

# Etude des paramètres de transport et des états de défaut dans les pérovskites en couches minces sous différents environnements - air ou vide - et après trempage à la lumière

EPJ Photovoltaics 11, 5 (2020)

Christophe Longeaud

(traduction post-éditée par N. Bacaër, suggestions d'amélioration : nicolas.bacaer@ird.fr)



## Résumé

Nous présentons quelques techniques de caractérisation avancées développées pour étudier les propriétés optoélectroniques des semi-conducteurs à couches minces et les appliquer aux couches de pérovskite. Ces techniques sont le réseau photoporteur en régime permanent (SSPG) et la spectroscopie de photocourant à transformée de Fourier (FTPS). Le SSPG a été développé pour étudier la longueur de diffusion ambipolaire des porteurs et le FTPS a été imaginé pour mesurer les variations du coefficient d'absorption en dessous du gap avec l'énergie lumineuse, donnant des informations sur les densités de défaut du gap responsable de cette absorption. Les potentialités de ces techniques sont d'abord détaillées puis illustrées par leur application aux pérovskites en couches minces. Pour étudier leur stabilité, ces films ont été exposés à différents environnements, air ou vide, et à l'état déposé ou après trempage à la lumière avec une lumière intense. Nous trouvons que la longueur de diffusion et la densité des états sont assez stables, même après un trempage lumineux, et suggérons que la dégradation des appareils exposés au soleil provient principalement de l'évolution des contacts au lieu de la pérovskite elle-même.

## 1. Introduction

Depuis la première démonstration que les pérovskites pouvaient être utilisées comme absorbeurs dans les dispositifs de conversion d'énergie solaire [1], ces derniers ont montré en quelques années l'augmentation la plus rapide de l'efficacité de conversion jamais enregistrée. Cependant, si les cellules et les modules sont proches d'être trouvés sur le marché, certains problèmes critiques restent à résoudre avant d'atteindre la fiabilité de technologies bien maîtrisées comme celle du silicium cristallin. Parmi ces problèmes, la stabilité des modules, fonctionnant dans des conditions extérieures, doit être améliorée. Jusqu'à présent, certaines des origines de ces instabilités sont supposées être liées (i) à la dégradation de l'absorbeur de pérovskite (PVK) par un composant de l'air (oxygène, humidité, etc.) et (ii) à l'influence de la lumière intense sous laquelle tous les appareils solaires sont censés fonctionner.

Dans cette communication, nous étudions certaines des propriétés optoélectroniques et leur évolution sous différentes contraintes des couches minces de pérovskite au moyen de plusieurs expériences qui, à notre connaissance, n'ont pas été systématiquement appliquées à ce matériau.

Des films minces de PVK triple cations (MaFaCs), d'une épaisseur de  $\sim 600$  nm, ont été déposés sur des substrats de verre par spin-coating et équipés d'électrodes en or de 1 cm de long et de 1,5 à 2 mm de distance.

Pour étudier les propriétés de transport de ces échantillons, nous avons utilisé la technique de la photo-conductivité en régime permanent (SSPC) et la technique du réseau de photoporteurs en régime permanent (SSPG) [2]. Cette dernière technique a été largement améliorée pour effectuer automatiquement des mesures

en quelques minutes [3] pour suivre l'évolution rapide de la longueur de diffusion ambipolaire lorsque les conditions expérimentales, par exemple des échantillons dans l'air ou sous vide, sont modifiées. Les détails de cette nouvelle configuration sont donnés dans la section 3. En outre, ces techniques, SSPC et SSPG, ont été appliquées avant et après que les films aient été légèrement trempés sous une lumière intense (environ 1 soleil).

De plus, sur les mêmes films, nous avons appliqué la spectroscopie à photocourant à transformée de Fourier (FTPS) [4,5] expérimentations pour étudier le coefficient d'absorption, la densité d'états (DOS) à l'origine de ce dernier, et leur évolution avec le trempage lumineux. Les bases et les avantages du FTPS par rapport à la technique à photocourant constant (CPM) [6], sera détaillé dans la section 3.

Avec toutes ces techniques, nous avons observé que les expositions à l'air et à la lumière intense n'étaient pas systématiquement préjudiciables aux propriétés de transport des films. En effet, pour certains échantillons, la longueur de diffusion ambipolaire, estimée à partir du SSPG, augmentait avec l'exposition à l'air et n'était pas très affectée par le trempage à la lumière bien qu'une modification claire du coefficient d'absorption ait été mise en évidence par FTPS dans ce dernier cas.

Les mesures SSPC ont également montré que, pour certains échantillons, le photocourant était plus élevé lorsque l'échantillon était sous air que lorsque l'échantillon était sous vide. Cependant, le trempage à la lumière a entraîné une diminution marquée du photocourant. Ainsi, on peut conclure que sous trempage de lumière, les films PVK se dégradent conduisant à une diminution de l'efficacité de conversion lorsqu'ils sont incorporés dans un dispositif.

Néanmoins, nous montrerons que l'instabilité des dispositifs doit également être recherchée dans l'évolution possible des contacts et interfaces exposés à l'air ou à la lumière intense. En effet, la spectroscopie d'émission optique à décharge lumineuse (GD-OES) [7] a révélé que sous la lumière, l'or des contacts se diffuse à travers les films de pérovskite. Cette diffusion d'or, déjà observée dans les appareils [8], est probablement très préjudiciable à une conversion d'énergie solaire stable.

## 2 Détails expérimentaux

Dans cette étude, nous avons choisi d'étudier certaines des propriétés de trois cations PVK (méthylammonium: Ma, formamidinium: Fa et Cs). Les films minces ont été préparés à partir d'une solution ( $\text{MA}_{0,166} \text{FA}_{0,833} \text{Pb} (\text{Br}_{0,166} \text{I}_{0,833})_3$ , également appelée MAFA, en dissolvant 1,10 M  $\text{PbI}_2$  (TCI Chemicals), 0,20 M  $\text{PbBr}_2$  (Alfa Aesar), 1,00 M iodure de formamidinium (FAI, Dyesol) et bromure de méthylammonium 0,20 M (MABr, Dyesol) dans un mélange de DMSO: DMF (4: 1 en v / v) comme solvant. Pour former la triple pérovskite souhaitée, également appelée MAFAC avec la formule  $\text{Cs}_x \text{MA}_{0,17} \text{FA}_{0,833(1-x-y)} \text{Pb} (\text{Br}_{0,17} \text{I}_{0,83})_3$ , la quantité requise de  $\text{Cs}^+$  a été ajoutée à partir d'une solution mère de précurseur de CsI (Sigma Aldrich) 1,50 M dans du DMSO. Des films de pérovskite ont été déposés sur du verre par spin coating en utilisant un double plateau (2000 tr / min pour couler la solution de précurseur puis 6000 tr / min pour égoutter 100  $\mu\text{L}$  de chlorobenzène). Ensuite, les échantillons ont été recuits à 100°C pendant 30 min. Tous les films étudiés ci-dessous présentent une concentration en césium et un excès de  $\text{PbI}_2$  de 5 à 10%.

Pour appliquer les différentes techniques de caractérisation à ce matériau, des électrodes en or parallèles, de  $\sim 1$  cm de long et de 1,5 à 2 mm d'écart, ont été déposées soit sur le substrat en verre, soit sur le film après son dépôt. Lorsqu'ils n'étaient pas à l'étude, les échantillons ont été conservés sous vide noir et primaire ( $10^{-1}$  mbar). Lors des mesures, les échantillons étaient soit dans l'air, soit dans un cryostat, pompés dynamiquement jusqu'à  $10^{-6}$  mBar et dans leur état "tel que déposé" (AD) ou imprégnés de lumière (LS) pendant un laps de temps donné (plus de 21 h et jusqu'à 45 h).

Pour imprégner les films à forte lumière, nous avons utilisé une LED blanche de haute puissance, dont le spectre de densité de puissance s'étend de 400 à 800 nm avec une densité de puissance équivalente à celle d'un spectre solaire AM1.5G dans la même région spectrale. Le fait que la lumière LED ne comporte pas de composante infrarouge n'est pas critique pour le processus d'imprégnation de la lumière car selon les spectres FTPS, la lumière n'est pas, ou très faiblement, absorbée par le film de pérovskite pour des longueurs d'onde supérieures à 800 nm (énergie inférieure à 1,55 eV). L'utilisation d'une LED haute puissance présente

l'avantage de préserver le film de l'échauffement, le processus d'imprégnation de la lumière étant réalisé sur un échantillon conservé à température ambiante ou à proximité.

## 3 Caractérisations avancées

### 3.1 La technique de réseau de photoporteurs en régime permanent

#### 3.1.1 Les bases SSPG

La technique de réseau de photoporteurs en régime permanent a été proposée en 1986 par D. Ritter et al. d'étudier la longueur de diffusion ambipolaire  $L_{amb}$  de matériaux semi-isolants photoconducteurs tels que le silicium amorphe hydrogéné (a-Si: H) et le GaAs [2,9]. Le principe de base de cette technique est d'illuminer l'espace entre deux électrodes parallèles et ohmiques déposées sur un échantillon photoconducteur avec deux faisceaux laser interférant ou non, l'apparition d'interférences dépendant de la polarisation lumineuse des faisceaux. Si la polarisation de la lumière est parallèle aux électrodes, un motif d'interférence se forme sur et dans l'échantillon, la période de réseau  $\Lambda$  étant fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  et de l'angle  $\theta$  entre les faisceaux

$$\Lambda = \frac{\lambda}{2 \sin(\theta/2)}. \quad (1)$$

A une coordonnée  $x$  sur un axe perpendiculaire aux électrodes, prenant son origine sur l'une d'elles, l'intensité de la lumière  $I(x)$  peut s'écrire

$$I(x) = I_1 + I_2 + \gamma_0 \sqrt{I_1 I_2} \cos\left(\frac{2\pi x}{\Lambda}\right), \quad (2)$$

où  $I_1$  et  $I_2$  sont les intensités de la lumière de chaque faisceau et  $\gamma_0$  est un facteur compris entre 0 et l'unité tenant compte de la qualité des interférences (par exemple le contraste). Si les polarisations du faisceau sont croisées, par exemple au moyen d'une plaque  $\lambda/2$  placée sur le trajet de l'un des faisceaux, l'intensité totale frappant l'échantillon est constante et égale à  $I(x) = I_1 + I_2$ .

Les intensités des deux faisceaux ne sont pas les mêmes. Un faisceau, a une intensité beaucoup plus élevée que l'autre, par exemple  $I_1 \gg I_2$ . Ce faisceau principal fixe l'état du film et l'autre, le faisceau sonde, crée une petite perturbation de l'état stationnaire du film.

L'échantillon est polarisé avec une faible tension continue et on mesure l'excès de courant dû à la superposition des deux faisceaux entre les électrodes. Pour mesurer précisément cet excès de courant, le faisceau sonde est haché à basse fréquence, disons 10 Hz, et, après amplification de ce courant par un convertisseur courant-tension, il est enregistré au moyen d'un amplificateur à verrouillage.

La fixation de la position de la plaque  $\lambda/2$  de sorte que les polarisations de la lumière pour les deux faisceaux soient parallèles aux électrodes génère des interférences sur l'échantillon et un excès de courant,  $I_{wi}$ , est enregistré. Si la plaque  $\lambda/2$  est tournée pour traverser les polarisations du faisceau, elles se superposent simplement, donnant un excès de courant  $I_{woi}$ . Ritter et coll. ont montré que la quantité  $\beta = I_{wi} / I_{woi}$  pouvait s'écrire en fonction de la longueur de diffusion ambipolaire des porteurs

$$\beta(\Lambda) = 1 - \frac{2\gamma\gamma_0}{\left[1 + \left(\frac{2\pi L_{amb}}{\Lambda}\right)^2\right]^2}, \quad (3)$$

où  $\gamma$  est défini à partir de la proportionnalité entre le photocourant  $I_{ph}$  et le flux  $F$  de la lumière,  $I_{ph} \propto F \gamma$ . Bien que ce produit,  $\phi = \gamma \gamma_0$ , ne contienne que des informations limitées, un ajustement de la courbe  $\beta(\Lambda)$ , avec  $\phi$  et  $L_{amb}$  comme paramètres ajustables, apporte la valeur  $L_{amb}$ .

