

Les pérovskites hybrides

De la chimie des matériaux aux applications photovoltaïques et optoélectroniques

Jacky Even, Claudine Katan, Matthieu Manceau et 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. Dans le contexte de la transition énergétique, la filière des cellules solaires pérovskites 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. D'autres champs d'applications potentielles existent, 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.

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 other possible applications such as photo- and electroluminescence related technologies. 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.

Keywords Photovoltaics, solar cells, photoluminescence, electroluminescence, perovskite.

Les pérovskites hybrides (PH) sont constituées d'un réseau inorganique anionique d'octaèdres $\text{M}^{(II)}\text{X}^{(-I)}_6$ ($\text{M} = \text{Pb}, \text{Sn}, \text{Cu}, \text{Cd}, \text{Mn} \dots$; $\text{X} = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) 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 première espèce minérale (CaTiO_3) décrite en 1839 par le minéralogiste allemand Gustav Rose. Le réseau peut être 2D (bidimensionnel) ; on parlera de feuillets pérovskites mono- ($n = 1$) ou multicouches ($n > 1$), et même 1D [1-2].

Ce sont les systèmes 2D qui ont suscité pendant longtemps le plus d'intérêt. Dès les années 1970, les PH à base de monocouches CuX_4^{2-} ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) sont apparues comme des composés modèles pour l'étude de propriétés magnétiques de systèmes de basse dimensionnalité. À partir de 1990, le domaine des PH a pris un véritable essor avec l'étude des propriétés de luminescence des PH 2D [1-2] et avec la découverte de propriétés électroniques remarquables de PH à réseau iodostannate. 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 PH à réseau SnI_4^{2-} ayant des mobilités de porteurs de charge élevées.

Élaboration des pérovskites hybrides

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 (alcools, DMF, acétone), 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 [3]. L'autre aspect clé, lié à une utilisation potentielle des PH dans des dispositifs électroniques, est la

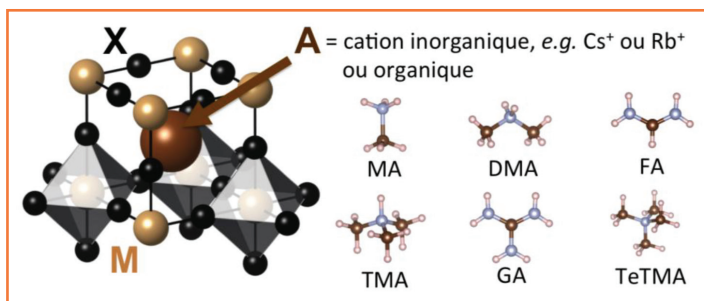


Figure 1 - Structure d'une pérovskite 3D alliant un réseau inorganique anionique d'octaèdres $\text{M}^{(II)}\text{X}^{(-I)}_6$ ($\text{M} = \text{Pb}, \text{Sn}, \text{Cu}, \text{Cd}, \text{Mn} \dots$; $\text{X} = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) liées par sommets, et des cations (A) qui sont organiques dans le cas des PH. Les cations de petite taille utilisés sont typiquement les ions méthylammonium $\text{MA}^+ = \text{CH}_3\text{NH}_3^+$, formamidinium $\text{FA}^+ = \text{C}(\text{NH}_2)_2^+$, diméthylammonium $\text{DMA}^+ = (\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$, triméthylammonium $\text{TMA}^+ = (\text{CH}_3)_3\text{NH}^+$, tétraméthylammonium $\text{TeTMA}^+ = (\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ et guanidinium $\text{GA}^+ = \text{C}(\text{NH}_2)_3^+$.

