



HAL
open science

Les pérovskites hybrides

Jacky Even, Claudine Katan, Matthieu Manceau, Nicolas Mercier

► **To cite this version:**

Jacky Even, Claudine Katan, Matthieu Manceau, Nicolas Mercier. Les pérovskites hybrides : De la chimie des matériaux aux applications photovoltaïques et optoélectroniques. *L'Actualité Chimique*, 2016, Transition Energétique : une nouvelle aube pour la chimie, 408-409, pp.68-70. hal-01395851

HAL Id: hal-01395851

<https://univ-rennes.hal.science/hal-01395851>

Submitted on 3 Jul 2024

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Pérovskites hybrides : de la chimie des matériaux aux applications photovoltaïques et optoélectroniques

Jacky EVEN, Claudine KATAN, Matthieu MANCEAU, Nicolas MERCIER

Résumé Ces quatre dernières années ont marqué un tournant pour la famille de matériaux connue sous le nom de « pérovskites hybrides », et cet article se propose d'en brosser un portrait d'ensemble succinct. Cette fièvre pérovskite trouve son origine dans des performances record pour la conversion de l'énergie solaire en électricité, performances dont l'évolution est sans précédent. Dans le contexte de la transition énergétique, la filière est particulièrement attractive promettant des modes de synthèse faciles, à bas coût et faisant appel à des éléments chimiques dont l'abondance naturelle est indéniable. L'effervescence dans le domaine de la fabrication de modules solaires photovoltaïques ne doit toutefois pas éclipser les autres champs d'applications potentielles de ces pérovskites hybrides, notamment en matière de photo- et d'électroluminescence. Parmi les verrous technologiques qui subsistent, la problématique de la stabilité des matériaux et des performances dans le temps de même que le passage du dispositif de démonstration à une production industrielle représentent des enjeux cruciaux qui offrent à la chimie un terrain de jeux propice pour contribuer à répondre aux défis de la transition énergétique.

Mots-Clés Photovoltaïque, cellules solaires, photoluminescence, électroluminescence, pérovskites

Abstract **Hybrid perovskites: from material chemistry to photovoltaic and optoelectronic applications.** The last four years have been pivotal for “hybrid perovskites”, namely materials mixing an inorganic anionic framework comparable to that of CaTiO_3 and organic cations. This paper aims at giving a brief overview of the current research and open issues in the context of energy transition. The perovskite fever stems from its major breakthrough for photovoltaic devices with a rapid and unprecedented increase of solar-to-electrical power conversion efficiencies. However, this should not overshadow other possible applications such as photo- and electro-luminescence related technologies. Hybrid perovskites have strong advantages over their competitors: low cost, easy processing at low temperature and made of earth-abundant chemical elements. Meanwhile, there are still a couple of open issues such as stable operation in air and under solar illumination or up scaling from laboratory devices to industrial scale technologies. Here Chemistry has a vital role to play in order to overcome these major challenges.

Keywords Photovoltaics, solar cells, photoluminescence, electroluminescence, perovskite

Les Pérovskites Hybrides (PHs) sont constituées d'un réseau inorganique anionique d'octaèdres $M^{(II)}X^{(-1)}_6$ ($M = \text{Pb, Sn, Cu, Cd, Mn, ...}$; $X = \text{I, Br, Cl}$) liés par sommets, et de cations organiques (Figure 1). Le réseau inorganique peut être 3D (tridimensionnel); c'est le cas de $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ dont la structure est comparable à celle de la pérovskite originelle CaTiO_3 , ou 2D (bidimensionnel) -on parlera de feuillets pérovskites mono- ($n = 1$) ou multicouches ($n > 1$)-, et même 1D [1-6]. Ce sont les systèmes 2D qui ont suscité pendant longtemps le plus d'intérêt. Dès les années 1970, les PHs à base de monocouches CuX_4^{2-} ($X = \text{Cl, Br}$) sont apparues comme des composés modèles pour l'étude de propriétés magnétiques de systèmes de basse dimensionnalité [6]. A partir de 1990, le domaine des PHs a pris un véritable essor avec l'étude des propriétés de luminescence des PHs 2D [1, 2], et avec la découverte de propriétés électroniques remarquables de PHs à réseau iodostannate [3,4]. Dans ce domaine, deux résultats ont été marquants: i) la découverte du comportement semi-conducteur à métallique quand le nombre de couches des feuillets pérovskites augmente; ii) la réalisation de transistors à effet de champ à base de PHs à réseau SnI_4^{2-} ayant des mobilités de porteurs de charge élevées.