Une autre méthode pour extraire  $L_{amb}$  des données SSPG consiste à modifier l'équation (3) pour terminer par

$$\left(\frac{2\pi}{\Lambda}\right)^2 = \left(\frac{1}{L_{amb}}\right)^2 \left[ \frac{\sqrt{\phi}}{\sqrt{(1-\beta)/2}} - 1 \right], \quad (4)$$

cela conduit à une variation linéaire de  $(2\pi/\Lambda)^2$  avec  $\frac{1}{\sqrt{(1-\beta)/2}}$ . Cette formule a été proposée par I. Balberg pour souligner l'auto-cohérence de la technique SSPG [10]. L'avantage d'un tel tracé est que tout écart par rapport à une ligne droite est facilement visible et, dans ce cas, la précision de la valeur  $L_{amb}$  peut être discutable [11].

Depuis les travaux pionniers de Ritter et al. de nombreuses publications ont été consacrées à une étude approfondie de la technique SSPG. Il est impossible de les citer tous et le lecteur pourra se référer aux revues de la technique SSPG et de son application à plusieurs types de couches minces proposées par R. Brüggemann [12,13].

Les tendances générales qui ressortent de ces études sont que, pour conduire à des valeurs fiables de  $L_{amb}$ , l'expérience SSPG doit idéalement être réalisée: dans le régime de durée de vie, c'est-à-dire dans des conditions pour lesquelles la durée de vie du porteur est bien supérieure au temps de relaxation diélectrique, avec un champ électrique "faible" appliqué entre les électrodes, avec une fréquence «basse» pour mesurer avec un amplificateur de verrouillage la contribution du faisceau sonde à l'excès de courant.

Dans ces conditions, les interférences frappant l'échantillon créent plusieurs réseaux: des réseaux de porteurs libres et des réseaux de porteurs piégés qui finissent par générer des réseaux de charge d'espace et de champ électrique interne. Si l'espacement des réseaux est faible, ces réseaux sont flous et peuvent même disparaître sous l'influence de la diffusion des porteurs. Les excès de courant sont donc quasiment équivalents conduisant à  $\beta \approx 1$ . D'autre part, avec de grandes périodes de réseau, un réseau de charges d'espace de porteurs minoritaires, résultant des différences des propriétés de transport des porteurs minoritaires et majoritaires, établit et la dérive entre les électrodes des porteurs majoritaires sous l'influence du champ appliqué est limité par le champ interne moyen créé par ce réseau de charge d'espace. C'est pourquoi la fréquence du hacheur doit être «basse», c'est-à-dire suffisamment basse par rapport à l'émission des porteuses vers les bandes pour qu'un état quasi-stationnaire soit atteint pour la distribution de la charge d'espace. C'est aussi pourquoi le champ appliqué doit être «bas» pour ne pas influencer excessivement la distribution de charge d'espace modifiant la distribution de champ interne. Bien entendu, ces deux «basses» («basse» fréquence et «bas» champ) dépendent du matériau. [14]. Ce sont ces valeurs qui ont également été utilisées pour étudier la longueur de diffusion ambipolaire de la pérovskite.

Un point intéressant est que, dans la technique SSPG, la limitation du transport des porteurs majoritaires par la charge d'espace des porteurs minoritaires est similaire au phénomène de limitation des porteurs majoritaires courants par la charge d'espace développée par les porteurs minoritaires dans un dispositif si ces derniers n'en sont pas extraits correctement. Ce point a été confirmé au cours de notre long travail sur l'étude des films minces a-Si: H et des appareils pour lesquels nous avons constaté qu'il est inutile de fabriquer un appareil avec un film mince avec un faible  $L_{amb}$ . D'un autre côté, si un appareil présente une faible conversion d'énergie avec un absorbeur ayant une grande longueur de diffusion, la raison peut venir d'autres problèmes comme de mauvaises interfaces, des contacts résistifs, etc. Un tel comportement a également été observé avec des couches minces organiques et des appareils où les meilleurs appareils étaient ceux incorporant des films avec le plus grand  $L_{amb}$  [15]. Par conséquent, comme l'a également souligné Balberg [16], la technique SSPG semble être une excellente technique pour étudier les propriétés de transport des matériaux avant de les incorporer dans un dispositif.

Cependant, l'inconvénient majeur de cette expérience dans ses premières conceptions est que l'angle entre les deux faisceaux doit être réglé manuellement pour chaque valeur de  $\Lambda$  [13]. Par conséquent, il est difficile de l'utiliser comme technique de caractérisation systématique pour étudier l'influence d'un paramètre de dépôt sur la qualité du film préparé en raison du temps nécessaire pour obtenir une courbe  $\beta(\Lambda)$ . C'est pourquoi nous avons conçu un banc automatique qui couvre une large plage de  $\Lambda$  en quelques minutes.

### 3.1.2 Description d'un banc automatique SSPG

Ce banc automatique SSPG a été décrit en détail dans [3]. Nous rappellerons ici les idées de base de cette réalisation, dont un dessin schématique est représenté sur la figure 1. Un faisceau laser provenant d'un laser He-Ne, polarisé perpendiculairement au plan de la figure, est divisé en deux autres faisceaux. Le faisceau sonde est haché et atténué alors qu'une plaque  $\lambda/2$  est placée sur le trajet du faisceau principal, pour faire tourner la polarisation lumineuse. Le trajet du faisceau principal est choisi de manière à ce qu'il atteigne l'échantillon perpendiculairement à son plan entre les électrodes tandis que le trajet du faisceau sonde est un peu plus compliqué.

Tout d'abord, il est envoyé vers un miroir mobile qui peut être déplacé le long d'un rail pour que le faisceau soit réfléchi vers l'un des neuf miroirs de retour. L'angle entre le faisceau principal et le faisceau sonde, lorsqu'ils atteignent le film, dépend du miroir de retour choisi. Pour avoir une différence des trajets des faisceaux inférieure à la longueur cohérente de la lumière laser, le rail n'est pas parallèle au faisceau principal. De plus, juste avant le miroir mobile, deux miroirs sont ajoutés pour se terminer avec une différence de trajet de  $\pm 1$  cm.

Les positions des neuf miroirs de retour sont choisies de manière à ce que la période de réseau  $\Lambda$  varie dans la plage  $\sim 1 \mu\text{m}$ , pour le miroir proche de l'échantillon, à plus de  $20 \mu\text{m}$  pour le miroir le plus éloigné de l'échantillon. On notera qu'en raison de la géométrie de trajet choisie pour les faisceaux pour éclairer l'échantillon, la période de réseau n'est pas définie selon l'équation (1) mais plutôt par  $\Lambda = \lambda / \sin(\theta)$ .

Ce système économise le temps nécessaire pour aligner manuellement les deux faisceaux pour chaque  $\Lambda$  avant qu'ils n'atteignent l'échantillon comme dans le cas d'un banc standard. Tous les alignements pour chaque miroir de retour sont réglés une fois et pour d'autres mesures sur d'autres échantillons, le seul réglage consiste à fixer l'échantillon sur le porte-échantillon. La position du miroir mobile, la rotation de la plaque  $\lambda/2$  et l'acquisition des données sont toutes contrôlées par ordinateur et le système réalise une mesure complète en 5 min.

Expérimentalement, nous avons pu mesurer  $L_{\text{amb}}$  pour plusieurs types de matériaux tels que a-Si: H, Poly-c-Si,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , etc. La position de l'échantillon étant fixe, il peut être placé dans un cryostat, ouvrant la possibilité d'étudier les matériaux à conserver sous vide tels que les mélanges organiques (par exemple P3HT-PCBM) et les pérovskites [15,17]. Compte tenu de la plage de  $\Lambda$  disponible, la plage de  $L_{\text{amb}}$  qui peut être étudiée est de l'ordre de 50 à 1500 nm. Ainsi, un tel système peut être utilisé pour la caractérisation de routine pour les laboratoires et même pour l'industrie des couches minces photovoltaïques sur une grande variété de matériaux.

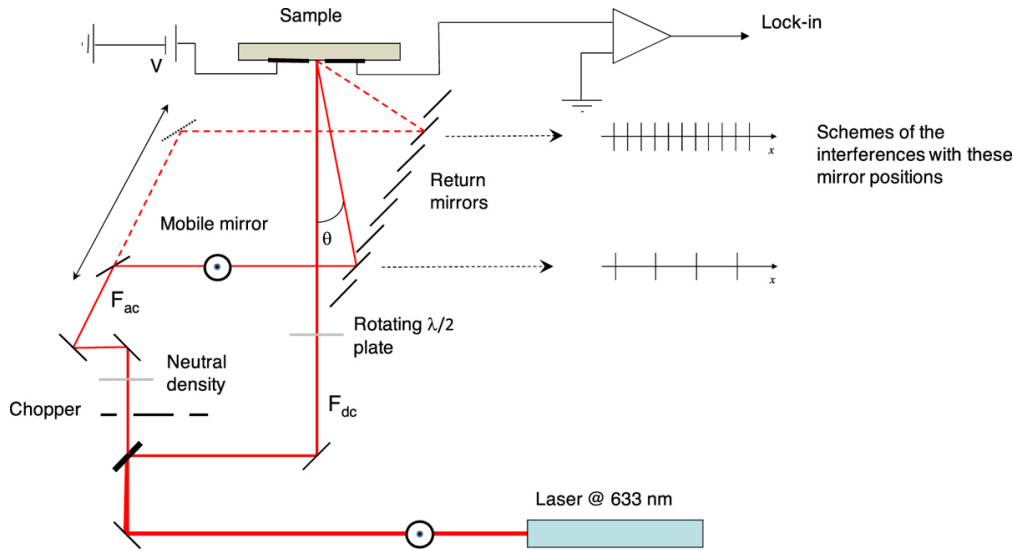


Fig. 1 Schéma de principe d'un banc automatique SSPG.

### 3.2 La spectroscopie photocourante à transformée de Fourier

L'absorption optique sous le bord d'absorption peut donner des informations fondamentales sur la bande interdite DOS. En effet, l'absorption est liée aux transitions des porteurs d'états occupés vers des états vides. Par conséquent, la détermination précise du coefficient d'absorption  $\alpha$  aux basses énergies des photons devrait apporter des informations utiles sur les défauts du matériau étudié. Plusieurs techniques ont été développées pour ce faire, parmi lesquelles la méthode à photocourant constant (CPM), initialement proposée par Grimmeis et Lebedo [18], a été largement appliquée aux semi-conducteurs à couches minces (a-Si: H,  $\mu$ c-Si, etc.) par M. Vanecek et ses collaborateurs [6]. Lors des mesures CPM, l'échantillon est éclairé par une lumière monochromatique et le flux incident  $F$  est varié lorsque l'énergie photonique  $h\nu$  est modifiée pour maintenir le photocourant constant sur toute la gamme des longueurs d'onde explorées. En supposant que les électrons sont les porteurs majoritaires, on peut facilement montrer qu'une expression de la photoconductivité est

$$\sigma_{ph} = q\eta\mu_n\tau_n(1 - R)F\alpha, \quad (5)$$

où  $q$  est la charge absolue des électrons,  $\mu_n$  leur mobilité d'état étendue,  $\tau_n$  leur durée de vie,  $\eta$  l'efficacité quantique et  $R$  le coefficient de réflexion du film. Les paramètres  $\eta$ ,  $R$  et  $\mu_n$  ne dépendent que faiblement de l'énergie photonique [19] et on suppose que, le photocourant étant constant, le découpage des niveaux de quasi-Fermi reste constant pendant l'expérience. Par conséquent, la recombinaison et la durée de vie  $\tau_n$  restent constantes et les variations de  $\alpha_{CPM}$  peuvent être déduites de l'équation (5) comme

$$\alpha_{CPM} = \frac{K}{F(h\nu)}, \quad (6)$$

où  $K$  est une constante.

