

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOHAMED SEDDIK BENYAHIA - JIJEL -



FACULTE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT D'ELECTRONIQUE

Mémoire présenté pour l'obtention du diplôme de

Master II en Electronique

OPTION :

MICROELECTRONIQUE

Thème

**Etude par Simulation du Rendement de Pulvérisation d'un Matériau
Pérovskite ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) par Bombardement Ne^+**

Réalisé par:

MERICHE Imene
LALOUI Nesrine

Encadré par

Dr. MERABET Souad

Promotion: 2019/2020

REMERCIEMENTS

Tout d'abord, nous devons remercier ALLAH de nous avoir donné la santé, la force et la patience pour accomplir ce travail.

Il est temps d'exprimer notre gratitude à notre Encadreur Dr. MERABET Souad, Enseignante à l'Université Mohamed Seddik Benyahia-Jijel, pour sa confiance en nous et pour sa disponibilité, sa patience et son suivi constant de ce travail.

Nos remerciements les plus vifs s'adressent aussi aux membres de jury.

*Nos remerciements et notre estime à tous les enseignants du département
D'ELECTRONIQUE*

.Nous remercions sincèrement toutes nos familles, nos amis et tous nos collègues.

Enfin, nous tenons à remercier chaleureusement tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour la réalisation de ce travail.

DEDICACE

*À nos chers parents et mon mari,
Qui nous ont toujours soutenus dans nos études,
À nos frères et nos sœurs,
À tous nos amis, À tous nos collègues,
À tous nos ingénieurs,
À tous nos enseignants,
À chaque personne qui nous a aidé de près ou de loin.*

SOMMAIRE

Listes des figures.....	I
Listes des tableaux	III
Liste des abréviations.....	IV
Introduction générale.....	1

CHAPITRE1: La pulvérisation cathodique

1.1-Introduction.....	4
1.2- La pulvérisation cathodique.....	4
1.3- Processus.....	5
1.4- L'interaction entre les ions et la cible.....	7
1.4.1-Rendement de pulvérisation	8
1.4.2-L'énergie transférée.....	9
1.4.2-1-L'énergie de l'ion incident E_i est inférieure à l'énergie seuil du solide E_s	9
1.4.2-2-L'énergie d'ion E_i est presque égale à l'énergie seuil du solide E_s	9
1.5-La pulvérisation réactive.....	14
1.6-Avantages.....	14
1.7-Inconvénients	15
1.8-Conclusion	15

CHAPITRE2: Les pérovskites

2.1-Introduction.....	17
2.2-Pérovskites hybrides 3D (<i>Pérovskite simple cation</i>)	17
2.3-Type de structures des cellules solaires pérovskites	18
2.4-Technologies photovoltaïques et rendements	20
2.5- Structure cristalline	21
2.6- Structure électronique	23
2.7- Masses effectives des électrons et des trous	24
2.8- Propriétés optiques et effets excitoniques.....	25
2.8.1- Propriétés optiques	25
2.8.2- Excitons	25
2.9-Techniques de dépôt	26
2.9.1-Dépôt en solution (voie chimique) en une étape	27
2.9.2-Dépôt en solution (voie chimique) en deux étapes.....	27
2.9.3-Dépôt en deux étapes par solution et évaporation	27
2.9.4-Dépôt par co-évaporation	27
2.10- Stabilité des cellules solaires pérovskites	28
2.11- Conclusion	28

Sommaire

CHAPITRE 3 : Résultats de la simulation

3.1-Introduction.....	30
3.2-Procédure	30
3.3-Résultats et discussions.....	33
3.3.1-Influence de la variation de l'angle du faisceau incident	34
3.3.2-Influence de la variation de l'énergie du faisceau incident	45
3.3.3-Influence de la variation de la densité volumique de la cible.....	46
3.3.4-Influence de la variation de l'épaisseur de la cible.....	54
3.3.5-Rétrodiffusion-Transmission	61
3.3.5.a) 1 ^{er} cas : la densité volumique $\rho = 2.49 \text{ g/cm}^3$, l'épaisseur du matériau = 35 nm	61
3.3.5.b) 2 ^{ème} cas : la densité volumique $\rho = 4.16 \text{ g/cm}^3$, l'épaisseur du matériau = 35 nm	63
3.3.5.c) 3 ^{ème} cas : la densité volumique $\rho = 4.16 \text{ g/cm}^3$, l'épaisseur du matériau = 70 nm	64
3.3.5.d) Comparaison par rapport à l'épaisseur et la densité.....	65
3.4-Conclusion	67
Conclusion générale	68
Références bibliographiques	69

Liste des figures

Chapitre 1

Figure 1.1: Schéma descriptif de la méthode de la pulvérisation cathodique (en DC)	5
Figure 1.2: Décharge lumineuse	6
Figure 1.3: Pénétration des ions dans la cible	8
Figure 1.4: Déplacement d'un atome en surface.....	10
Figure 1.5: Ejection d'un atome de surface par le projectile lui-même après rebond sur un atome du volume de collision.....	11
Figure 1.6: L'ion incident provoque l'éjection en volume d'un premier atome u, celui-ci à éjecte son tour un autre atome v	12
Figure 1.7: Schéma simplifié de la pulvérisation réactive	14

Chapitre 2

Figure 2.1: Structures cristallines de la pérovskite hybride $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	18
Figure 2.2: Structure d'une cellule solaire à pérovskite en hétéro-structure planaire de type "NIP"	19
Figure 2.3: Charte des rendements photovoltaïques de différentes filières technologiques de cellules solaires.....	20
Figure 2.4: Spectre de diffraction X d'une poudre de MAPI.....	22
Figure 2.5: Les trois structures cristallines de la MAPI ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) : (a) cubique, (b) tétraèdres et (c) orthorhombique	22
Figure 2.6 : Structure de bandes (b) MAPI en ne tenant pas compte du couplage spin-orbite et (c) MAPI en tenant compte du couplage spin-orbite.....	24
Figure 2.7: Schéma représentant les excitons : (a) de Wannier- Mott et (b) de Frenkel.....	26
Figure 2.8: Techniques de dépôt des couches minces pérovskite MAPI : (a) dépôt en solution (voie chimique) en une étape, (b) dépôt par voie chimique en deux étapes, (c) dépôt en deux étapes par solution et évaporation et (d) dépôt par co-évaporation	26

Chapitre 3

Figure 3.1: Fichier exécutable "SRIM.exe	30
Figure 3.2: Logiciel de calcul.....	31
Figure 3.3: Résultats de la simulation	33
Figure 3.4: Graphes simulés par le logiciel pour $E_i=1\text{keV}$ et a) $\theta=0^\circ$, b) $\theta=15^\circ$, c) $\theta=30^\circ$, d) $\theta=45^\circ$, e) $\theta=65^\circ$ et f) $\theta=85^\circ$	37

Liste des tableaux

Figure 3.5: Rendement de pulvérisation en fonction de l'angle d'incidence avec une énergie de (a) 1keV, (b) 5keV et (c) 10 keV.....	38
Figure 3.6: Graphes simulés par le logiciel pour $E_i=5$ keV et a) $\theta=0^\circ$, b) $\theta=15^\circ$, c) $\theta=30^\circ$, d) $\theta=45^\circ$, e) $\theta=65^\circ$ et f) $\theta=85^\circ$	41
Figure 3.7: Graphes simulés par le logiciel pour $E_i=10$ keV et a) $\theta=0^\circ$, b) $\theta=15^\circ$, c) $\theta=30^\circ$, d) $\theta=45^\circ$, e) $\theta=65^\circ$ et f) $\theta=85^\circ$	44
Figure 3.8: Représentation de l'évolution du rendement de pulvérisation en fonction de la variation de l'énergie incidente des ions, avec l'angle d'incidence (a) : $\theta=0^\circ$ et (b) : $\theta=85^\circ$	45
Figure 3.9: Graphes du rendement de pulvérisation à $E_i=1$ keV, $\rho=4.16$ g/cm ³ et $e=35$ nm.....	49
Figure 3.10: Rendement de pulvérisation en fonction de l'angle d'incidence avec une énergie de 1 keV, dans une cible de densité volumique $\rho=4.16$ g/cm ³	50
Figure 3.11: Comparaison des valeurs obtenues du rendement de pulvérisation entre deux cibles de densités volumiques différentes en fonction de l'angle d'incidence et $E_i=1$ keV.....	53
Figure 3.12: Graphes du rendement de pulvérisation à $E_i=1$ keV, $\rho=4.16$ g/cm ³ et $e=35$ nm.....	56
Figure 3.13: Rendement de pulvérisation en fonction de l'angle d'incidence avec une énergie de 1 keV, dans une cible de densité volumique $\rho=4.16$ g/cm ³	57
Figure 3.14: Comparaison des valeurs obtenues du rendement de pulvérisation entre deux cibles d'épaisseurs différentes en fonction de l'angle d'incidence et $E_i=1$ keV.....	60
Figure 3.15: Historique des ions incidents en fonction de l'angle du faisceau incident et l'énergie d'incidence.....	63
Figure 3.16: Historique des ions incidents en fonction de l'angle du faisceau incident, avec $\rho=4.16$ g/cm ³ , $e=35$ nm.....	64
Figure 3.17: Historique des ions incidents en fonction de l'angle du faisceau incident, avec $\rho=4.16$ g/cm ³ , $e=70$ nm.....	65
Figure 3.18: Historique des ions incidents en fonction de l'angle du faisceau incident et de la variation de l'épaisseur du matériau.....	67
Figure 3.19: Historique des ions incidents en fonction de l'angle du faisceau incident et de la variation de la densité du matériau.....	67

Liste des tableaux

Chapitre 2

Tableau 2.1: Transition de phase de la MAPI	23
--	----

Chapitre 3

Tableau 3.1: Paramètres d'entrée et de sortie de TRIM.....	32
---	----

Tableau 3.2: Valeurs du rendement de pulvérisation en fonction de l'angle d'incidence avec une énergie de 1keV.....	35
--	----

Tableau 3.3: Valeurs du rendement de pulvérisation en fonction de l'angle d'incidence avec une énergie de 5 keV.....	39
---	----

Tableau 3.4: Valeurs du rendement de pulvérisation en fonction de l'angle d'incidence avec une énergie de 10 keV.....	42
--	----

Tableau 3.5: Valeur du rendement de pulvérisation pour : $E_i = 1 \text{ keV}$, $\rho = 4.16 \text{ g/cm}^3$ et $e = 35 \text{ nm}$	47
---	----

Tableau 3.6: Comparaison des valeurs obtenues pour deux cibles.....	52
--	----

Tableau 3.7: Valeur du rendement de pulvérisation pour : $E_i = 1 \text{ keV}$, $\rho = 4.16 \text{ g/cm}^3$ et $e = 70 \text{ nm}$	54
---	----

Tableau 3.8: Comparaison des valeurs obtenues pour deux épaisseurs.....	59
--	----

Tableau 3.9: Nombre d'ions rétrodiffusé, transmis et site vacant : (a) 1keV, (b) 5keV et (c) 10 keV.....	62
---	----

Tableau 3.10: Nombre d'ions rétrodiffusé, transmis et site vacant.....	64
---	----

Tableau 3.11: Nombre d'ions rétrodiffusé, transmis et site vacant.....	65
---	----

Tableau 3.12: Comparaison des résultats par rapport à l'épaisseur.....	66
---	----

Tableau 3.13: Comparaison des résultats par rapport à la densité.....	66
--	----

Liste des abréviations

Liste des abréviations

MAPI: Méthylammonium d'iode de plomb

CVD: Dépôt Chimique en phase Vapeur

DC : Direct current (courant continu)

DSSC: Dye Sensitized Solar Cell (cellule solaire sensibilisée par colorant)

PV: Photovoltaïque

OPV: Les cellules photovoltaïques organiques

MA: Méthyl ammonium

NREL: National Renewable Energy Laboratory (laboratoire national des énergies renouvelables)

MAPX: Méthylammonium Pérovskite ou X est un ion halogénure

DFT: Density Funcional Theory (théorie fonctionnelle de la densité)

HOMO: Highest Occupied Molecular Orbital (orbital moléculaire occupée la plus élevée)

LUMO: Lower Unoccupied Molecular Orbital (orbite moléculaire inoccupée inférieure)

TRIM: Transport of Ion in Matter (transport des ions dans la matière)

SRIM: Stopping and Range of Ions in Matter (arrêt et parcourt des ions dans la matière)

Introduction générale

En 2018, la production d'énergie solaire a connu une croissance très rapide, et devrait encore s'accroître durant les années à venir. Convertir l'énergie solaire en électricité est un moyen propre et durable pour résoudre les problèmes de crise énergétique et de réchauffement de la planète [1].

Parmi les technologies photovoltaïques émergentes et prometteuses figurent les cellules solaires à base de matériaux de type Pérovskite hybrides. Capables de rivaliser avec la technologie silicium, ces cellules solaires fournissent une combinaison souhaitable de rendement élevé et de coûts de fabrication faibles. Présentant, des atouts majeurs tels qu'une absorption optique élevée et une grande longueur de diffusion des porteurs de charge.

Par conséquent, une meilleure compréhension de l'influence de la structure chimique du matériau sur le fonctionnement des dispositifs et leur dégradation demeure indispensable à l'identification de nouveaux composés qui permettront à terme de lever les verrous technologiques actuels.

Le matériau pérovskite de référence de formule $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ a été le plus étudié durant les cinq dernières années; les travaux de recherche se sont concentrés sur les mécanismes de dégradation vis-à-vis de l'air, la température et la lumière ; Ainsi, que sur les différentes voies d'amélioration de la stabilité intrinsèque et extrinsèque de ces dispositifs.

C'est dans ce cadre que s'inscrit ce travail de mémoire ayant pour but l'étude de la structure de la pérovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, en utilisant une technique de traitement et de fabrication sous vide "la pulvérisation cathodique" de matériaux, qui est un domaine de recherche intensive en cours comme méthode rentable d'analyse, de traitement et de fabrication pour les applications optoélectroniques [2].

Le mémoire est structuré en trois chapitres, nous commençons dans le premier chapitre par une description plus au moins détaillée de la méthode de dépôt par pulvérisation cathodique, ainsi que la citation de ses avantages et inconvénients.

Dans le deuxième chapitre, nous décrivons les matériaux pérovskites de référence de formule $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, appelés MAPI.

Introduction générale

Dans le troisième chapitre, nous présentons le logiciel de simulation utilisé pour déterminer le rendement de pulvérisation d'une façon brève et succincte, ainsi que l'analyse et discussions des résultats obtenus.

Et, nous terminons par une conclusion générale.

CHAPITRE : 1

LA PULVERISATION CATHODIQUE

CHAPITRE : 1

La pulvérisation cathodique

1.1-Introduction

Ces dernières années, la nécessité d'inventer de nouveaux matériaux pour les besoins de traitement de surface, du photovoltaïque, de la micro-électronique, et du stockage de l'information, a motivé le développement d'un grand nombre de techniques originales pour le dépôt des films minces. Parmi toutes ces innovations, les méthodes de dépôt assisté par plasma sont parmi les plus fécondes, telle que la technique de pulvérisation cathodique. Cette technique est l'une des méthodes les plus utilisées pour le dépôt de couches minces. Notre travail de mémoire se situe précisément dans cette perspective. Il vise à montrer qu'une bonne connaissance des paramètres régissant le processus de pulvérisation cathodique, permettent d'envisager une métallurgie fine des films minces, en particulier dans le domaine de la réalisation de films minces d'alliages.

En effet, la pulvérisation cathodique d'alliages offre de nombreuses perspectives. D'une part elle permet d'étendre le domaine de composition des alliages au-delà des limites imposées par les règles de la thermodynamique à l'équilibre, grâce au désordre atomique introduit par le processus de pulvérisation [3]. D'autre part, elle procure une excellente adhésion du film sur son substrat et donne finalement accès à des transformations à température ambiante qui sont rendues possibles par l'originalité des transferts de charge et d'énergie au sein d'un plasma froid.

1.2- La pulvérisation cathodique

Les systèmes de pulvérisation cathodique bénéficient d'une très grande popularité en milieu industriel. Ils sont moins performants que le procédé CVD au niveau du nombre de couches traitées simultanément et de la vitesse de dépôt, mais incontestablement, ils sont plus simples à mettre en œuvre et ils permettent le dépôt de n'importe quel matériau solide à température ordinaire, surtout des matériaux difficiles à évaporer. Bien entendu, on ne peut pas pulvériser les solides organiques peu stables à cause de l'augmentation de la température.

En pulvérisation cathodique nous distinguons la pulvérisation simple et la pulvérisation réactive [4-5]. Dans la pulvérisation simple l'atmosphère de la décharge est chimiquement neutre, c'est-à-dire que l'on produit un vide de 10^{-6} torr. On injecte ensuite le gaz d'argon pur pour créer le plasma. Dans le cas de la pulvérisation cathodique réactive l'atmosphère du plasma est réactive, c'est-à-dire que l'on introduit un certain pourcentage de gaz actif dans l'argon, par exemple de l'oxygène O_2 ou de l'azote N_2 . Dans chacun de ces cas, la cible peut être constituée d'un élément simple ou bien d'un composé. Il existe différents types de systèmes de pulvérisation cathodique, suivant le mode de création du plasma ou la nature de la cible (conductrice ou isolante) : diode à courant continu, triode à courant continu, ou haute fréquence [6-7].

1.3- Processus

La pulvérisation cathodique est un phénomène d'éjection des particules à partir de la surface d'un matériau, lorsque celui-ci est bombardé par un flux de particules énergétiques. Sur la figure 1.1, un schéma descriptif de la méthode est présenté [7];

Ces particules sont généralement les ions d'argon Ar^+ du plasma, accélérés dans le champ électrique de la cible, portée à une tension négative par rapport à celle du plasma. Les particules pulvérisées sont en général électriquement neutres. Elles sont diffusées dans toute l'enceinte. Un certain nombre d'entre elles sont recueillies sur un support appelé substrat, placé en face de la cible, et sur lequel elles forment une couche mince.

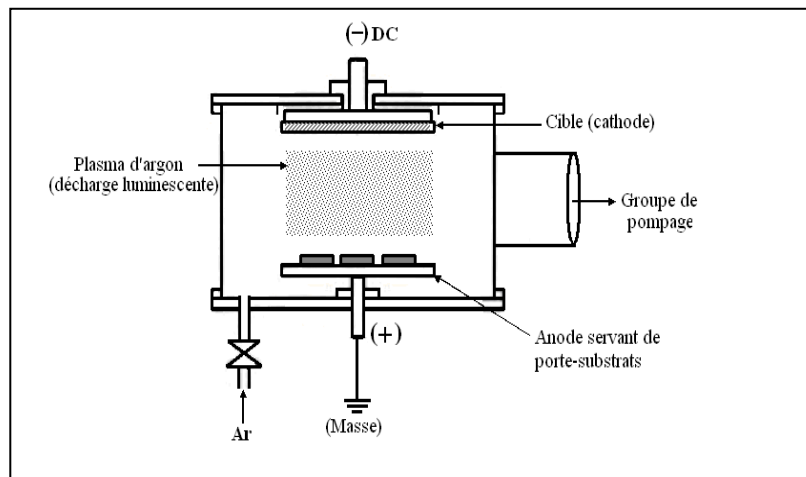


Figure 1.1: Schéma descriptif de la méthode de la pulvérisation cathodique (en DC).

Cette cible est fixée sur une électrode refroidie (la cathode) qu'on porte à une tension négative de 3 à 5 kV. Une deuxième électrode (l'anode) est disposée parallèlement à la cible, à une distance de quelques millimètres. Dans de nombreux cas l'anode sert de porte substrat, elle est généralement maintenue à la masse, ce qui facilite cette utilisation. Si la pression résiduelle dans l'enceinte est comprise entre 1 Pa et 10^2 Pa [7], le champ électrique créé entre les deux électrodes provoque l'ionisation du gaz résiduel. Cette ionisation apparaît sous forme d'un nuage lumineux (appelé aussi la décharge lumineuse), localisé entre les deux électrodes. C'est ce phénomène que l'on observe dans les tubes fluorescents. Au même moment, un courant électrique s'établit entre les deux électrodes : le gaz résiduel est devenu conducteur, il contient alors :

- des électrons, qui sont attirés par l'anode,
- des ions positifs qui sont attirés par la cible (cathode) (voir figure 1.2). Si on place une pièce devant la cible, on observe que cette pièce se recouvre progressivement d'une couche du même matériau que celui de la plaque constituant la cible. Le dépôt est dû à la condensation d'atomes provenant de la cible, expulsés de celle-ci sous l'effet de l'impact.

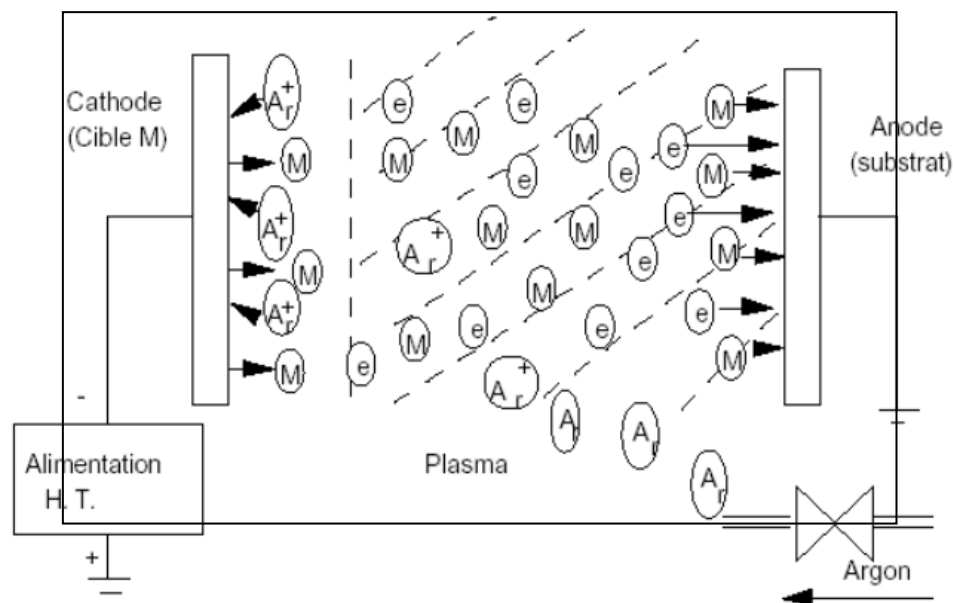


Figure 1.2 : Décharge lumineuse [1].

Donc le plasma, appelé aussi la décharge luminescente, est la base de la pulvérisation cathodique. Afin de bien comprendre la décharge luminescente, nous allons analyser les paramètres mis en jeu dans la pulvérisation cathodique diode car il s'agit de la méthode la plus simple mais aussi la plus ancienne pour créer une décharge luminescente. Les paramètres gouvernant le dépôt de couches minces par pulvérisation sont:

- La pression de l'enceinte,
- La composition du gaz,
- La puissance appliquée sur la cible,
- La tension de polarisation du porte substrat,
- La densité du courant,
- La géométrie de l'ensemble,
- La présence ou non du champ magnétique.