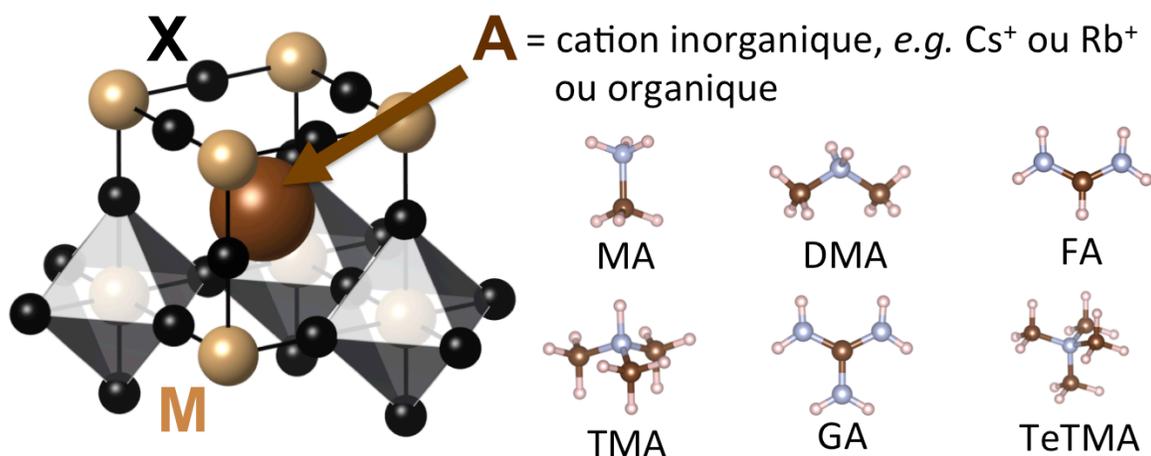


Figure 1 - Illustration de la structure d'une pérovskite 3D alliant un réseau inorganique anionique d'octaèdres $M^{(II)}X^{(-1)}_6$ ($M = \text{Pb, Sn, Cu, Cd, Mn, ...}$; $X = \text{I, Br, Cl}$) liées par sommet, et des cations (A) qui sont organiques dans le cas des PHs.

Un aspect essentiel de ces matériaux concerne leur synthèse et leur préparation sous forme de couches minces. La synthèse est menée généralement dans des solvants organiques polaires, soit à

température constante par des techniques de type diffusion liquide-liquide, liquide-gaz, ou évaporation contrôlée, soit en appliquant un gradient de température (méthode solvothermale). L'obtention de monocristaux (Figure 2) assez aisée est très utile pour la détermination des structures cristallines (diffraction des rayons X) et *in fine* pour la connaissance des relations structure-propriétés [7]. L'autre aspect clé, lié à une utilisation potentielle des PHs dans des dispositifs électroniques, est la possibilité de les préparer sous forme de couches minces cristallisées par des techniques en solution à température ambiante comme le dépôt par centrifugation (ou *spin-coating*), ou dépôt par immersion (ou *dip-coating*), mais aussi par évaporation sous vide à température modérée, ou par un procédé de fusion/solidification lorsque le matériau possède une fusion congruente.