Cependant, si le CPM apporte des informations précieuses, il présente un inconvénient majeur à utiliser pour la caractérisation systématique. L'ajustement du flux pour maintenir la constante du photocourant prend du temps et il peut prendre quelques heures pour enregistrer un spectre complet, disons de 0,8 eV à 2 eV (1550–620 nm). De plus, la résolution en longueur d'onde du spectre est limitée par la résolution du monochromateur et, actuellement, le pas de longueur d'onde est choisi de l'ordre de 10 nm. Pour surmonter ces deux problèmes, Poruba et Vanecek ont proposé d'utiliser la lumière fournie par un spectromètre FTIR et de traiter la réponse de l'échantillon avec une transformation de Fourier rapide (FFT) [4, 5]. Cette nouvelle technique, la spectroscopie à photocourant à transformée de Fourier (FTPS), basée sur les travaux d'autres groupes [20,21], s'est avérée très efficace sur les couches minces et les dispositifs  $\mu$ c-Si ainsi que sur les couches minces organiques [22]. Depuis, un aperçu détaillé de la technique a été proposé par J. Holovsky [23] et nous présentons dans ce qui suit les bases de cette analyse par transformée de Fourier.

### 3.2.1 Bases FTFS

La technique FTFS utilisant un spectromètre FTIR est beaucoup moins intuitive que la spectroscopie dispersive. Dans un spectromètre FTIR, au lieu d'un faisceau monochromatique, un faisceau lumineux à large bande contenant de nombreuses longueurs d'onde est émis à partir de la sortie d'un interféromètre de Michelson, dont un diagramme schématique est présenté sur la figure 2 . La source lumineuse est une lampe halogène collimatée éclairant un séparateur de faisceau. Une partie de la lumière est réfléchiée vers un miroir fixe F ou transmise vers un miroir mobile Mperpendiculaire au fixe. La lumière réfléchiée sur chaque miroir est renvoyée vers le séparateur de faisceau et transmise à travers celui-ci, en provenance du miroir fixe, ou réfléchiée sur lui en provenance du miroir mobile, pour être envoyée sur un détecteur positionné sur un axe perpendiculaire à l'axe de la lumière entrante.

En supposant que le séparateur de faisceau soit parfait (50% de transmission et 50% de réflexion) l'intensité de la lumière atteignant le détecteur dépend de la longueur d'onde et des différences de chemins optiques entre le point O et les deux miroirs F ou M :  $\delta = 2 (OF-OM)$ . Si l'on appelle  $\omega$  le nombre d'onde associé à une longueur d'onde donnée,  $\omega = 1 / \lambda$ , la réponse globale du détecteur en fonction de  $\delta$  peut s'écrire [23]

$$S(\delta) = \int_{-\infty}^{+\infty} B(\omega)R(\omega)\cos(2\pi\omega\delta)d\omega, \quad (7)$$

où R est la réponse du détecteur en fonction de  $\omega$  . Les propriétés optiques de Michelson peuvent dépendre de  $\omega$  ainsi que de l'électronique placée après le détecteur pour enregistrer sa réponse. C'est pourquoi la «fonction de transfert» du système B ( $\omega$ ) est introduite dans l'expression de S ( $\delta$ ). Le spectre B ( $\omega$ ) R ( $\omega$ ) peut être obtenu par une transformée de Fourier inverse pour se terminer par

$$B(\omega)R(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} S(\delta)\cos(2\pi\omega\delta)d\delta. \quad (8)$$

En pratique, le détecteur est remplacé par l'échantillon à étudier et le signal qui en sort est traité par le FTIR à transformée de Fourier rapide (FFT). Cette FFT prend en compte le fait que, pratiquement, l'intégrale de l'équation (7) a des limites finies et que les données à traiter sont obtenues en échantillonnant la réponse de l'échantillon. Un autre point qui doit être souligné est que la lumière atteignant l'échantillon n'est pas constante. En effet, le miroir mobile est translaté à une vitesse constante V à partir de laquelle est définie pour chaque  $\omega$ , la fréquence de Fourier f ( $\omega$ ) par

$$f(\omega) = 2V\omega. \quad (9)$$

Par exemple, avec une vitesse V = 0,16 cm / s, f ( $\omega$ ) à 400 nm (1600 nm) est égal à 8 kHz (2 kHz).

La FFT étant appliquée aux données de tension, un convertisseur I - V est placé après l'échantillon qui amplifie également le signal traité ultérieurement par le FTIR. La bande passante de l' amplificateur I - V doit être choisie aussi grande que possible que la fréquence de Fourier maximale pour éviter une modification par l'amplificateur du signal sortant de l'échantillon. De plus, le bruit inhérent à l'amplificateur doit être éliminé en enregistrant une ligne de base lorsqu'aucune lumière n'est envoyée à l'échantillon, mais même après cette soustraction le spectre final contient le terme B ( $\omega$ ) qui est inconnu

Néanmoins, l'échantillon peut être remplacé par une photodiode de référence dont la réponse est connue, et en effectuant la même mesure sur cette photodiode on peut normaliser la réponse de l'échantillon à celle de la photodiode, cette normalisation étant indépendante de la fonction de transfert globale B ( $\omega$ )

$$\frac{B(\omega)R_{sample}(\omega)}{B(\omega)R_{ref}(\omega)} = \frac{R_{sample}(\omega)}{R_{ref}(\omega)}. \quad (10)$$

L'équation (10) est l'équivalent FTFS de l'équation (6) et les variations relatives de  $\alpha$  (hv) peuvent en être déduites.

Le dernier point à aborder est la résolution des mesures FTIR. L'espacement  $\omega$  lors de l'échantillonnage de la réponse du film est généralement de  $4 \text{ cm}^{-1}$ . Pour les grandes longueurs d'onde, disons autour de  $1,8 \mu\text{m}$ , la résolution en longueur d'onde sera de l'ordre de  $1,3 \text{ nm}$ . A l'autre extrémité du spectre, disons autour de  $400 \text{ nm}$ , la résolution en longueur d'onde sera de l'ordre de  $0,06 \text{ nm}$ . Par conséquent, même avec un espacement  $\omega$  standard, la résolution est largement meilleure qu'avec une mesure dispersive utilisant un monochromateur avec un espacement de longueur d'onde de  $10 \text{ nm}$ .

En plus de cette haute résolution, le fait qu'à une vitesse de  $V = 0,16 \text{ cm}^{-1}$  il faut  $1 \text{ s}$  pour enregistrer un spectre fait du FTIR une technique très rapide même si on fait la moyenne des données 60 fois pour améliorer le rapport signal sur bruit, et qui peut être utilisée comme technique de caractérisation systématique pour l'optimisation des matériaux et dispositifs photoconducteurs.

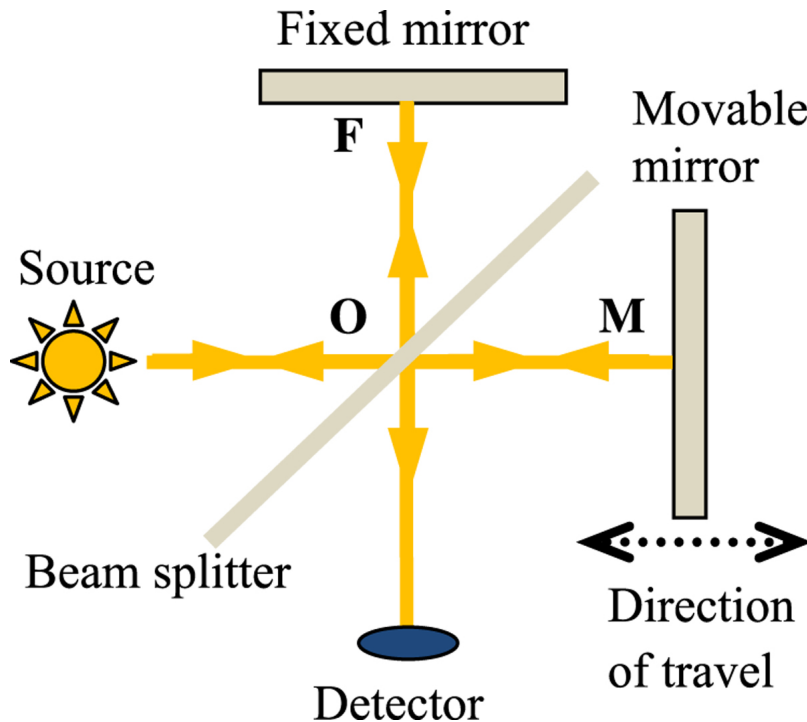


Fig. 2 Schéma de principe d'un interféromètre de Michelson.

### 3.2.2 Le banc FTIR

Différents schémas de principe des bancs FTIR peuvent être trouvés dans les références [5, 23,24]. Ces bancs ont le principal inconvénient d'être très rigides car les composants optiques (par exemple miroir parabolique) utilisés pour éclairer le film ainsi que l'échantillon lui-même sont fixes.

C'est pourquoi nous avons construit un set-up dont le schéma est affiché sur la figure 3. Cette configuration permet trois types de caractérisation avec seulement des ajustements très simples. Les détails de ce banc peuvent être trouvés dans [25]. Pour travailler dans la partie visible du spectre, tous les miroirs FTIR sont recouverts d'aluminium et le séparateur de faisceau de l'interféromètre de Michelson est une plaque de quartz. La source lumineuse est une lampe halogène à laquelle on peut ajouter une source LED composée de cinq LED à  $405, 420, 450, 470$  et  $532 \text{ nm}$ . Avec ce système, nous pouvons couvrir facilement une gamme de longueurs d'onde de  $390$  à  $1800 \text{ nm}$ . Dans le compartiment à échantillons du FTIR, nous avons installé une branche d'un faisceau de fibres optiques de silice bifurquée et concentré la lumière sortant de l'interféromètre de Michelson avec une lentille de silice sur l'entrée de cette branche. Ce dernier est posé sur une monture XYZ pour optimiser la collecte de lumière. Une roue de filtre est insérée entre la lentille et l'entrée de la fibre optique pour sélectionner des gammes d'énergies lumineuses si nécessaire. L'avantage de ce système est que la sortie de la fibre optique peut être déplacée devant tout type ou taille d'échantillon ou de dispositif fixé sur un support de substrat dans l'air ou dans un cryostat. La réponse de l'échantillon est amplifiée par un faible bruit et une large bande passante ( $50 \text{ kHz}$  avec un gain de  $107$ ) Amplificateur I - V avant d'être envoyé à une entrée externe du FTIR pour être traité par FFT. Pour mesurer l'intensité lumineuse frappant ou traversant les films, nous utilisons deux photodiodes calibrées de  $1 \text{ cm}^2$  : une photodiode Si cristalline et une photodiode Ge cristalline, respectivement dans les gammes  $390-1100 \text{ nm}$  et  $800-1800 \text{ nm}$ .