La caractéristique la plus intéressante du dépôt par pulvérisation est son universalité. Comme le matériau à déposer passe en phase vapeur à la suite d'un processus mécanique (transfert d'énergie de l'ion incident vers l'atome de surface au moment de collision), on peut déposer pratiquement tous les métaux inorganiques. La vitesse de dépôt dépend de nombreux facteurs comme la masse atomique du matériau cible ou celle des ions incident, ou bien encore de l'énergie de ces mêmes ions. Ainsi, le taux de pulvérisation cathodique dépend de la masse des ions, de leur énergie, et, il est très sensible à l'angle d'incidence des ions de bombardement. Le processus de pulvérisation peut donc se quantifier en termes de rendement de pulvérisation.

1.4- L'interaction entre les ions et la cible

Le processus de pulvérisation se produit lorsqu'on expose la surface d'un matériau à un bombardement ionique. En effet lorsqu'un ion pénètre dans un solide avec une énergie de l'ordre d'un keV et plus, ion, extrait du plasma possédant une énergie très supérieure à l'énergie de cohésion E_s , seuil de déplacement atomique dans le volume du solide, il provoque des déplacements atomiques.

Lors de ces collisions, il cède son énergie aux atomes et aux électrons du solide (figure 1.3). Ces atomes mis en mouvement peuvent déplacer d'autres atomes et ainsi de suite, provoquent à leur tour une cascade de collisions en chaîne. Ainsi, l'ion déclenche des cascades de collisions atomiques dans le volume de la cible. Ces cascades de collisions provoquent l'éjection hors de la cible d'atomes initialement localisés dans les toutes premières couches atomiques de la surface de la cible. Ces atomes éjectés vont se déposer sur le substrat.

Les effets cinématiques de l'interaction provoquent un changement progressif de la topographie de la surface, par suite de l'érosion du matériau de la cible et des modifications de la structure et de la composition; ces dernières peuvent se produire sur une épaisseur de matière comprise entre quelques nanomètres et quelques dizaines de nanomètres.

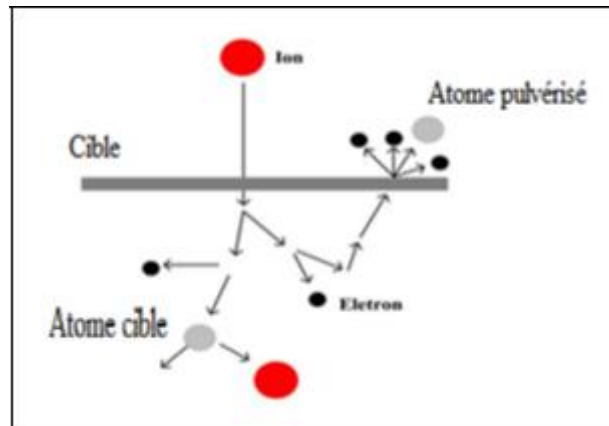


Figure 1.3: Pénétration des ions dans la cible [8].

1.4.1-Rendement de pulvérisation

C'est le nombre d'atomes éjectés par particule incidente. Ce rendement va dépendre de :

- de la nature de la cible (matériau, état de surface) ;
- de la nature des ions incidents (gaz rares de masse plus ou moins élevée, ou gaz réactif);
- de l'énergie des ions incidents;
- de l'angle d'incidence.

Il ne dépend pas de la température de la cible, ni du fait que les particules incidentes soient ionisées ou non. Cette notion de rendement est extrêmement importante car elle permet de prévoir les vitesses de dépôt que l'on obtiendra pour un matériau cible donné.

On définit le taux de pulvérisation par : $Y = \frac{\text{nombre moyen d'atomes émis}}{\text{nombre d'ions incidents}}$ (1.1)

Si la cible contient plusieurs espèces atomiques, chaque espèce a son propre taux de pulvérisation noté : Y_k et le taux total noté, Y_t est la somme des taux de chacune d'elles :

$$Y_t = \sum_k Y_k \quad (1.2)$$

1.4.2-L'énergie transférée

Le mécanisme d'éjection des atomes est dû au transfert de la quantité de mouvement P (impulsion) des ions incidents aux atomes de la cible :

$$P = mv = 2vE \quad (1.3)$$

Avec,
$$E = \frac{1}{2}mv^2$$

P : la quantité de mouvement des ions incidents aux atomes de la cible,

m : la masse d'un ion incident,

v : la vitesse d'un ion incident,

E : énergie d'un ion incident.

Ce qui se passe à la surface de la cible dépend de l'énergie de l'ion incident E_i et de l'énergie de cohésion du solide E_s . On peut identifier trois domaines d'énergie : premièrement quand l'énergie de l'ion incident E_i est inférieure à l'énergie seuil du solide E_s , deuxièmement quand l'énergie de l'ion incident E_i est presque égale à l'énergie seuil du solide E_s et enfin quand l'énergie de l'ion incident E_i est supérieure à l'énergie seuil du solide E_s .

1.4.2-1-L'énergie de l'ion incident E_i est inférieure à l'énergie seuil du solide E_s

Quand l'énergie d'ion incident E_i est inférieure à l'énergie seuil E_s , l'énergie d'ion E_i n'est pas assez grande pour éjecter les atomes du solide. C'est un domaine où l'interaction entre l'ion et la cible conduit à des échanges électroniques par transitions résonantes et transitions Auger. Il n'y a pas d'éjection d'atomes hors de la cible et de ce point de vue ce régime n'est pas utilisé en pulvérisation cathodique.

1.4.2-2-L'énergie d'ion E_i est presque égale à l'énergie seuil du solide E_s

Quand l'énergie de l'ion E_i est presque égale à l'énergie seuil du solide E_s , cette énergie est juste assez grande pour provoquer l'activité d'une cascade de collision. On peut considérer deux types de déplacements atomiques :

1.4.2-2-a) Déplacement en surface

Nous étudions ici le déplacement d'un atome de la surface et son éjection directe dans le vide. Dans ce cas, l'énergie d'ion E_i doit être supérieure à une énergie E_l qui est l'énergie de liaison d'un atome à la surface de la cible, E_l est de l'ordre de 5 à 10 eV ordre de grandeur de l'énergie de sublimation comme indiqué sur la figure 1.4. Il s'agit d'une sorte de sublimation associée à l'impact d'ion :

$$\frac{1}{2} E_f E_{i1} \geq E_l \tag{1.5}$$

Donc,

$$E_{i1} \geq \frac{2E_l}{E_f}$$

Avec,

E_f : la fonction de transfert d'énergie,

E_i : l'énergie de l'ion incident,

E_l : l'énergie de liaison d'un atome à la surface de la cible.

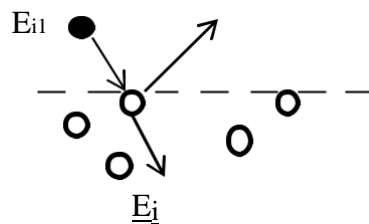


Figure 1.4: Déplacement d'un atome en surface.

1.4.2-2-b) Déplacement des atomes en volume

Nous considérons ici le déplacement d'un atome hors de son site atomique dans le volume du solide. Dans ce cas, l'énergie de l'ion incident E_i doit être supérieure à l'énergie de déplacement E_d . La valeur de cette énergie est comprise entre 25 et 100 eV.

Il convient ainsi de remarquer qu'il existe deux mécanismes de collision pour les déplacements en volume, qui conduisent à des énergies seuils de pulvérisation de valeurs différentes. Le premier mécanisme (voir la figure 1.5), résulte du rebondissement du projectile incident sur un atome u du volume de la cible, qui conduit à l'éjection d'un atome v de la surface par le projectile incident. Après rebondissement sur un atome u de surface de la cible, le projectile conserve une énergie moyenne qui est transmise à l'atome v.

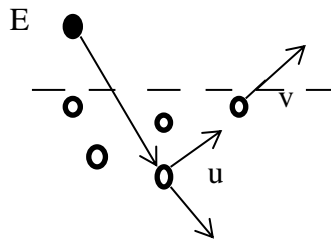


Figure 1.5: L'éjection d'un atome de surface par le projectile lui-même après rebond sur un atome du volume de collision.

Dans ce cas, on peut évaluer l'énergie seuil pour ce mécanisme de collision. L'énergie perdue $\langle E_u \rangle \theta$ (θ : angle d'incidence), par la particule incidente lors du choc sur la particule u est donnée par :

$$\langle E_u \rangle \theta = \frac{1}{2} E_f E_{s1} \quad (1.6)$$

Où,

E_u : l'énergie perdue,

E_f : la fonction de transfert d'énergie,

E_s : l'énergie de seuil.

La condition d'éjection de l'atome v par l'atome incident après rebond s'écrit donc :

$$\langle E_v \rangle \theta = \frac{1}{2} E_f (E_{s1} - \langle E_u \rangle \theta) \geq E_1 \quad (1.7)$$

Où,

E_v : l'énergie d'éjection de l'atome v.

Donc, on en déduit une énergie seuil E_{s1} pour ce mécanisme d'éjection d'un atome de surface après rebond sur un atome du volume :

$$E_{s1} \geq \frac{E_1}{\left(\frac{1}{2} E_f \left(1 - \frac{1}{2} E_f \right) \right)} \quad (1.8)$$

E_f , est la fonction de transfert d'énergie (définie par la formule (1.5)) qui dépend fortement du rapport des masses.

Dans le deuxième mécanisme de déplacement en volume, l'ion incident provoque l'éjection en volume d'un premier atome u, celui-ci éjecte à son tour un autre atome v de la surface, comme indiqué dans la figure 1.6:

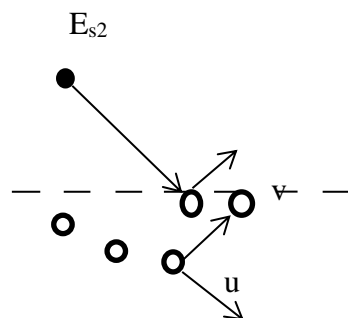


Figure 1.6: L'ion incident provoque l'éjection en volume d'un premier atome u, celui-ci éjecte à son tour un autre atome v.

Au cours de sa collision avec le premier atome u , le projectile lui transmet une énergie moyennée sur l'angle incidence θ .

$$\langle E_u \rangle \theta = \frac{1}{2} E_f E_{s2} \quad (1.9)$$

On appelle l'énergie E_d l'énergie de déplacement en volume. Dans ce domaine d'énergie, l'éjection d'un atome du solide hors de la cible résulte de la réflexion d'une partie de la quantité de mouvement d'ion primaire incident. Pour que l'atome u soit déplacé, il faut que cette énergie moyenne \geq une énergie de déplacement E_d .

$$\langle E_u \rangle \theta \geq E_d \quad (1.10)$$

Supposons : $E_u = \langle E_u \rangle \theta - E_d$

E_u est l'énergie cinétique de l'atome u après son déplacement. L'atome u transmettra donc à l'atome v une énergie:

$$\langle E_v \rangle \theta = \frac{1}{2} e_f E_u \quad (1.11)$$

Pour que l'atome v soit éjecté, il faut alors que :

$$\langle E_v \rangle \theta \geq E_1$$

Soit :

$$\frac{1}{2} E_f \left(\frac{1}{2} E_f E_{s2} - E_d \right) \geq E_1 \quad (1.12)$$

$$E_{s2} \geq \frac{2}{E_f} \left(\left(\frac{2E_1}{E_f} \right) + E_d \right) \quad (1.13)$$

Si l'ion incident est plus léger que les atomes de la cible, les deux mécanismes sont possibles, mais seul le premier mécanisme est réellement efficace à incidence normale.

Le deuxième mécanisme devient en pratique le seul efficace, si les masses sont voisines ou, si la masse de l'ion incident est supérieure à la masse de l'atome de la cible. La différence entre les énergies caractéristiques des deux mécanismes de pulvérisation est très grande parce que l'énergie de déplacement E_d d'un site en volume est toujours beaucoup plus élevée que l'énergie de liaison E_1 en surface de la cible.

1.5-La pulvérisation réactive

La pulvérisation réactive, et en particulier la pulvérisation magnétron réactive, est un processus de dépôt dans lequel les atomes pulvérisés (éjectés) d'une cathode métallique se combinent avec des molécules gazeuses pour former un composé en surface d'un échantillon.

Dans la figure 1.7, on présente un schéma simplifié de la pulvérisation réactive. En général, la formation d'un film composé se produit à la surface du substrat et non pas en phase gazeuse ou vapeur ; d'où un problème de la contamination de la cible cathodique. S'il y a suffisamment de gaz réactif, il y aura aussi réaction avec la cible au niveau de sa surface. Le problème de cette technique est qu'il s'agit de contrôler la contamination de la cathode par le gaz réactif. Il s'agit donc de contrôler les conditions de dépôt (pression totale, pression partielle du gaz réactif, puissance de la cathode, géométrie du système) [7].

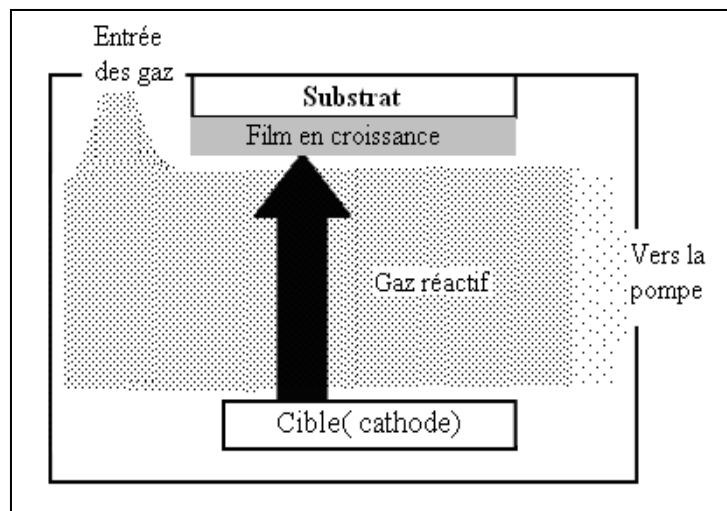


Figure 1.7 : Schéma simplifié de la pulvérisation réactive [7].

1.6-Avantages

Le dépôt par pulvérisation cathodique présente par rapport au dépôt par évaporation les avantages suivants [3]:

- ✓ Bonne uniformité d'épaisseur du matériau déposé sur les plaques en utilisant des cibles de surface importante.
- ✓ Composition des alliages mieux contrôlée que par évaporation.
- ✓ La surface des substrats peut être nettoyée sous vide avant dépôt.

1.7-Inconvénients

Les inconvénients liés à ce type de dépôt sont principalement [3]:

- ✓ Vitesse de dépôt faible pour certains matériaux comme le SiO_2 ou le Si.
- ✓ Certains matériaux comme les matériaux organiques ne supportent pas le bombardement ionique.
- ✓ Le niveau de vide est moindre dans les équipements de dépôt par pulvérisation que ceux de dépôt par évaporation. La possibilité d'insertion d'impuretés dans les couches déposées est donc plus importante avec la méthode de pulvérisation.

1.8-Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté la méthode de la pulvérisation cathodique destinée aux dépôts des films minces, représentant le noyau de notre étude, d'une façon simple et objective en définissant la méthode, décrivant le processus et évoquant les avantages et les inconvénients.

CHAPITRE : 2
LES PEROVSKITES

CHAPITRE : 2

Les pérovskites

2.1-Introduction

Il existe aujourd'hui trois générations principales pour les technologies photovoltaïques. Les matériaux absorbeurs de ces cellules solaires peuvent être des semi-conducteurs inorganiques, organiques ou hybrides. La première filière réunit les technologies photovoltaïques de 1ère génération et comprend des cellules à base de silicium monocristallin ou de germanium, généralement dopés au phosphore ou au bore.

La deuxième filière, dite deuxième génération, regroupe les systèmes photovoltaïques à couche mince. Dans cette filière, on retrouve les cellules au silicium amorphe hydrogéné, au tellure de cadmium (CdTe), au (di) séléniure de cuivre indium gallium (CIGS) et au sulfure de cuivre et d'étain-zinc (CZTS).

Les technologies PV de troisième génération comprennent les cellules solaires à colorant (DSSC), les photovoltaïques organiques (OPV), les quantum dots et les pérovskites. Ces nouvelles technologies doivent combiner plusieurs propriétés notamment des rendements élevés, une bonne stabilité et un faible coût de fabrication afin de pouvoir rivaliser avec la technologie silicium. Pour ces raisons, les recherches se sont focalisées durant ces dernières années sur les cellules solaires à base de matériaux pérovskites hybrides, grâce à l'augmentation spectaculaire des rendements mesurés [9-10].

Ce Chapitre, est dédié à l'état de l'art des pérovskites hybrides plus précisément la sous-famille des pérovskites 3D. Pour cette sous-famille, nous détaillons la structure cristalline, les structures de bandes, les propriétés excitoniques. Nous citons aussi les applications potentielles de ces matériaux.

2.2-Pérovskites hybrides 3D (*Pérovskite simple cation*)

Les pérovskites forment l'une des plus vieilles familles de cristaux décrites par la cristallographie. C'est le minéralogiste allemand Gustav Rose qui en fait pour la première fois mention en 1839, en nommant ainsi le titanate de calcium CaTiO_3 en l'honneur du minéralogiste russe Lev Alexeïevitch Perovski. Depuis, ce nom est utilisé pour tous les

composés partageant la structure cristallographique du titanate de calcium et sa stœchiométrie ABX_3 . En 1978, le cristallographe allemand Dieter Weber de l'université de Stuttgart a eu l'idée d'inclure une molécule organique au sein de la structure pérovskite et a synthétisé pour la première fois la pérovskite hybride organique/inorganique halogénée $CH_3NH_3PbI_3$ (figure 2.1).

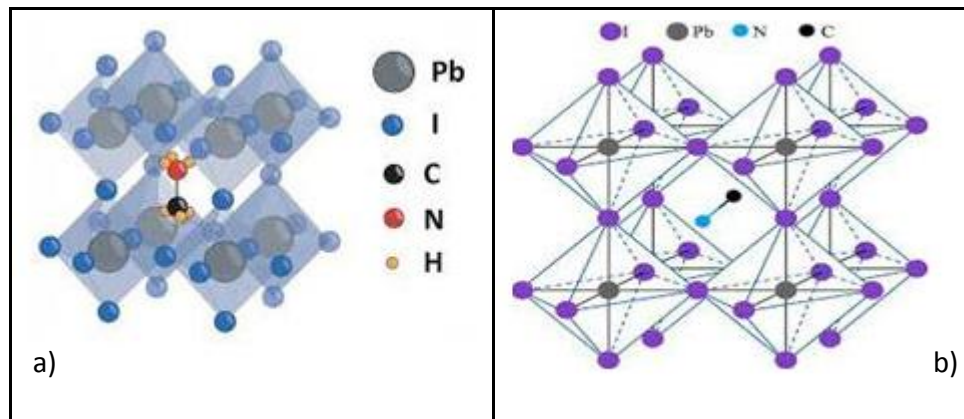


Figure 2.1: Structures cristallines de la pérovskite hybride $CH_3NH_3PbI_3$.

a) Gris : Pb, Bleu : I, Noir : C, Rouge : N, Rose : Hydrogène [11]

b) Gris : Pb, Violet : I, Noir : C, Bleu : N [12]

L'état de l'art des connaissances sur les structures cristallines, électroniques et optiques de la pérovskite hybride " $CH_3NH_3PbI_3$ ", communément appelée MAPI, qui est celle utilisée dans les cellules solaires, évolue très vite à cause de l'engouement des chercheurs pour ce matériau. Le surprenant désordre dynamique de la molécule de méthylammonium $CH_3NH_3^+$ (notée MA) dans MAPI a été l'objet d'étude de quelques travaux.

Ce n'est qu'en 2009 que le groupe de T. Miyasaka de l'Université de Yokohama remettra cette pérovskite sur le devant de la scène en l'incorporant dans des cellules solaires à pigment photosensible [13]. Quelques travaux prennent la suite de ce premier essai et les rendements des cellules à pigment pérovskite grimpent de 6,5% en 2011 [14] jusqu'à 9% en 2012 par l'équipe de N.G. Park de l'Université de Sungkyunkwan [15]. C'est à partir de cette date que les pérovskites vont faire leur véritable percée dans le monde du photovoltaïque.

2.3-Type de structures des cellules solaires Pérovskites

En 2013, l'équipe de H. Snaith publie une cellule solaire à pérovskite présentant un rendement de 15 % [16]. Cette publication marque une rupture avec les travaux précédents car la couche de pérovskite n'est plus déposée sous la forme de nanocristaux, mais sous la forme

d'un film polycristallin épais de plusieurs centaines de nanomètres comme dans une cellule solaire en couche mince conventionnelle. La couche de pérovskite active assure à la fois la génération et le transport des charges.

La figure 2.2, présente le schéma d'une cellule solaire en architecture planaire de type "NIP" [17]. Les radiations incidentes sont absorbées dans la couche active de pérovskite et forment une paire électron-trou (notés respectivement e^- et h^+). Le champ électrique interne créé par la différence de niveaux de Fermi des électrodes provoque la diffusion des électrons vers la couche conductrice d'électrons (contact de type n) et la diffusion des trous vers la couche conductrice de trous (contact de type p). Les charges sont ensuite collectées par les électrodes et un courant se crée.

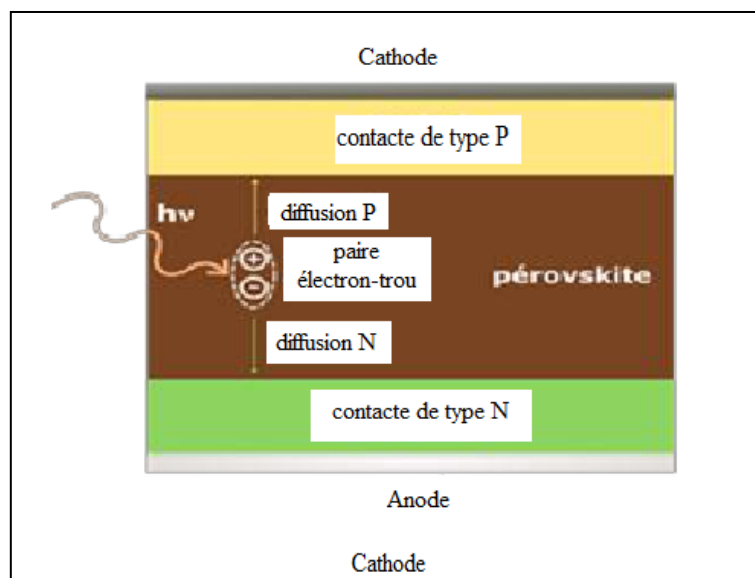


Figure 2.2 : Structure d'une cellule solaire à pérovskite en hétéro-structure planaire de type "NIP"[17].