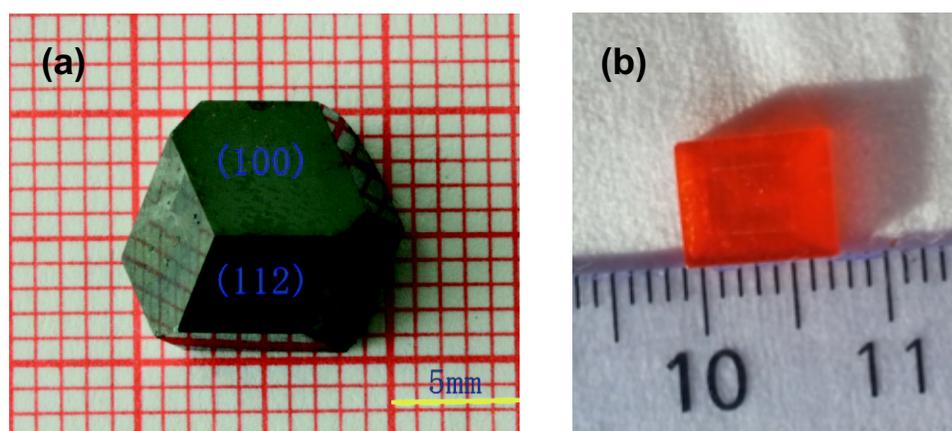


Figure 2 - Photographie de cristaux millimétriques de (a) MAPbI₃ (Reproduit avec la permission de Ref. [7]) et (b) MAPbBr₃ (Serge Paofai, ISCR).

Quels cations stabilisent le(s) réseau(x) pérovskite(s)? Il faut rappeler qu'un anion perovskite est un anion halométallate particulier parmi une grande variété existante. Le choix du cation est donc essentiel. Pour le réseau perovskite 3D, ce sont des cations de petite taille, comme CH₃NH₃⁺ (MA⁺) et HC(NH₂)₂⁺ (FA⁺) qui permettent sa formation (Figure 1). En ce qui concerne les PHs 2D, les cations organiques séparant les feuillets perovskites peuvent être de grande taille, mais doivent être peu encombrants et porter une charge positive en position terminale : ce sont principalement des cations de type ammonium primaire (ex: CH₃(CH₂)_nNH₃⁺) qui sont utilisés. Ainsi, le feuillet perovskite se formera (cas majoritaire des feuillets orientés <100>) si la surface définie par les halogénures terminaux de quatre octaèdres adjacents correspond à la surface moyenne occupée par la tête ammonium des cations organiques auto-assemblés. Il faut enfin noter, au delà de la

formation de systèmes 2D multicouches, la richesse de composition chimique de ces systèmes en raison de substitutions potentielles sur le site de l'halogène, comme dans la solution solide $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$, mais aussi sur le site du métal, ou même celui du cation organique.

La filière des cellules pérovskites pour le photovoltaïque continue son ascension irrésistible en ce début d'année [8-14], alors qu'un fléchissement des performances paraissait prévisible une fois la barre mythique des 20% franchie, au début de l'année 2015. Le dernier record certifié en date (22.1% par le KRICT/UNIST [15]) démontre à nouveau que les PHs possèdent encore un potentiel important et des propriétés intrinsèques supérieures à des matériaux de référence comme le silicium polycristallin, et au même niveau que les meilleures filières en films minces telles que CdTe (22.1%) ou l'alliage CIGS (22.3%). Cette évolution foudroyante sans aucun équivalent dans le domaine du photovoltaïque a laissé de côté quelques problèmes technologiques importants comme la mise à l'échelle industrielle (ou *up-scaling*) garantissant le passage à des surfaces de cellules plus en regard des standards actuels $>1\text{-}10\text{cm}^2$, une robustesse significative sur le long terme ($> 1000\text{-}10000$ heures) aux agressions dues à l'environnement externe (humidité, ...) ou aux conditions propres au fonctionnement de la cellule elle-même (influence du rayonnement lumineux, des variations de température, du point de fonctionnement électrique, ...) [12-14,16]. L'année 2015 et ce début d'année 2016, ont néanmoins mis en évidence que des progrès significatifs peuvent encore émerger en matière d'ingénierie des matériaux pérovskites eux-mêmes ou de l'amélioration des interfaces entre le matériau actif et les matériaux d'interface nécessaires à l'extraction des porteurs de charge produits par l'effet photovoltaïque [13, 14]. La multiplication des études associant les technologies existantes (Silicium et CIGS) aux cellules pérovskites, permet de prévoir que la barre symbolique des 25% de rendement pour le silicium monocristallin seul, devrait être franchie dans un avenir très proche [15]. Il ne faut pas oublier qu'au milieu de cette effervescence liée au domaine du photovoltaïque classique, d'autres voies d'application telles que l'émission de la lumière mettent aussi en avant les propriétés optoélectroniques uniques de ces matériaux.