Comme mentionné, trois caractérisations différentes peuvent être effectuées avec ce système. Pour le FTPS, l'échantillon est un film coplanaire déposé sur un substrat transparent. L'échantillon est fixé sur une plaque de circuit électronique par deux ressorts qui le maintiennent mécaniquement et relient les électrodes à l'amplificateur et à une source de polarisation. Une petite fente de 0,8 mm de largeur et 5 mm de hauteur a été percée dans le porte-substrat avec laquelle il est possible de mesurer le flux de la lumière diffusée sur l'échantillon en utilisant le porte-substrat seul et en plaçant une photodiode calibrée immédiatement derrière le substrat. Il est également possible de mesurer le flux lumineux traversant le film une fois fixé sur le porte-substrat, la fente étant alignée avec l'espacement des électrodes. Ainsi, les spectres FTPS peuvent être déduits de la réponse de l'échantillon normalisé selon l'équation(10) avec le flux de lumière frappant l'échantillon ou avec le flux de lumière traversant le film, et la même procédure que pour le «CPM absolu» [26] peut être suivi pour obtenir une mesure «FTPS absolue».

Les mesures de transmittance / réflectance peuvent également être réalisées sur des couches minces sans électrode. Le faisceau de fibres étant bifurqué, il est possible d'enregistrer la réflectance en collectant la lumière réfléchiée par le film et transmise par la deuxième branche du faisceau et en la calibrant en remplaçant le film par un miroir en aluminium dont la réflectance a été calibrée. A partir de ces mesures de réflexion / transmission et des développements théoriques proposés par Poruba et al. [27], il est possible de déduire des paramètres optiques du film tels que l'indice, l'épaisseur et  $\alpha$  (hv) dans la région à haute énergie photonique, en utilisant cette dernière pour calibrer les spectres FTPS à leur valeur absolue comme pour le CPM.

Enfin, des réponses spectrales de dispositifs, intégrant comme absorbeurs les mêmes films que ceux étudiés par FTPS, peuvent être réalisées en remplaçant le film coplanaire par le dispositif correspondant. Dans le cas des cellules en tandem, il est possible d'utiliser la deuxième branche du faisceau de fibres pour ajouter un biais de lumière à la lumière FTIR. Nous ne détaillerons pas cette option du banc que nous avons conçu car elle sort du cadre de cet article.

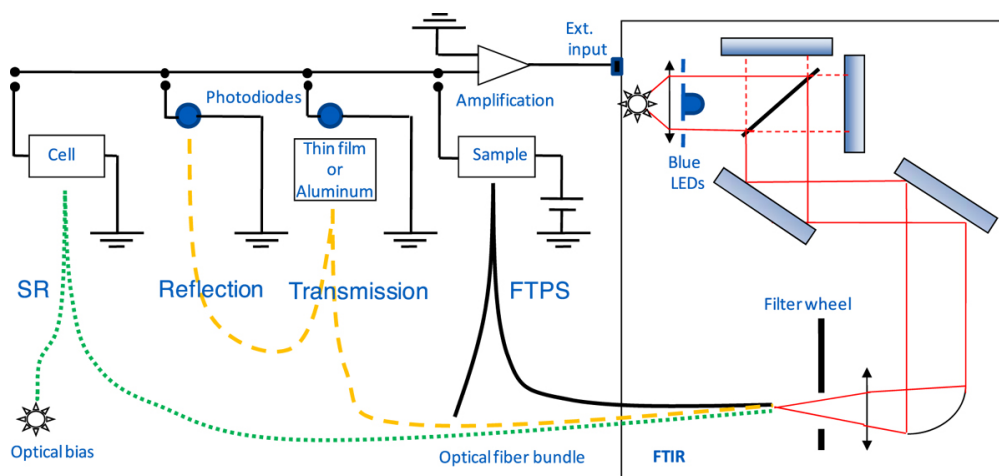


Fig. 3 Schéma de principe d'une configuration FTPS polyvalente.

## 4 Résultats expérimentaux

### 4.1 Photoconductivité sombre et résultats SSPC

Des expériences de conductivité et de photoconductivité dans l'obscurité ont été réalisées en fonction de la température sous vide (10<sup>-6</sup> mBar) avec une tension appliquée entre les électrodes dans la plage 20-80 V (20 V pour le film tel que déposé et 80 V après la lumière- trempage). L'ohmicité des électrodes a été vérifiée avant les mesures. La photoconductivité a été mesurée avec le même biais et un flux de lumière rouge (633 nm) de l'ordre de  $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ , que ceux utilisés pour le SSPG. La température a été modifiée de 300 K à 200 K par pas de 10 K.

Nous présentons sur la figure 4 les tracés d'Arrhenius de la conductivité sombre,  $\sigma_{\text{sombre}}$ , et de la photoconductivité,  $\sigma_{\text{ph}}$ , d'un film mince MaFaCs PVK avec 5% Cs et un excès de 5% PbI<sub>2</sub>, l'échantillon étant dans son état AD et LS Etat. A partir du tracé de conductivité sombre, nous déduisons une énergie

d'activation  $E_a = 0,47$  eV. Cette énergie d'activation n'est pas modifiée par le trempage lumineux qui se traduit par une forte diminution de la conductivité à l'obscurité d'un facteur  $\sim 7$  et une diminution encore plus importante de la photoconductivité d'un facteur  $\sim 25$ . Le trempage à la lumière entraîne clairement une diminution des propriétés de transport du film mince PVK.

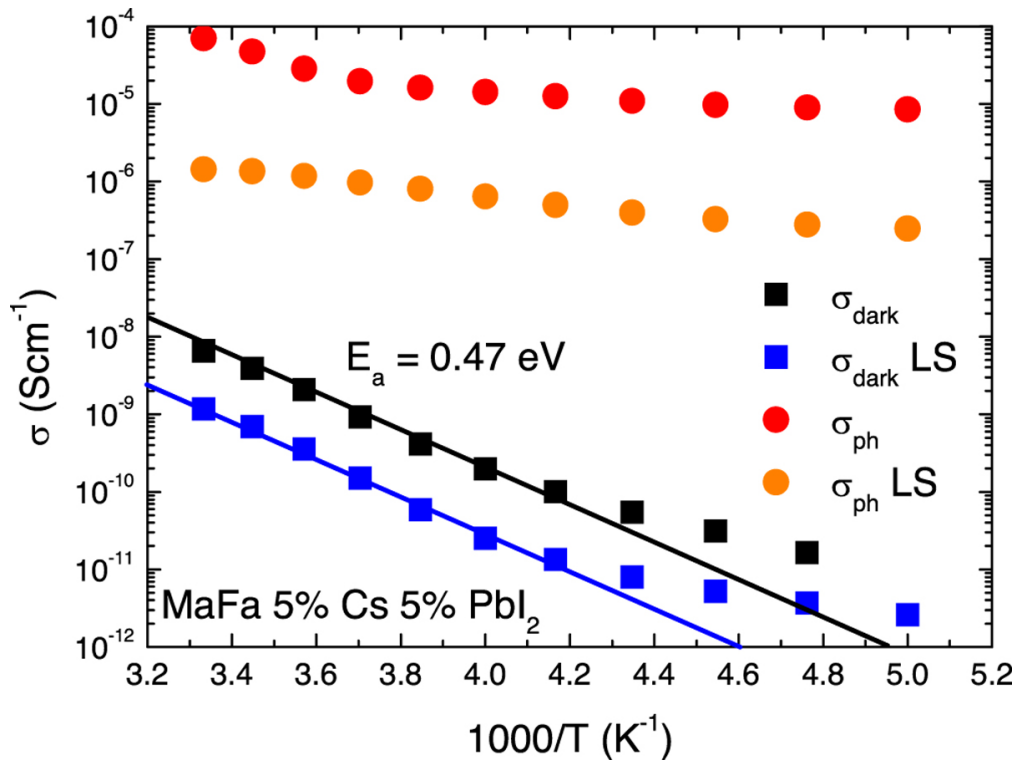


Fig. 4 Arrhenius trace la conductivité sombre (carrés) et la photoconductivité (cercles) d'un film mince PVK dans ses états AD et LS.

## 4.2 Résultats SSPG

Nous présentons sur la figure 5 des résultats typiques obtenus sur un film mince de PVK préparé avec 10% de Cs et un excès de 5% de  $PbI_2$ . Sur la figure 5 a, les données (carrés noirs) ont été tracées et ajustées (ligne rouge) selon l'équation (3), alors que sur la figure 5 b les mêmes données ont été tracées et ajustées (ligne bleue) selon la formule de Balberg (Eq. (4)). On voit que ce dernier tracé donne une droite à partir de laquelle on trouve une valeur de  $L_{amb} = 425$  nm très proche de la valeur de 410 nm déduite du tracé plus «classique».

Il faut souligner qu'avec les conditions expérimentales choisies pour l'expérience, ces mesures ont été effectuées en régime de vie. En effet, une estimation du temps de relaxation diélectrique a montré qu'il était environ 10 fois inférieur à la durée de vie du porteur.

Pour une étude plus approfondie, les échantillons PVK ont été fixés sur le doigt froid d'un cryostat et, à l'aide du banc SSPG automatisé rapide, nous avons suivi l'évolution de  $L_{amb}$  avec la température lors des recuits consécutifs des films. Pour plusieurs échantillons, nous avons observé une diminution de la longueur de diffusion ambipolaire lorsque les films étaient mis sous vide et recuits, les valeurs finales de  $L_{amb}$  étant bien inférieures à celles mesurées sous air. De plus, les valeurs  $L_{amb}$  semblaient se stabiliser à ces faibles valeurs même après plusieurs recuits ultérieurs.

Un exemple de l'évolution de  $L_{amb}$  avec recuit est illustré à la figure 6. Il faut souligner qu'avec certains échantillons nous avons observé une diminution de  $L_{amb}$  même sans recuit, les films étant juste mis sous vide. Là encore, pour ces films, les valeurs  $L_{amb}$  se sont stabilisées à des valeurs inférieures à celles mesurées sous air.

Pour distinguer l'influence de l'environnement (air ou vide) et de la température sur les valeurs  $L_{amb}$ , nous avons réalisé des expériences sur le même film en fonction du temps pendant lequel le film était dans l'air ou

sous vide. Les résultats sont résumés dans la figure 7 . A partir d'un film maintenu à 295 K sous vide pendant plusieurs heures, nous avons observé une augmentation de  $L_{amb}$  lorsque le film était mis sous air (vac. OFF) suivie d'une diminution de  $L_{amb}$  lorsque l'échantillon était remis sous vide (vac. ON). Par conséquent, le  $L_{amb}$  l'évolution semble être essentiellement liée à l'environnement du film, l'air ou le vide. Néanmoins, ce processus semble être activé avec la température, étant beaucoup plus rapide à 320 K qu'à température ambiante.

Nous avons également étudié l'évolution de  $L_{amb}$  avec le trempage à la lumière. Les données (carrés) combinées aux mesures de la photoconductivité  $\sigma_{ph}$  (étoiles) sont affichées sur la figure 8 . Les mesures SSPG et SSPC ont été effectuées avec le même flux continu de  $F = 4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  . Les valeurs des données au jour 1 (non représentées sur la figure) étaient  $L_{amb} = 580 \text{ nm}$  et  $\sigma_{ph} = 3,0 \times 10^4 \text{ Scm}^{-1}$  . On peut voir que  $L_{amb}$  et  $\sigma_{ph}$  sont systématiquement plus faibles lorsqu'ils sont mesurés sous vide (symboles rouges) que sous air (symboles sombres), indépendamment de l'état de l'échantillon, AD et LS.