Le nom "NIP" provient ainsi de l'alternance des couches conductrices ("N" ou "P") entourant la couche active de pérovskite. Dans la structure "PIN", l'ordre de l'empilement des couches est simplement inversé (cathode en-dessous et anode au-dessus, le substrat étant situé en-dessous). Ce schéma montre que, peu importe l'ordre de l'empilement "NIP" ou "PIN", la couche active doit posséder les propriétés du semi-conducteur intrinsèque ("I") pour que la cellule solaire puisse fonctionner efficacement.

2.4-Technologies photovoltaïques et rendements

Les rendements importants des cellules solaires à pérovskite en architecture NIP ou PIN ont montré que MAPI était un semi-conducteur intrinsèque dont les propriétés optoélectroniques sont particulièrement bien adaptées au photovoltaïque. Les rendements énergétiques des cellules solaires à base de MAPI n’ont eu de cesse d’augmenter par la suite.

La figure 2.3, présente les rendements de conversion photovoltaïque de diverses technologies de cellules solaires homologuées par l’institut américain NREL (National Renewable Energy Laboratory).

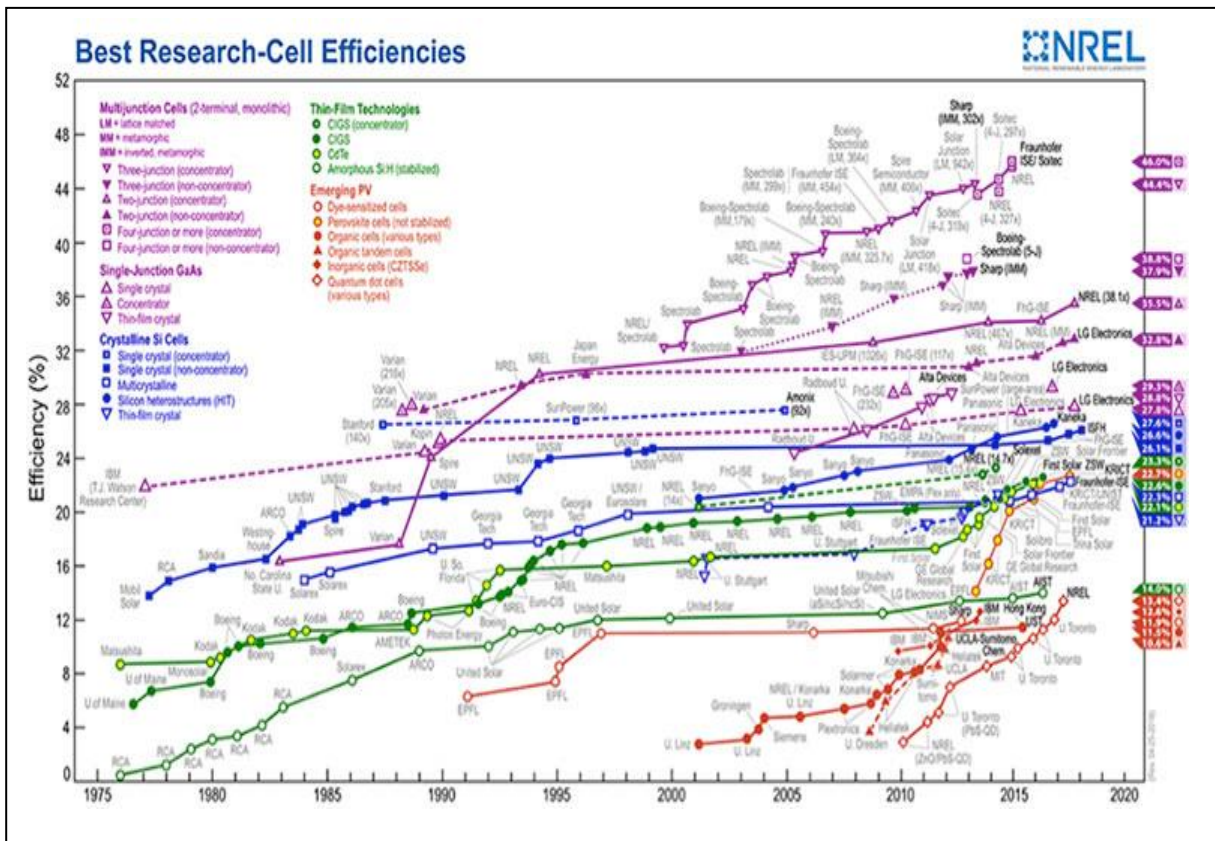


Figure 2.3: Charte des rendements photovoltaïques de différentes filières technologiques de cellules solaires [18]

On peut remarquer sur ce graphique que les rendements des cellules solaires à pérovskite ont démontré une ascension fulgurante après 2013, jusqu’à un record confirmé par la NREL de 23,3 %. Le dernier rendement obtenu place les pérovskites hybrides au niveau des autres technologies en couche mince comme le CIGS, et les rapproche des performances du silicium.

L'explication de ces rendements impressionnants est à chercher du côté des propriétés optoélectroniques de MAPI. En outre, MAPI fonctionne dans un régime de porteurs libres à température ambiante, ce qui facilite la collecte des charges par les électrodes [19].

La longueur de diffusion L_D est une grandeur physique permettant de quantifier la capacité d'un matériau semiconducteur à transporter des charges électriques. Concrètement, L_D donne une estimation de la distance moyenne qu'une charge peut parcourir dans le matériau avant de se recombiner. La longueur de diffusion des charges dans les couches minces de MAPI a ainsi pu être estimée à environ $1 \mu\text{m}$ [20]. Cette valeur est inférieure à la longueur de diffusion des charges dans le silicium ($100 \mu\text{m}$ [21]) mais est tout de même suffisante pour que la majorité des charges puisse être transportées à travers toute l'épaisseur de la couche active (environ 300 nm) et collectées par les électrodes.

MAPI possède enfin un avantage non négligeable par rapport aux autres matériaux utilisés en couche mince comme le CdTe ou le CIGS : les éléments qu'il contient sont abondants et bon marché. De plus, contrairement au silicium qui nécessite des très hautes températures lors de sa fabrication, cette pérovskite peut être déposée en couche mince via des procédés à basse température dits de "chimie douce" comme le spin-coating. Ceci permet de réduire considérablement les coûts de production [22].

2.5- Structure cristalline

La pérovskite à base de plomb de formule $(\text{R-NH}_3)\text{PbX}_3$, est la plus connue et à l'origine du « breakthrough » (c'est le mot de révolution en anglais employé pour qualifier le phénomène d'engouement autour de ce matériau). Ce matériau, permet un réel espoir pour une utilisation massive dans le domaine du photovoltaïque, à base d'iode : $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Elle contient un des cations organiques parmi les plus petits possible: $(\text{CH}_3\text{-NH}_3)^+$ [23].

Dans la suite on appellera plus généralement MAPX les composés $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ où X est un ion halogénure. La structure cristalline complète de MAPI est encore un sujet de recherche actif [24].

Dans la littérature, les premières études de la structure cristalline ont commencé intensivement dès 2013. Les mesures de diffraction X d'une poudre de MAPI montrent une bonne cristallinité, démontrée par la présence de nombreux pics de diffraction (figure 2.4).

A partir de ce spectre, les auteurs ont identifié une structure tétragonale ($I4/mcm$) à température ambiante [25].

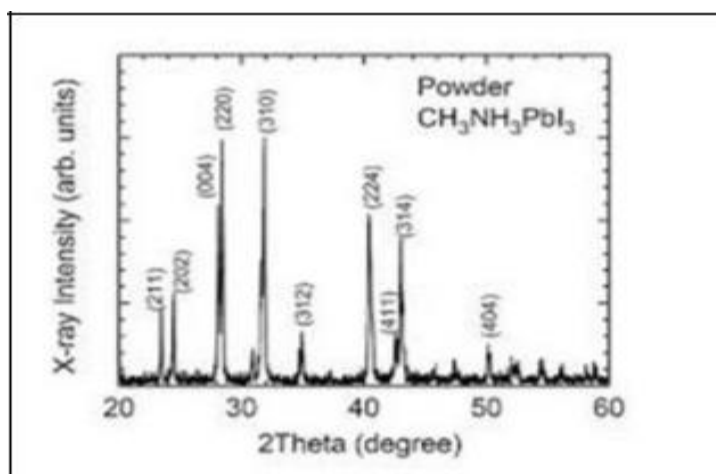


Figure 2.4: Spectre de diffraction X d'une poudre de MAPI [25].

La figure 2.5, présente la structure cristallographique des pérovskites 3D qui dépend de la nature des ions halogénures : à température ambiante, un cristal MAPI présente une structure tétragonale tandis que MAPbBr et MAPbCl présentent une structure cubique [26]. Elle dépend aussi de la température : les premières mesures de diffraction X en fonction de la température sur un cristal de MAPI montrent des transitions de phase de réseau cubique à haute température ($Pm\bar{3}m$) au réseau tétragonale ($I4/mcm$) à température ambiante puis au réseau orthorhombique ($Pnam$) à plus basse température [27].

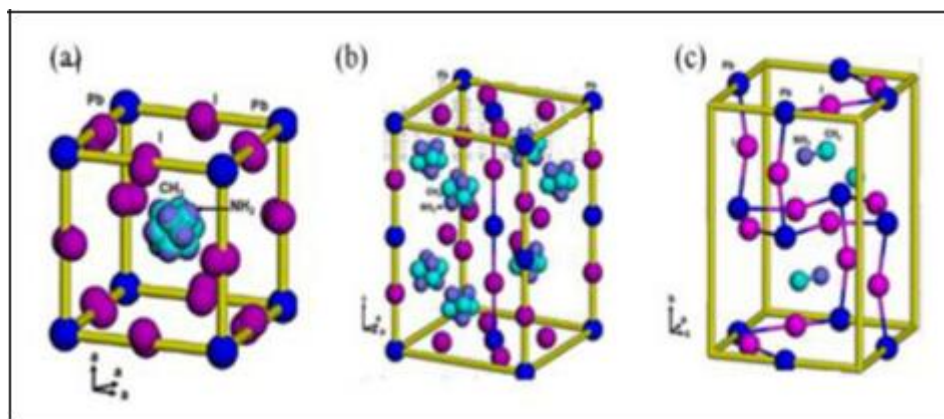


Figure 2.5 : Les trois structures cristallines de la MAPI ($CH_3NH_3PbI_3$) : (a) cubique, (b) tétragonale et (c) orthorhombique [28].

Un résumé des transitions de phase connues de pérovskites $CH_3NH_3PbX_3$ a été fait par C. Stoumpos [16]: les températures critiques de ces transitions varient suivant la nature de l'ion halogénure. L'étude des transitions de phase de ces matériaux est importante pour les applications photovoltaïques (voir tableau 2.1) [28].

Phase	Température (°K)	Structure	Groupe d'espace
Γ	< 162	Orthorhombique	P22211
Δ	162– 327	Tétragonale	I4/mcm
A	> 327	Cubique	Pm3m

Tableau 2.1 : Transition de phase de la MAPI [28].

En effet, le changement de phase au sein d'un dispositif soumis à des contraintes externes peut engendrer une dégradation de ce dernier. En particulier, la transition de phase tétragonal-cubique de MAPI, qui peut avoir lieu dans les conditions d'utilisation. Le passage de la phase tétragonale à la phase cubique, au-delà de 327°K, induit une dilatation de la structure (augmentation des paramètres de mailles) et expansion du volume. Néanmoins, les conditions thermiques dans lesquelles les cellules solaires fonctionnent pourront atteindre les 80°C ce qui rend l'étude des transitions de phase de ces matériaux (entre le cubique et le tétragonal) primordial car il se produit dans une gamme de température qu'une cellule solaire peut subir quotidiennement [29].

Par conséquent, la dilatation thermique du matériau et son rôle dans la stabilité de la couche mince et du dispositif photovoltaïque, doit donc être prise en compte lors de l'optimisation des dispositifs [29]

2.6- Structure électronique

J. Even et L. Pedesseau, théoriciens de l'INSA de Rennes ont été les premiers à calculer la structure de bandes de MAPI, en utilisant la Théorie Fonctionnelle de Densité (DFT : Density Functional Theory) [24]. L'aspect qui a été réellement nouveau dans l'approche de J. Even, est l'utilisation des méthodes de calculs des semiconducteurs inorganiques (approche par fonctions de Bloch de la structure périodique des pérovskites 3D) pour l'étude de composés hybrides. Ainsi, au lieu de parler de HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) et de LUMO (Lower Unoccupied Molecular Orbital) [24], vocabulaire utilisé pour les semiconducteurs organiques, il est maintenant bien admis qu'on peut parler de bandes de valence et de bandes de conduction pour décrire la structure électronique des pérovskites hybrides.

La figure 2.6, montre la structure de bandes calculée par L. Pedesseau et J. Even pour MAPI. Les bandes de valence et de conduction des cristaux moléculaires $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$

proviennent de l'hybridation des orbitales atomiques 6s du Pb avec les orbitales atomiques np de X⁻ : n = 5 pour I, n = 4 pour Br et n = 3 pour Cl.

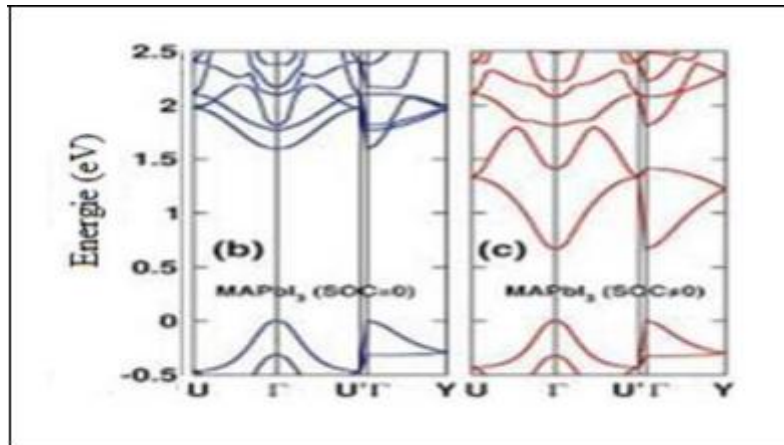


Figure 2.6 : Structure de bandes (b) MAPI en ne tenant pas compte du couplage spin-orbite et (c) MAPI en tenant compte du couplage spin-orbite [24].

J. Even, a montré que la prise en compte du couplage spin-orbite a deux conséquences majeures. D'une part, elle permet de mieux rendre compte du gap optique expérimental : quand on ne prend pas en compte le couplage spin-orbite, le calcul fournit une valeur de gap optique beaucoup trop élevée (la valeur expérimentale des gaps optiques de MAPBr et MAPI est de 2.34 eV et 1.64 eV). D'autre part, on voit clairement sur la figure 2.6 (c) que le couplage spin-orbite introduit une levée de dégénérescence en bande de conduction de l'ordre de 0.8 eV, ce qui est tout à fait remarquable et inhabituel, car dans les semiconducteurs inorganiques tels que GaAs ou CdTe par exemple, le couplage spin-orbite introduit une levée de dégénérescence en bande de valence.

2.7- Masses effectives des électrons et des trous

N.G. Park et al [25], ont calculé les valeurs de masses effectives pour MAPBr : $m_e=0.25m_0$ pour les électrons en bande de conduction et $m_h=0.12m_0$ pour les trous en bande de valence, sans prendre en compte le couplage spin-orbite (m_0 , est la masse de l'électron libre). D'autres études prenant en compte le couplage spin-orbite ont montré que les valeurs de masse effectives pour la phase pseudo cubique de MAPI sont $m_e^*=0.23m_0$ et $m_h=0.29m_0$ [24].

Une valeur expérimentale de la masse effective de l'exciton (particule que nous définirons par la suite) a été mesurée : $m=0.104m_0$ [24]. Si on prend une masse équivalente

pour les électrons et les trous, on obtient alors l'ordre de grandeur suivant : $m_e=0.208m_0$ et $m_{hh}=0.208m_0$.

Ces valeurs de masses effectives sont plutôt légères, elles peuvent se comparer à celles trouvées dans le silicium : $m_e=0.19m_0$ et $m_{hh}=0.53m_0$ pour les trous lourds, $m_{lh}=0.16m_0$ pour les trous légers.

2.8- Propriétés optiques et effets excitoniques

2.8.1- Propriétés optiques

La sous-famille des pérovskites 3D possède des propriétés optiques intéressantes, en particulier MAPI dans le cadre des applications photovoltaïques, car son spectre d'absorption à température ambiante s'étend de l'ultra-violet au proche infrarouge, avec un front d'absorption situé à 1.6eV [24], et un coefficient d'absorption de l'ordre de $10^4 - 10^5 \text{cm}^{-1}$ [17].

Dans le cadre d'une application pour le photovoltaïque, il peut être intéressant d'utiliser un semi-conducteur de gap direct afin d'augmenter le coefficient d'absorption de la couche active et ainsi diminuer l'épaisseur du dispositif.

2.8.2- Excitons

Lorsqu'un semi-conducteur absorbe un photon d'énergie supérieur à l'énergie de son gap E_g une paire électron-trou est créée, c'est-à-dire qu'un électron est promu dans la bande de conduction et un trou est généré dans la bande de valence. Après thermalisation de l'électron vers le bas de la bande de conduction et du trou vers le haut de la bande de valence, cette paire électron-trou interagit par attraction électrostatique coulombienne, ce qui a pour effet de stabiliser son énergie. Le couple ainsi formé est nommé exciton et est caractérisé par l'énergie de liaison E_b qui représente l'énergie qu'il est nécessaire d'apporter pour le dissocier.

L'exciton formé par association d'un électron (e^-) et d'un trou (h^+) en interaction coulombienne est assimilé à une quasi-particule (effets excitoniques). Son rayon de Bohr a_B représente la distance moyenne entre ces deux particules. Il existe deux types d'excitons (voir figure 2.7): les excitons de Wannier-Mott et les excitons de Frenkel. Alors que les excitons de Frenkel sont caractérisés par un faible rayon de Bohr et une énergie de liaison élevée ($a_B \approx 1 \text{ \AA}$; $E_b \approx 1 \text{ eV}$), les excitons de Wannier-Mott possèdent un grand rayon de Bohr et une

énergie de liaison plus faible ($a_B \approx$ quelques nm ; $E_b \approx$ quelques meV). Les excitons de Wannier présentent la particularité de pouvoir se délocaliser sur un grand nombre de mailles cristallines, ce qui leur confère le titre d'"excitons libres". Les excitons de Wannier se rencontrent généralement dans les semi-conducteurs possédant une grande constante diélectrique, notamment les semi-conducteurs inorganiques, alors que les excitons de Frenkel se rencontrent plutôt dans les matériaux organiques [17].

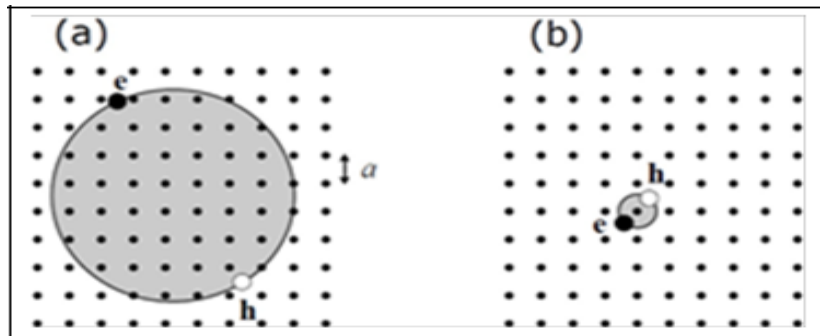


Figure 2.7: Schéma représentant les excitons: (a) de Wannier- Mott et (b) de Frenkel [17].

2.9-Techniques de dépôt

Durant les dernières années, les méthodes de synthèse des pérovskites hybrides ont considérablement évolué pour l'élaboration de couche mince de haute qualité cristalline afin de garantir de meilleures performances en dispositifs. Sur la figure 2.7, sont présentés les différentes techniques de dépôt de la pérovskite telles que : dépôt en solution (voie chimique) en une étape et en deux étapes, procédés en solution assistés par phase vapeur et dépôts par co-évaporation[30]

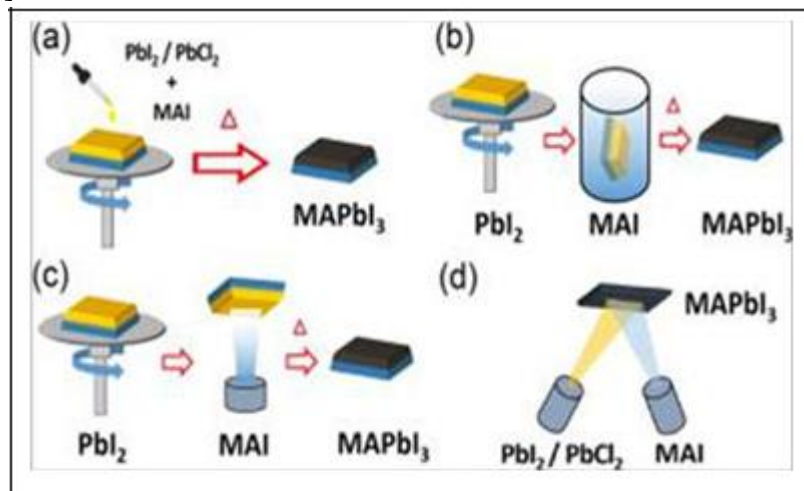


Figure 2.8 : Techniques de dépôt des couches minces pérovskite MAPI : (a) dépôt en solution (voie chimique) en une étape, (b) dépôt par voie chimique en deux étapes, (c) dépôt en deux étapes par solution et évaporation et (d) dépôt par co-évaporation [30].

2.9.1-Dépôt en solution (voie chimique) en une étape

C'est la méthode de dépôt, la plus couramment utilisée en raison de sa simplicité et du faible coût du procédé de fabrication (figure 2.7 (a)). La solution de précurseurs est déposée par spin coating sur le substrat et est ensuite recuite, généralement en boîte à gants. Plusieurs paramètres doivent être contrôlés tels que les températures et les temps de recuit, l'environnement chimique (niveaux d'oxygène et d'humidité), afin d'obtenir la cristallinité, la phase et la morphologie de la pérovskite souhaitée.

2.9.2-Dépôt en solution (voie chimique) en deux étapes

Plusieurs manières sont possibles et peuvent être combinées pour cette technique de dépôt, mais de manière générale le principe est le même : en premier lieu, le précurseur contenant l'ion métallique (sel de plomb) est déposé sur le substrat, puis le substrat est exposé à un liquide ou sel organique pour initier la réaction, étape durant laquelle le film de PbI_2 se transforme en pérovskite (figure 2.7(b)). La couche sera ensuite recuite pour éliminer l'excès de sel organique et de solvant et assurer une meilleure cristallinité de la couche.