Au niveau du matériau pérovskite lui-même, toute la communauté emmenée par quelques groupes renommés, a lancé une exploration exhaustive des possibilités offertes par des combinaisons chimiques basées sur les quelques cations (MA^+ , FA^+ et Cs^+) et anions (I^- , Br^- , Cl^-) disponibles, améliorant de ce fait les propriétés du matériau de base (MAPbI_3) utilisé massivement

jusqu'à (Figure 1, [13-15]). Ces progrès s'appuient bien entendu sur des caractérisations poussées, au niveau de la structure du matériau (phase cristalline), de sa microstructure sous forme de grains, de ces propriétés optoélectroniques (meilleure absorption de la lumière naturelle, meilleur transport des charges électriques) ou une meilleure résistance aux agressions externes. La compréhension fondamentale des propriétés intrinsèques des matériaux fait encore l'objet de débats passionnés, tant le caractère hybride paraît toujours nécessaire tout en rendant les analyses plus complexes [17]. Des efforts importants de cristallogenèse ont été faits en 2015 pour permettre la détermination des propriétés intrinsèques de ces matériaux, rendant les analyses théoriques beaucoup plus pointues ; De nouvelles études expérimentales sont apparues également en 2015-2016, rendant crédibles l'utilisation de structures hybrides anisotropes, contenant des molécules organiques de plus grande taille. Les chimistes continuent ainsi à prendre toute leur part dans les développements récents, et la composition optimale reste encore à trouver.

Si jusqu'à présent la grande majorité des dispositifs pérovskites sont encore réalisés sur substrat verre et présentent des surfaces réduites ($< 1 \text{ cm}^2$), les derniers mois ont néanmoins été marqués par la publication de différents travaux dédiés aux problématiques touchant à l'*up-scaling* [18]. Sur ce front aussi, les progrès affichés sont d'ores et déjà considérables puisque des rendements dépassant les 13 % ont été atteints sur des modules de 16 cm^2 . Ici, le premier des défis consiste à s'assurer de la qualité et de l'homogénéité spatiale des matériaux déposés sur des surfaces qui devront à terme être de l'ordre du mètre carré. C'est particulièrement le cas pour le matériau PH dont la formation doit alors être extrêmement bien contrôlée pour maintenir des rendements élevés. Dans cette optique, les travaux réalisés sur la compréhension des phénomènes de cristallisation sont particulièrement précieux.

En parallèle, plusieurs groupes de recherche s'intéressent également à la transposition des dispositifs sur des substrats souples [19], comme par exemple du PET (Figure 3). Ce type de substrat présente en effet l'immense avantage d'être compatible avec une mise en œuvre dite au déroulé permettant d'envisager une production de masse *via* des techniques d'impression usuelles (e. g. impression jet d'encre, sérigraphie,...).