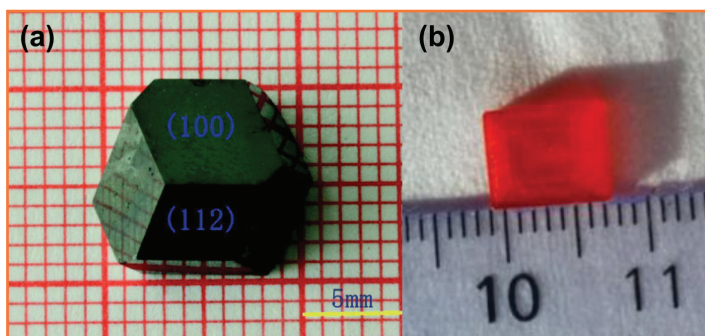


Figure 2 - Photographies de cristaux millimétriques de (a) MAPbI₃ (reproduit avec la permission de [3]) et (b) MAPbBr₃ (Serge Paofai, ISCR).

possibilité de les préparer sous forme de couches minces cristallisées par des techniques en solution à température ambiante comme le dépôt par centrifugation (« spin-coating »), ou le dépôt par immersion (« 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.

Quels cations stabilisent le(s) réseau(x) pérovskite(s) ? Il faut rappeler qu'un anion pérovskite est un anion halométallate particulier parmi une grande variété existante ; le choix du cation est donc essentiel. Pour le réseau pérovskite 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 PH 2D, les cations organiques séparant les feuillets pérovskites peuvent être de grande taille, mais ils doivent être peu encombrants et porter une charge positive en position terminale : ce sont principalement des cations de type ammonium primaire qui sont utilisés (ex : CH₃(CH₂)_nNH₃⁺). Ainsi, le feuillet pérovskite 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 (CH₃NH₃)PbI_{3-x}Cl_x, mais aussi sur le site du métal, ou même celui du cation organique.

Applications photovoltaïques

La filière des cellules pérovskites pour le photovoltaïque continue son ascension irrésistible en ce début d'année [4-5], 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 %) démontre à nouveau que les PH 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 (« up-scaling ») garantissant le passage à des surfaces de cellules plus en regard des standards actuels (> 1-10 cm²), une robustesse significative sur le long terme (> 1 000-10 000 h) 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...) [6].

Si jusqu'à présent la grande majorité des dispositifs pérovskites sont encore réalisés sur substrat verre et présentent des surfaces réduites (< 1 cm²), les derniers mois ont néanmoins été marqués par la publication de différents travaux dédiés aux problématiques touchant à l'up-scaling [7]. 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 cm². En parallèle, plusieurs groupes de recherche s'intéressent également à la transposition des dispositifs sur des substrats souples [8], 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 (impression jet d'encre, sérigraphie...).

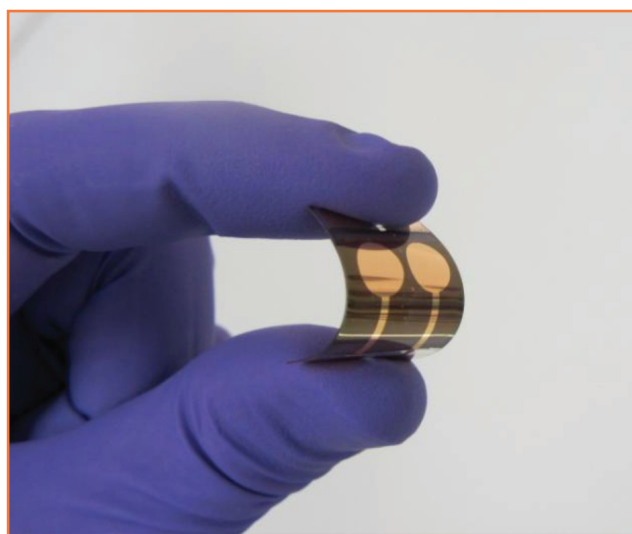


Figure 3 - Cliché d'une cellule photovoltaïque pérovskite souple sur substrat PET (CEA-LITEN).

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. À 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 requiert 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, photodégradation, hystérèse, résistance mécanique...).