Après un trempage à la lumière sous air pendant 45 h, on note une diminution de  $L_{amb}$  et  $\sigma_{ph}$  (air  $\rightarrow$  air LS),  $L_{amb}$  de 20% et  $\sigma_{ph}$  d'un facteur  $\sim 10$ . Ensuite, le film étant maintenu sous vide pendant 5 jours, ses propriétés de transport semblent récupérer; presque complètement pour  $L_{amb}$ , les valeurs au jour 31 étant presque les mêmes que celles du jour 23 avant la lumière, et  $\sigma_{ph}$  au moins en partie, sa valeur au jour 31 étant seulement 5 fois inférieure à la valeur du jour 23. Ces résultats montrent qu'avec un trempage à la lumière  $L_{amb}$  pour ce type de matériau est plutôt stable alors que, en revanche,  $\sigma_{ph}$  se dégrade beaucoup.

En essayant de relier ces comportements à la densité d'états du matériau, nous avons également effectué des caractérisations FTPS.

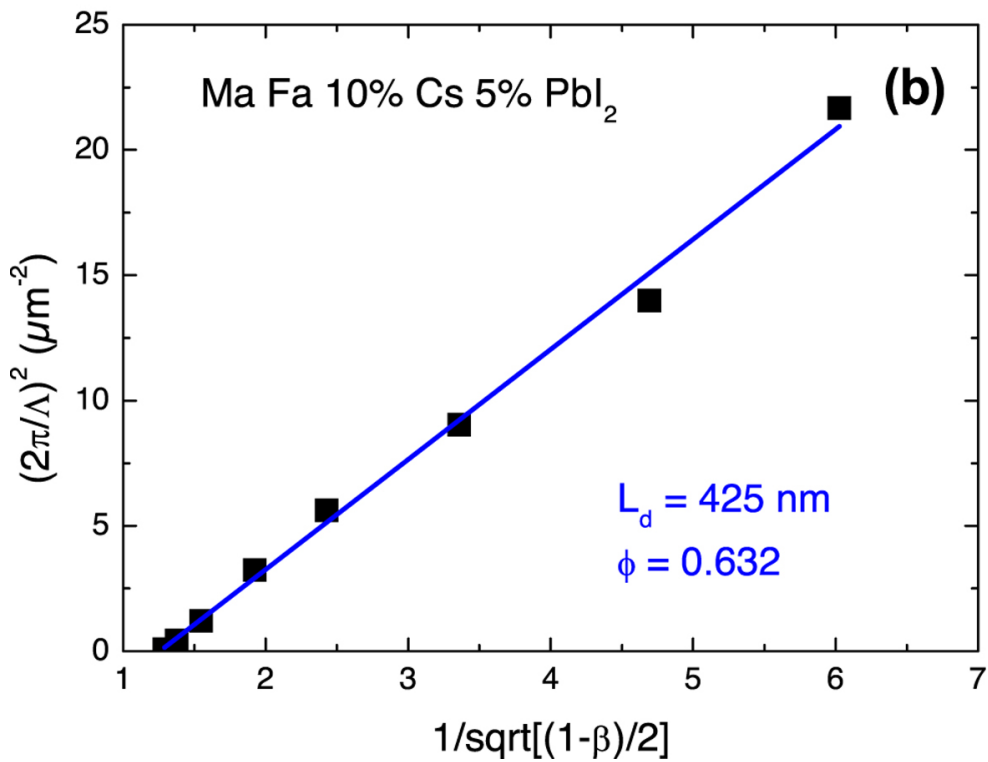
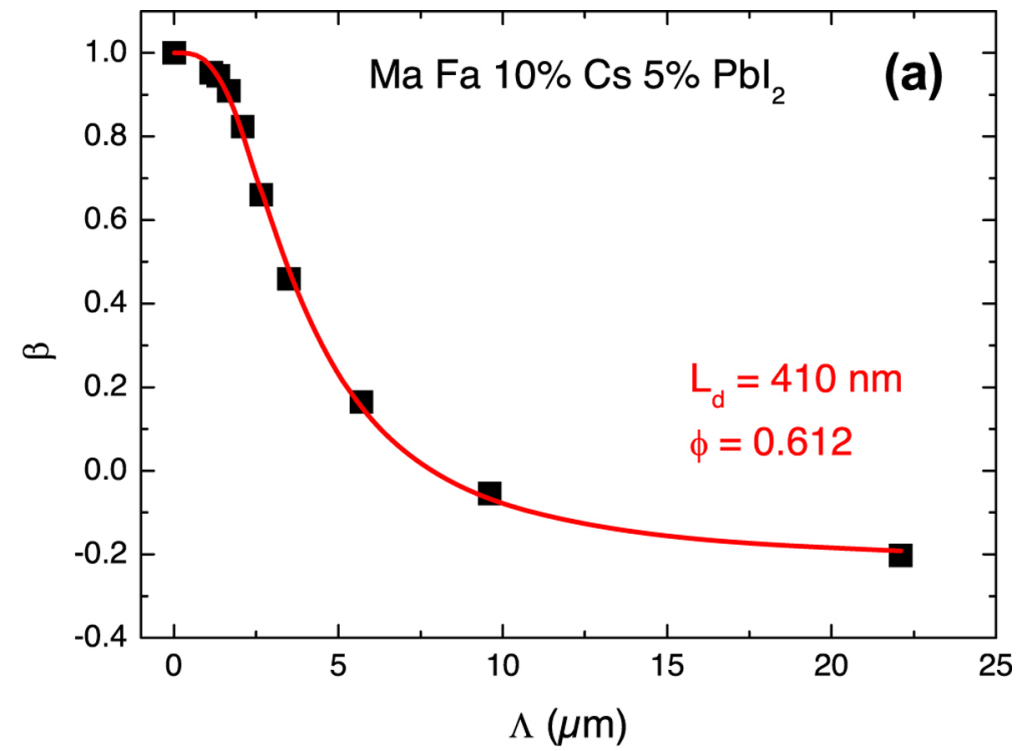


Fig. 5 (a) Données SSPG obtenues sur un film PVK (carrés noirs) équipé de l'équation (3) (ligne rouge), et (b) tracés suivant la formule de Balberg (Eq. (4), carrés noirs) et équipé d'un bleu droit ligne, pour donner une longueur de diffusion ambipolaire moyenne de l'ordre de 415 nm.

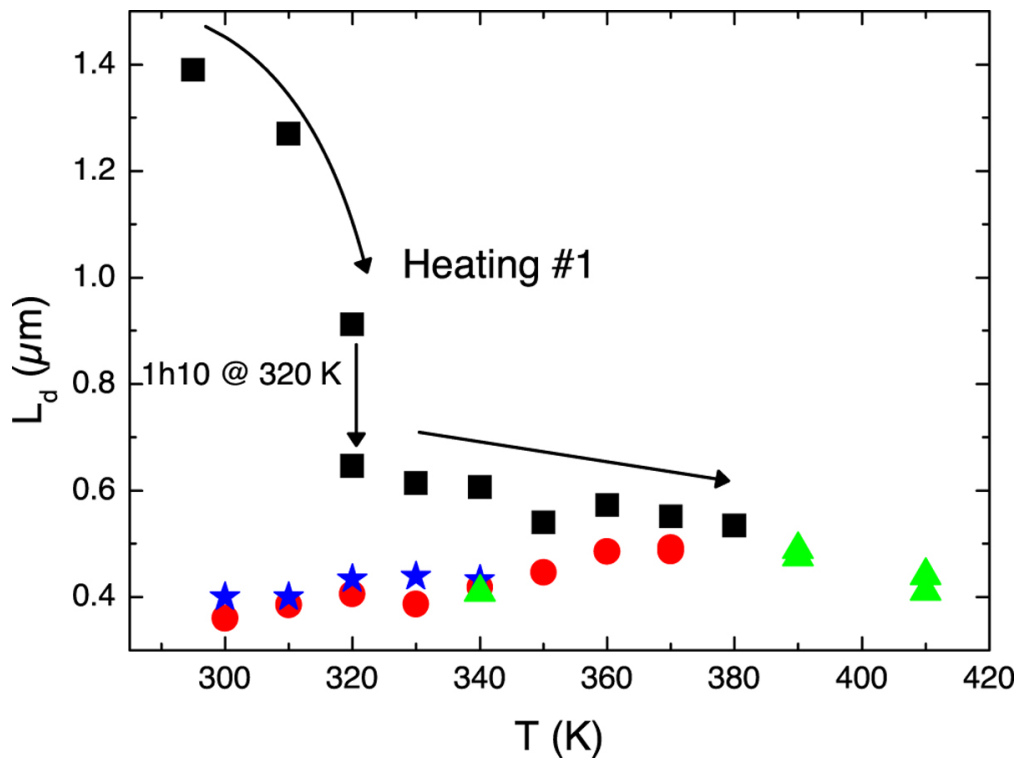


Fig. 6 Évolution  $L_{amb}$  avec plusieurs recuits. Les carrés noirs correspondent au premier recuit jusqu'à 380 K (les flèches indiquent l'évolution  $L_{amb}$ ). Les étoiles bleues correspondent à l'évolution  $L_{amb}$  après ce recuit. Les cercles rouges donnent l'évolution de  $L_{amb}$  après un deuxième recuit à 370 K pendant 1h10 et les triangles verts ont été obtenus après des recuits ultérieurs à 390 et 410 K.

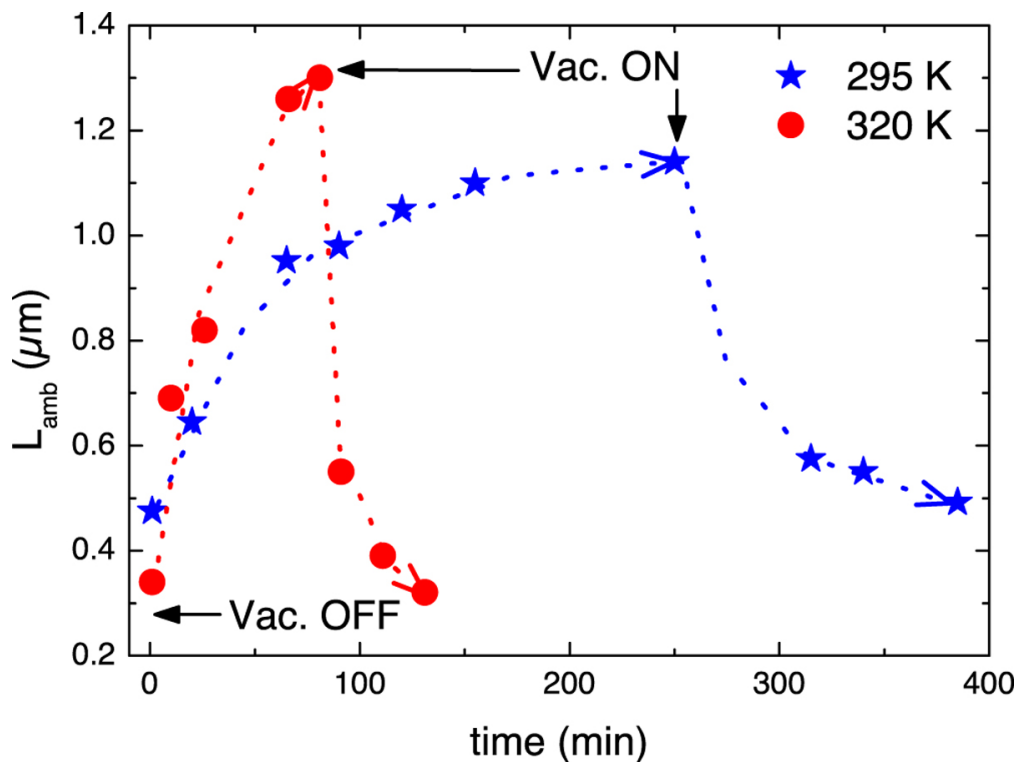


Fig. 7 Evolution des longueurs de diffusion mesurées lorsque l'échantillon est mis sous air (vac. OFF) ou sous vide (vac. ON) à deux températures: 295 K (étoiles), 320 K (cercles). Les flèches pointillées sont des guides pour les yeux.