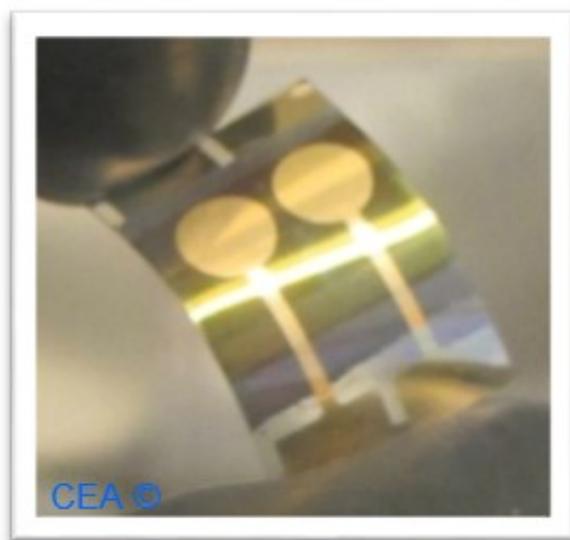


Figure 3 - Cliché d'une cellule photovoltaïque pérovskite souple sur substrat PET (CEA-LITEN).

La principale contrainte liée à l'utilisation de tels substrats réside cependant dans leur faible tenue thermique, laquelle interdit tout traitement supérieur à 140°C. Ceci restreint donc considérablement les possibilités au niveau des matériaux d'interface, notamment concernant l'emploi d'oxydes métalliques. A l'heure actuelle, il n'est par exemple pas envisageable d'intégrer des couches mésoporeuses de TiO₂ – l'archétype du matériau sélecteur d'électrons – dont la mise en œuvre requière un traitement thermique de l'ordre de 500°C. Mais là encore, de la mise en œuvre des oxydes à basse température à leur substitution par des matériaux organiques (e. g. dérivés du fullerène) en passant par l'inversion de l'architecture des dispositifs, les voies d'étude et de progrès sont nombreuses. Ainsi, au cours de l'année écoulée, des rendements proches de 15% ont déjà pu être atteints à l'échelle du laboratoire et les premiers dispositifs réalisés entièrement par voie solvant ont aussi été reportés.

Enfin, pour ce qui est de la stabilité des dispositifs, il est bien évidemment trop tôt pour établir une quelconque comparaison avec les technologies déjà existantes tant les défis à relever restent nombreux (stabilité thermique de la phase pérovskite, sensibilité à l'humidité, photo-dégradation, hystérèse, résistance mécanique, ...). D'importantes avancées ont tout de même été enregistrées aussi bien au niveau de la compréhension des phénomènes que de la durée de vie du dispositif complet. L'utilisation du cation Cs⁺ en combinaison avec les amines traditionnelles (MA⁺ et FA⁺)

apparaît par exemple comme une voie prometteuse pour stabiliser le matériau actif. Par ailleurs, des stabilités de l'ordre de 1000 heures en conditions de chaleur humide ont été reportées pour la première fois pour des dispositifs encapsulés [20]. Ici encore, l'ingénierie des matériaux et des procédés sera amenée à jouer un rôle clef, et la grande variété chimique des PHs laisse entrevoir d'innombrables possibilités pour surmonter les limitations actuelles.

