar)$	P_{tot} $(mbar)$	O/Sn (XPS after GCIB)	E_F (eV)	E_{VB} (eV)
606	5.0	0.017	0	0	0.0168	2.00	-4.15	-7.27
619	5.0	0.017	0.008	0	0.025	1.06	-4.1	-6.87
634	5.0	0	0.09	0	0.09	0.96	-3.9	-6.92
646	5.0	0	0.091	0.059	0.15	0.96	-4.1	-7.02
659	5.0	0	0.15	0	0.15	1.81	-5.45	-8.62
749	5.0	0.07	0	0	0.07	2.22	-5.20	-8.52
754	5.0	0.017	0	0.053	0.07	2.13	-4.75	-8.97
755	5.0	0.017	0	0.033	0.05	2.10	-5.70	-9.12
1316	3.8	0	0.15	0	0.15	1.63	-4.53	-7.02
1317	1.7	0.005	0	0	0.005	1.85	-4.54	-7.52
1318	1.0	0.005	0	0	0.005	1.64	-4.90	-7.27

Figure 5.6. Spectres UPS obtenus pour 11 conditions différentes de SnO_2 PLD (avec table de valeurs correspondante), zoomés sur le seuil de photoémission des électrons secondaires et le maximum de la bande de valence.

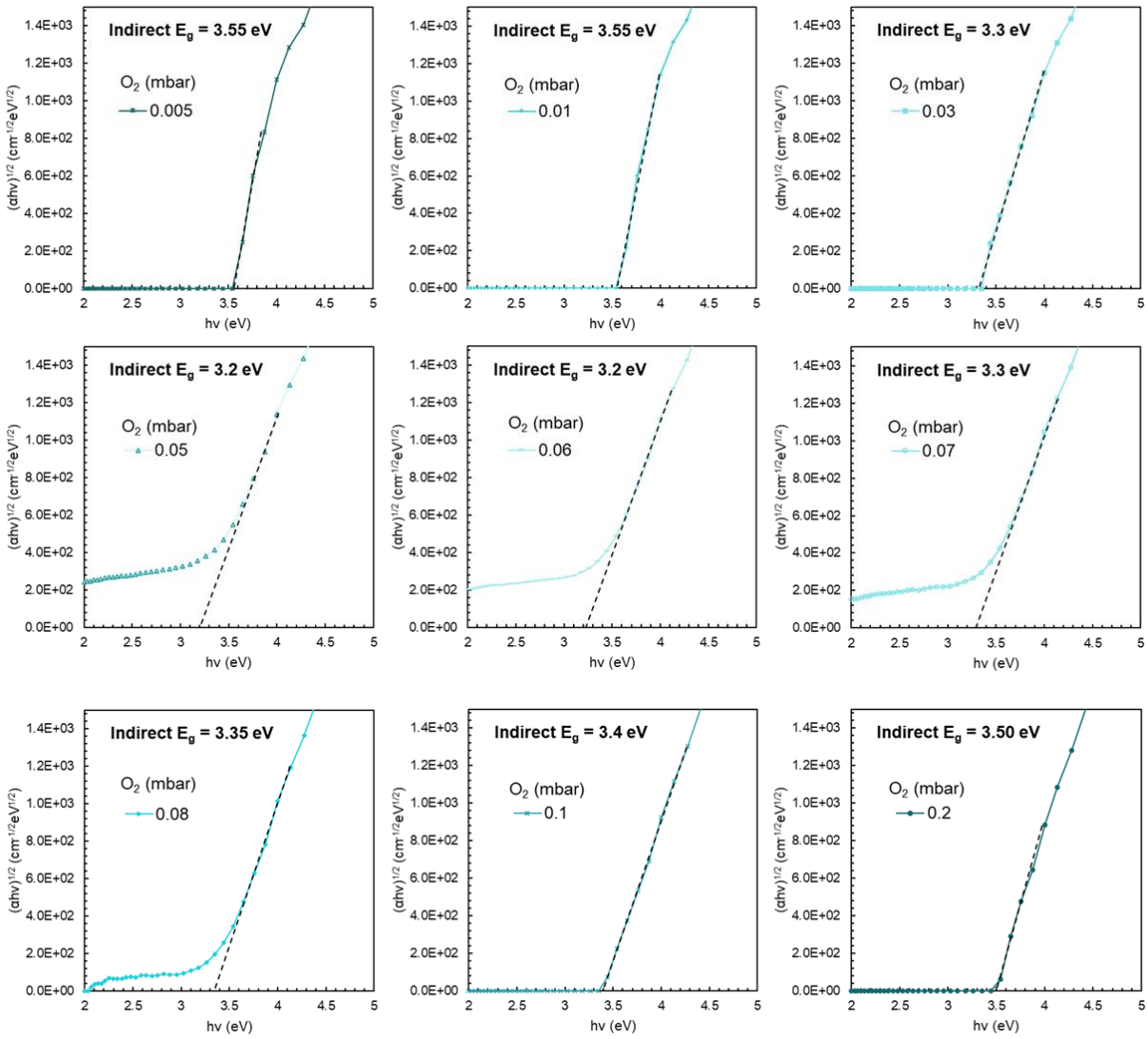


Figure 5.7. Tauc plots détaillés supposant un gap indirect du NiO_x PLD (~20 nm sur verre).

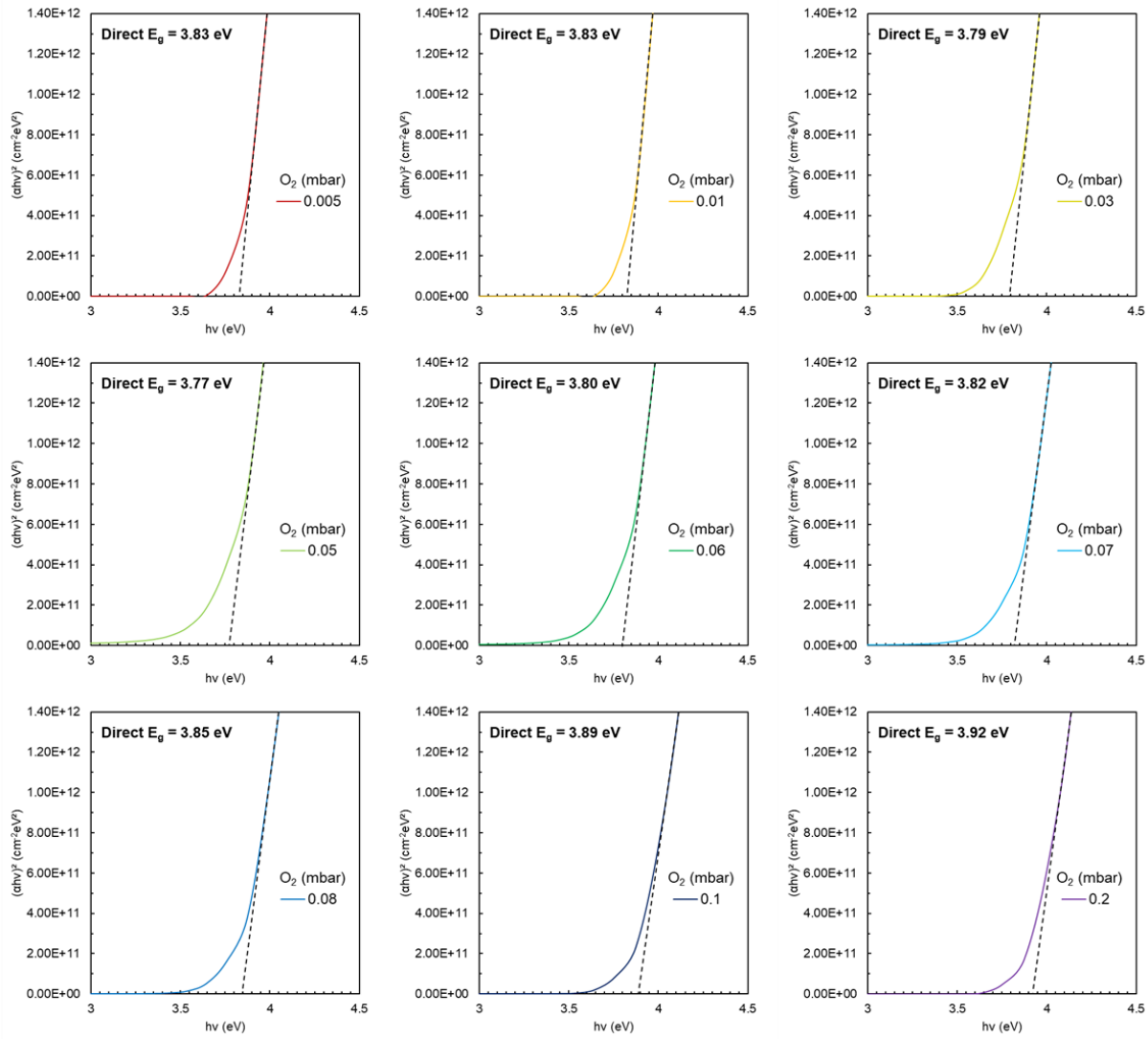


Figure 5.8. Tauc plots détaillés supposant un gap direct du NiO_x PLD (~20 nm sur verre).