2.9.3-Dépôt en deux étapes par solution et évaporation

Cette méthode de dépôt est une modification de la méthode de dépôt en solution en deux étapes, dans laquelle le sel de plomb est déposé par spin coating et la MAI est introduite en phase vapeur plutôt que par voie liquide en solution (figure 2.7 (c)). Cette méthode permet un meilleur contrôle de la morphologie et de la taille des grains via la cristallisation gaz-solide ce qui permet d'obtenir des couches minces uniformes et homogènes.

2.9.4-Dépôt par co-évaporation

Le dépôt par co-évaporation (figure 2.7 (d)) consiste à faire déposer simultanément le sel de plomb (PbCl_2 ou PbI_2) et les iodures ou chlorure de méthylammonium en phase vapeur. Cette technique permet de réaliser des couches minces ayant une épaisseur et une composition uniformes sans présence de joints de grains.

Bien que les dépôts thermiques par évaporation permettent d'obtenir des couches homogènes, il est indispensable de contrôler précisément la température pendant le dépôt de manière à conserver la stabilité des précurseurs.

2.10- Stabilité des cellules solaires Pérovskites

Malgré des performances augmentant de manière explosive avec le temps (rendement élevé), les cellules solaires à base de MAPI présentent tout de même des inconvénients, dont le plus important est leur faible durée de vie. Les principales causes de dégradation des cellules solaires peuvent être liées à divers facteurs externes tels que : l'oxygène, la température, la lumière et l'humidité en produisant de l'iodure de plomb PbI_2 , connu pour être un polluant toxique pour les organismes vivants [30].

De nombreux travaux se font actuellement afin d'augmenter la stabilité de ces dispositifs. Une piste d'amélioration peut provenir de la maîtrise des procédés d'encapsulation qui permettraient d'empêcher la diffusion des composés néfastes aux pérovskites hybrides dans le dispositif. Cependant, malgré l'augmentation de stabilité les durées de vie des dispositifs incorporant des pérovskites hybrides 3D restent limitées à quelques milliers d'heures (c'est-à-dire quelques mois). Cette durée de vie est donc encore bien en-dessous de l'objectif de 20 ans de fonctionnement fixé par l'industrie.

Ces pérovskites restent néanmoins prometteuses pour des applications dans des dispositifs moins exposés à un environnement hostile comme les diodes électroluminescentes (LEDs), les lasers, ou les photodétecteurs [28] ; Et, une nouvelle piste a toutefois émergé très récemment et pourrait provenir d'une autre sous-famille de pérovskites hybrides : les pérovskites dites "à 2-dimensions".

2.11- Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté tout d'abord les différentes filières du photovoltaïque en mettant l'accent sur le grand engouement qu'ont connu les cellules solaires à base de pérovskites. La structure cristalline des pérovskites, de manière générale, a été présentée en expliquant la structure des pérovskites simple cation, en détaillant la structure MAPI et ses transitions de phases. Ensuite, nous avons présenté l'architecture simple et possible des cellules solaires à base de pérovskite. De même, nous avons présenté les techniques de dépôt les plus répandues, et évoqué les principaux paramètres perturbant la stabilité des pérovskites MAPI.

CHAPITRE : 3

RESULTATS DE LA SIMULATION

CHAPITRE : 3

Résultats de la simulation

3.1-Introduction

Dans un processus de pulvérisation, un ion entrant entre en collision avec un atome du matériau cible et déclenche des cascades de collisions secondaires conduisant à des agitations cinétiques et thermiques des atomes cibles. Les ions de gaz nobles (Ar, Ne), sont couramment utilisés dans les expériences de pulvérisation parce que l'utilisation d'autres ions (par exemple : N_2^+ , O_2^+) peut provoquer des changements locaux dans la composition de la surface, d'où une morphologie non attendue ou non souhaitable [31–32].

En raison de la nature de la pulvérisation, les données statistiques de collisions sont traitées et exploitées par les approches de simulations de Monté Carlo [33].

Une suite de simulation Monté Carlo a été développée par Ziegler et Biersack [34-35], expliquant en détail le contexte théorique des calculs et des algorithmes de simulation intégrés dans les logiciels TRIM (Transport of Ion in Matter) et SRIM (Stopping and Range of Ions in Matter), comprenant le calcul de certains paramètres de pulvérisation à savoir le rendement de pulvérisation.

Ainsi, dans ce travail le logiciel TRIM dans SRIM est utilisé pour déterminer le rendement de pulvérisation dans les perovskites de plomb. L'effet de l'énergie d'incidence et de l'angle d'incidence du faisceau d'ions sur le rendement de pulvérisation est étudié.

3.2-Procédure

Après installation du logiciel sur l'ordinateur, le dossier SRIM nous permet d'accéder au fichier exécutable "SRIM.exe", en cliquant dessus une page apparait tel que représenté sur la figure 3.1 :



Figure 3.1 : Fichier exécutable "SRIM.exe".

En cliquant sur la case « TRIM Calculation », on accède au logiciel de calcul (voir figure 3.2) dans lequel, on doit introduire les données nécessaires : le faisceau d'ions incident ou gaz de pulvérisation, le matériau cible, l'énergie et l'angle d'incidence, et faire un choix adéquat sur le type de calcul à faire (pulvérisation).

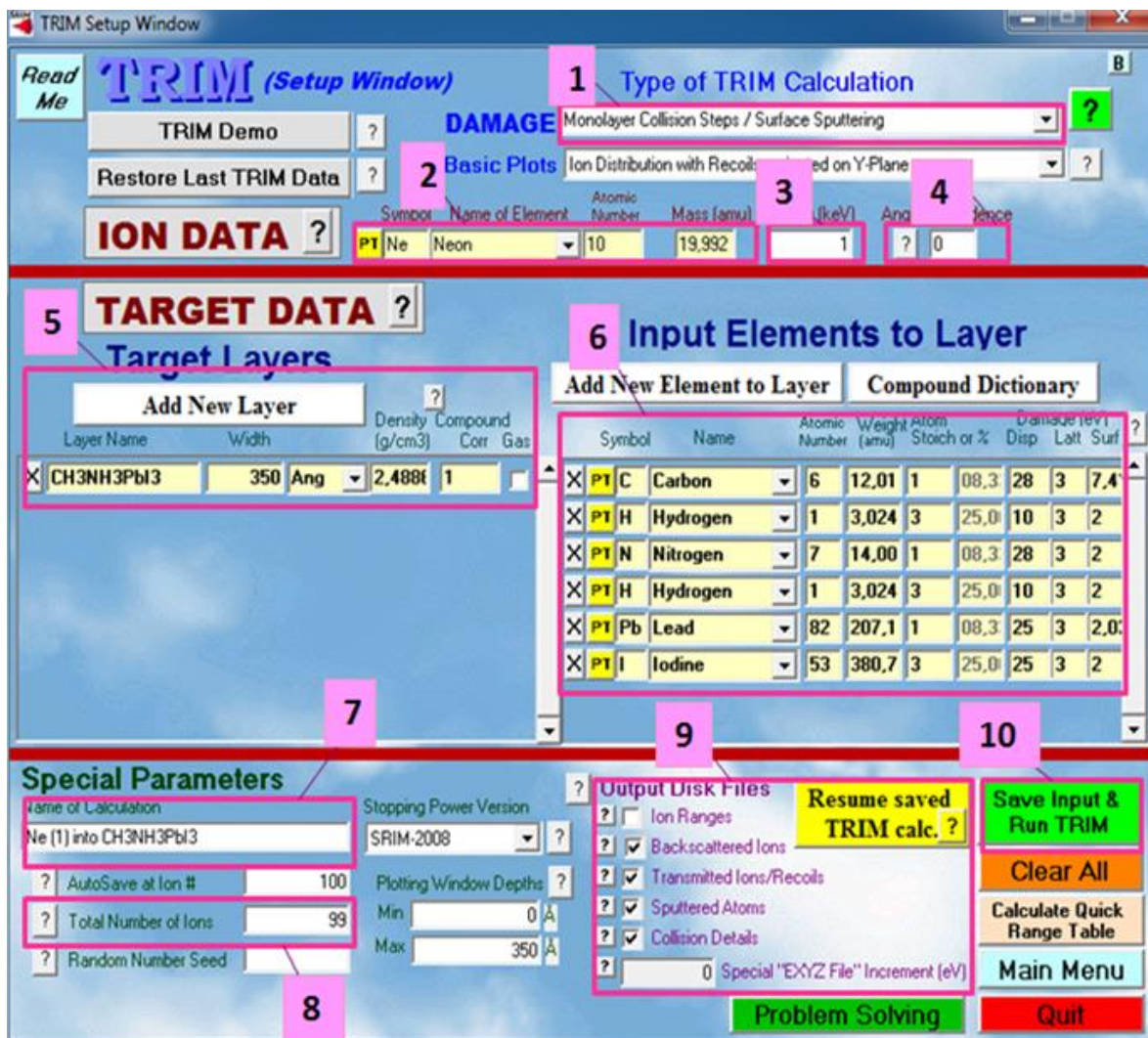


Figure 3.2 : Interface du programme TRIM

L'interface du programme SRIM possède plusieurs options. Les options de 1 à 10 permettent de choisir les paramètres d'entrée et de sortie regroupés dans le tableau 3.1 :

		Options
Paramètres d'entrées	1	Elle permet de choisir les phénomènes à étudier parmi : -L'endommagement de la cible et la distribution des ions ; -L'implantation ionique ; -La pulvérisation ; -L'énergie spécifique, l'angle, profondeur des ions.
	2	Les données d'ions incidents : ions, symbole, nombre atomique, masse atomique.
	3	Energie des ions incidents en keV.
	4	L'angle d'incidence des ions entre 0° et 90°.
	5	La nature du matériau cible.
	6	Le nom, le nombre atomique de la cible et l'énergie des liaisons des atomes.
	7	Nom de simulation : Ne+ (projectile), CH ₃ NH ₃ PbI ₃ (cible).
	8	Le nombre d'ions qu'on peut introduire peut aller jusqu'à 9999999 ions et la valeur proposée par défaut est de 99999 ions.
Paramètres de sortie	9	Range.txt : tableau de la répartition finale des ions et des atomes cible de recul. Backscat.txt : cinétique de tous les ions rétrodiffusés (énergie, emplacement et trajectoire). Transmit.txt : cinétique de tous les ions transmis (énergie, localisation et trajectoire). Sputter.txt : cinétique de tous les atomes de la cible par pulvérisation de la cible. Collision.txt : tableau de toutes les collisions atomiques ions/cibles qui conduisent à endommager la cible.
	10	Enregistrer l'entrée et Exécution.

Tableau 3.1 : paramètres d'entrée et de sortie de TRIM.

Une fois toutes les cases remplies, on lance le calcul en cliquant sur la case adéquate (Save Input and Run TRIM); une page de calcul apparait tel que représenté sur la figure 3.3, où toutes les informations sont mentionnées :

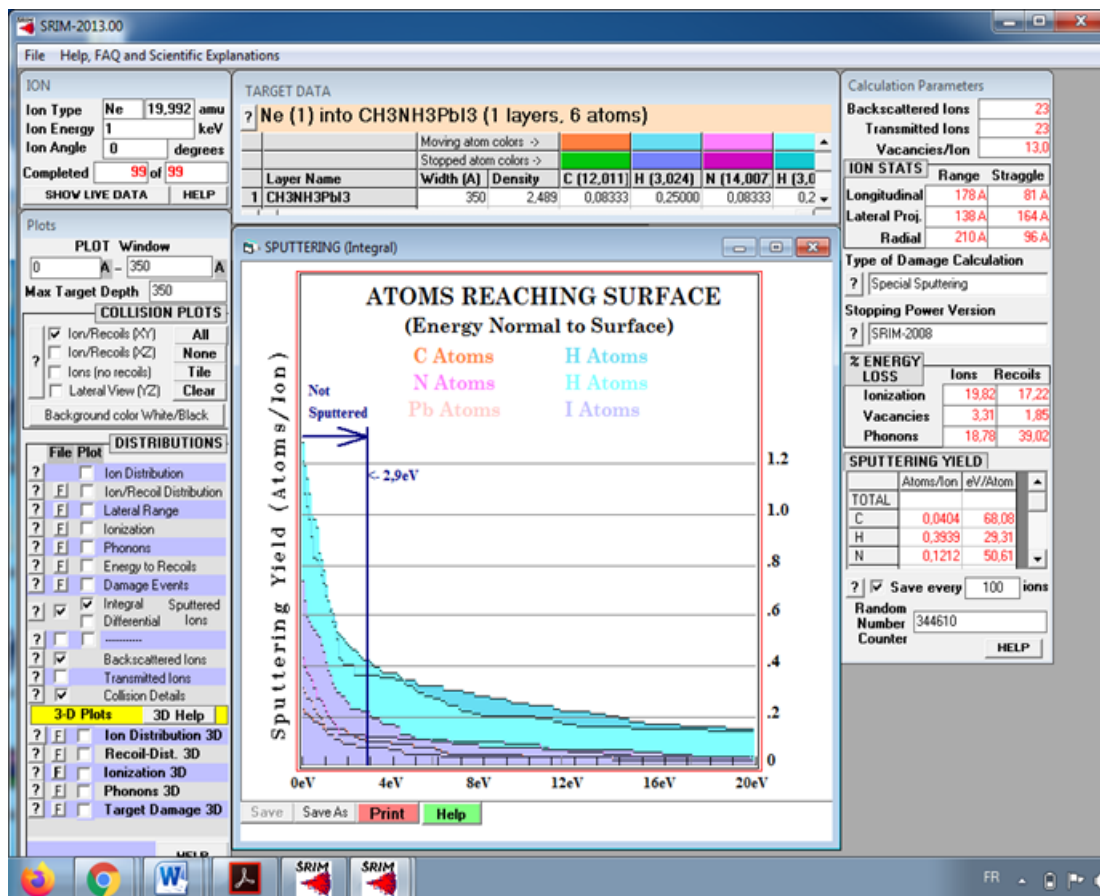


Figure 3.3 : Résultats de la simulation.

3.3-Résultats et discussions

Dans ce travail, nous avons choisis comme matériau cible le pérovskite de référence de formule CH₃NH₃PbI₃, le méthylammonium plomb iodée connu aussi sous le nom de MAPI ; Dans cette structure, le cation organique A est le méthylammonium CH₃NH₃⁺(MA). Un excellent absorbeur dans les cellules solaires grâce à ses propriétés optiques et électriques. Et, le gaz formant le faisceau d'ions incident, le néon (Ne) un gaz noble inoffensif, couramment utilisé autant que l'argon dans les expériences de pulvérisation en raison de sa nature inerte et sa faible réactivité avec la cible pulvérisée. Lors de la simulation, on a utilisé 100 particules d'ions incidents.

Rappelons, qu'on s'est intéressé au calcul du rendement de pulvérisation sous l'influence de divers paramètres, à savoir :

- l'angle d'incidence ;
- l'énergie du faisceau d'incidence ;
- l'épaisseur du matériau ;
- la densité volumique du matériau.

Deux valeurs de densités ont été utilisées, l'une calculée et donnée par le logiciel lui-même $\rho = 2.48863337 \text{g/cm}^3 \approx 2.49 \text{g/cm}^3$ et l'autre valeur réelle (expérimentale) trouvée dans la littérature $\rho = 4.16 \text{g/cm}^3$ [36-37]. Pour l'épaisseur de la cible à pulvériser, notre choix s'est porté sur deux valeurs possibles réellement : $e = 35 \text{ nm}$ et $e = 70 \text{ nm}$. De même pour l'énergie du faisceau incident, trois valeurs sont utilisées : 1 keV, 5 keV et 10 keV.

3.3.1-Influence de la variation de l'angle du faisceau incident

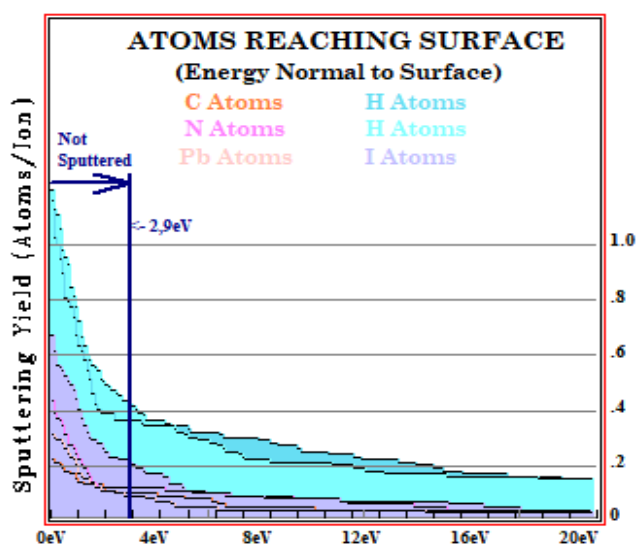
Dans un premier temps, on fixe la totalité de tous les paramètres : épaisseur $350 \text{ \AA} = 35 \text{ nm}$, la densité volumique de la cible $\rho = 2.48863337 \text{g/cm}^3 \approx 2.49 \text{g/cm}^3$ et l'énergie incidente à 1 keV et pour l'angle du faisceau incident s'est porté sur les valeurs suivants : $0^\circ, 15^\circ, 30^\circ, 45^\circ, 65^\circ$ et 85° ; Les résultats obtenus sont représentés sur le tableau 3.2, la figure 3.4 et la figure 3.5, où, on peut remarquer, qu'en fonction de la variation de l'angle d'incidence, les valeurs les plus élevées du rendement de pulvérisation sont atteintes à un angle de 85° concernant le carbone, l'iode et le plomb; Alors que, pour l'azote et l'hydrogène des molécules CH_3 et NH_3 les valeurs maximales sont atteintes à 65° ;

De même, lors de l'utilisation de 5 keV énergie du faisceau incident (résultats représentés sur le tableau 3.3 et la figure 3.6), les valeurs maximales pour pratiquement tous les éléments sont atteintes à 85° , sauf pour l'hydrogène de la molécule NH_3 , sa valeur du rendement de pulvérisation la plus élevée est atteinte à 65° .

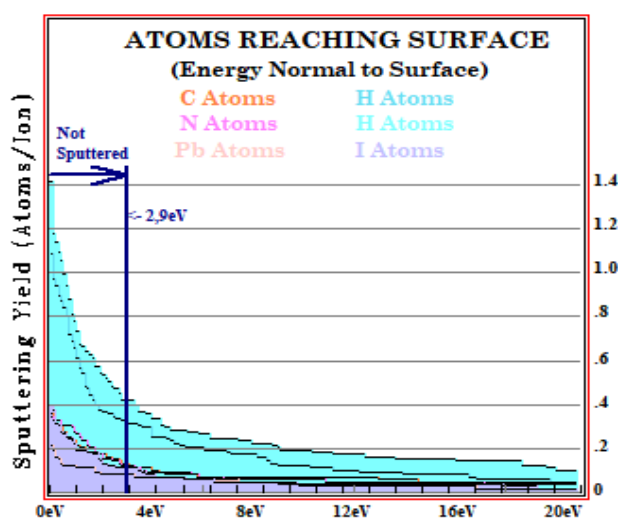
Le dernier cas, c'est-à-dire pour 10 keV (résultats représentés sur le tableau 3.4 et la figure 3.7) et pour tous les éléments chimiques, le rendement est maximale à 85° ;

Angle d'incidence	C	H ⁽¹⁾	N	H ⁽²⁾	Pb	I
0°	0.0404	0.3939	0.1212	0.4747	0.0808	0.2424
15°	0.0606	0.3636	0.1414	0.4242	0.0707	0.1717
30°	0.0808	0.5051	0.1313	0.5859	0.0808	0.2424
45°	0.0707	0.6162	0.1212	0.4747	0.1414	0.2121
65°	0.0909	0.7677	0.1919	0.8485	0.1818	0.2727
85°	0.1313	0.5051	0.1414	0.6162	0.1717	0.3232

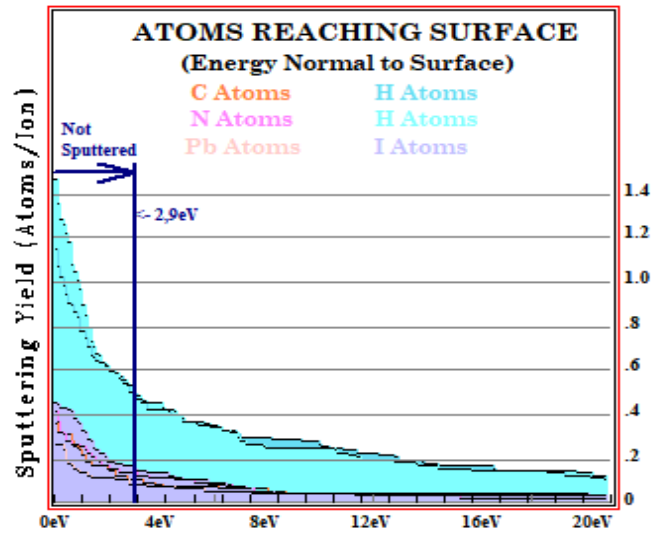
Tableau 3.2 : Valeurs du rendement de pulvérisation en fonction de l'angle d'incidence avec une énergie de 1keV.