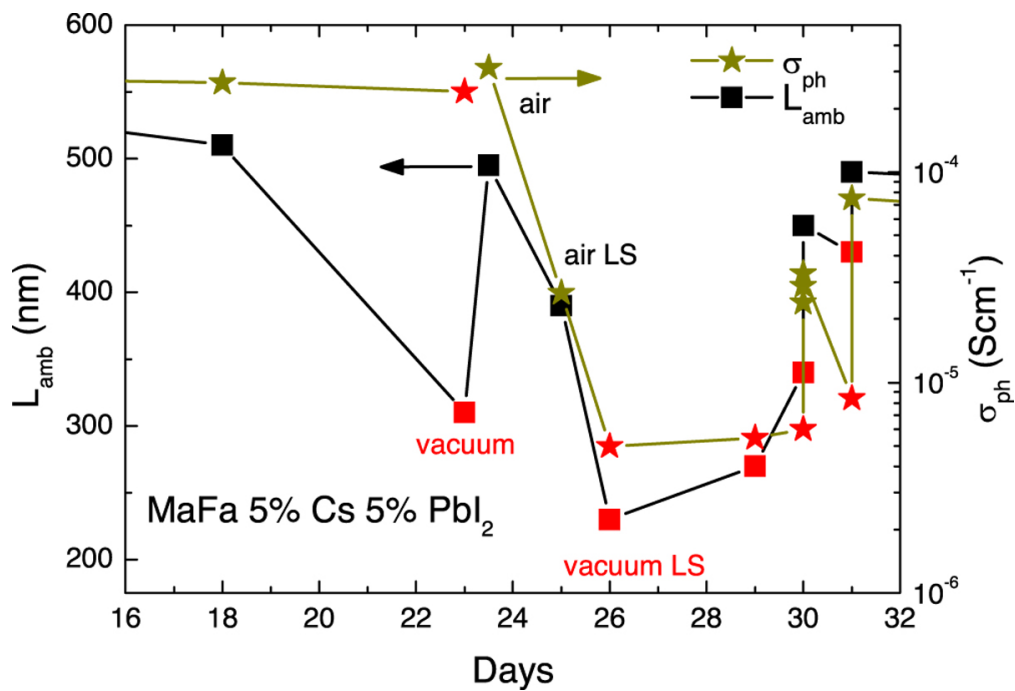


Fig. 8 Evolution de la longueur de diffusion (carrés) et de la photoconductivité (étoiles) d'une couche mince de PVK avec son environnement (air ou vide (symboles rouges)) et avec imbibition de lumière. Les lignes sont des guides pour les yeux.

### 4.3 Résultats FTSPS

Les spectres FTSPS ont été enregistrés en normalisant la réponse de l'échantillon au flux direct frappant l'échantillon selon l'équation (10).

Nous présentons sur la figure 9 a l'influence de la lumière sur un film PVK, l'échantillon étant maintenu à l'air. Tous les spectres ont été normalisés à la même valeur au-dessus de 1,7 eV. On peut voir qu'il n'y a pas de différence pour le spectre enregistré l'échantillon étant dans l'état de AD (ligne noire) et le même échantillon maintenu sous vide primaire ( $10^{-1}$  mbar) et dans l'obscurité pendant 14 jours (ligne bleue).

Après 45 h d'imprégnation de lumière, le bord de la bande est déplacé vers la basse énergie (ligne rouge) sans modification de l'énergie d'Urbach,  $E_u \approx 16$  meV, et après une récupération de 40 jours sous vide noir et primaire, la bande interdite s'est élargie à nouveau (ligne violette). Il est à noter que le même type d'échantillon laissé sous air pendant environ 65 heures n'a présenté aucune évolution de la bande interdite lors des tests avec la technique FTSPS.

Pour quantifier l'évolution de la bande interdite avec la lumière trempée, nous avons tracé l'évolution de l'écart de Tauc. En supposant que les données FTSPS sont représentatives des variations du coefficient d'absorption avec l'énergie, l'écart de Tauc est calculé à partir de l'extrapolation linéaire vers l'axe d'énergie de la partie linéaire du tracé de  $(\text{données FTSPS} \times hv)^2$  en fonction de  $hv$ . Ces tracés sont présentés sur la figure 9b et une nette évolution de l'écart de Tauc est observée avec une valeur de  $E_g = 1,614$  eV à l'état AD qui diminue jusqu'à  $E_g = 1,597$  eV après LS, et augmente jusqu'à  $E_g = 1,621$  eV après une récupération de 40 jours.

Cette expérience d'imprégnation de lumière a été répétée sur le même échantillon avec des mesures des spectres FTSPS à différents intervalles de temps. Il semble que le band gap du film diminue régulièrement avec le temps de trempage à la lumière. À partir des graphiques de l'écart de Tauc, nous avons constaté que le band gap diminuait de 1,621 eV à 1,598 eV de l'état récupéré (ligne violette de la figure 9 b) au nouvel état LS obtenu après 21 heures de lumière. Selon ces résultats, l'évolution de la bande interdite avec imbibition de lumière apparaît comme un phénomène reproductible et réversible.

Depuis que nous avons observé un rétrécissement de la bande interdite avec un trempage à la lumière sous air et aucune évolution de l'entrefer sous l'air seul, nous avons étudié l'influence de l'air en réalisant un trempage à la lumière sous vide. La figure 10a montre les spectres FTSPS obtenus sur le même film à l'état AD et après

25 heures d'imprégnation de lumière. On peut observer que l'écart de décalage vers le rouge est extrêmement faible et que, malgré le bruit, les états profonds jusqu'à 1,3 eV sont également très similaires. Il est difficile d'estimer qu'il y a une augmentation des états profonds en dessous de 1,3 eV, le rapport signal sur bruit étant trop faible pour une mesure précise. Néanmoins, sur le même échantillon, nous avons observé une diminution de l'obscurité et de la photoconductivité d'un facteur  $\sim 10$ .

D'un autre côté, un film de même composition et LS sous air pendant le même laps de temps présente, comme déjà vu, un décalage vers le rouge de sa bande interdite avec une légère augmentation de la densité de défauts profonds (voir Fig.10 b). Cette augmentation de la densité des défauts profonds est clairement visible lorsque l'on décale vers le haut de 40 meV le spectre FTPS obtenu après trempage lumineux (courbe rouge en pointillé):  $E_u$  est le même mais autour de 1,4 eV une augmentation du spectre FTPS d'un facteur 3 – 4 est observé. Notez qu'une telle augmentation de la densité des défauts profonds lors de l'imprégnation de lumière a déjà été suggérée par W. Tress [28]. La diminution de la photoconductivité du film était également de l'ordre de 10 comme pour le film LS sous vide.

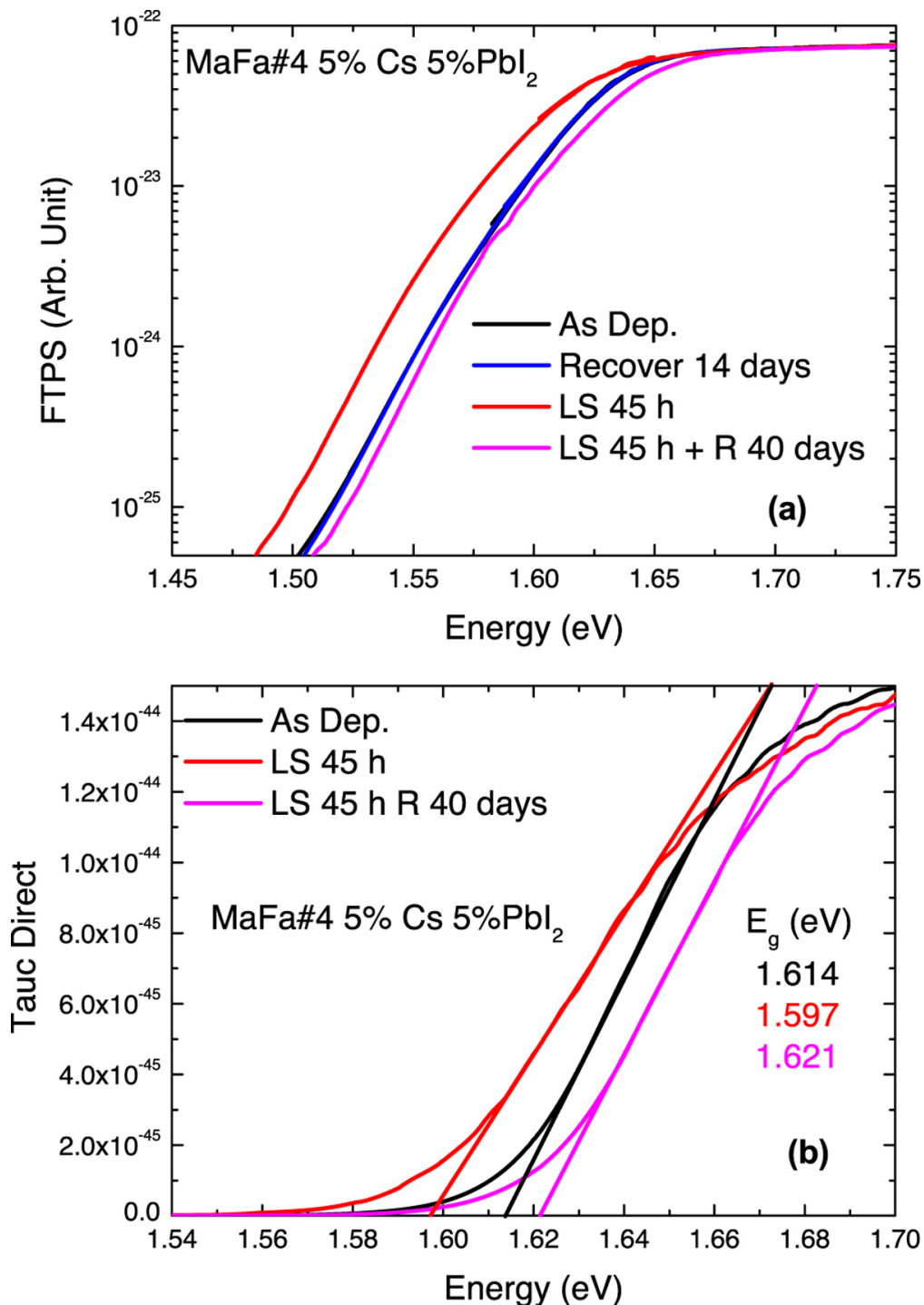


Fig. 9 Évolution avec le temps et la lumière, (a) des spectres FTPS, (b) de l'intervalle de Tauc d'un film mince de pérovskite.