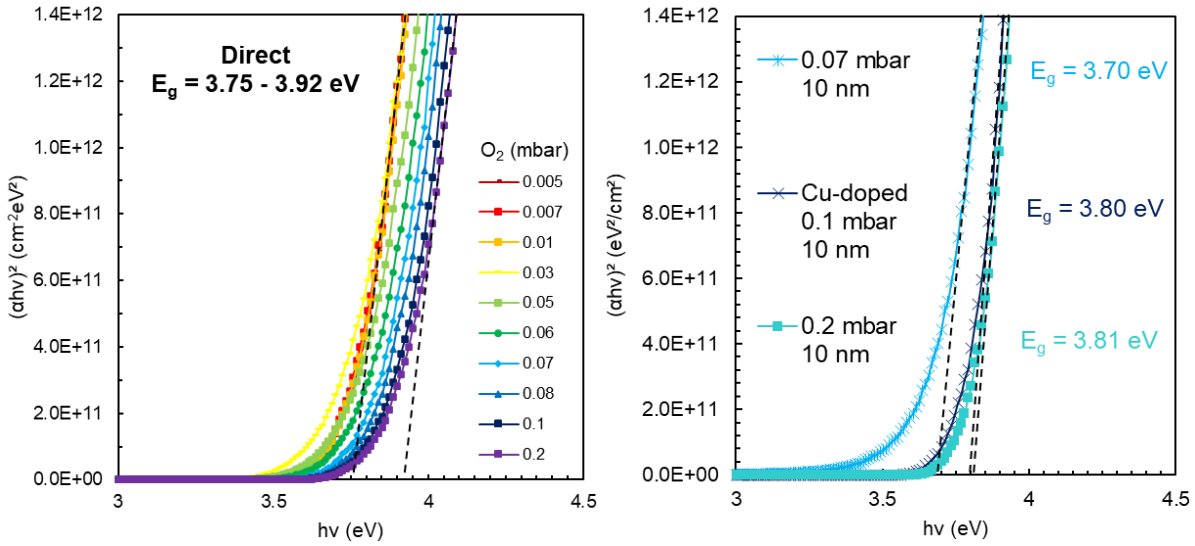
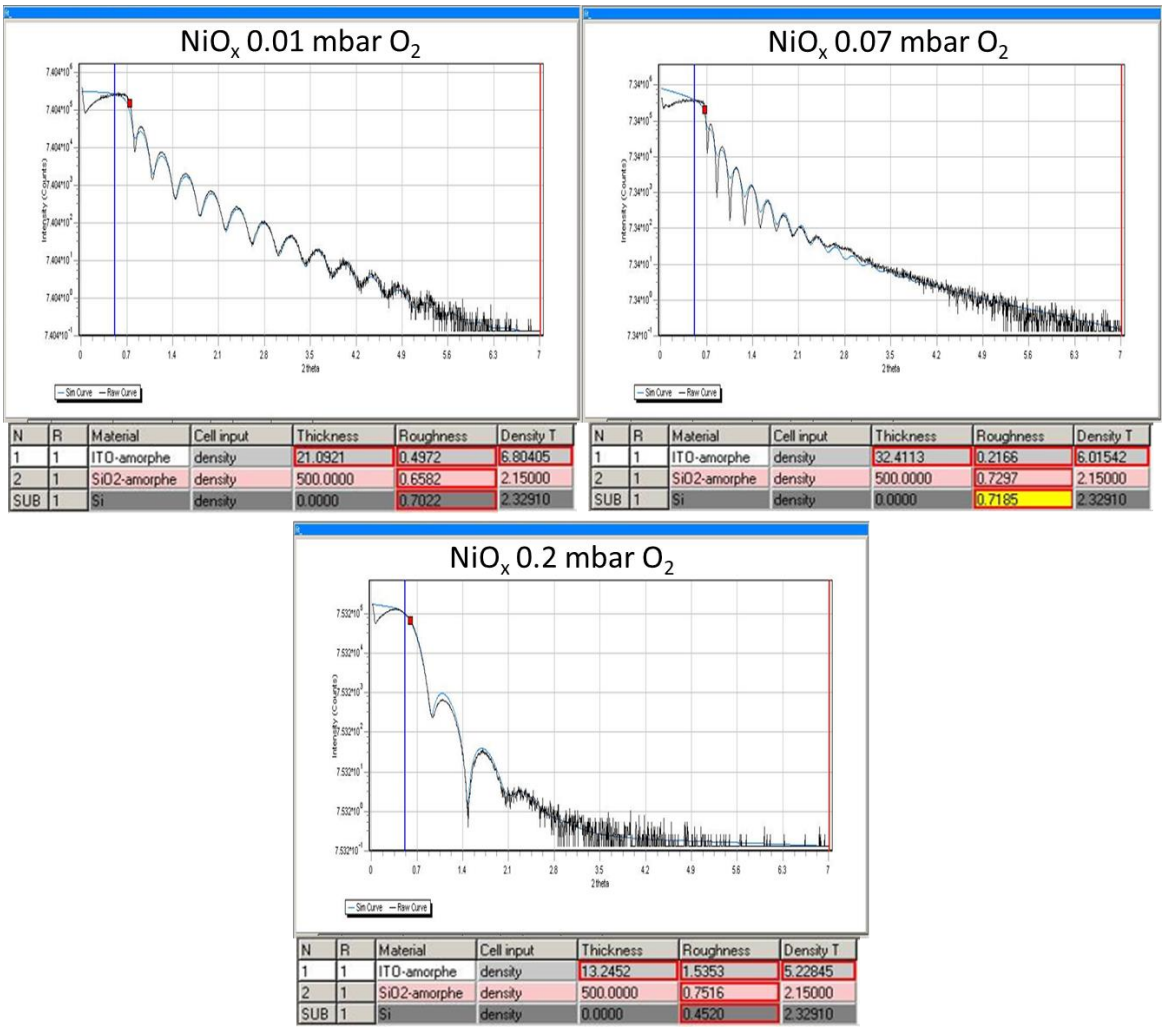


Figure 5.9. Tauc plots détaillés du Cu:NiO_x PLD selon la pression d'O_2 (~20 nm sur verre) et Tauc plots des trois conditions de dépôt d'oxyde de nickel intégrées en tandem (à épaisseur égale).



N	R	Material	Cell input	Thickness	Roughness	Density T
1	1	ITO-amorphe	density	21.0921	0.4972	6.80405
2	1	SiO2-amorphe	density	500.0000	0.6582	2.15000
SUB	1	Si	density	0.0000	0.7022	2.32910

N	R	Material	Cell input	Thickness	Roughness	Density T
1	1	ITO-amorphe	density	32.4113	0.2166	6.01542
2	1	SiO2-amorphe	density	500.0000	0.7297	2.15000
SUB	1	Si	density	0.0000	0.7185	2.32910

N	R	Material	Cell input	Thickness	Roughness	Density T
1	1	ITO-amorphe	density	13.2452	1.5353	5.22845
2	1	SiO2-amorphe	density	500.0000	0.7516	2.15000
SUB	1	Si	density	0.0000	0.4520	2.32910

Figure 5.10. Fits XRR du NiO_x PLD à différentes pressions d'O_2.