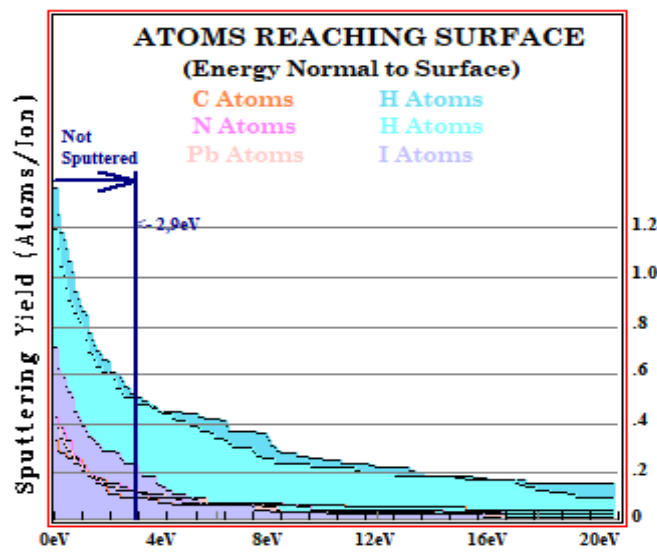
a) $\theta=0^\circ$



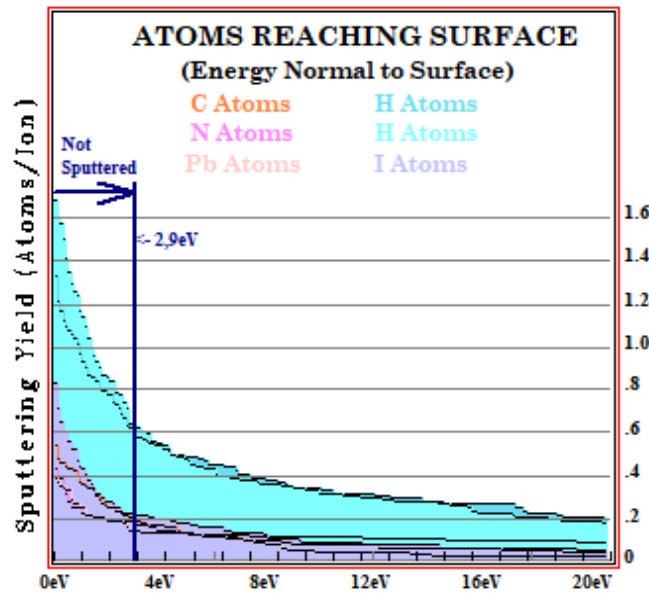
b) $\theta=15^\circ$



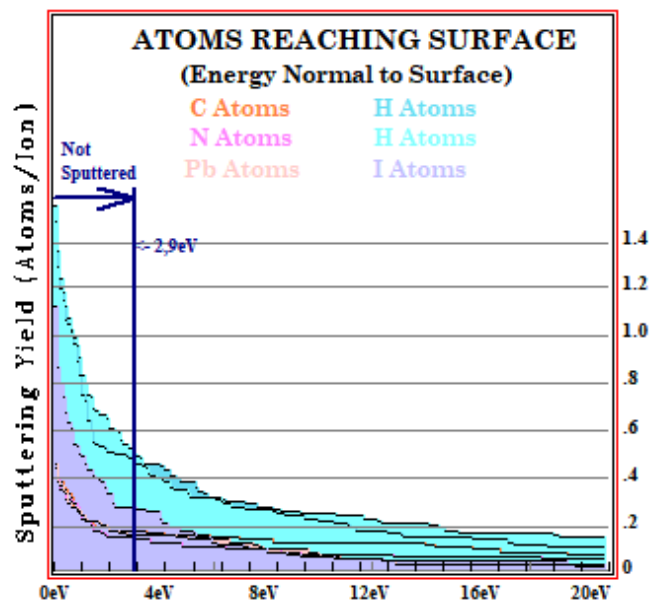
c) $\theta=30^\circ$



d) $\theta=45^\circ$

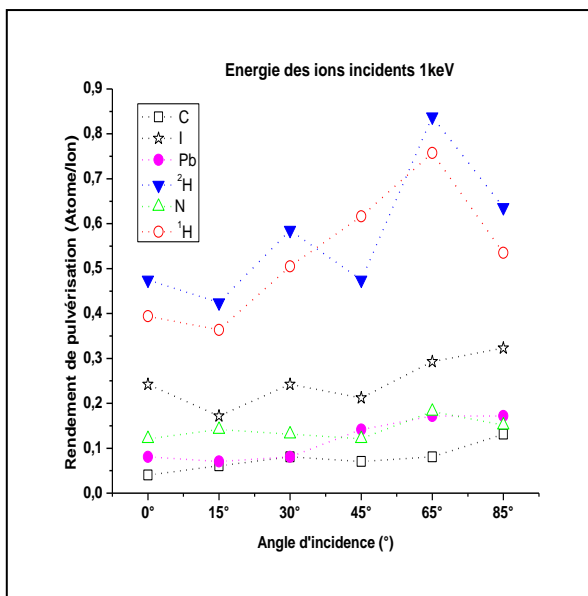


e) $\theta=65^\circ$

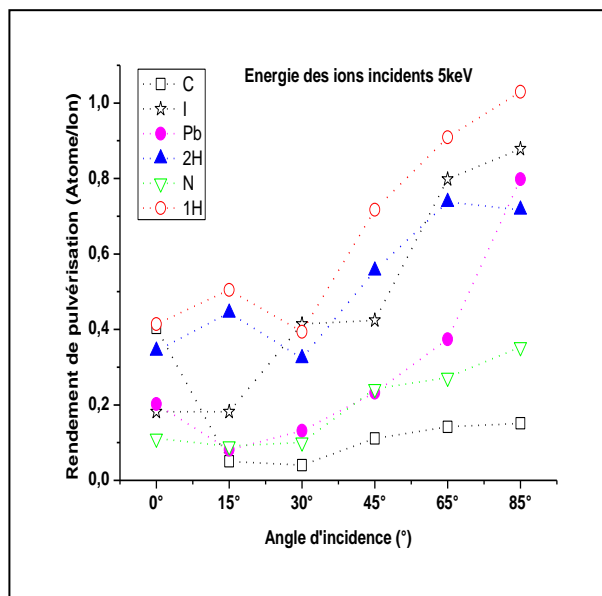


f) $\theta=85^\circ$

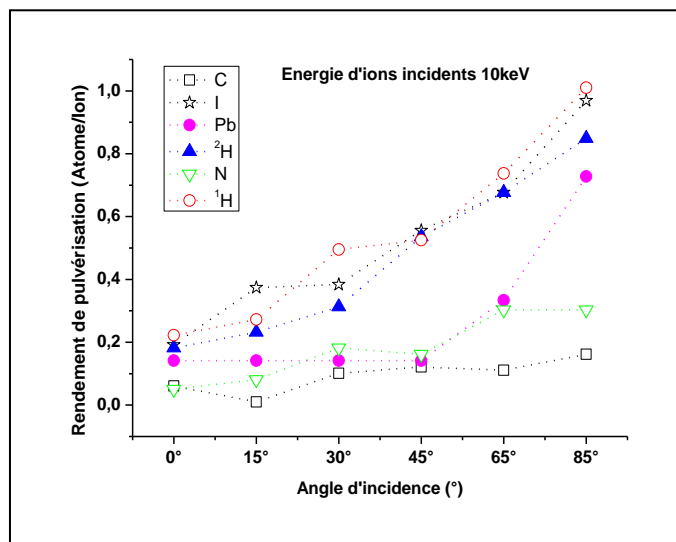
Figure 3.4 : Graphes simulés par le logiciel pour $E_i=1\text{keV}$ et a) $\theta=0^\circ$, b) $\theta=15^\circ$, c) $\theta=30^\circ$, d) $\theta=45^\circ$, e) $\theta=65^\circ$ et f) $\theta=85^\circ$.



(a)



(b)

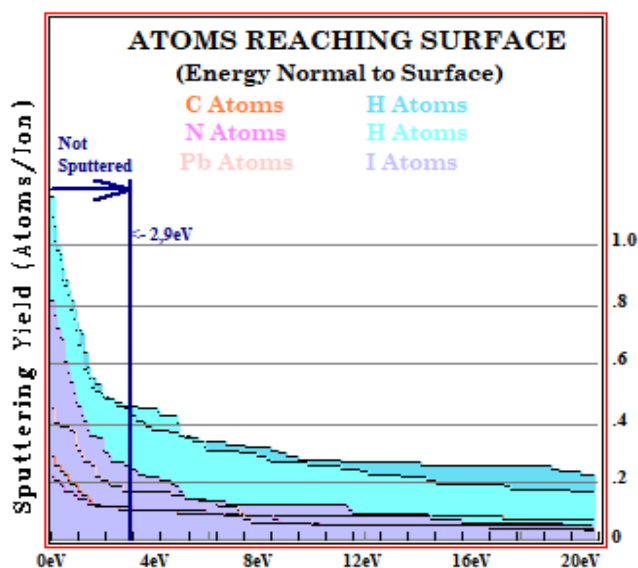


(c)

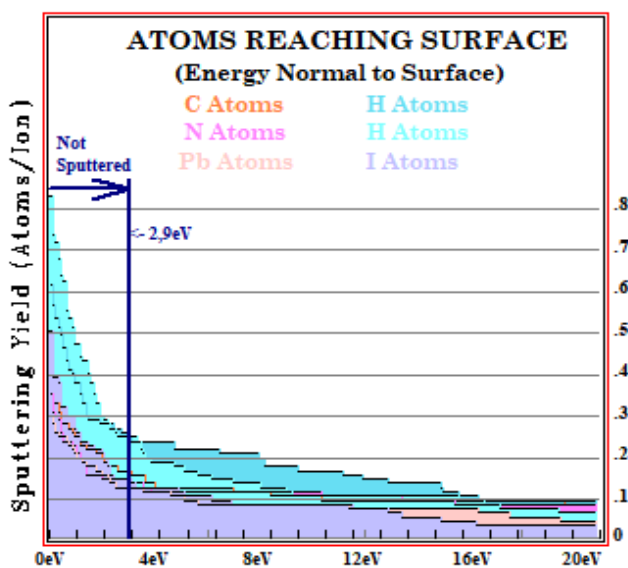
Figure 3.5 : Rendement de pulvérisation en fonction de l'angle d'incidence avec une énergie de (a) 1keV, (b) 5keV et (c) 10 keV.

Angle d'incidence	C	H ⁽¹⁾	N	H ⁽²⁾	Pb	I
0°	0.0404	0.4141	0.1111	0.3434	0.2020	0.1818
15°	0.0505	0.5051	0.0909	0.4444	0.0808	0.1818
30°	0.0404	0.3939	0.1010	0.3232	0.1313	0.4141
45°	0.1111	0.7172	0.2424	0.5556	0.2323	0.4242
65°	0.1616	0.9091	0.2727	0.7576	0.3434	0.7778
85°	0.1414	0.9899	0.3939	0.7475	0.3535	0.9293

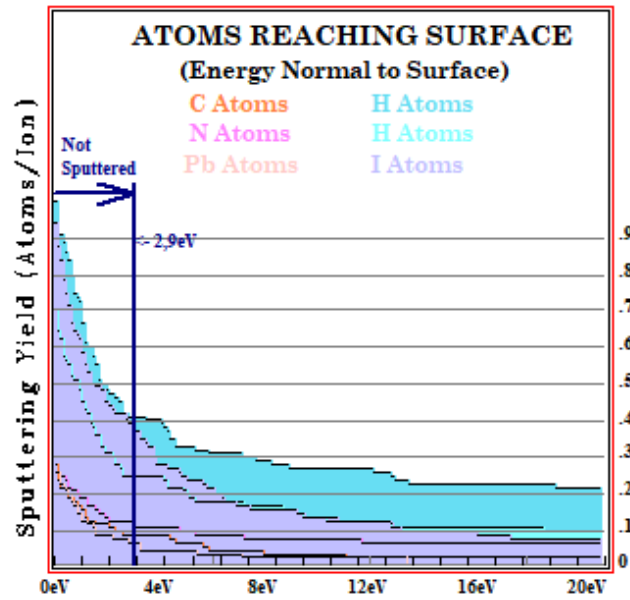
Tableau 3.3 : Valeurs du rendement de pulvérisation en fonction de l'angle d'incidence avec une énergie de 5 keV.



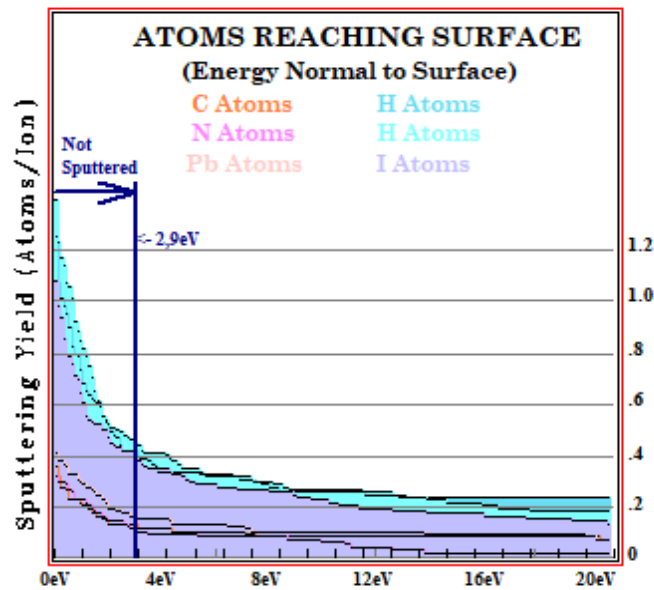
a) $\theta=0^\circ$



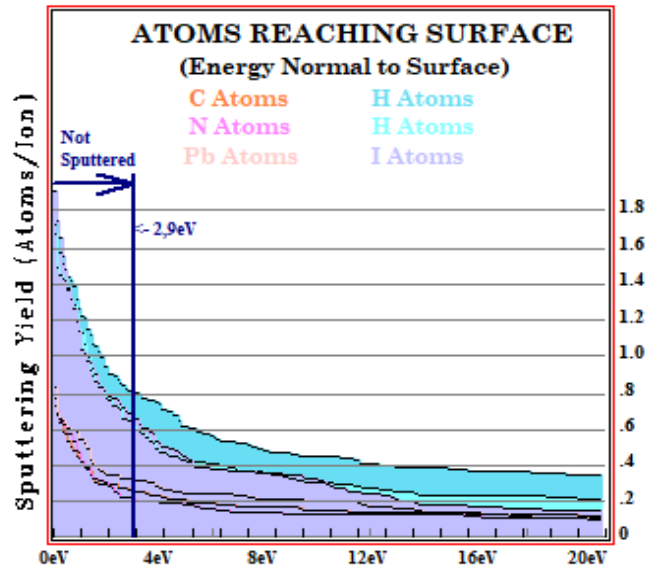
b) $\theta=15^\circ$



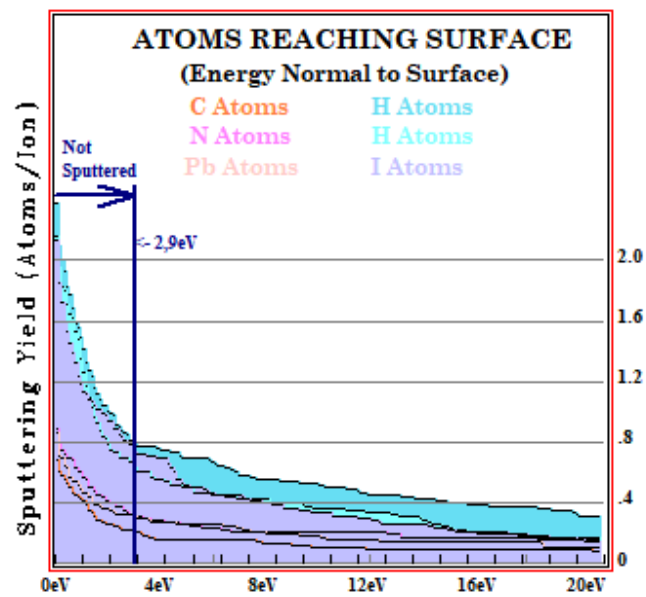
c) $\theta=30^\circ$



d) $\theta=45^\circ$



e) $\theta=65^\circ$

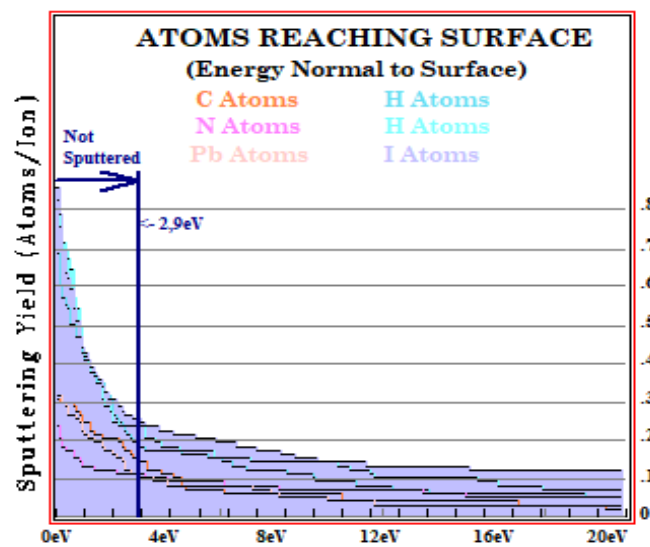


f) $\theta=85^\circ$

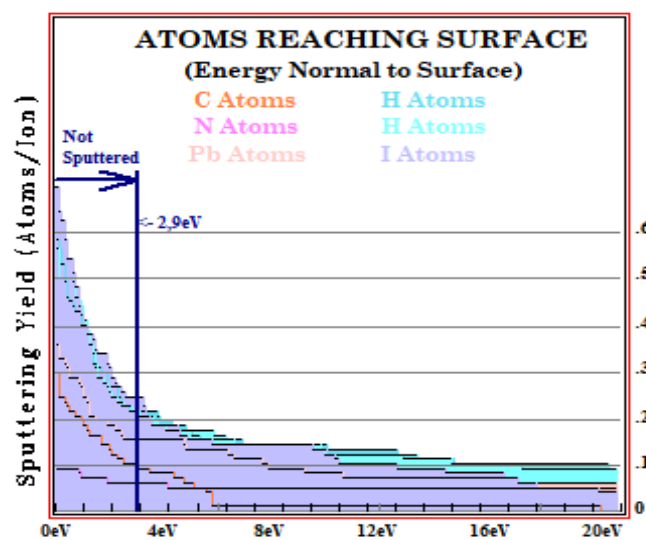
Figure 3.6 : Graphes simulés par le logiciel pour $E_i=5 \text{ keV}$ et a) $\theta=0^\circ$, b) $\theta=15^\circ$, c) $\theta=30^\circ$, d) $\theta=45^\circ$, e) $\theta=65^\circ$ et f) $\theta=85^\circ$.

Angle d'incidence	C	H ⁽¹⁾	N	H ⁽²⁾	Pb	I
0°	0.0606	0.2222	0.0505	0.1818	0.1414	0.1919
15°	0.0101	0.2727	0.0808	0.2323	0.1414	0.3737
30°	0.1010	0.4949	0.1818	0.3131	0.1414	0.3838
45°	0.1212	0.5253	0.1616	0.5354	0.1414	0.5556
65°	0.1313	0.6869	0.2020	0.7576	0.3131	0.6061
85°	0.1919	1.05	0.3939	0.8990	0.6869	1.06

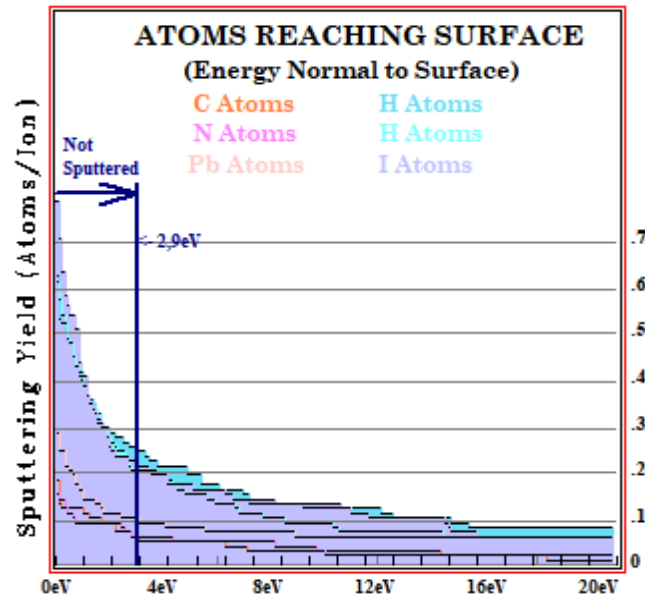
Tableau 3.4 : Valeurs du rendement de pulvérisation en fonction de l'angle d'incidence avec une énergie de 10 keV.