Si les PHs sont aujourd'hui sur le devant de la scène dans le domaine des cellules solaires, un intérêt croissant pour les PHs comme matériaux émetteurs de lumière est constaté. Les propriétés de luminescence des PHs 2D avaient déjà attiré l'attention il y a une vingtaine d'années en raison d'une photoluminescence forte à température ambiante, et en raison de la modulation de la longueur d'onde d'émission dans tout le domaine visible en jouant sur la nature du métal (Pb, Sn, Ge) ou de l'halogène (I, Br, Cl), et sur l'épaisseur du feuillet pérovskite. La luminescence qui provient de la désexcitation radiative de paires électron-trou (excitons) est expliquée par une énergie de liaison excitonique élevée, elle-même résultant du caractère 2D du matériau, conjuguée à une forte différence de constante diélectrique associée à chacun des réseaux, organique et inorganique. Néanmoins, l'utilisation des PHs comme matériaux émetteurs dans des systèmes LEDs n'avait pas conduit à des propriétés d'électroluminescence à température ambiante. Aujourd'hui, deux directions sont explorées: l'émission de lumière blanche et la conception de diodes électroluminescentes fonctionnant à température ambiante. H. I. Kurunadasa a publié récemment deux articles sur la capacité des PHs 2D à réseaux choro- ou bromoplumbates d'émettre de la lumière blanche avec des rendements quantiques de photoluminescence (PLQE) atteignant 9% [21]. L'origine de la bande d'émission large couvrant le domaine visible n'est pas complètement déterminé, mais il semble que la distorsion des octaèdres (stéréoactivité de la paire libre de Pb^{2+}) et/ou des couches aient un rôle important. Enfin, mentionnons l'ingénierie des diodes électroluminescentes de type perovskite (PrLEDs), qui a consisté à jouer sur la nature des couches transporteur d'électrons (ETL) ou de trous (HTL), mais aussi sur la nature de couche active de type PH, par exemple en incorporant des nanocristaux de PHs 3D dans une matrice organique, et qui a conduit à l'obtention de PrLEDs fonctionnant à température ambiante avec des luminances fortes ($> 400 \text{ Cd.m}^{-2}$) et des rendements quantiques (EQE) supérieurs à 1% [22, 23].

Références.

- [1] Ishihara T., Optical properties of PbI-based perovskite structures, *J. Lumin.*, **1994**, 60-61, p. 269.
- [2] Papavassiliou G.C., Three- and low-dimensional inorganic semiconductors, *Prog. Solid St. Chem.*, **1997**, 25, p. 125.
- [3] Mitzi D.B., Feild C.A., Harrison W.T.A., Guloy A.M., Conducting tin halides with a layered organic-based perovskite structure, *Nature*, **1994**, 369, p. 467.
- [4] Kagan C.R., Mitzi D.B., Dimitrakopoulos C.D., Organic-inorganic hybrid materials as semiconducting channels in thin-film-effect transistors, *Science*, **1999**, 286, p. 945.
- [5] Mercier N., Louvain N., Bi W.; Structural diversity and retro-crystal engineering analysis of iodometalate hybrids, *CrystEngComm*, **2009**, 11, p. 720.
- [6] Willet R. D., Place H., Middleton M., Crystal structures of three new copper(II) layered perovskites: structural, crystallographic and magnetic correlations, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, p. 8639.
- [7] Dang Y., Liu Y., Sun Y., Yuan D., Liu X., Lu W., Liu G., Xia H., Tao X., Bulk crystal growth of hybrid perovskite material CH₃NH₃PbI₃, *CrystEngComm*, **2015**, 17, p. 665.
- [8] Audebert P., Deleporte E., Even J., Katan C. et Odobel F., Cellules photovoltaïques organiques et hybrides : Évolutions récentes et naissance d'une nouvelle filière pérovskite, *L'Act. Chim.*, **2015**, 397-398, p. 56.
- [9] Kojima A., Teshima K., Shirai Y., Miyasaka T., Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, p. 6050.
- [10] Lee M.M., Teuscher J., Miyasaka T., Murakami T.N., Snaith H.J., Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites, *Science*, **2012**, 338, p. 643.
- [11] Kim H-S., Lee C.R., Im J.H., Lee K.B., Moehl T., Marchioro A., Moon S.J., Humphry-Baker R., Yum J.H., Moser J.E., Grätzel M., Park N.G., Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9%, *Sci. Rep.*, **2012**, 2, p. 591.
- [12] Green M.A., Ho-Baillie A., Snaith H.J., The emergence of perovskite solar cells, *Nature Photonics*, **2014**, 8, p. 506.
- [13] Yang W. S., Noh J. H., Jeon N. J., Kim Y. C., Ryu S., Seo J., Seok S. I., High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange, *Science*, **2015**, 348, p. 1234.
- [14] Yi, C., Li X., Luo J., Zakeeruddin S.M., Grätzel M., Perovskite Photovoltaics with Outstanding Performance Produced by Chemical Conversion of Bilayer Mesostructured Lead Halide/TiO₂ Films, *Adv. Mat.*, 2016, DOI: 10.1002/adma.201506049.
- [15] http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg
- [16] Nie W., Blancon J.-C., Neukirch A. J., Appavoo K, Tsai H., Chhowalla M., Alam M. A., Sfeir M. Y., Katan C., Even J., Tretiak S., Crochet J. J., Gupta G., Aditya D. Mohite A. D., Light-activated photocurrent degradation and self-healing in perovskite solar cells, *Nat. Com.*, accepted
- [17] Even J., Pedesseau L., Jancu J.-M., Katan C., Importance of spin-orbit coupling in hybrid organic/inorganic perovskites for photovoltaic applications, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2013**, 4, p. 2999.
- [18] Chen W., Wu Y., Yue Y., Liu J., Zhang W., Yang H., Chen H., Bi E., Ashraful I., Grätzel M., Han L., Efficient and stable large-area perovskite solar cells with inorganic charge extraction layers. *Science*, **2015**, 350, p. 944.
- [19] Kaltenbrunner M., Adam G., Glowacki E. D., Drack M., Schwodiauer R., Leonat L., Apaydin D. H., Groiss H., Scharber M. C., White M. S., Sariciftci N. S., Baur, S., Flexible high power-per-weight perovskite solar cells with chromium oxide-metal contacts for improved stability in air, *Nat. Mater.* **2015**, 14, p. 1032.