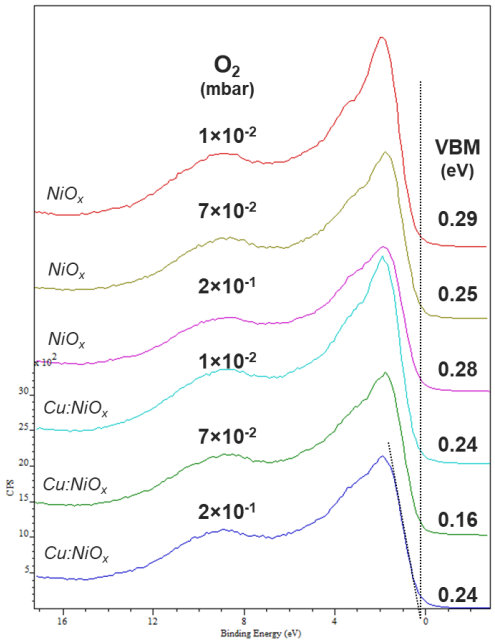
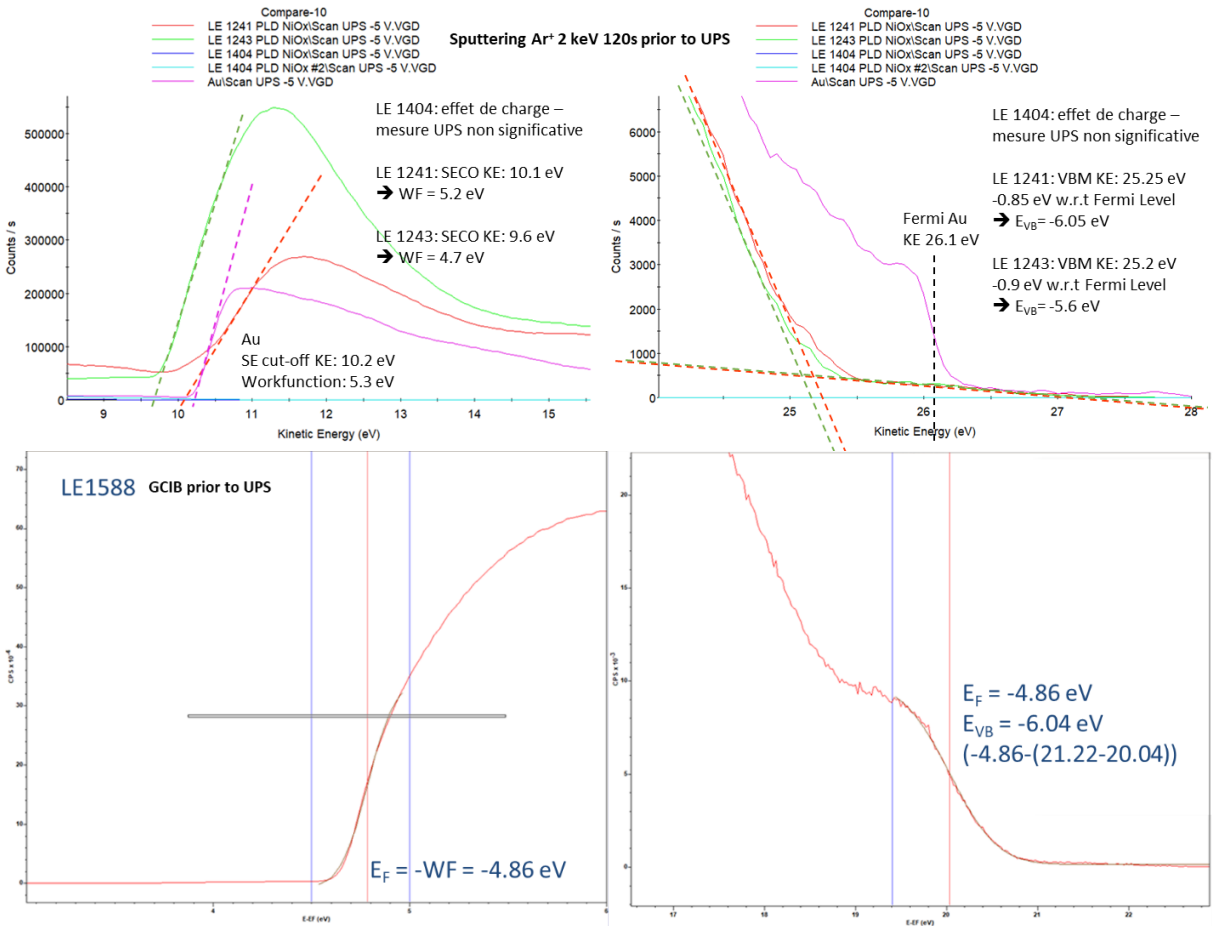


Figure 5.11. Estimation du VBM par XPS du NiO_x PLD déposé sur SiO_2/Si, à ±0,1 eV.



Run	F (J/cm²)	P_{O_2} $(mbar)$	Cu doping (at%)	E_F (eV)	E_{VB} (eV)
1241	3.0	0.1	1.5	-5.2	-6.05
1243	3.0	0.07	0	-4.7	-5.6
1588	2.7	0.2	0	-4.86	-6.04

Figure 5.12. Spectres UPS obtenus pour 3 conditions différentes de NiO_x PLD (avec table de valeurs correspondante), zoomés sur le seuil de photoémission des électrons secondaires et le maximum de la bande de valence.

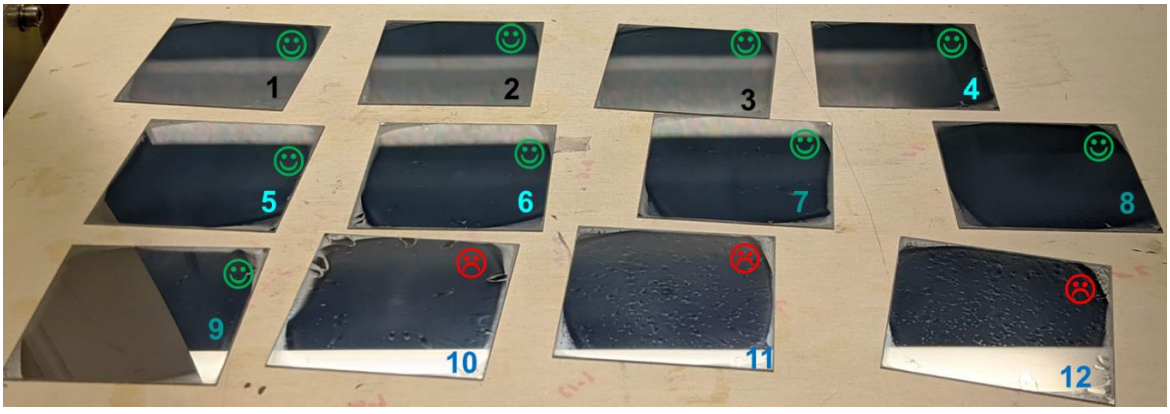


Figure 5.13. Mouillabilité de la pérovskite déposée par spin-coating sur la monocouche 2-PACz de référence (1, 2, 3 avec UV-ozone) et sur le NiO_x PLD tel que déposé, sans traitement de surface. La condition moins oxydée donne un moins bon étalement de la pérovskite, nettement visible sur les cellules 10, 11, 12.

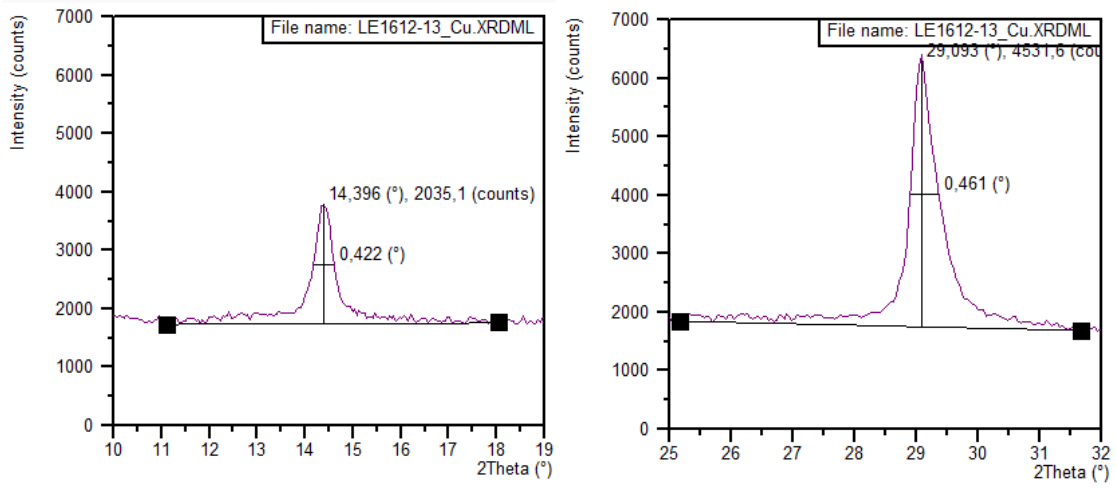


Figure 5.14. Analyse des paramètres des pics DRX du $CsPbI_2Br$ déposé par PLD à 0,2 mbar sans chauffe du substrat.