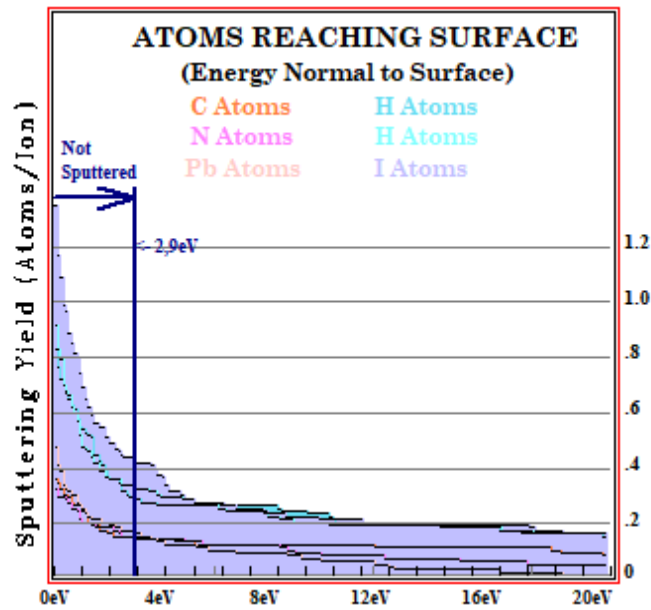
a) $\theta=0^\circ$



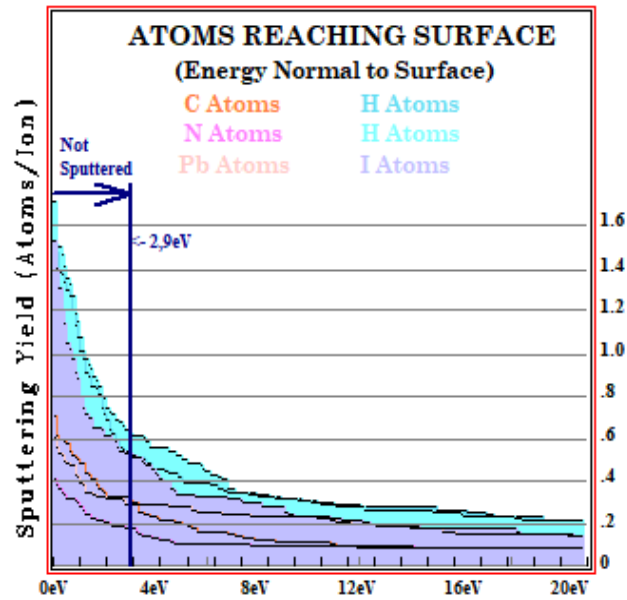
b) $\theta=15^\circ$



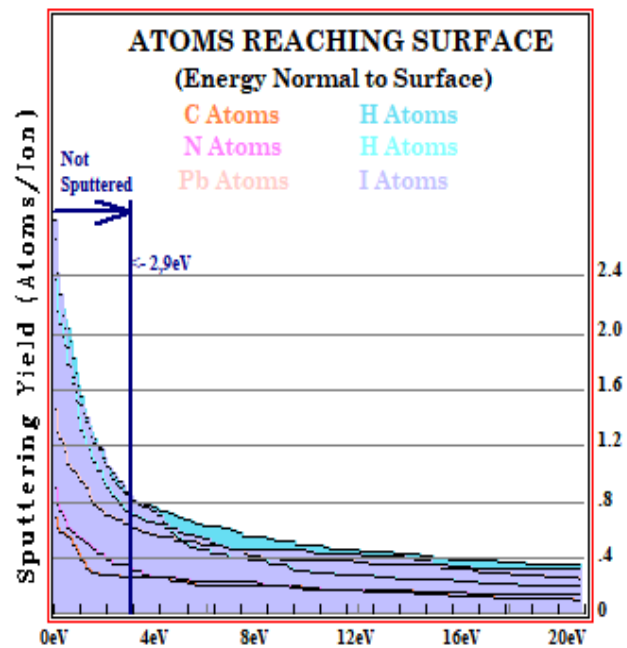
c) $\theta=30^\circ$



d) $\theta=45^\circ$



e) $\theta=65^\circ$

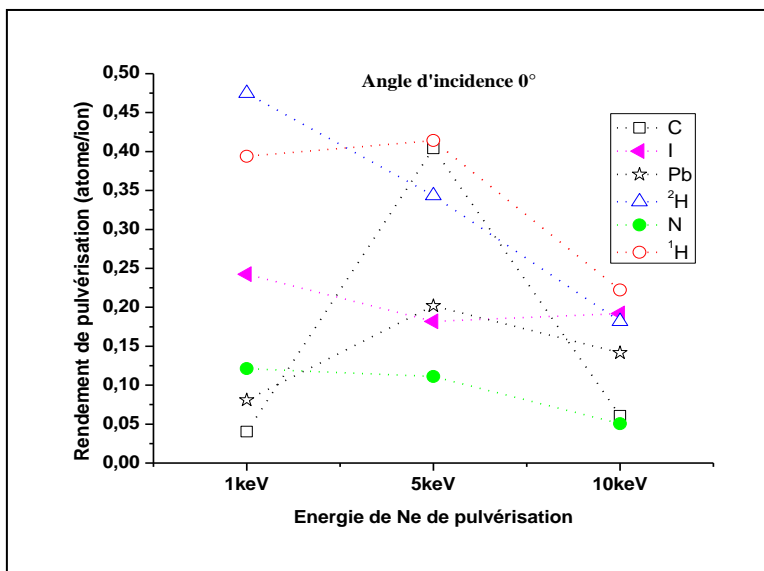


f) $\theta=85^\circ$

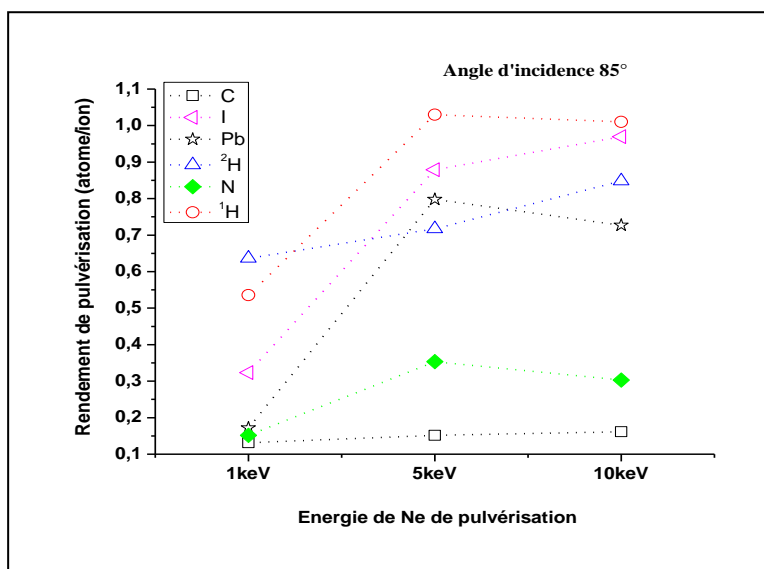
Figure 3.7 : Graphes simulés par le logiciel pour $E_i=10$ keV et a) $\theta=0^\circ$, b) $\theta=15^\circ$, c) $\theta=30^\circ$, d) $\theta=45^\circ$, e) $\theta=65^\circ$ et f) $\theta=85^\circ$.

3.3.2-Influence de la variation de l'énergie du faisceau incident

Dans un deuxième temps on fixe l'angle d'incidence, notre choix s'est porté sur 0° et 85°, gardant l'épaisseur égale à 350 Å= 35 nm, et de densité volumique $\rho = 2.48863337\text{g/cm}^3 \approx 2.49 \text{ g/cm}^3$; et on fait varier l'énergie d'incidence de 1 keV à 10 keV, avec un pas de 5 keV ; Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 3.8 ;



(a)



(b)

Figure 3.8 : Représentation de l'évolution du rendement de pulvérisation en fonction de la variation de l'énergie incidente des ions, avec l'angle d'incidence (a) : $\theta=0^\circ$ et (b) : $\theta=85^\circ$.

En fonction de l'énergie incidente et à angle d'incidence fixe $\theta=0^\circ$, on remarque que :

-Pour 1 keV, le rendement de pulvérisation du carbone est le plus faible ensuite vient celui du plomb, l'azote, l'iode, après l'hydrogène de la molécule CH_3 et enfin l'hydrogène de la molécule NH_3 ;

-A 5 keV, le rendement de pulvérisation continue à croître fortement avec l'énergie du bombardement, ainsi, on remarque une augmentation du rendement de pulvérisation pour le carbone, le plomb et l'hydrogène de la molécule CH_3 ; Alors que pour l'azote, l'iode et l'hydrogène de la molécule NH_3 les valeurs décroissent ;

-A 10 keV une valeur assez importante de l'énergie incidente, une visible diminution des valeurs du rendement de pulvérisation est constatée pour la majorité des éléments chimiques, à part pour l'iode où on observe une légère augmentation.

Ceci peut être expliqué par le fait que, lorsque l'énergie de l'ion est très supérieure à l'énergie seuil du solide, le rendement de pulvérisation diminue, car dans ce cas-là, l'ion s'enfonce dans la cible ; L'énergie de cohésion en volume est plus grande. L'éjection est alors plus difficile et la probabilité de l'éjection hors du solide diminue.

Donc, le taux de pulvérisation décroît à très haute énergie du fait de la pénétration plus profonde des ions dans le réseau cristallin et le taux d'émission secondaire sous impact ionique est faible.

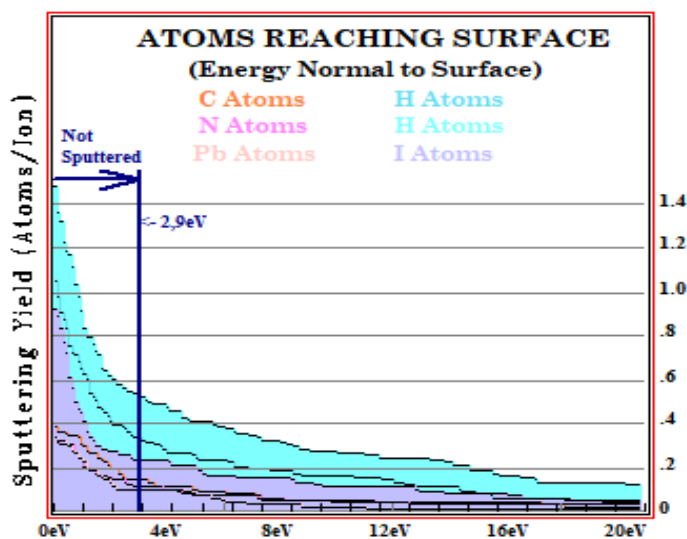
A angle d'incidence fixe $\theta=85^\circ$, et en fonction de la variation de l'énergie incidente, on observe le même phénomène pour pratiquement tous les éléments chimiques, à l'exception du carbone, l'iode et l'hydrogène de la molécule NH_3 .

3.3.3-Influence de la variation de la densité volumique de la cible

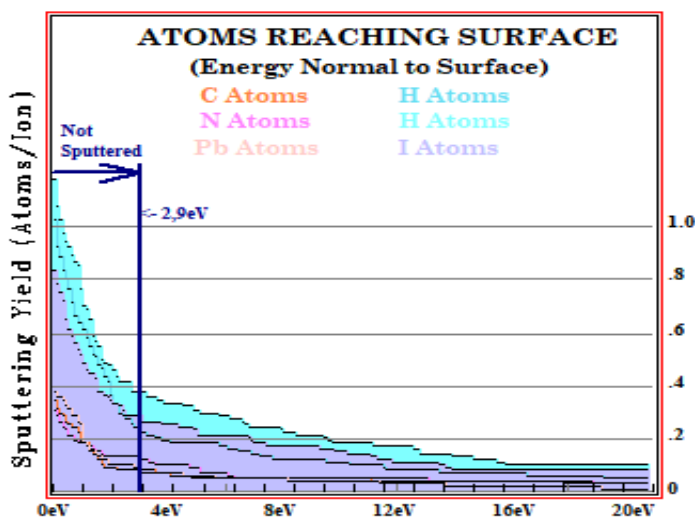
En maintenant l'épaisseur fixe à épaisseur $350 \text{ \AA}=35 \text{ nm}$, et choisissant 1keV pour l'énergie d'incidence on change la valeur de la densité volumique qui devient $\rho =4.16\text{g/cm}^3$, on lance le logiciel de simulation pour le calcul du rendement de pulvérisation en fonction de la variation de l'angle d'incidence, toujours en considérant le même matériau (les résultats sont reportés sur le tableau 3.5, la figure 3.9 et la figure 3.10);

Angle d'incidence	C	H ⁽¹⁾	N	H ⁽²⁾	Pb	I
0°	0.0505	0.4040	0.1515	0.5960	0.1111	0.2727
15°	0.0202	0.3737	0.1818	0.3232	0.0606	0.2020
30°	0.0505	0.3535	0.1313	0.4747	0.1010	0.3434
45°	0.0909	0.5152	0.1616	0.6465	0.1515	0.3838
65°	0.2020	0.6869	0.2424	0.8283	0.1717	0.3636
85°	0.1010	0.7980	0.2424	0.5859	0.2828	0.4343

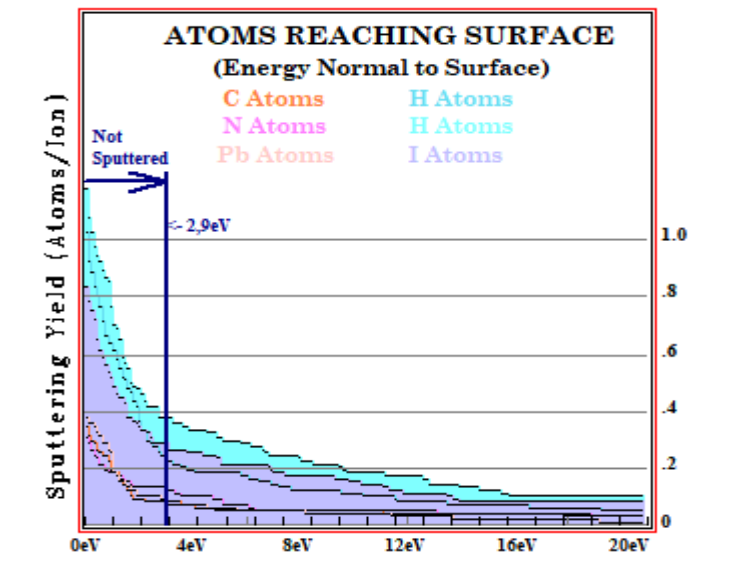
Tableau 3.5 : Valeur du rendement de pulvérisation pour : $E_i = 1 \text{ keV}$, $\rho = 4.16 \text{ g/cm}^3$ et $e = 35 \text{ nm}$.



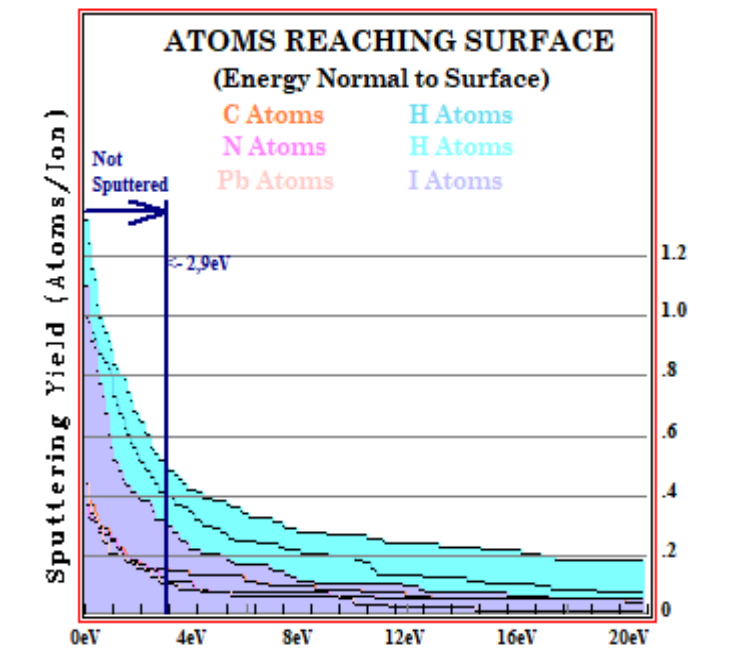
a) $\theta = 0^\circ$



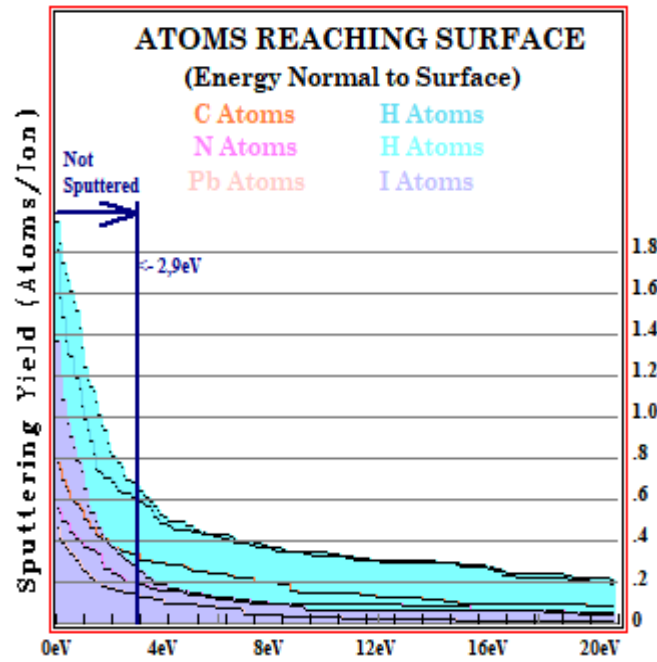
b) $\theta = 15^\circ$



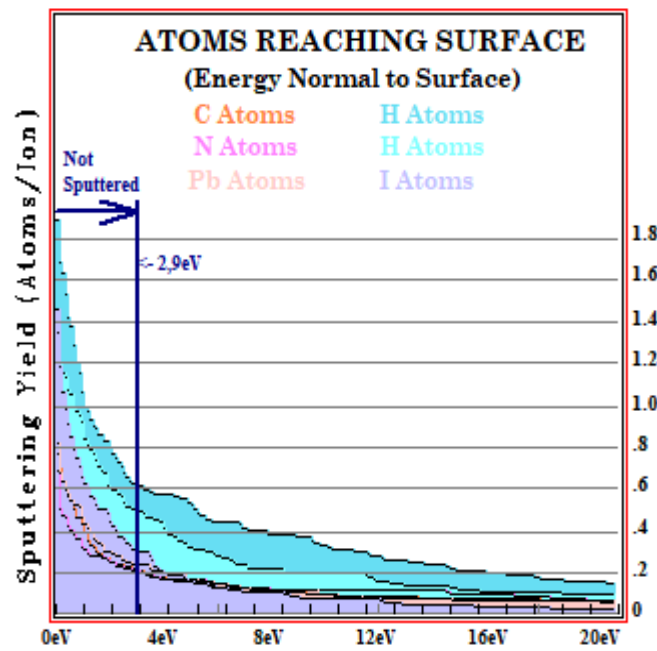
c) $\theta=30^\circ$



d) $\theta=45^\circ$



e) $\theta=65^\circ$



f) $\theta=85^\circ$

Figure 3.9 : Graphes du rendement de pulvérisation à $E_i=1\text{ keV}$, $\rho=4.16\text{ g/cm}^3$ et $e=35\text{ nm}$.

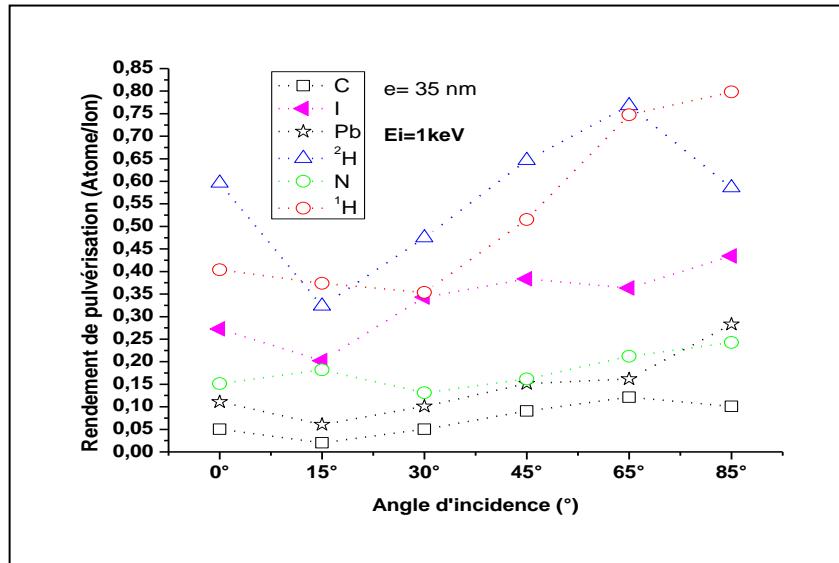


Figure 3.10 : Rendement de pulvérisation en fonction de l'angle d'incidence avec une énergie de 1 keV, dans une cible de densité volumique $\rho = 4.16\text{g/cm}^3$.

Les résultats de comparaison reportés sur les tableaux 3.6 et d'après les courbes de la figure 3.11, montrent en commençant par l'élément chimique qui est le carbone, que la valeur minimale du rendement de pulvérisation est atteinte à un angle d'incidence de 15° et la valeur maximale à 65° pour la cible de densité 4.16g/cm³. Tandis que pour la cible de densité 2.488g/cm³, la valeur la plus basse du rendement est à 0°, alors que la valeur la plus haute est à 85° ;

Pour l'hydrogène de la molécule CH₃, la valeur minimale du rendement est pratiquement la même dans les deux cibles, mais pour la valeur maximale, elle est atteinte à 85° pour la cible de densité 4.16g/cm³ et à 65° pour la cible de densité 2.488g/cm³ ;

Concernant l'azote, pour pratiquement toutes les valeurs de l'angle d'incidence les valeurs du rendement sont plus élevées dans la cible de densité 4.16g/cm³ que dans la cible de densité 2.488g/cm³ ;

Pour l'hydrogène de la molécule NH₃, le rendement de pulvérisation est maximale dans les deux cibles à 65° angle d'incidence ;

Pour le plomb, les valeurs obtenues sont très proches dans les deux cibles et la valeur maximale est atteinte à 85° angle d'incidence ; Tandis que pour l'iode, les résultats sont légèrement différentes, les valeurs minimales du rendement de pulvérisation sont à 15° et maximales sont à 85°.

a) Carbone :

Angle d'incidence	P=2.488 g /cm ³	P=4.16g/cm ³
0°	0.0404	0.0505
15°	0.0606	0.0202
30°	0.0808	0.0505
45°	0.0707	0.0909
65°	0.0909	0.2020
85°	0.1313	0.1010

b) Hydrogène (¹H) :

Angle d'incidence	P=2.488 g /cm ³	P=4.16g/cm ³
0°	0.3939	0.4040
15°	0.3636	0.3737
30°	0.5051	0.3535
45°	0.6162	0.5152
65°	0.7677	0.6869
85°	0.5051	0.7980

c) Azote :

Angle d'incidence	P=2.488 g /cm ³	P=4.16g/cm ³
0°	0.121	0.1515
15°	0.1414	0.1818
30°	0.1313	0.1313
45°	0.1212	0.1616
65°	0.1919	0.2424
85°	0.1414	0.2424

d) Hydrogène ^2H :

Angle d'incidence	P=2.488 g /cm ³	P=4.16g/cm ³
0°	0.4747	0.5960
15°	0.4242	0.3232
30°	0.5859	0.4747
45°	0.4747	0.6465
65°	0.8485	0.8283
85°	0.6162	0.5859

e) Plomb :

Angle d'incidence	P=2.488 g /cm ³	P=4.16g/cm ³
0°	0.0808	0.1111
15°	0.0707	0.0606
30°	0.0808	0.1010
45°	0.1414	0.1515
65°	0.1818	0.1717
85°	0.1717	0.2828

f) Iode :

Angle d'incidence	P=2.488 g /cm ³	P=4.16g/cm ³
0°	0.2424	0.2727
15°	0.1717	0.2020
30°	0.2424	0.3434
45°	0.2121	0.3838
65°	0.2727	0.3636
85°	0.3232	0.4343

Tableaux 3.6 : Comparaison des valeurs obtenues pour deux cibles.