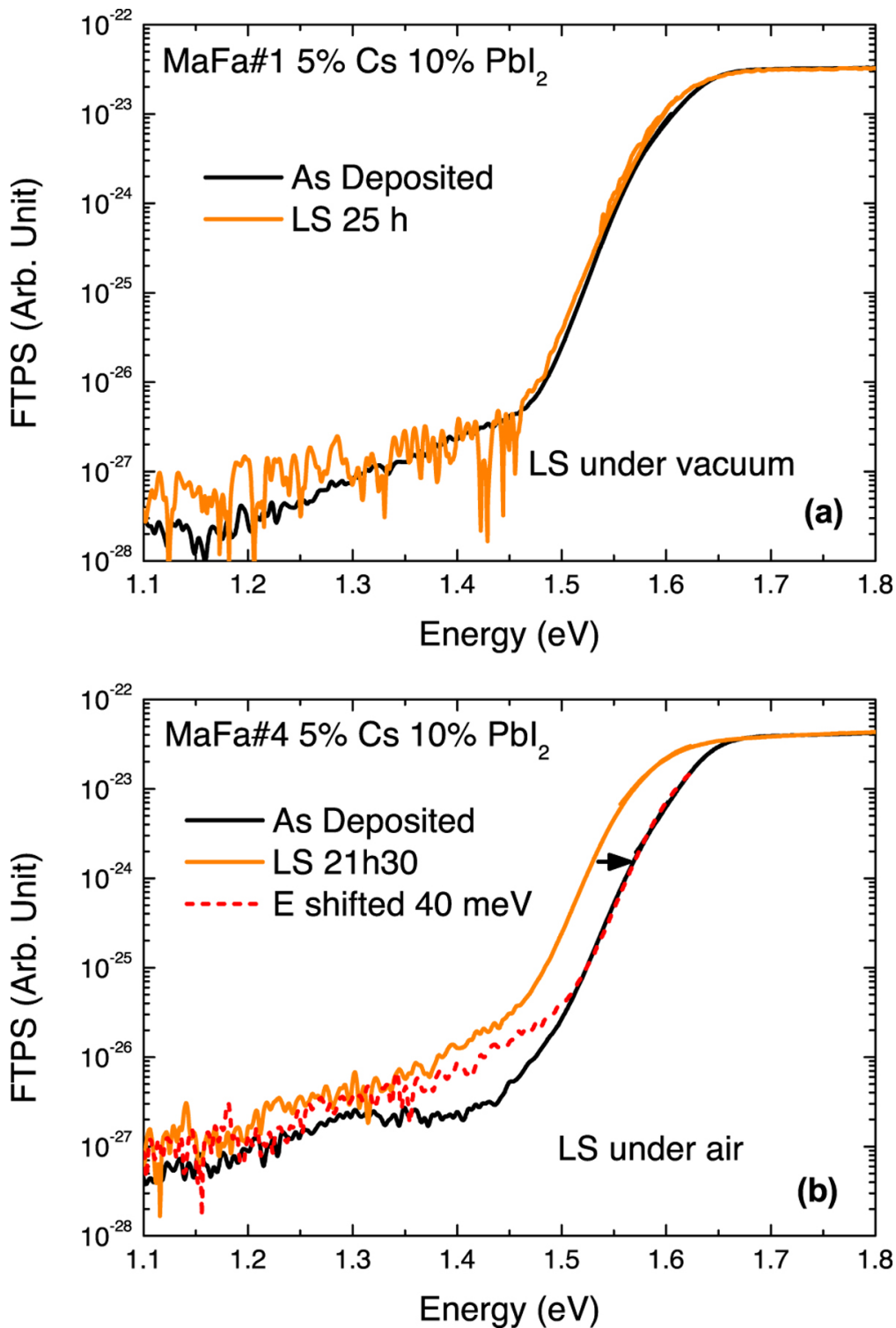


Fig. 10 Evolution des spectres FTPS d'échantillons de pérovskite avec trempage lumineux (a) sous vide, (b) sous air, la flèche indique un décalage de 40 meV vers le haut du spectre LS.

## 5 Discussion

En ce qui concerne les couches minces de PVK que nous avons étudiées, les résultats expérimentaux présentés dans la section 4 peuvent être résumés comme suit:

- l'air n'est pas systématiquement préjudiciable aux propriétés de transport des films PVK puisque nous avons observé une diminution des paramètres de transport,  $L_{amb}$  et  $\sigma_{ph}$ , lors de la mise sous vide des échantillons. L'évolution des valeurs  $L_{amb}$  entre l'air et le vide semble réversible et activée avec la température,
- le trempage à la lumière entraîne une diminution des paramètres de transport du film,  $L_{amb}$  et  $\sigma_{ph}$ , ainsi qu'une diminution de la conductivité dans l'obscurité. Lorsqu'il est réalisé sous air, il se traduit également par un rétrécissement du band gap et une légère augmentation de la densité des défauts



profonds, deux évolutions qui ne sont pas observées lorsque le trempage lumineux est réalisé sous vide,

- après un trempage à la lumière, l'échantillon étant laissé quelques jours à l'obscurité et sous vide, certaines propriétés semblent récupérer tandis que d'autres ne le font pas. Par exemple, le décalage vers le rouge de l'écart après un trempage à la lumière disparaît après quelques jours de récupération et on peut voir sur la figure 8 que  $L_{amb}$  au jour 31, après un trempage à la lumière et quelques jours de récupération, est presque égal à la durée de diffusion au jour 23 avant la lumière. En revanche, la photoconductivité ne retrouve jamais la valeur qu'elle avait avant l'imprégnation à la lumière.

Ce résumé indique que différents processus sont impliqués dans l'évolution des propriétés du matériau.

Concernant l'augmentation de  $L_{amb}$  sous air par rapport à  $L_{amb}$  sous vide, nous pouvons suggérer que l'adsorption d'un composant d'air (vapeur d'eau ou oxygène) peut passiver la surface de l'échantillon en réduisant la recombinaison de surface. Cette hypothèse est en accord avec les rapports précédents dans la littérature suggérant que l'entrée d'oxygène ou l'incorporation d'humidité pourrait être responsable d'une augmentation de  $L_{amb}$  [29]. L'influence de l'oxygène a également été soulignée par Galisteo-Lopez et al. [30] et par Brenes et al. [31] qui ont observé une amélioration du rendement quantique de photoluminescence après exposition des films à l'air et à la lumière. Il a été proposé que la formation d'un superoxyde de passivation de surface sur la surface du film était responsable de la passivation des états de surface conduisant à une augmentation de la durée de vie du support. La passivation réversible des pièges a également été théoriquement prédite et étudiée par Meggiolaro et al. [32]. Dans toutes ces publications, la passivation de la surface du film par un composant d'air s'est avérée être assistée par la lumière. Dans notre cas, la lumière est simplement fournie par le faisceau principal de l'expérience SSPG également utilisé dans les mesures SSPC.

Concernant l'évolution des caractéristiques des matériaux avec trempage lumineux, différents processus semblent être impliqués: une évolution de la bande interdite, et une dégradation de  $L_{amb}$  et de la photoconductivité. Ces signatures peuvent ne pas avoir la même origine. En effet, l'évolution de la bande interdite du matériau semble liée à une influence combinée de la lumière et de l'air puisque les spectres FTPS des couches minces PVK ne présentent aucune évolution ni lorsqu'ils sont laissés sous l'air, même pendant 65 h, ni lorsqu'ils sont éclairés sous vide. Les évolutions des spectres FTPS ne sont visibles que lorsque les films sont imprégnés de lumière sous l'air. De plus, après quelques jours de récupération, la largeur de bande interdite revient à sa valeur AD.

En revanche, une diminution de  $\sigma_{ph}$  est observée lorsque le film est imbibé de lumière à la fois dans l'air et sous vide, indiquant que cette dégradation est principalement liée à l'influence de la seule lumière. De plus, même si l'on observe une petite reprise de  $\sigma_{ph}$  après quelques jours sous obscurité et sous vide, la diminution de  $\sigma_{ph}$  apparaît irréversible, du moins à température ambiante.

L'évolution de la bande interdite avec trempage lumineux a également été observée par d'autres groupes soit à partir de petites variations des spectres d'absorption [33] ou de la spectroscopie de déflexion photo (PDS) [34]. Ils ont attribué ces variations à des modifications de la surface des films par création de régions à faible écart et d'états de piégeage. Cependant, la technique PDS est connue pour être très sensible aux états de surface [35] alors que la technique FTPS est plus sensible aux états de masse. Ainsi, bien que l'on ne puisse pas rejeter une modification de surface, comme observé dans l'augmentation de  $L_{amb}$  lorsque le film est exposé à l'air et à la lumière, le rétrécissement de la bande interdite est plus vraisemblablement lié à une évolution se produisant dans le volume du film. A noter que la diminution de la bande interdite ( $\sim 1,6$  eV) est de l'ordre de 25 à 40 meV, soit environ 2%. Une explication possible du décalage vers le rouge de la bande interdite est qu'une expansion du réseau du même montant pourrait en être responsable, puisqu'une telle expansion a déjà été observée lors de l'imprégnation de la lumière dans le cas de a-Si: H [36].

Cela pourrait également expliquer pourquoi nous avons observé par GD-OES une large diffusion d'or de l'électrode arrière dans le film lors de l'imprégnation de la lumière (voir Fig. 11). Cette expérience a été réalisée sur trois films différents préparés en même temps dans les mêmes conditions. Presque aucune diffusion d'or ne peut être remarquée pour le film maintenu sous son état AD alors que l'or se diffuse à

travers toute l'épaisseur des films LS, plus le temps d'imprégnation de la lumière est long, plus la diffusion est grande.

La diffusion de l'or, ainsi que d'autres métaux comme l'Ag et le Cu, dans les films PVK sous trempe à la lumière a déjà été soulignée par d'autres groupes [8,37,38], cette diffusion étant fortement préjudiciable aux performances du dispositif.

Le fait que nous n'observions pas de rétrécissement de l'écart lorsque l'échantillon est imbibé de lumière sous vide ne signifie pas qu'il n'y a pas d'expansion du film pendant ce processus. Cela indique simplement que lorsque nous avons effectué des mesures FTPS après une imbibition de lumière, le réseau était revenu à sa position d'origine. L'observation d'un décalage vers le rouge de la bande interdite lors de l'imprégnation de la lumière sous l'air suggère que pendant l'imprégnation de lumière, un composant d'air se diffuse à l'intérieur du film, comme l'or, et ralentit le retour du réseau à sa position d'origine, ce retour dépendant sur le temps nécessaire à cette composante d'air pour se désorber. C'est pourquoi, après un trempage à la lumière sous air, quelques jours sous vide sont nécessaires pour que la bande interdite retrouve sa valeur d'origine.

Le dernier point à aborder est la diminution de  $\sigma_{ph}$  résultant de l'imprégnation de lumière. Cette diminution semble irréversible, du moins à température ambiante, en contradiction avec ce que nous avons observé avec la longueur de diffusion ambipolaire. Certains auteurs ont suggéré que l'imprégnation de lumière entraînait principalement une diminution de la durée de vie du porteur bien que, dans certains cas, une diminution de la mobilité ait également été proposée [33]. Une diminution de la durée de vie des porteurs peut être due à une augmentation des états de recombinaison ou à une augmentation de leur section efficace de capture ou aux deux. Cependant, à partir des spectres FTPS, nous n'avons pas observé une forte augmentation du DOS. Pour le trempage à la lumière sous air, nous avons trouvé une légère augmentation d'un facteur 3 à 4 et aucune augmentation du tout avec un trempage à la lumière sous vide. Pendant ce temps  $\sigma_{ph}$  diminue d'un facteur 5 à 10 alors que  $L_{amb}$  n'est pratiquement pas affecté.

Les produits mobilité  $\times$  durée de vie,  $\mu\tau$ , peuvent être déduits des données expérimentales et de l'équation (5) pour  $\sigma_{ph}$  ou de l'équation (9) de référence [12] pour  $L_{amb}$ . Avant imbibition de lumière, on trouve  $\mu\tau_{\sigma} \approx 2 \times 10^{-6}$  et  $\mu\tau L \approx 5 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 / \text{V}$ , et après imbibition de lumière on a  $\mu\tau_{\sigma} \approx 5 \times 10^{-7}$  et  $\mu\tau L \approx 5 \times 10$  à  $8 \text{ cm}^2 / \text{V}$ . On a toujours  $\mu\tau_{\sigma} \gg \mu\tau L$  qui indique que les propriétés de transport dépendent des porteurs majoritaires et minoritaires. Si un nouveau chemin de recombinaison via des états d'intervalle avait été ouvert ou amélioré par trempage de lumière, il est hautement probable que les deux quantités  $\sigma_{ph}$  et  $L_{amb}$  auraient été affectées. Comme ce n'est pas le cas, ce résultat suggère que la diminution du produit du porteur majoritaire  $\mu\tau$  pourrait être essentiellement due à une diminution de leur mobilité au lieu d'une diminution de leur durée de vie. Le lecteur peut noter qu'une telle diminution de la mobilité a déjà été observée [33]. Bien qu'il s'agisse de films avec des teneurs en bromure plus élevées que les nôtres, une diminution de la mobilité des porteurs majoritaires peut être considérée comme une explication possible de la diminution de la photoconductivité en cas d'imprégnation de lumière.