Figure 5.15. Modèle ellipsométrique préliminaire utilisé pour l'épaisseur de $CsPbI_2Br$ (épaisseur en accord avec XRR mais modèle encore à parfaire sur le plan physique pour les indices optiques).

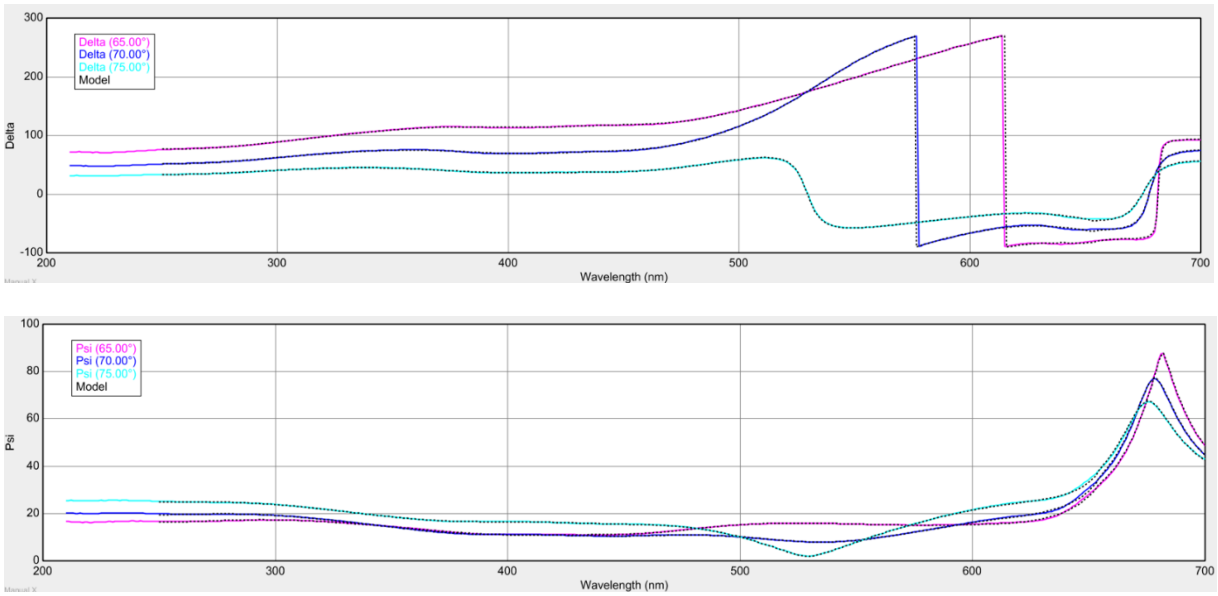


Figure 5.16. Fit Delta-Psi obtenu à partir du modèle ellipsométrique créé pour $CsPbI_2Br$.

6. Bibliographie

[1] IEA, « Global Energy Review 2025 », Paris, 2025. [En ligne]. Disponible sur: https://www.iea.org/reports/global-energy-review-2025

[2] C. Mammi, « Optimisation de la cellule inférieure en Silicium d'une cellule tandem à contacts arrières interdigités », *Projet de Fin d'Etudes, INSA Lyon*, 2021.

[3] G. Uddin, « Development of Simplified In Situ Processing Routes for Rear-Side Patterning of Silicon Heterojunction Interdigitated Back Contact (SHJ-IBC) Solar Cells », 2018. doi: 10.13140/RG.2.2.11514.13767.

[4] Y. Liu *et al.*, « High-Efficiency Silicon Heterojunction Solar Cells: Materials, Devices and Applications », *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 142, p. 100579, oct. 2020, doi: 10.1016/j.mser.2020.100579.

[5] M. Lemiti, « Cours 5SGM INSA Lyon, Conversion Photovoltaïque », 2021. [En ligne]. Disponible sur: https://moodle.insa-lyon.fr/course/view.php?id=1727

[6] J. Liu, Y. Yao, S. Xiao, et X. Gu, « Review of status developments of high-efficiency crystalline silicon solar cells », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 51, nº 12, p. 123001, févr. 2018, doi: 10.1088/1361-6463/aaac6d.

[7] NREL https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency, « Best Research-Cell Efficiency Chart | Photovoltaic Research | NREL ». Consulté le: 20 novembre 2025. [En ligne]. Disponible sur: https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency

[8] « Shockley–Queisser limit », *Wikipedia*. 15 novembre 2025. Consulté le: 21 novembre 2025. [En ligne]. Disponible sur: https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Shockley%E2%80%93Queisser_limit&oldid=1322351139

[9] W. Shockley et H. J. Queisser, « Detailed Balance Limit of Efficiency of *p-n* Junction Solar Cells », *Journal of Applied Physics*, vol. 32, nº 3, p. 510-519, mars 1961, doi: 10.1063/1.1736034.

[10] S. De Wolf, « Silicon-based Tandem PV », Les Houches, mai 2024.

[11] S. W. Glunz, R. Preu, et D. Biro, « Crystalline Silicon Solar Cells », in *Comprehensive Renewable Energy*, Elsevier, 2012, p. 353-387. doi: 10.1016/B978-0-08-087872-0.00117-7.

[12] G. E. Eperon, M. T. Hörantner, et H. J. Snaith, « Metal halide perovskite tandem and multiple-junction photovoltaics », *Nat Rev Chem*, vol. 1, nº 12, p. 0095, nov. 2017, doi: 10.1038/s41570-017-0095.

[13] « EPFL, CSEM Break 30% Efficiency Barrier for Perovskite-on-Silicon Tandem Solar Cells », Printed Electronics Now. Consulté le: 10 août 2022. [En ligne]. Disponible sur: https://www.printedelectronicsnow.com/contents/view_breaking-news/2022-07-08/epfl-csem-break-30-efficiency-barrier-for-perovskite-on-silicon-tandem-solar-cells/

[14] E. Aydin *et al.*, « Pathways toward commercial perovskite/silicon tandem photovoltaics », *Science*, vol. 383, nº 6679, p. eadh3849, janv. 2024, doi: 10.1126/science.adh3849.

[15] X. Lu, X. Fan, H. Zhang, Q. Xu, et M. Ijaz, « Review on Preparation of Perovskite Solar Cells by Pulsed Laser Deposition », *Inorganics*, vol. 12, nº 5, Art. nº 5, mai 2024, doi: 10.3390/inorganics12050128.

[16] J. Tian, Q. Xue, Q. Yao, N. Li, C. J. Brabec, et H.-L. Yip, « Inorganic Halide Perovskite Solar Cells: Progress and Challenges », *Advanced Energy Materials*, vol. 10, nº 23, p. 2000183, 2020, doi: 10.1002/aenm.202000183.

[17] W. Ahmad, J. Khan, G. Niu, et J. Tang, « Inorganic CsPbI3 Perovskite-Based Solar Cells: A Choice for a Tandem Device », *Solar RRL*, vol. 1, nº 7, p. 1700048, 2017, doi: 10.1002/solr.201700048.