Perspectives dans le domaine de l'optoélectronique

Si les pérovskites hybrides sont aujourd'hui sur le devant de la scène dans le domaine des cellules solaires, un regain d'intérêt croissant pour les PH comme matériaux émetteurs de lumière est constaté. Les propriétés de luminescence des PH 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. Aujourd'hui, deux directions sont particulièrement explorées : la photoémission de lumière blanche et la conception de diodes électroluminescentes de type pérovskite (PrLED). Des articles publiés récemment démontrent la capacité des PH 2D à réseaux chloro- ou bromoplumbates d'émettre de la lumière blanche avec des rendements quantiques de photoluminescence (PLQE) atteignant 9 % [9]. L'ingénierie des diodes électroluminescentes quant à elle progresse et a conduit à l'obtention de PrLED fonctionnant à température ambiante avec des luminances fortes ($> 400 \text{ Cd}\cdot\text{m}^{-2}$) et des rendements quantiques (EQE) supérieurs à 1 % [10].

Références

- [1] 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.
- [2] Mercier N., Louvain N., Bi W., Structural diversity and retro-crystal engineering analysis of iodometalate hybrids, *CrystEngComm*, **2009**, *11*, p. 720.
- [3] Dang Y. *et al.*, Bulk crystal growth of hybrid perovskite material $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, *CrystEngComm*, **2015**, *17*, p. 665.
- [4] Green M.A., Ho-Baillie A., Snaith H.J., The emergence of perovskite solar cells, *Nature Photonics*, **2014**, *8*, p. 506.
- [5] www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg
- [6] 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, *Nature Comm.*, **2016**, *7*, p. 11574.

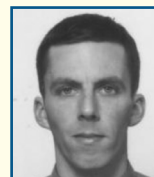
- [7] Chen W. *et al.*, Efficient and stable large-area perovskite solar cells with inorganic charge extraction layers, *Science*, **2015**, *350*, p. 944.
- [8] Kaltenbrunner M. *et al.*, Flexible high power-per-weight perovskite solar cells with chromium oxide-metal contacts for improved stability in air, *Nat. Mater.*, **2015**, *14*, p. 1032.
- [9] 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.
- [10] Kim Y.-H. *et al.*, Multicolored organic-inorganic hybrid perovskite light-emitting diodes, *Adv. Mater.*, **2015**, *27*, p. 1248.



J. Even



C. Katan



M. Manceau



N. Mercier

Jacky Even est professeur au Laboratoire Fonction Optiques pour les Technologies de l'Information (FOTON), INSA de Rennes¹.

Claudine Katan est chargée de recherche CNRS à l'Institut des sciences chimiques de Rennes (ISCR), Université de Rennes 1².

Matthieu Manceau est ingénieur-chercheur au Laboratoire des Modules Photovoltaïques Organiques (LMPO) au sein du Département des Technologies Solaires (DTS) du CEA-LITEN³.

Nicolas Mercier est professeur au Laboratoire MOLTECH-Anjou, de l'Université d'Angers⁴.

- 1 FOTON, UMR CNRS 6082, 20 avenue des Buttes de Coësmes, CS 70839, F-35708 Rennes Cedex 7.
Courriel : jacky.even@insa-rennes.fr
- 2 ISCR, UMR CNRS 6226, Campus de Beaulieu, bât. 10B, Case 1009, F-35042 Rennes Cedex.
Courriel : claudine.katan@univ-rennes1.fr
- 3 ISCR, UMR CNRS 6226, Campus de Beaulieu, bât. 10B, Case 1009, F-35042 Rennes Cedex.
Université Grenoble Alpes, INES, Le Bourget du Lac ; CEA LITEN, Département des Technologies Solaires, F-73375 Le Bourget du Lac.
Courriel : matthieu.manceau@cea.fr
- 4 MOLTECH Anjou UMR CNRS 6200, Université d'Angers, 2 bd Lavoisier, F-49045 Angers Cedex.
Courriel : nicolas.mercier@univ-angers.fr

conferenceseries.com

Chromatography 2016
September 21-23, 2016
Amsterdam, Netherlands

**Remise spéciale de 50 %
pour les membres de la SCF**