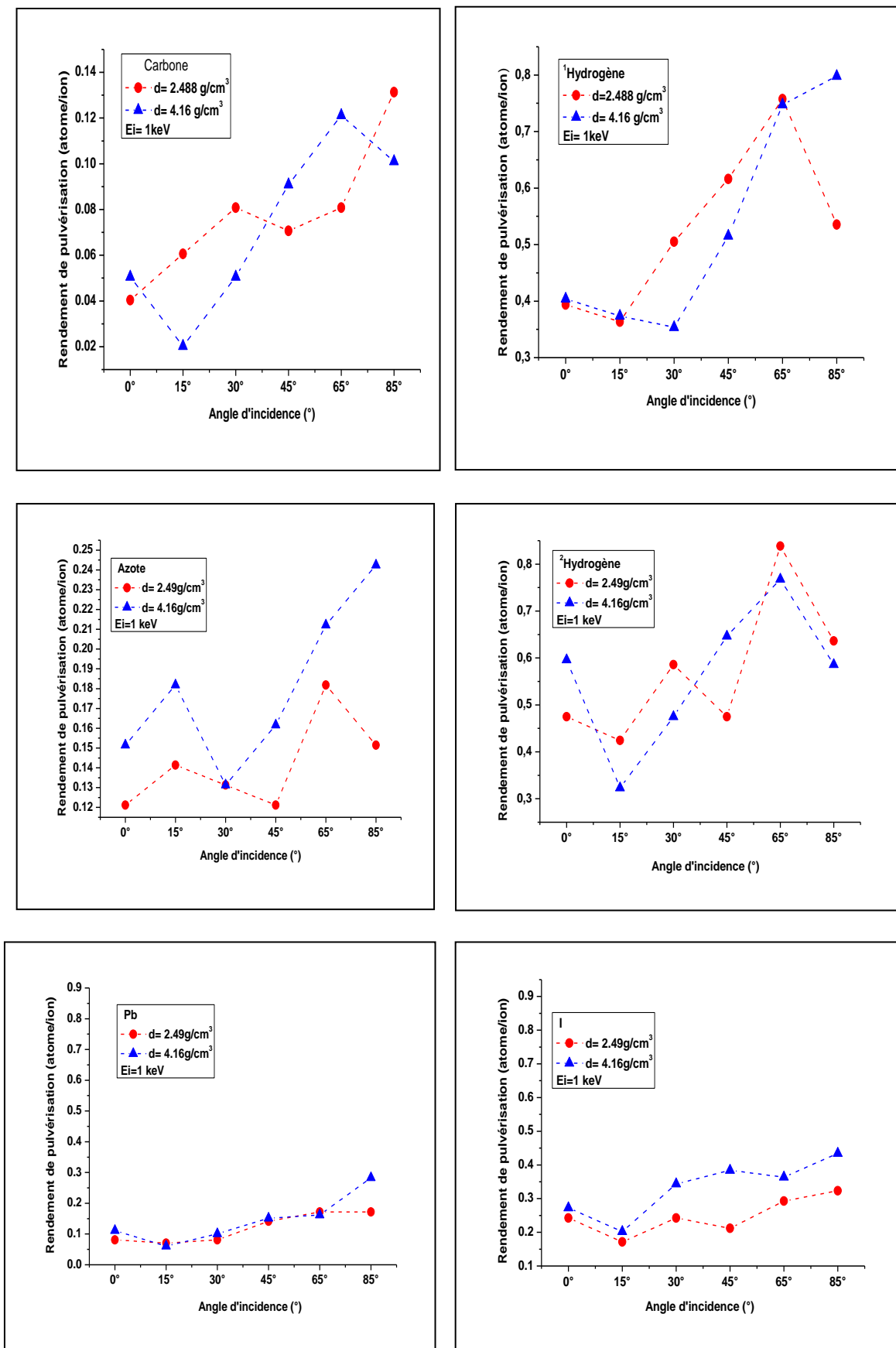


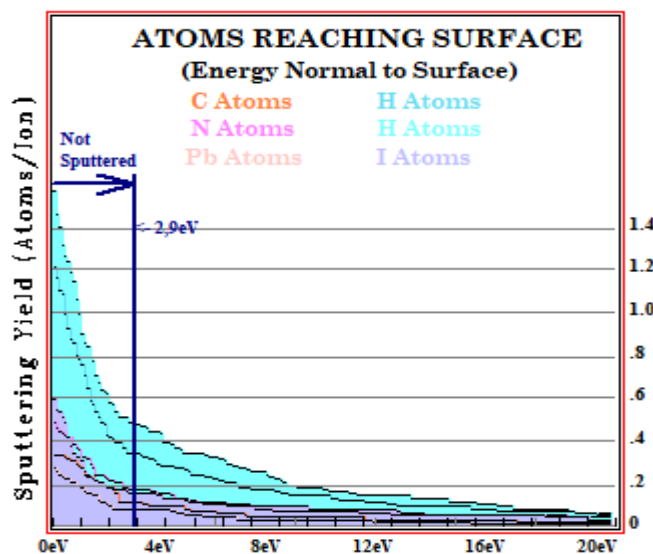
Figure 3.11 : Comparaison des valeurs obtenues du rendement de pulvérisation entre deux cibles de densités volumiques différentes en fonction de l'angle d'incidence et $E_i = 1 \text{ keV}$.

3.3.4-In fluence de la variation de l'épaisseur de la cible

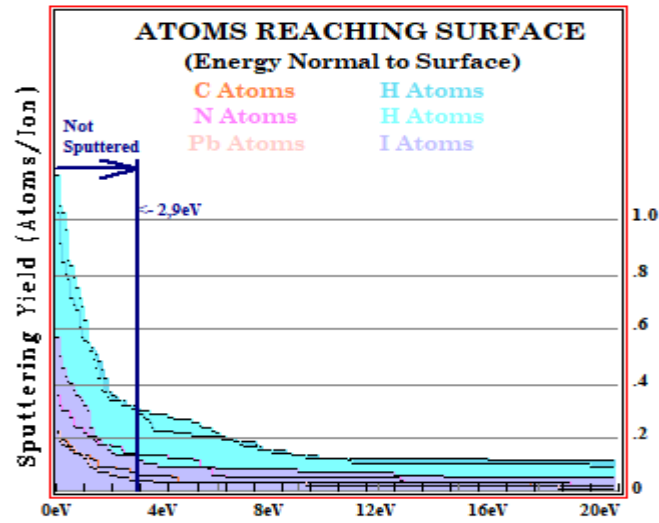
En maintenant la valeur de la densité volumique égale à $\rho = 4.16 \text{g/cm}^3$ fixe, et choisissant pour énergie d'incidence 1keV, on introduit une valeur de l'épaisseur égale à $700 \text{Å} = 70 \text{nm}$. On lance le logiciel de simulation pour le calcul du rendement de pulvérisation en fonction de la variation de l'angle d'incidence. Les résultats obtenues sont représentés sur le tableau 3.7, la figure 3.12 et la figure 3.13 ;

Angle d'incidence	C	⁽¹⁾ H	N	⁽²⁾ H	Pb	I
0°	0.0404	0.4242	0.2222	0.5859	0.0909	0.1818
15°	0.03030	0.3636	0.1616	0.3333	0.0606	0.1515
30°	0.0505	0.3232	0.1212	0.4949	0.0909	0.3333
45°	0.0909	0.5152	0.1616	0.6465	0.1515	0.3838
65°	0.1818	0.5354	0.1616	.6061	0.1919	0.3838
85°	0.1010	0.7677	0.2424	0.5455	0.2626	0.4242

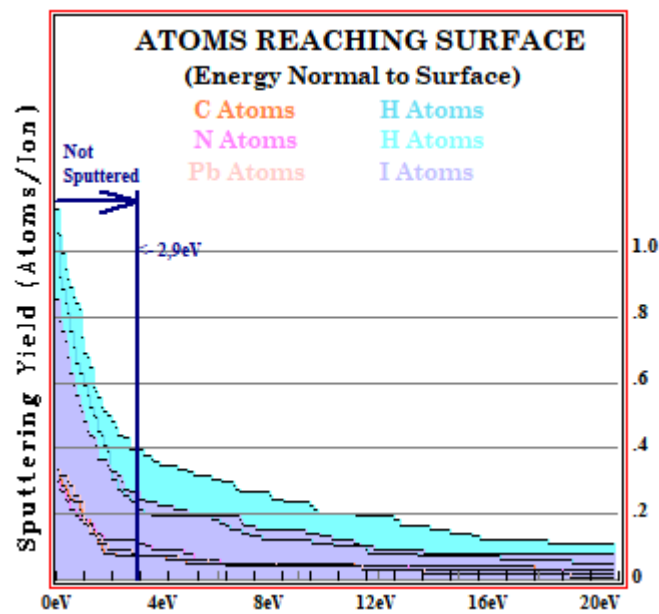
Tableau 3.7 : Valeur du rendement de pulvérisation pour : $E_i = 1 \text{keV}$, $\rho = 4.16 \text{g/cm}^3$ et $e = 70 \text{nm}$.



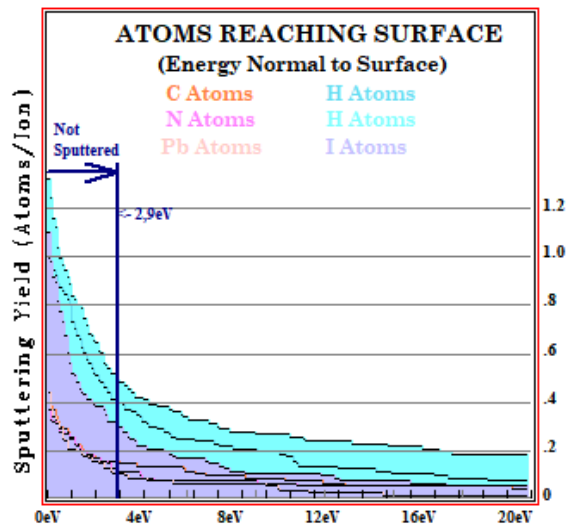
a) $\theta = 0^\circ$



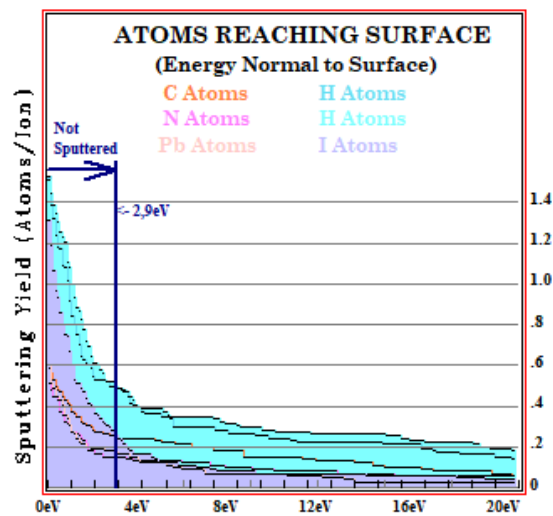
b) $\theta=15^\circ$



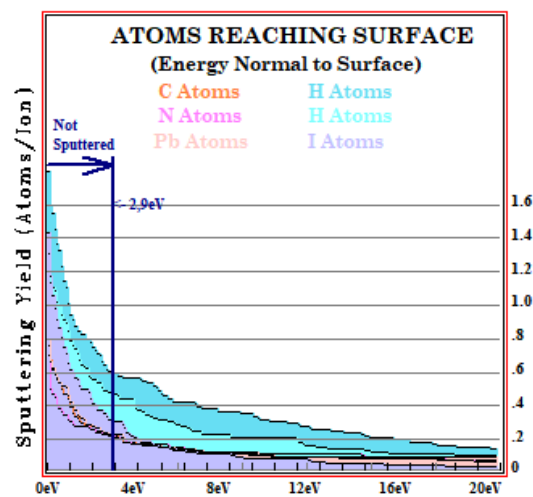
c) $\theta=30^\circ$



d) $\theta=45^\circ$



e) $\theta=65^\circ$



f) $\theta=85^\circ$

Figure 3.12 : Graphes du rendement de pulvérisation à $E_i = 1 \text{ keV}$, $\rho = 4.16 \text{ g/cm}^3$ et $e = 35 \text{ nm}$.

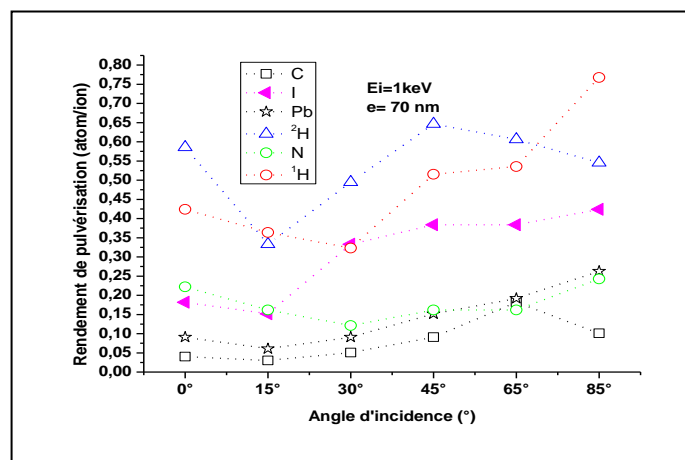


Figure 3.13 : Rendement de pulvérisation en fonction de l'angle d'incidence avec une énergie de 1 keV, dans une cible de densité volumique $\rho = 4.16 \text{ g/cm}^3$.

Sur les tableaux 3.8 et la figure 3.14, les résultats obtenus du rendement de pulvérisation dans les deux cibles avec des épaisseurs 35 nm et 70 nm respectivement, sont comparés et analysés ;

On obtient pratiquement les mêmes valeurs pour le carbone lorsqu'on varie l'épaisseur du matériau, il n'y a que la valeur maximale qui augmente à même angle d'incidence (65°) ;

De même pour l'hydrogène de la molécule CH_3 , la seule variation importante entre les deux cibles est signalée pour un angle d'incidence de 65° ;

Pour l'azote, un écart apparaît entre les valeurs du rendement à angle d'incidence égale à 0° et 65°, pour le reste, ils sont pratiquement très proches ou identiques ;

Concernant l'hydrogène de la molécule NH_3 , les valeurs sont pratiquement identiques, jusqu'à atteinte de la valeur d'angle 65°, où la différence devient importante et un léger décalage entre les valeurs obtenues est observé à une valeur de 85° d'angle incident ;

Quant au le plomb, la majorité des valeurs sont proches où identiques. Même observation concernant l'iode pour les angles 30°, 45°, 65° et 85° ; Mais pour 0° et 15°, les valeurs sont différentes.

a) Carbone :

Angle d'incidence	e=35nm	e=70nm
0°	0.0505	0.0404
15°	0.0202	0.03030
30°	0.0505	0.0505
45°	0.0909	0.0909
65°	0.2020	0.1818
85°	0.1010	0.1010

b) Hydrogène (¹H):

Angle d'incidence	e=35nm	e=70nm
0°	0.4040	0.4242
15°	0.3737	0.3636
30°	0.3535	0.3232
45°	0.5152	0.5152
65°	0.6869	0.5354
85°	0.7980	0.7677

c) Azote :

Angle d'incidence	e=35nm	e=70nm
0°	0.1515	0.2222
15°	0.1818	0.1616
30°	0.1313	0.1212
45°	0.1616	0.1616
65°	0.2424	0.1616
85°	0.2424	0.2424

d) Hydrogène (²H) :

Angle d'incidence	e=35nm	e=70nm
0°	0.5960	0.5859
15°	0.3232	0.3333
30°	0.4747	0.4949
45°	0.6465	0.6465
65°	0.8283	0.6061
85°	0.5859	0.5455

e) Plomb :

Angle d'incidence	e=35nm	e=70nm
0°	0.1111	0.0909
15°	0.0606	0.0606
30°	0.1010	0.0909
45°	0.1515	0.1515
65°	0.1717	0.1919
85°	0.2828	0.2626

f) Iode :

Angle d'incidence	e=35nm	e=70nm
0°	0.2727	0.1818
15°	0.2020	0.1515
30°	0.3434	0.3333
45°	0.3838	0.3838
65°	0.3636	0.3838
85°	0.4343	0.4242

Tableaux 3.8 : Comparaison des valeurs obtenues pour deux épaisseurs.

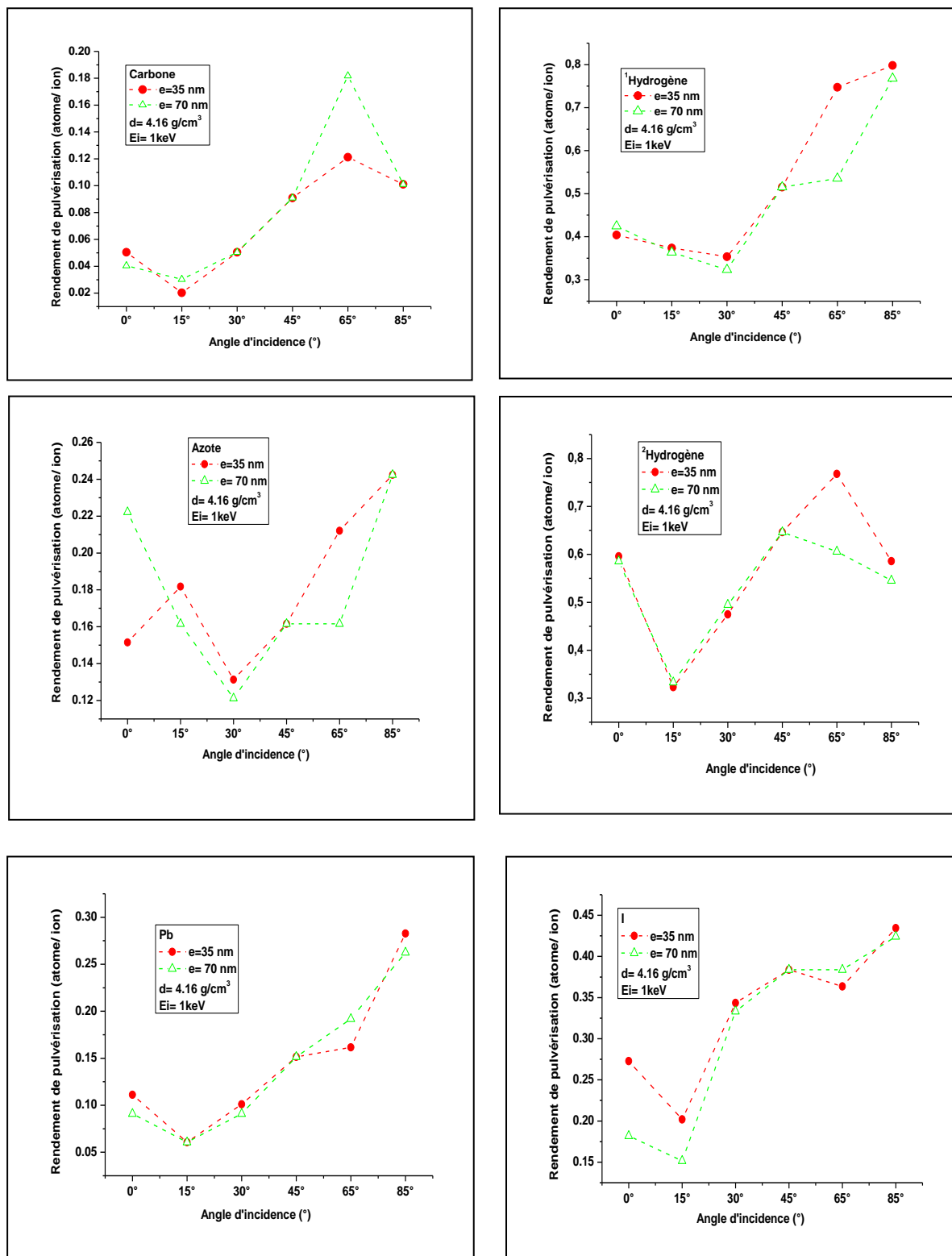


Figure 3.14 : Comparaison des valeurs obtenues du rendement de pulvérisation entre deux cibles d'épaisseurs différentes en fonction de l'angle d'incidence et $E_i = 1 \text{ keV}$.

3.3.5-Rétrodiffusion-Transmission

Dans un processus de pulvérisation, les ions du faisceau entre en collision avec la surface, cette dernière est alors localement et intensément excitée ; des cascades de collisions secondaires sont déclenchées engendrant de multiples phénomènes physiques tels que : l'émission secondaire, l'émission rétrodiffusée, la transmission et les postes vacants.

On appelle " volume d'interaction ", les ions incidents qui pénètrent dans la matière en empruntant un parcours aléatoire jusqu'à la perte de leurs énergie cinétique. Cette pénétration s'accompagne d'un élargissement du faisceau qui crée un volume appelé familièrement "volume d'interaction". Les dimensions du volume d'interaction dépendent fortement de l'énergie du faisceau incident et le nombre atomique du matériau. Ce volume est d'autant plus allongé que l'énergie est élevée ou que le nombre atomique est faible.

A l'intérieur de l'enveloppe (volume), on peut distinguer deux zones essentielles :

-Une zone d'émission secondaire : les particules secondaires proviennent d'une zone petite plus proche de la surface de l'échantillon qui ne dépasse pas une dizaine de nanomètre en profondeur ;

-Et, une zone d'émission rétrodiffusée : plus large et plus profonde que la zone d'émission secondaire et dépend directement du nombre atomique de l'échantillon et l'énergie du faisceau incident.

Dans cette section, nous allons comparer nos résultats de simulation concernant les ions rétrodiffusés, transmis et les sites vacants créés par les ions.

3.3.5.a) 1^{er} cas : la densité volumique $\rho = 2.49\text{g/cm}^3$, l'épaisseur du matériau = 35 nm

Sur les tableaux 3.9, sont reportés les valeurs obtenues ainsi que leurs représentations la figure 3.15 ;

a) $E_i = 1 \text{ keV}$

Angle d'incidence	Rétrodiffusé	Transmis	Site Vacant/Ion
0°	23	23	13
15°	23	21	12.9
30°	20	22	13.5
45°	35	16	12.6
65°	51	6	11.3
85°	60	7	8.1

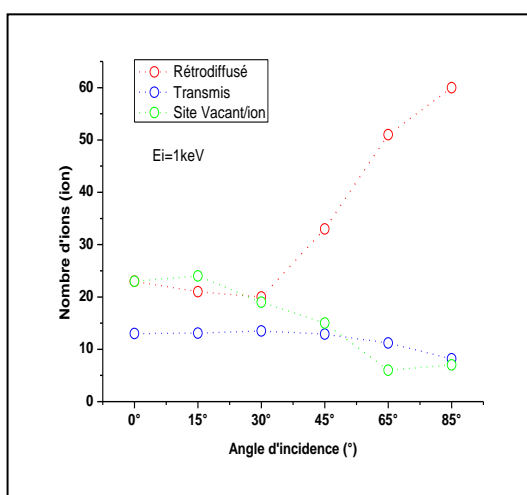
b) 5 keV :

Angle d'incidence	Rétrodiffusé	Transmis	Site Vacant/Ion
0°	18	74	17
15°	13	83	13.9
30°	11	84	16.1
45°	23	68	20.1
65°	38	51	23.5
85°	69	30	15.9

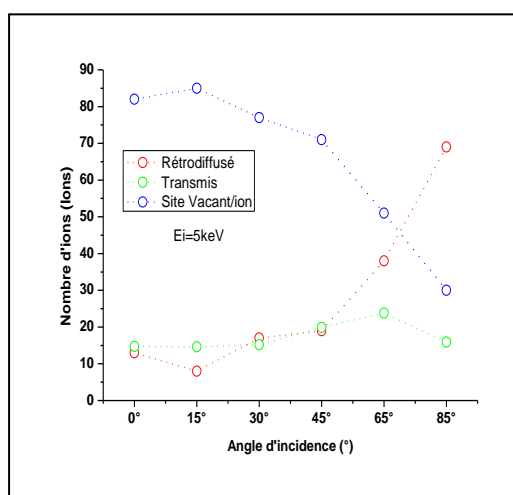
c) 10 keV :

Angle d'incidence	Rétrodiffusé	Transmis	Site Vacant/Ion
0°	10	89	11.6
15°	11	88	12.3
30°	10	89	14.4
45°	11	88	18.5
65°	31	67	27.8
85°	56	42	23.3

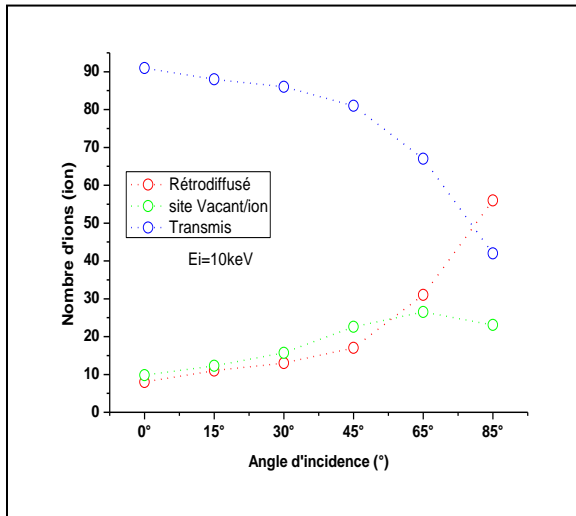
Tableaux 3. 9 : Nombre d'ions rétrodiffusé, transmis et site vacant : (a) 1keV, (b) 5keV et (c) 10 keV.