[18] C. Gao, D. Du, D. Ding, F. Qiao, et W. Shen, « A review on monolithic perovskite/c-Si tandem solar cells: progress, challenges, and opportunities », *J. Mater. Chem. A*, vol. 10, nº 20, p. 10811-10828, mai 2022, doi: 10.1039/D2TA01470J.
[19] S. Liu *et al.*, « Buried interface molecular hybrid for inverted perovskite solar cells », *Nature*, vol. 632, nº 8025, p. 536-542, août 2024, doi: 10.1038/s41586-024-07723-3.
[20] Z. Xiong *et al.*, « Homogenized chlorine distribution for >27% power conversion efficiency in perovskite solar cells », *Science*, vol. 390, nº 6773, p. 638-642, nov. 2025, doi: 10.1126/science.adw8780.
[21] E. Parrat, « Réalisation de pérovskites halogènes inorganiques hautement stables par ablation laser pulsée pour la réalisation d'absorbeurs optiques », These de doctorat, Université Grenoble Alpes, 2025. Consulté le: 21 novembre 2025. [En ligne]. Disponible sur: https://theses.fr/2025GRALT009
[22] P. S. C. Schulze *et al.*, « 25.1% High-Efficiency Monolithic Perovskite Silicon Tandem Solar Cell with a High Bandgap Perovskite Absorber », *Solar RRL*, vol. 4, nº 7, p. 2000152, juill. 2020, doi: 10.1002/solr.202000152.
[23] D. W. de Quilettes *et al.*, « Impact of microstructure on local carrier lifetime in perovskite solar cells », *Science*, vol. 348, nº 6235, p. 683-686, mai 2015, doi: 10.1126/science.aaa5333.
[24] S.-F.-A. Shah *et al.*, « Efficient and stable CsPbI3 perovskite solar cells with spontaneously formed 2D-Cs2PbI2Cl2 at the buried interface », *Cell Reports Physical Science*, vol. 5, nº 5, p. 101935, mai 2024, doi: 10.1016/j.xcrp.2024.101935.
[25] R. Peleg, *The Perovskite Handbook*. 2020.
[26] Y. Huang, W.-J. Yin, et Y. He, « Intrinsic Point Defects in Inorganic Cesium Lead Iodide Perovskite CsPbI3 », *J. Phys. Chem. C*, vol. 122, nº 2, p. 1345-1350, janv. 2018, doi: 10.1021/acs.jpcc.7b10045.
[27] PACT https://pvpact.sandia.gov/results-and-data/, « Results and Data », PACT. Consulté le: 19 novembre 2025. [En ligne]. Disponible sur: https://pvpact.sandia.gov/results-and-data/
[28] Y. Zhou et Y. Zhao, « Chemical stability and instability of inorganic halide perovskites », *Energy Environ. Sci.*, vol. 12, nº 5, p. 1495-1511, mai 2019, doi: 10.1039/C8EE03559H.
[29] Z. Yao, W. Zhao, et S. (Frank) Liu, « Stability of the CsPbI3 perovskite: from fundamentals to improvements », *J. Mater. Chem. A*, vol. 9, nº 18, p. 11124-11144, mai 2021, doi: 10.1039/D1TA01252E.
[30] J. Y. Kim, J.-W. Lee, H. S. Jung, H. Shin, et N.-G. Park, « High-Efficiency Perovskite Solar Cells », *Chem. Rev.*, vol. 120, nº 15, p. 7867-7918, août 2020, doi: 10.1021/acs.chemrev.0c00107.
[31] Z. Zhang, H. Wang, T. J. Jacobsson, et J. Luo, « Big data driven perovskite solar cell stability analysis », *Nat Commun*, vol. 13, nº 1, Art. nº 1, déc. 2022, doi: 10.1038/s41467-022-35400-4.
[32] X. Zhao *et al.*, « Accelerated aging of all-inorganic, interface-stabilized perovskite solar cells », *Science*, vol. 377, nº 6603, p. 307-310, juill. 2022, doi: 10.1126/science.abn5679.
[33] E. Kim et I. Bhattacharya, *Material selection method for a perovskite solar cell design based on the genetic algorithm*. 2020.
[34] Q. Jiang, X. Zhang, et J. You, « SnO2: A Wonderful Electron Transport Layer for Perovskite Solar Cells », *Small*, vol. 14, nº 31, p. 1801154, 2018, doi: 10.1002/smll.201801154.
[35] E. Aydin *et al.*, « Sputtered transparent electrodes for optoelectronic devices: Induced damage and mitigation strategies », *Matter*, vol. 4, nº 11, p. 3549-3584, nov. 2021, doi: 10.1016/j.matt.2021.09.021.
[36] V. M. Le Corre *et al.*, « Charge Transport Layers Limiting the Efficiency of Perovskite Solar Cells: How To Optimize Conductivity, Doping, and Thickness », *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 2, nº 9, p. 6280-6287, sept. 2019, doi: 10.1021/acsaem.9b00856.
[37] M. Nyman *et al.*, *Highly conductive charge transport layers impair charge extraction selectivity in thin-film solar cells*. 2022.

[38] F. H. Isikgor, S. Zhumagali, L. V. T. Merino, M. De Bastiani, I. McCulloch, et S. De Wolf, « Molecular engineering of contact interfaces for high-performance perovskite solar cells », *Nat Rev Mater*, vol. 8, nº 2, Art. nº 2, févr. 2023, doi: 10.1038/s41578-022-00503-3.

[39] B. Dey *et al.*, « Anatase TiO2 deposited at low temperature by pulsing an electron cyclotron wave resonance plasma source », *Sci Rep*, vol. 10, nº 1, p. 21952, déc. 2020, doi: 10.1038/s41598-020-78956-1.

[40] C. Altinkaya *et al.*, « Tin Oxide Electron-Selective Layers for Efficient, Stable, and Scalable Perovskite Solar Cells », *Advanced Materials*, vol. 33, nº 15, p. 2005504, 2021, doi: 10.1002/adma.202005504.

[41] D. S. Ginley, H. Hosono, et D. C. Paine, *Handbook of Transparent Conductors*. Springer Science & Business Media, 2010.

[42] Z. Chen *et al.*, « Bulk heterojunction perovskite solar cells based on room temperature deposited hole-blocking layer: Suppressed hysteresis and flexible photovoltaic application », *Journal of Power Sources*, vol. 351, p. 123-129, mai 2017, doi: 10.1016/j.jpowsour.2017.03.087.

[43] X. Liu, J. Jiang, F. Wang, Y. Xiao, I. D. Sharp, et Y. Li, « High Photovoltage Inverted Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells with All-Inorganic Selective Contact Layers », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 11, nº 50, p. 46894-46901, déc. 2019, doi: 10.1021/acsami.9b16919.

[44] D. Gao *et al.*, « Long-term stability in perovskite solar cells through atomic layer deposition of tin oxide », *Science*, vol. 386, nº 6718, p. 187-192, oct. 2024, doi: 10.1126/science.adq8385.

[45] J. A. Christians *et al.*, « Tailored interfaces of unencapsulated perovskite solar cells for >1,000 hour operational stability », *Nat Energy*, vol. 3, nº 1, p. 68-74, janv. 2018, doi: 10.1038/s41560-017-0067-y.

[46] Z. Zhu, Y. Bai, X. Liu, C.-C. Chueh, S. Yang, et A. K.-Y. Jen, « Enhanced Efficiency and Stability of Inverted Perovskite Solar Cells Using Highly Crystalline SnO2 Nanocrystals as the Robust Electron-Transporting Layer », *Advanced Materials*, vol. 28, nº 30, p. 6478-6484, 2016, doi: 10.1002/adma.201600619.

[47] S. Mariotti *et al.*, « Interface engineering for high-performance, triple-halide perovskite–silicon tandem solar cells », *Science*, vol. 381, nº 6653, p. 63-69, juill. 2023, doi: 10.1126/science.adf5872.

[48] X. Y. Chin *et al.*, « Interface passivation for 31.25%-efficient perovskite/silicon tandem solar cells », *Science*, vol. 381, nº 6653, p. 59-63, juill. 2023, doi: 10.1126/science.adg0091.

[49] A. A. Said *et al.*, « Perovskite/Silicon Tandem Photovoltaics: Long-Term Stability through Interface Engineering », *Energy Fuels*, vol. 39, nº 22, p. 10134-10149, juin 2025, doi: 10.1021/acs.energyfuels.5c00511.

[50] Q. Wang, Z. Lin, J. Su, Z. Hu, J. Chang, et Y. Hao, « Recent progress of inorganic hole transport materials for efficient and stable perovskite solar cells », *Nano Select*, vol. 2, nº 6, p. 1055-1080, 2021, doi: 10.1002/nano.202000238.

[51] X. Jing, Z. Zhang, T. Chen, et J. Luo, « Review of Inorganic Hole Transport Materials for Perovskite Solar Cells », *Energy Technology*, vol. 11, nº 2, p. 2201005, 2023, doi: 10.1002/ente.202201005.

[52] G. M. Arumugam *et al.*, « Inorganic hole transport layers in inverted perovskite solar cells: A review », *Nano Select*, vol. 2, nº 6, p. 1081-1116, 2021, doi: 10.1002/nano.202000200.

[53] R. Woods-Robinson, M. Morales-Masis, G. Hautier, et A. Crovetto, « From Design to Device: Challenges and Opportunities in Computational Discovery of p-Type Transparent Conductors », *PRX Energy*, vol. 3, nº 3, p. 031001, août 2024, doi: 10.1103/PRXEnergy.3.031001.

[54] D. Sharma, R. Mehra, et B. Raj, « Comparative study of hole transporting layers commonly used in high-efficiency perovskite solar cells », *J Mater Sci*, vol. 57, nº 45, p. 21172-21191, déc. 2022, doi: 10.1007/s10853-022-07958-3.