- [20] Aernouts T. “[Perovskite Solar Cells Move Closer to Commercialization](http://www.solarnovus.com/perovskite-solar-cells-move-closer-to-commercialization_N9597.html)”
http://www.solarnovus.com/perovskite-solar-cells-move-closer-to-commercialization_N9597.html
Accessed on March 23rd
- [21] Dohner E. R., Jaffe A., Bradshaw L. R., Karunadasa H. I., Intrinsic White-Light Emission from Layered Hybrid Perovskites, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*, p. 13154.
- [22] Kim Y.-H., Cho H., Heo J. H., Kim T.-S., Myoung N., Lee C.-L., Im S. H., Lee T.-W., Multicolored organic.inorganic hybrid perovskite light-emitting diodes, *Adv. Mater.*, **2015**, *27*, p. 1248.
- [23] Li G., Tan Z.-K., Di D., Lai M. L., Jiang L., Hua-Wei Lim J., Friend R. H., Greenham N.C., Efficient light-emitting diodes based on nanocrystalline perovskite in a dielectric polymer matrix, *Nano Lett.*, **2015**, *15*, p. 2640.

Jacky Even est Professeur au laboratoire Fonction optiques pour les technologies de l'information (FOTON), UMR6082 CNRS – INSA de Rennes.¹

Claudine Katan est Chargée de recherche CNRS à l'Institut des sciences chimiques de Rennes (ISCR), UMR6226 CNRS – Université de Rennes1.²

Matthieu Manceau est Ingénieur Chercheur au Laboratoire des Modules Photovoltaïques Organiques (LMPO) au sein du Département des Technologies Solaires (DTS) du CEA- LITEN.³

Nicolas Mercier est Professeur au laboratoire MOLTECH-Anjou UMR CNRS 6200, de l'Université d'Angers⁴

¹FOTON, 20 avenue des Buttes de Coësmes CS 70839 35708 Rennes Cedex 7. Courriel : jacky.even@insa-rennes.fr

²ISCR, Campus de Beaulieu, bât. 10B, Case 1009, 35042 Rennes Cedex. Courriel : claudine.katan@univ-rennes1.fr

³Université Grenoble Alpes, INES, 73375 Le Bourget du Lac ; CEA, LITEN, Département des Technologies Solaires, 73375 Le Bourget du Lac. Courriel : matthieu.manceau@cea.fr

⁴MOLTECH Anjou UMR CNRS 6200 - Université d'Angers - 2 Bd Lavoisier 49045 Angers Cedex. Courriel : nicolas.mercier@univ-angers.fr