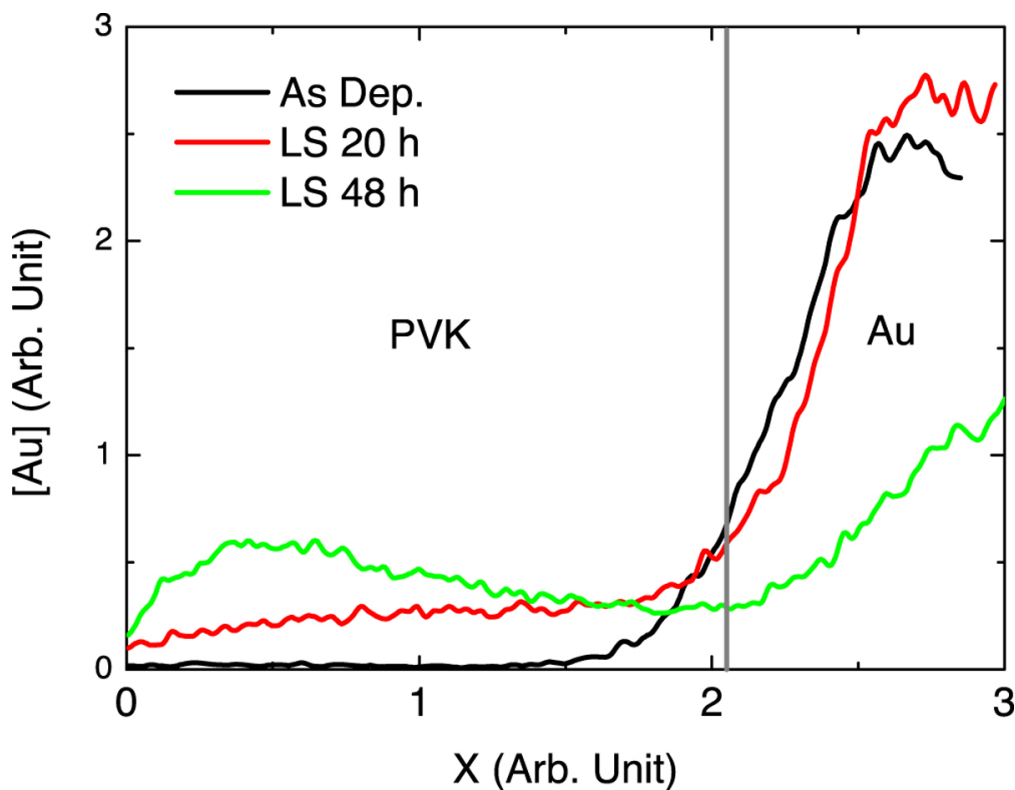


Fig. 11 Diffusion de l'or à travers des films PVK révélée par des expériences GD-OES réalisées sur différents films: un dans son état AD (ligne noire), LS pendant 20 h (ligne rouge) et 48 h (ligne verte). La ligne grise verticale indique la frontière entre les films PVK et l'électrode en or.

## 6. Conclusions

Nous avons développé des techniques de caractérisation rapides et efficaces dont l'application a permis de suivre l'évolution des propriétés de transport de films minces PVK placés dans différents environnements et imprégnés de lumière.

Avec ces techniques, nous avons constaté que l'air n'est pas systématiquement préjudiciable aux propriétés de transport du PVK, car nous avons observé des augmentations de la longueur de diffusion et de la photoconductivité lorsque les échantillons étaient exposés à l'air.

Nous avons également mis en évidence que la longueur de diffusion et la densité des états ne sont que peu affectées par le trempage lumineux indiquant une assez bonne stabilité des films PVK triples cations. Néanmoins, le trempage lumineux induit une diminution de la photoconductivité d'un facteur de l'ordre de cinq à dix. Cela pourrait être l'une des raisons pour lesquelles l'efficacité de conversion des appareils diminue lorsqu'ils sont exposés à 1 éclairage solaire. Cependant, la diffusion de l'or à partir des électrodes que nous avons observées sous trempage à la lumière est probablement beaucoup plus préjudiciable à l'efficacité de conversion du dispositif que les petites dégradations des propriétés de transport. Atteindre une meilleure stabilité des appareils semble impliquer un meilleur contrôle de l'influence et de l'évolution des électrodes sous illumination.

### Remerciements

Nous remercions A. Rebai et H.-J Lin pour le dépôt de couches minces PVK. Nous remercions M. Police et R. Andlauer pour leur assistance technique pour développer les bancs SSPG et FTPS. Les expériences GD-OES ont été réalisées par S. Gaiaschi de Horiba-Jobin & Yvon. Un grand merci à elle.

### Références

1. A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka, J. Am. Chem. Soc. 131, 6050 (2009)
2. D. Ritter, E. Zeldov, K. Weiser, Appl. Phys. Lett. 49, 791 (1986)
3. C. Longeaud, Rev. Sci. Instrum. 84, 055101 (2013)

4. A. Poruba, M. Vanecek, J. Rosa, L. Feitknecht, N. Wyrsh, J. Meier, A. Shah, T. Repmann, B. Rech, in Proceedings of the 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 2001, (WIP, Munich, Germany), p. 2981
5. M. Vaněček, A. Poruba, Appl. Phys. Lett. 80, 719 (2002)
6. M. Vaněček, J. Kočka, J. Stuchlík, A. Třiska, Solid State Commun. 39, 1199 (1981)
7. W. Grimm, Spectrochim. Acta B 23, 443 (1968)
8. S. Cacovich, L. Ciná, F. Matteocci, G. Divitini, P.A. Midgley, A. Di Carlo, C. Ducati, Nanoscale 9, 4700 (2017)
9. D. Ritter, K. Weiser, E. Zeldov, J. Appl. Phys. 62, 4563 (1987)
10. I. Balberg, A.E. Delahoy, H.A. Weakliem, Appl. Phys. Lett. 53, 992 (1988)
11. E. Sauvain, J.H. Chen, J. Appl. Phys. 75, 5191 (1994)
12. R. Brüggemann, J. Phys.: Conf. Ser. 253, 012081 (2010)
13. R. Brüggemann, in Advanced Characterization Techniques for Thin Film Solar Cells, Second Edition, edited by D. Abou-Ras, T. Kirchartz, U. Rau (Wiley-VCH Verlag, 2011), p. 163
14. C.-D. Abel, G.H. Bauer, W.H. Bloss, Philos. Mag. B 72, 551 (1995)
15. C. Longeaud, A. Fath Allah, J.A. Schmidt, M. El Yaakoubi, S. Berson, N. Lemaitre, Org. Electr. 31, 253 (2016)
16. I. Balberg, Phys. Rev. B 44, 1628 (1991)
17. C. Longeaud, F.J. Ramos, A. Rebai, J. Rousset, Sol. RRL 2, 1800192 (2018)
18. H.G. Grimmeiss, L.A. Lebedo, J. Appl. Phys. 46, 2155 (1975)
19. J. Kocka, M. Vanecek, A. Triska, in Advances in Amorphous Semiconductors, edited by H. Fritzsche (World Scientific Publisher, Singapore, 1989)
20. J.W. Tomm, A. Jaeger, A. Bärwolff, T. Elsaesser, A. Gerhardt, J. Donecker, Appl. Phys. Lett. 71, 2233 (1997)
21. T. Inushima, M.H. Brodsky, J. Kanicky, R.J. Serino, in Proceedings of the AIP Conference, 1984 (AIP, New York, USA), Vol. 120, p. 24
22. L. Goris, A. Poruba, L. Hod'áková, M. Vaněček, K. Haenen, M. Nesládek, P. Wagner, D. Vanderzande, L. De Schepper, J. V. Manca, Appl. Phys. Lett. 88, 052113 (2006)
23. J. Holovsky, in Fourier Transforms-New Analytical Approaches and FTIR Strategies, edited by G. Nikolic (IntechOpen, 2011), Chap. 13
24. A. Poruba, M. Vanecek, J. Meier, A. Shah, J. Non-Cryst. Solids 299–302, 536 (2002)
25. N. Puspitosari, C. Longeaud, Rev. Sci. Instrum. 88, 08611 (2017)
26. M. Vanecek, J. Kocka, A. Poruba, A. Fejfar, J. Appl. Phys. 78, 6203 (1995)
27. A. Poruba, A. Fejfar, Z. Remeš, J. Špringer, M. Vanecek, J. Kocka, J. Meier, P. Torres, A. Shah, J. Appl. Phys. 88, 148 (2000)
28. W. Tress, M. Yavari, K. Domanski, P. Yadav, B. Niesen, J.P. Corea Baena, A. Hagfeldt, M. Graetzel, Energy Environ. Sci. 11, 151 (2018)
29. S. De Wolf, J. Holovsky, S.-J. Moon, P. Löper, B. Niesen, M. Ledinsky, F.-J. Haug, J.-H. Yum, C. Ballif, J. Phys. Chem. Lett. 5, 1035 (2014)
30. J.F. Galisteo-Lopez, M. Anaya, M.E. Calvo, H. Miguez, J. Phys. Chem. Lett. 6, 2200 (2015)
31. R. Brenes, D. Guo, A. Osherov, N.K. Noel, C. Eames, E.M. Hutter, S.K. Pathak, F. Niroui, R.H. Friend, M.S. Islam, H.J. Snaith, V. Bulović, T.J. Savenije, S.D. Stranks, Joule 1, 155 (2017)
32. D. Meggiolaro, E. Mosconi, F. De Angelis, ACS Energy Lett. 2, 2794 (2017)
33. D. Guo, Z. Andaji-Garmaroudi, M. Abdi-Jalebi, S.D. Stranks, T.J. Savenije, ACS Energy Lett. 4, 2360 (2019)
34. Z. Andaji-Garmaroudi, M. Abdi-Jalebi, D. Guo, S. MacPherson, A. Sadhanala, E.M. Tennyson, E. Ruggeri, M. Anaya, K. Galkowski, R. Shivanna, K. Lohmann, K. Frohna, S. Mackowski, T.J. Savenije, R.H. Friend, S.D. Stranks, Adv. Mater. 31, e1902374 (2019)
35. Z.E. Smith, V. Chu, K. Shepard, S. Aljishi, D. Slobodin, J. Kolodzey, S. Wagner, T.L. Chu, Appl. Phys. Lett. 50, 1521 (1987)
36. T. Gotoh, S. Nonomura, M. Nishio, N. Msui, S. Nitta, M. Kondo, A. Matsuda, J. Non-Cryst. Solids 227–230, 263 (1998)
37. C.C. Boyd, R. Cheacharoen, K.A. Bush, R. Prasanna, T. Leijtens, M.D. McGehee, ACS Energy Lett. 3, 1772 (2018)
38. K. Domanski, J-P. Correa-Banea, N. Mine, M. Khaja Nazeeruddin, A. Abate, M. Saliba, W. Tress, A. Hagfeldt, M. Grätzel, ACS Nano 10, 6306 (2016)