[55] E. Aydin *et al.*, « Room-Temperature-Sputtered Nanocrystalline Nickel Oxide as Hole Transport Layer for p–i–n Perovskite Solar Cells », *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 1, nº 11, p. 6227-6233, nov. 2018, doi: 10.1021/acsaem.8b01263.
[56] M. Feng *et al.*, « High-Efficiency and Stable Inverted Planar Perovskite Solar Cells with Pulsed Laser Deposited Cu-Doped NiOxHole-Transport Layers », *ACS Applied Materials and Interfaces*, vol. 12, nº 45, p. 50684-50691, 2020, doi: 10.1021/acsami.0c15923.
[57] S. Pitchaiya *et al.*, « A review on the classification of organic/inorganic/carbonaceous hole transporting materials for perovskite solar cell application », *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 13, nº 1, p. 2526-2557, janv. 2020, doi: 10.1016/j.arabjc.2018.06.006.
[58] W. J. Scheideler, N. Rolston, O. Zhao, J. Zhang, et R. H. Dauskardt, « Rapid Aqueous Spray Fabrication of Robust NiOx: A Simple and Scalable Platform for Efficient Perovskite Solar Cells », *Advanced Energy Materials*, vol. 9, nº 19, p. 1803600, 2019, doi: 10.1002/aenm.201803600.
[59] C. Guillén et J. Herrero, « Comparing metal oxide thin films as transparent p-type conductive electrodes », *Mater. Res. Express*, vol. 7, nº 1, p. 016411, déc. 2019, doi: 10.1088/2053-1591/ab600e.
[60] D. Xu *et al.*, « Record-Efficiency Inverted CsPbI3 Perovskite Solar Cells Enabled by Rearrangement and Hydrophilic Modification of SAMs », *Advanced Functional Materials*, vol. 35, nº 2, p. 2412946, 2025, doi: 10.1002/adfm.202412946.
[61] S. Wang *et al.*, « Inorganic Perovskite Surface Reconfiguration for Stable Inverted Solar Cells with 20.38% Efficiency and Its Application in Tandem Devices », *Advanced Materials*, vol. 35, nº 28, p. 2300581, 2023, doi: 10.1002/adma.202300581.
[62] Y. Yang *et al.*, « Inverted perovskite solar cells with over 2,000 h operational stability at 85 °C using fixed charge passivation », *Nat Energy*, vol. 9, nº 1, p. 37-46, janv. 2024, doi: 10.1038/s41560-023-01377-7.
[63] Y. Guo, H. Lei, L. Xiong, B. Li, et G. Fang, « An integrated organic–inorganic hole transport layer for efficient and stable perovskite solar cells », *J. Mater. Chem. A*, vol. 6, nº 5, p. 2157-2165, janv. 2018, doi: 10.1039/C7TA09946K.
[64] R. Singh, P. K. Singh, B. Bhattacharya, et H.-W. Rhee, « Review of current progress in inorganic hole-transport materials for perovskite solar cells », *Applied Materials Today*, vol. 14, p. 175-200, mars 2019, doi: 10.1016/j.apmt.2018.12.011.
[65] H. Lei *et al.*, « Incorporation of High-Mobility and Room-Temperature-Deposited CuxS as a Hole Transport Layer for Efficient and Stable Organo-Lead Halide Perovskite Solar Cells », *Solar RRL*, vol. 1, nº 6, p. 1700038, 2017, doi: 10.1002/solr.201700038.
[66] Y. Chen *et al.*, « Thermally stable methylammonium-free inverted perovskite solar cells with Zn2+ doped CuGaO2 as efficient mesoporous hole-transporting layer », *Nano Energy*, vol. 61, p. 148-157, juill. 2019, doi: 10.1016/j.nanoen.2019.04.042.
[67] M. Babics *et al.*, « One-year outdoor operation of monolithic perovskite/silicon tandem solar cells », *Cell Reports Physical Science*, vol. 4, nº 2, p. 101280, févr. 2023, doi: 10.1016/j.xcrp.2023.101280.
[68] B. A. Nejand, V. Ahmadi, S. Gharibzadeh, et H. R. Shahverdi, « Cuprous Oxide as a Potential Low-Cost Hole-Transport Material for Stable Perovskite Solar Cells », *ChemSusChem*, vol. 9, nº 3, p. 302-313, 2016, doi: 10.1002/cssc.201501273.
[69] J. Wen *et al.*, « Scalable Modification of an Evaporated Self-Assembled Transport Layer through Evaporated CuSCN », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 17, nº 18, p. 26759-26765, mai 2025, doi: 10.1021/acsami.5c03024.
[70] A. S. Mirza, M. Pols, W. Soltanpoor, S. Tao, G. Brocks, et M. Morales-Masis, « The role of sulfur in sulfur-doped copper(I) iodide p-type transparent conductors », *Matter*, vol. 6, nº 12, p. 4306-4320, déc. 2023, doi: 10.1016/j.matt.2023.10.003.
[71] R. Eason, *Pulsed Laser Deposition of Thin Films: Applications-Led Growth of Functional Materials*. Wiley, 2007.

[72] A. E. Shalan *et al.*, « Cobalt Oxide (CoOx) as an Efficient Hole-Extracting Layer for High-Performance Inverted Planar Perovskite Solar Cells », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, nº 49, p. 33592-33600, déc. 2016, doi: 10.1021/acsami.6b10803.

[73] A. Huang *et al.*, « Enhanced electrical property of Ni-doped CoOx hole transport layer for inverted perovskite solar cells », *Nanotechnology*, vol. 28, nº 20, p. 20LT02, avr. 2017, doi: 10.1088/1361-6528/aa6707.

[74] P. Qin, Q. He, G. Yang, X. Yu, L. Xiong, et G. Fang, « Metal ions diffusion at heterojunction chromium Oxide/CH3NH3PbI3 interface on the stability of perovskite solar cells », *Surfaces and Interfaces*, vol. 10, p. 93-99, mars 2018, doi: 10.1016/j.surfin.2017.12.006.

[75] E. Magliano *et al.*, « Semitransparent Perovskite Solar Cells with Ultrathin Protective Buffer Layers », *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 6, nº 20, p. 10340-10353, oct. 2023, doi: 10.1021/acsaem.3c00735.

[76] M. D. Bastiani, V. Larini, R. Montecucco, et G. Grancini, « The levelized cost of electricity from perovskite photovoltaics », *Energy Environ. Sci.*, vol. 16, nº 2, p. 421-429, févr. 2023, doi: 10.1039/D2EE03136A.

[77] J. Yan, T. J. Savenije, L. Mazzarella, et O. Isabella, « Progress and challenges on scaling up of perovskite solar cell technology », *Sustainable Energy Fuels*, vol. 6, nº 2, p. 243-266, janv. 2022, doi: 10.1039/D1SE01045J.

[78] T. Soto-Montero, W. Soltanpoor, et M. Morales-Masis, « Pressing challenges of halide perovskite thin film growth », *APL Materials*, vol. 8, nº 11, p. 110903, nov. 2020, doi: 10.1063/5.0027573.

[79] T. Soto-Montero et M. Morales-Masis, « Laser Deposition of Metal Halide Perovskites », *ACS Energy Lett.*, vol. 9, nº 8, p. 4199-4208, août 2024, doi: 10.1021/acsenergylett.4c01466.

[80] M. Chaudhari, R. Ahirrao, et S. Bagul, « Thin film Deposition Methods: A Critical Review », vol. 9, p. 5215-5232, juin 2021.

[81] « Atomic Layer Deposition », in *Handbook of Crystal Growth*, North-Holland, 2015, p. 1101-1134. doi: 10.1016/B978-0-444-63304-0.00027-5.

[82] Z. Zhang *et al.*, « Semitransparent Perovskite Solar Cells with an Evaporated Ultra-Thin Perovskite Absorber », *Advanced Functional Materials*, vol. 34, nº 50, p. 2307471, 2024, doi: 10.1002/adfm.202307471.

[83] M. Piot *et al.*, « Fast Coevaporation of 1 µm Thick Perovskite Solar Cells », *ACS Energy Lett.*, vol. 8, nº 11, p. 4711-4713, nov. 2023, doi: 10.1021/acsenergylett.3c01724.

[84] E. Fourmond, « Cours 5SGM INSA Lyon, Nanofabrication de circuits intégrés avancés », 2021. [En ligne]. Disponible sur: https://moodle.insa-lyon.fr/course/view.php?id=141

[85] N. A. Shepelin, Z. P. Tehrani, N. Ohannessian, C. W. Schneider, D. Pergolesi, et T. Lippert, « A practical guide to pulsed laser deposition », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 52, nº 7, p. 2294-2321, avr. 2023, doi: 10.1039/D2CS00938B.