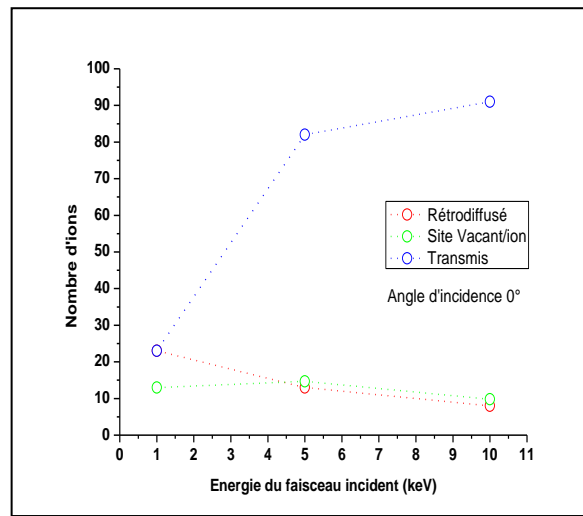
(a) Ei = 1keV



(b) Ei = 5keV



(c) $E_i = 10 \text{ keV}$



(d) Comparaison

Figure 3.15 : Historique des ions incidents en fonction de l'angle du faisceau incident et l'énergie d'incidence.

On remarque d'après ces courbes, que le nombre d'ions rétrodiffusés augmente proportionnellement avec l'augmentation de l'angle du faisceau incident ; Alors que le nombre d'ions transmis décroît avec l'accroissance des valeurs de l'angle d'incidence. Pour les sites vacants par ion, leur évolution est inversement proportionnelle à l'augmentation de l'angle incident lorsque l'énergie d'incidence est de 1keV ; Mais lorsque l'énergie incidente croît (5keV et 10keV), le nombre de sites vacants/ion augmente proportionnellement avec l'angle incident jusqu'à 65°, ensuite décroît pour 85°.

Et, en fonction de l'augmentation de l'énergie d'incidence, et pour un angle de 0° d'incidence : le nombre d'ions transmis augmente, le nombre d'ions rétrodiffusés diminue et les sites vacants par ion croît lorsque l'énergie passe de 1keV à 5keV.

Lorsque l'énergie incidente passe de 5 keV à 10 keV, le nombre d'ions rétrodiffusés et les sites vacants par ion diminuent alors que le nombre d'ions transmis augmente.

3.3.5.b) 2^{ème} cas : la densité volumique $\rho = 4.16 \text{ g/cm}^3$, l'épaisseur du matériau = 35 nm

Pour une épaisseur de 35 nm, on a constaté (résultats représentés sur le tableau 3.10 et figure 3.16) que très peu d'ions sont transmis de l'ordre de 2 à 3 maximum ; le nombre de site vacant créés par ion, est pratiquement constant en fonction de la variation de l'angle

d'incidence, une visible diminution est constatée pour 85°. Alors que le nombre d'ions transmis, diminue pour les valeurs d'angle d'incidence 15° et 30°, puis il augmente vers 45° et 65° pour atteindre une valeur maximale de 70 ions à 85°.

Angle d'incidence	Rétrodiffusé	Transmis	Site Vacant/Ion
0°	31	3	14.5
15°	26	3	14.1
30°	24	2	14.4
45°	32	0	14.2
65°	46	2	12.8
85°	70	1	8.2

Tableau 3.10 : Nombre d'ions rétrodiffusé, transmis et site vacant.

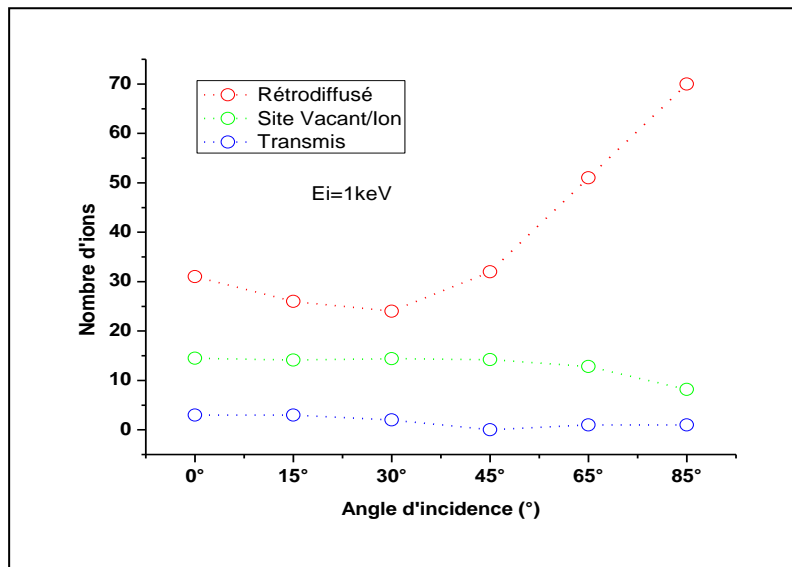


Figure 3.16 : Historique des ions incidents en fonction de l'angle du faisceau incident, avec $\rho = 4.16 \text{ g/cm}^3$, $e = 35 \text{ nm}$.

3.3.5.c) 3^{ème} cas : la densité volumique $\rho = 4.16 \text{ g/cm}^3$, l'épaisseur du matériau = 70 nm

Sur le tableau 3.11 et la figure 3.17, on observe une diminution des ions transmis : aucun ion n'est transmis, à l'encontre, le nombre rétrodiffusé a augmenté (72 ions à 85°) et le nombre de site vacant créés par les ions est inchangé.

Angle d'incidence	Rétrodiffusé	Transmis	Site Vacant/ion
0°	29	0	15.2
15°	23	0	14.4
30°	25	0	14.4
45°	32	0	14.2
65°	53	0	11.1
85°	72	0	7.9

Tableau 3.11 : Nombre d'ions rétrodiffusé, transmis et site vacant.

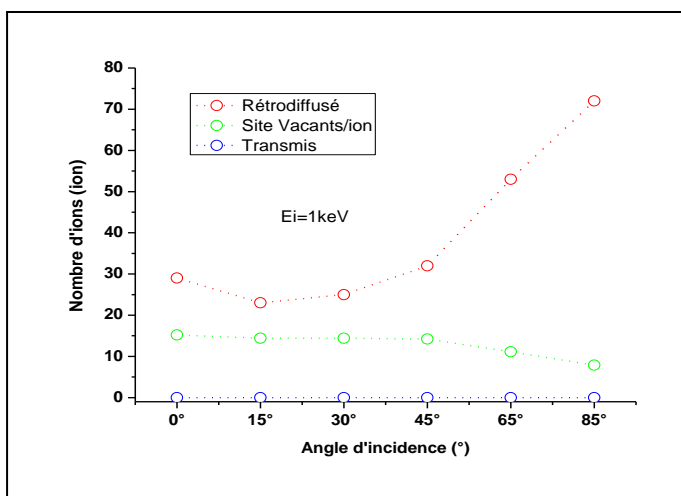


Figure 3.17 : Historique des ions incidents en fonction de l'angle du faisceau incident, avec $\rho = 4.16 \text{ g/cm}^3$, $e = 70 \text{ nm}$.

3.3.5.d) Comparaison par rapport à l'épaisseur et par rapport à la densité

L'analyse des résultats reportés sur les tableaux 3.12 et 3.13, ainsi que les courbes des figures 3.18 et 3.19, étudiant l'effet de la variation de l'épaisseur et la densité volumique, montrent que lorsque l'énergie d'incidence est de 1keV, les données obtenus sont pratiquement identiques dans deux cibles ayant différentes épaisseurs et même densité volumique. Dans le cas où, on a deux cibles de même épaisseur et de densité différentes, tel que représenté sur la figure 3.19, le nombre de sites vacants/ion est pratiquement identique ;

Et, un léger décalage est observé pour le nombre d'ions rétrodiffusés à angles 0°, 15°, 30° et 85° ; pour 45° et 65°, on obtient le même nombre rétrodiffusé.

Angle d'incidence	Rétrodiffusé e = 35 nm	Rétrodiffusé e = 70 nm	Transmis e = 35 nm	Transmis e = 70 nm	Site Vacant/Ion e = 35 nm	Site Vacant/Ion e = 70 nm
0°	31	29	3	0	14.5	15.2
15°	26	23	3	0	14.1	14.4
30°	24	25	2	0	14.4	14.4
45°	32	32	0	0	14.2	14.2
65°	49	53	2	0	12.8	11.1
85°	70	72	1	0	8.2	7.9

Tableau 3.12 : Comparaison des résultats par rapport à l'épaisseur.

Angle d'incidence	Rétrodiffusé d=2.49 g/cm ³	Rétrodiffusé d=4.16 g/cm ³	Transmis d=2.49 g/cm ³	Transmis d=4.16 g/cm ³	Site Vacant/Ion d=2.49 g/cm ³	Site Vacant/Ion d=4.16 g/cm ³
0°	23	31	23	3	13	14.5
15°	23	26	21	3	12.9	14.1
30°	20	24	22	2	13.5	14.4
45°	35	32	16	0	12.6	14.2
65°	51	46	6	2	11.3	12.8
85°	60	70	7	1	8.1	8.2

Tableau 3.13 : Comparaison des résultats par rapport à la densité.

Mais pour le nombre d'ions transmis, un large décalage entre les deux courbes est clairement visible, et ceci pour toutes les valeurs de l'angle d'incidence. Ceci concorde bien avec les notions théoriques, la cible de densité volumique $\rho = 4.16 \text{ g/cm}^3$ est plus dense, et les

ions le long de leur trajet entre en collision avec les atomes cibles, perdant ainsi leurs énergies et reste confinés à l'intérieur de la cible.

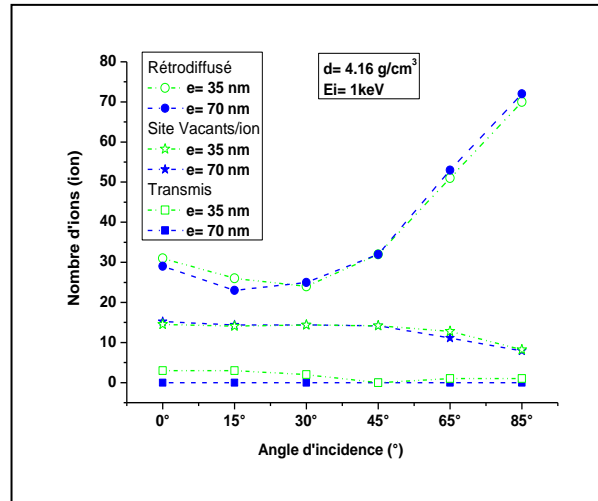


Figure 3.18 : Historique des ions incidents en fonction de l'angle du faisceau incident et de la variation de l'épaisseur du matériau.

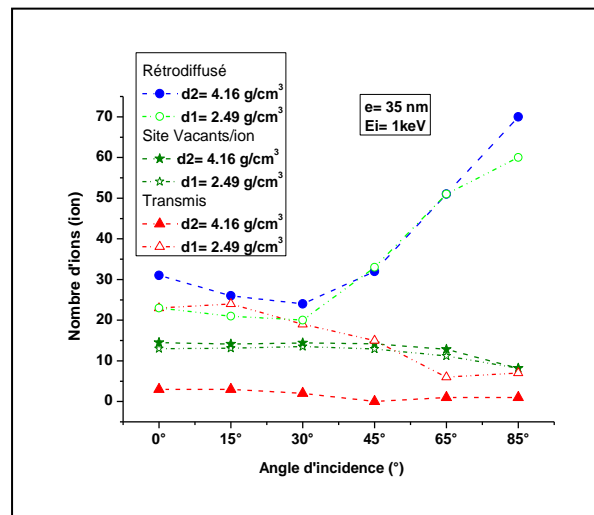


Figure 3.19 : Historique des ions incidents en fonction de l'angle du faisceau incident et de la variation de la densité du matériau.

3.4-Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons étudié par simulation le dépôt par pulvérisation cathodique des pérovskites MAPI, destinés à la fabrication des cellules photovoltaïques, soulignant les paramètres qui jouent un rôle essentiel dans le contrôle de la composition chimique. Les résultats obtenus sont essentiellement axés sur l'étude de l'évolution d'un seul facteur, le rendement de pulvérisation.

Conclusion générale

Dans ce mémoire, nous avons présenté un état de l'art sur la méthode de pulvérisation cathodique et une brève description sur les matériaux pérovskites, en particulier ceux faisant l'objet de notre étude, le méthylammonium plomb iodée destiné à la réalisation des cellules solaires.

La plupart des résultats de simulation sont axés sur l'étude d'un seul coefficient : l'évolution du rendement de pulvérisation en fonction de divers paramètres tels que : l'angle du faisceau incident, l'énergie du faisceau incident, l'épaisseur du matériau cible et sa densité volumique.

Les résultats obtenus, montrent que l'augmentation du rendement de pulvérisation se produit proportionnellement à l'angle d'incidence dans la plus part des cas. Phénoménologiquement, on peut comprendre cet effet en considérant que lorsqu'un ion projectile pénètre dans le matériau avec une incidence différente de la normale, il parcourt une distance plus grande sous la surface, dans la zone d'échappement des particules secondaires. L'augmentation du dépôt d'énergie dans la profondeur d'échappement augmente la quantité des particules secondaires émis.

Pour la majorité des éléments chimiques, le rendement de pulvérisation est plus élevé dans la cible de densité $\rho = 4.16 \text{g/cm}^3$, que celle de $\rho = 2.48863337 \text{g/cm}^3 \approx 2.49 \text{g/cm}^3$, ce qui est en bon accord avec les prévisions théoriques.

Pour la variation de l'épaisseur, et pour la majorité des éléments chimiques, les résultats sont pratiquement très proches ou identiques.

Il est intéressant de préciser que, le rendement de pulvérisation augmente en diminuant le nombre atomique de l'élément dans la cible.

Il est constaté aussi, que le rendement de pulvérisation pour l'hydrogène est le plus élevé.

Références bibliographiques

- [1] P. Dally, Cellules Solaires à base de Pérovskites : De la caractérisation des matériaux à l'amélioration des rendements et de la stabilité, Thèse de doctorat, Université Grenoble Alpes, (2019)
- [2] O. E. Oyewande, A. Akinpelu, Projected Range and Sputter Yield of Ne⁺ and Ar⁺ in the Sputtering of Lead and Tin Perovskites, IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science 173 (2018)
- [3] Y. M. Jiang, « Pulvérisation cathodique assistée par ordinateur », Thèse de doctorat, Université de Paris Sud, (1992)
- [4] A. Morilhat, « Synthèse de couches minces résistives par pulvérisation cathodique magnétron pour l'élaboration de résistances étalons calculables en courant alternatif », Thèse de doctorat, Université de Technologie de Belfort-Montebeliard, (2011)
- [5] F. Khelfaoui, « Etude du mécanisme de croissance des couches a-Si:H élaborées par pulvérisation cathodique : interaction plasma-substrat », Thèse de doctorat, Université de Constantine1, (2014)
- [6] K. Mourad, « Caractérisation de la réaction interfaciale entre une couche mince de tungstène et un substrat d'acier », Mémoire de Magister, Université de Mentouri-Constantine, (2008)
- [7] H. Karmed, « Caractérisation de couches minces de siliciures de métaux réfractaires », Thèse de doctorat, Université de Ferhat Abbas de Sétif, (2007)
- [8] L. Zhao, Y. Cui, W. Li, W. A. Khan and Y. Ma, 3-D SRIM Simulation of Focused Ion Beam Sputtering with an Application-Oriented Incident Beam Model, Appl. Sci. (2019), 9, 5133; doi:10.3390/app923513
- [9] S. D. Stranks *et al.*, "Electron-Hole Diffusion Lengths Exceeding 1 micrometer in an organometal trihalide perovskite absorber," *Science*, vol. 342, n°. 6156, pp. 341–344, (2013)

Références bibliographiques

- [10] Z. Song *et al.*, “Pathways toward high-performance perovskite solar cells: review of recent advances in organo-metal halide perovskites for photovoltaic applications,” *J. Photonics Energy*, vol. 6, n^o. 2, (2016), doi: 10.1117/1.jpe.6.022001.
- [11] <https://www.rtflash.fr/rendement-conversion-record-16-09-pour-cellules-solaires-perovskites/article>.
- [12] [https://fr.ovalengineering.com/influence-chromium-hyperdoping-electronic-structure-CH₃NH₃PbI₃-perovskite-first-principles-insight-483578](https://fr.ovalengineering.com/influence-chromium-hyperdoping-electronic-structure-CH3NH3PbI3-perovskite-first-principles-insight-483578).
- [13] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, and T. Miyasaka, Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells, *J. Am. Chem. Soc.*, 131(17): 6050–6051, (2009)
- [14] Jeong-Hyeok Im, Chang-Ryul Lee, Jin-Wook Lee, Sang-Won Park, and Nam-Gyu Park. 6.5% efficient perovskite quantum-dot-sensitized solar cell. *Nanoscale*, 3(10):4088–4093, (2011)
- [15] H. Kim, C. Lee, J. Im, K. Lee, T. Moehl, A. Marchioro, S. Moon, R. Humphry-Baker, J. Yum, J. E. Moser, M. Grätzel, and N. G. Park, Lead iodide perovskite sensitized all- solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9%. *Scientific Reports*, 2 :591, (2012)
- [16] M. Liu, M. B. Johnston, and H. J. Snaith, Efficient planar hetero-junction perovskite solar cells by vapour deposition. *Nature*, 501 :395, (2013)
- [17] F. Ledee, Cristallisation et fonctionnalisation de pérovskites hybrides halogénées à 2-dimensions pour le photovoltaïque et l’émission de lumière, Thèse de doctorat de l’Université Paris-Saclay, (2018)
- [18] Rendements publiés par le Laboratoire National de l’Énergie Renouvelable (NREL).
- [19] J. Even, L. Pedesseau, and C. Katan, Analysis of multivalley and multibandgap absorption and enhancement of free carriers related to exciton screening in hybrid perovskites. *J. Phys. Chem. C*, 118(22) :11566–11572, (2014)
- [20] S. D. Stranks, G. E. Eperon, G. Grancini, C. Menelaou, M. J. P. Alcocer, T. Leijtens, L. M. Herz, A. Petrozza, and H. j.Snaith, Electron-hole diffusion lengths exceeding 1 micrometer in an organometal trihalide perovskite absorber. *Science*, 342(6156): 341, (2013)
- [21] T. Fuyuki, H. Kondo, T. Yamazaki, Y. Takahashi, and Y. Uraoka, Photographic surveying of minority carrier diffusion length in polycrystalline silicon solar cells by electroluminescence. *Appl. Phys. Lett.*, 86(26) : 262108, (2005)
- [22] C. Molang, W. Yongzhen, C. Han, Y. Xudong, Q. Yinghuai, and H. Liyuan, Cost-performance analysis of perovskite solar modules, *Adv.Sci.*, 4(1):1600269, (2016)
- [23] J. Burschka, N. Pellet, S.J. Moon, R. Humphry-Baker, P. Gao, M.K. Nazeeruddin and M. Grätzel. Sequential deposition as a route to high performance perovskite sensitized solar cell. *Nature* **499**, 316–319 (2013).

Références bibliographiques

- [24] K. Jemli, « Synthèse et auto-assemblage de molécules de pérovskite pour la photonique et le marquage », Thèse de doctorat, Université Paris Scalay, (2016)
- [25] N. G. Park. Perovskite Solar Cells: An Emerging Photovoltaic Technology. *Mater. Today* (Oxford, U. K.) **18**(2), 65-72 (2015).
- [26] G. Niu, X. Guo and L. Wang. Review of recent progress in chemical stability of perovskite solar cells. *J. Mater. Chem. A* **3**, 8970-8980 (2015).
- [27] T. Baikie, Y. Fang, J.M. Kadro, M. K.Schreyer, F.Wei, S. G. Mhaisalkar, M. Graetzel and T. J. White. Synthesis and crystal chemistry of the hybrid perovskite (CH₃NH₃)PbI₃ for solidstate sensitised solar cell applications. *J. Mater.Chem. A* **1**, 5628-5641 (2013).
- [28] P. DALLY, Cellules Solaires à base de Pérovskites : De la caractérisation des matériaux à l'amélioration des rendements et de la stabilité, Thèse de doctorat, l'Université de Grenoble Alpes, (2019)
- [29] T. J. Jacobsson *et al.*, Determination of Thermal Expansion Coefficients and Locating the Temperature-Induced Phase Transition in Methylammonium Lead Perovskites Using X-ray Diffraction, *Inorg. Chem.*, vol. 54, no. 22, pp. 10678–10685, (2015), doi: 10.1021/acs.inorgchem.5b01481.
- [30] Z. Song *et al.*, Pathways toward high-performance perovskite solar cells: review of recent advances in organo-metal halide perovskites for photovoltaic applications, *J. Photonics Energy*, vol. 6, no. 2, (2016), doi: 10.1117/1.jpe.6.022001.
- [31] M.O.-G. Javier, V.Z. Luis, C. Mario, L.G. Raú, S.R.-C. Andre, M.-B. Ana, C. Rodolfo, Self-organized nanopatterning of silicon surfaces by ion beam sputtering. *Materials Science and Engineering R, Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. B* **86** (2014) 1–44.
- [32] W. Moeller, TRI3DYN, Collisional computer simulation of the dynamic evolution of 3-dimensional nanostructures under ion irradiation, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **322** (2014) 23–33.
- [33] M. Ledra, R. Benmicia, F. Fedala, La méthode Monté Carlo et ses applications, Chapitre III, mémoire de Master en mathématiques, Universitaire de Mila- Algérie, (2016).
- [34] J. Ziegler, M. Ziegler, J. Biersack, The stopping and range of ions in matter, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **268** (2010) 1818–1823.

Références bibliographiques

- [35] S. Martinie, T. Saad-Saoud, S. Moindjie, D. Munteanu, J. Autran, Behavioral modeling of SRIM tables for numerical simulation, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B 322 (2014) 2–6.
- [36] D. Weber, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$, a Pb(II) -System with Cubic Perovskite Structure, Z. Naturforsch. 33 b, (1978) 1443-1445.
- [37] J. Huang, K. Jiang, X. Cui, Q. Zhang, M. Gao, M. Su and L. Yang, Direct conversion of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ from electrodeposited PbO for highly efficient planar perovskite solar cells, Sci. Rep. 5, (2015)1588