[86] H.-W. Neumüller *et al.*, « Large area deposition of YBCO thick films for applications in resistive fault current limiting devices », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 251, nº 1, p. 366-372, avr. 1997, doi: 10.1016/S0925-8388(96)02691-6.

[87] M. Sundar, « Pulsed Laser Deposition: Oxide Thin Films », Department of Chemistry, Indian Institute of Technology, Kanpur, 29 septembre 2014. [En ligne]. Disponible sur: http://kcl.digimat.in/nptel/courses/video/104104011/lec11.pdf

[88] Pulsedeon https://www.pulsedeon.com/technology/pld-technology/eon, « Pulsed Laser Deposition technology PLD – Pulsedeon ». Consulté le: 1 décembre 2025. [En ligne]. Disponible sur: https://www.pulsedeon.com/technology/pld-technology/

[89] K. P. S. Zanoni *et al.*, « Tin(IV) Oxide Electron Transport Layer via Industrial-Scale Pulsed Laser Deposition for Planar Perovskite Solar Cells », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, juin 2023, doi: 10.1021/acsami.3c04387.

[90] W. Soltanpoor, A. Bracesco, N. Rodkey, M. Creatore, et M. Morales-Masis, « Low Damage Scalable Pulsed Laser Deposition of SnO2 for p–i–n Perovskite Solar Cells », *Solar RRL*, vol. 7, nº 23, p. 2300616, 2023, doi: 10.1002/solr.202300616.

[91] J. H. Park *et al.*, « Efficient CH3NH3PbI3 Perovskite Solar Cells Employing Nanostructured p-Type NiO Electrode Formed by a Pulsed Laser Deposition », *Advanced Materials*, vol. 27, nº 27, p. 4013-4019, 2015, doi: 10.1002/adma.201500523.
[92] Z. Qiu *et al.*, « Enhanced physical properties of pulsed laser deposited NiO films via annealing and lithium doping for improving perovskite solar cell efficiency », *J. Mater. Chem. C*, vol. 5, nº 28, p. 7084-7094, juill. 2017, doi: 10.1039/C7TC01224A.
[93] Y. Smirnov, « Pulsed Laser Deposition of Transparent Conducting Oxides for Efficient Photovoltaics », University of Twente, 2022.
[94] K. P. S. Zanoni, A. Paliwal, M. A. Hernández-Fenollosa, P.-A. Repecaud, M. Morales-Masis, et H. J. Bolink, « ITO Top-Electrodes via Industrial-Scale PLD for Efficient Buffer-Layer-Free Semitransparent Perovskite Solar Cells », *Advanced Materials Technologies*, vol. 7, nº 10, p. 2101747, 2022, doi: 10.1002/admt.202101747.
[95] J. W. C. Reinders *et al.*, « Room Temperature Pulsed Laser Deposition of Aluminum Zinc Oxide (AZO): Enabling Scalable Indium-Free Transparent Conductive Oxides », *Advanced Functional Materials*, vol. n/a, nº n/a, p. 2418069, doi: 10.1002/adfm.202418069.
[96] U. Bansode et S. Ogale, « On-axis pulsed laser deposition of hybrid perovskite films for solar cell and broadband photo-sensor applications », *J. Appl. Phys.*, vol. 121, nº 13, p. 133107, avr. 2017, doi: 10.1063/1.4979865.
[97] U. Bansode, R. Naphade, O. Game, S. Agarkar, et S. Ogale, « Hybrid Perovskite Films by a New Variant of Pulsed Excimer Laser Deposition: A Room-Temperature Dry Process », *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, nº 17, p. 9177-9185, avr. 2015, doi: 10.1021/acs.jpcc.5b02561.
[98] T. Soto-Montero *et al.*, « Single-Source Vapor-Deposition of MA1–xFAxPbI3 Perovskite Absorbers for Solar Cells », *Advanced Functional Materials*, vol. 34, nº 50, p. 2300588, 2024, doi: 10.1002/adfm.202300588.
[99] T. Soto-Montero *et al.*, « Single-source pulsed laser-deposited perovskite solar cells with enhanced performance via bulk and 2D passivation », *Joule*, vol. 8, nº 12, p. 3412-3425, déc. 2024, doi: 10.1016/j.joule.2024.09.001.
[100] H. Wang *et al.*, « Pulsed Laser Deposition of CsPbBr3 Films for Application in Perovskite Solar Cells », *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 2, nº 3, p. 2305-2312, mars 2019, doi: 10.1021/acsaem.9b00130.
[101] Q. Song *et al.*, « Highly stable all-inorganic CsPbBr3 perovskite solar cells based on pulsed laser deposition », *Applied Physics Letters*, vol. 123, nº 9, p. 092103, août 2023, doi: 10.1063/5.0156462.
[102] M. Cesaria *et al.*, « Pulsed Laser Deposition of CsPbBr3 Films: Impact of the Composition of the Target and Mass Distribution in the Plasma Plume », *Nanomaterials*, vol. 11, nº 12, p. 3210, déc. 2021, doi: 10.3390/nano11123210.
[103] Y. Zhou *et al.*, « Stable CsPbX3 mixed halide alloyed epitaxial films prepared by pulsed laser deposition », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 120, nº 11, p. 112109, mars 2022, doi: 10.1063/5.0081955.
[104] X. Zhou *et al.*, « Fabrication and characterization of the red photodetector based on CsPbI3/n-Si heterojunction », *Optical Materials*, vol. 111, p. 110731, janv. 2021, doi: 10.1016/j.optmat.2020.110731.
[105] X. Jin *et al.*, « High-Stability Patterned CsPbIBr3− Thin Films with Tunable Crystal Size Prepared by Solid-Phase Reaction », *Advanced Optical Materials*, vol. 9, nº 24, p. 2101175, 2021, doi: 10.1002/adom.202101175.
[106] M. I. Pintor Monroy *et al.*, « All-Evaporated, All-Inorganic CsPbI3 Perovskite-Based Devices for Broad-Band Photodetector and Solar Cell Applications », *ACS Appl. Electron. Mater.*, vol. 3, nº 7, p. 3023-3033, juill. 2021, doi: 10.1021/acsaelm.1c00252.
[107] X. Jin *et al.*, « High-Stability Patterned CsPbIxBr3−x Thin Films with Tunable Crystal Size Prepared by Solid-Phase Reaction », *Advanced Optical Materials*, vol. 9, nº 24, p. 2101175, 2021, doi: 10.1002/adom.202101175.

[108] Y. Shi *et al.*, « Band Gap Narrowing in Lead-Halide Perovskites by Dynamic Defect Self-Doping for Enhanced Light Absorption and Energy Upconversion », *Chem. Mater.*, vol. 37, nº 2, p. 655-664, janv. 2025, doi: 10.1021/acs.chemmater.4c02530.
[109] M. A. Morales-Paliza, R. F. Haglund, et L. C. Feldman, « Mechanisms of oxygen incorporation in indium–tin–oxide films deposited by laser ablation at room temperature », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 80, nº 20, p. 3757-3759, mai 2002, doi: 10.1063/1.1481243.
[110] H. Kim *et al.*, « Electrical, optical, and structural properties of indium–tin–oxide thin films for organic light-emitting devices », *Journal of Applied Physics*, vol. 86, nº 11, p. 6451-6461, déc. 1999, doi: 10.1063/1.371708.
[111] F. Gayot, « Etude de l'influence d'une intégration par ALD d'une couche sélective d'électrons en SnO2 dans les cellules photovoltaïques à base de pérovskite », phdthesis, Université Grenoble Alpes [2020-....], 2022. Consulté le: 15 novembre 2023. [En ligne]. Disponible sur: https://theses.hal.science/tel-04048662
[112] F. Fang, Y. Zhang, X. Wu, Q. Shao, et Z. Xie, « Electrical and optical properties of nitrogen doped SnO2 thin films deposited on flexible substrates by magnetron sputtering », *Materials Research Bulletin*, vol. 68, p. 240-244, août 2015, doi: 10.1016/j.materresbull.2015.03.072.
[113] Z. W. Chen, J. K. L. Lai, et C. H. Shek, « High-resolution transmission electron microscopy investigation of nanostructures in SnO2 thin films prepared by pulsed laser deposition », *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 178, nº 3, p. 892-896, mars 2005, doi: 10.1016/j.jssc.2005.01.013.
[114] C. Liu *et al.*, « Bimolecularly passivated interface enables efficient and stable inverted perovskite solar cells », *Science*, vol. 382, nº 6672, p. 810-815, nov. 2023, doi: 10.1126/science.adk1633.
[115] A. E. Shalan *et al.*, « Versatile plasmonic-effects at the interface of inverted perovskite solar cells », *Nanoscale*, vol. 9, nº 3, p. 1229-1236, janv. 2017, doi: 10.1039/C6NR06741G.
[116] J. W. Kim *et al.*, « Enhancing Efficiency of Inverted Perovskite Solar Cells by Sputtered Nickel Oxide Hole-Transport Layers », *Solar RRL*, vol. 8, nº 4, p. 2300933, févr. 2024, doi: 10.1002/solr.202300933.
[117] K.-C. Wang *et al.*, « Low-Temperature Sputtered Nickel Oxide Compact Thin Film as Effective Electron Blocking Layer for Mesoscopic NiO/CH3NH3PbI3 Perovskite Heterojunction Solar Cells », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, nº 15, p. 11851-11858, août 2014, doi: 10.1021/am503610u.
[118] R. J. Powell et W. E. Spicer, « Optical Properties of NiO and CoO », *Phys. Rev. B*, vol. 2, nº 6, p. 2182-2193, sept. 1970, doi: 10.1103/PhysRevB.2.2182.
[119] M. Aftab, M. Z. Butt, D. Ali, M. U. Tanveer, et A. Hussnain, « Effect of Molarity on the Structure, Optical Properties, and Surface Morphology of (002)-Oriented Ni2O3 Thin Films Deposited via Spray Pyrolysis: Effect of Molarity on the Properties of Ni2O3 Thin Films », *Proceedings of the Pakistan Academy of Sciences: A. Physical and Computational Sciences*, vol. 57, nº 2, Art. nº 2, 2020.
[120] L. D. M. Zouknak, « Optimization of metal oxides for the realization of electrode in adequacy with the photosensitive material in the infrared range », phdthesis, Université Grenoble Alpes [2020-....], 2024. Consulté le: 8 juillet 2025. [En ligne]. Disponible sur: https://theses.hal.science/tel-04679769
[121] L. Ai *et al.*, « Influence of substrate temperature on electrical and optical properties of p-type semitransparent conductive nickel oxide thin films deposited by radio frequency sputtering », *Applied Surface Science*, vol. 254, nº 8, p. 2401-2405, févr. 2008, doi: 10.1016/j.apsusc.2007.09.051.
[122] B. Roose et R. H. Friend, « Extrinsic Electron Concentration in SnO2 Electron Extracting Contact in Lead Halide Perovskite Solar Cells », *Advanced Materials Interfaces*, vol. 6, nº 5, p. 1801788, 2019, doi: 10.1002/admi.201801788.
[123] G. Yang *et al.*, « Effective Carrier-Concentration Tuning of SnO2 Quantum Dot Electron-Selective Layers for High-Performance Planar Perovskite Solar Cells », *Advanced Materials*, vol. 30, nº 14, p. 1706023, 2018, doi: 10.1002/adma.201706023.

[124] M. Dussouillez *et al.*, « Understanding and Mitigating the Degradation of Perovskite Solar Cells Based on a Nickel Oxide Hole Transport Material during Damp Heat Testing », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 15, nº 23, p. 27941-27951, juin 2023, doi: 10.1021/acsami.3c02709.
[125] N. Phung *et al.*, « Enhanced Self-Assembled Monolayer Surface Coverage by ALD NiO in p-i-n Perovskite Solar Cells », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 14, nº 1, p. 2166-2176, janv. 2022, doi: 10.1021/acsami.1c15860.
[126] A. R. M. Alghamdi, M. Yanagida, Y. Shirai, G. G. Andersson, et K. Miyano, « Surface Passivation of Sputtered NiOx Using a SAM Interface Layer to Enhance the Performance of Perovskite Solar Cells », *ACS Omega*, vol. 7, nº 14, p. 12147-12157, mars 2022, doi: 10.1021/acsomega.2c00509.
[127] C. C. Boyd *et al.*, « Overcoming Redox Reactions at Perovskite-Nickel Oxide Interfaces to Boost Voltages in Perovskite Solar Cells », *Joule*, vol. 4, nº 8, p. 1759-1775, août 2020, doi: 10.1016/j.joule.2020.06.004.
[128] S. Zhumagali *et al.*, « Linked Nickel Oxide/Perovskite Interface Passivation for High-Performance Textured Monolithic Tandem Solar Cells », *Advanced Energy Materials*, vol. 11, nº 40, p. 2101662, 2021, doi: 10.1002/aenm.202101662.
[129] J. Zhang *et al.*, « Efficient and Stable Inverted Perovskite Solar Modules Enabled by Solid–Liquid Two-Step Film Formation », *Nano-Micro Lett.*, vol. 16, nº 1, p. 190, mai 2024, doi: 10.1007/s40820-024-01408-2.
[130] Y. Yang *et al.*, « Inverted perovskite solar cells with over 2,000 h operational stability at 85 °C using fixed charge passivation », *Nat Energy*, vol. 9, nº 1, p. 37-46, janv. 2024, doi: 10.1038/s41560-023-01377-7.
[131] R. J. Sutton *et al.*, « Cubic or Orthorhombic? Revealing the Crystal Structure of Metastable Black-Phase CsPbI3 by Theory and Experiment », *ACS Energy Lett.*, vol. 3, nº 8, p. 1787-1794, août 2018, doi: 10.1021/acsenergylett.8b00672.
[132] J. A. Steele *et al.*, « Thermal unequilibrium of strained black CsPbI3 thin films », *Science*, vol. 365, nº 6454, p. 679-684, août 2019, doi: 10.1126/science.aax3878.
[133] A. Marronnier *et al.*, « Anharmonicity and Disorder in the Black Phases of Cesium Lead Iodide Used for Stable Inorganic Perovskite Solar Cells », *ACS Nano*, vol. 12, nº 4, p. 3477-3486, avr. 2018, doi: 10.1021/acsnano.8b00267.
[134] A. Kanwat, N. Yantara, P. Kajal, et N. Mathews, « Multichromism in Halide Perovskites », *Advanced Optical Materials*, vol. 12, nº 8, p. 2301342, 2024, doi: 10.1002/adom.202301342.
[135] R. E. Beal *et al.*, « Cesium Lead Halide Perovskites with Improved Stability for Tandem Solar Cells », *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 7, nº 5, p. 746-751, mars 2016, doi: 10.1021/acs.jpclett.6b00002.
[136] « Materials Project », Materials Project. Consulté le: 15 octobre 2025. [En ligne]. Disponible sur: https://next-gen.materialsproject.org/materials/mp-1069538?formula=CsPbI3
[137] F. Bai *et al.*, « A 0D/3D Heterostructured All-Inorganic Halide Perovskite Solar Cell with High Performance and Enhanced Phase Stability », *Advanced Materials*, vol. 31, nº 48, p. 1904735, 2019, doi: 10.1002/adma.201904735.
[138] T. Gomes, « Stratégies de passivation pour améliorer les performances et la stabilité des cellules solaires tandem silicium/pérovskite », PhD Thesis, 2025. [En ligne]. Disponible sur: /document
[139] T. Abzieher *et al.*, « Continuous flash sublimation of inorganic halide perovskites: overcoming rate and continuity limitations of vapor deposition », *J. Mater. Chem. A*, vol. 12, nº 14, p. 8405-8419, avr. 2024, doi: 10.1039/D3TA05881F.
[140] S. Prathapani, P. Bhargava, et S. Mallick, « Electronic band structure and carrier concentration of formamidinium–cesium mixed cation lead mixed halide hybrid perovskites », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 112, nº 9, p. 092104, févr. 2018, doi: 10.1063/1.5016829.
[141] Z. Wang *et al.*, « Suppressed phase segregation for triple-junction perovskite solar cells », *Nature*, vol. 618, nº 7963, p. 74-79, juin 2023, doi: 10.1038/s41586-023-06006-7.

[142] D. Zhang, C. Chen, M. Ren, K. Shi, et J. Huang, « Rubidium fluoride additive for high-efficiency and low-hysteresis all-inorganic CsPbI3 perovskite solar cells », *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 38, nº 10, p. 105007, sept. 2023, doi: 10.1088/1361-6641/acf406.
[143] X. Tan *et al.*, « Stabilizing CsPbI3 perovskite for photovoltaic applications », *Matter*, vol. 6, nº 3, p. 691-727, mars 2023, doi: 10.1016/j.matt.2022.12.012.
[144] K. Hamada *et al.*, « Vacuum deposition of CsPbI3 layers on textured Si for Perovskite/Si tandem solar cells », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 58, nº SB, p. SBBF06, févr. 2019, doi: 10.7567/1347-4065/aafb56.