

# COUCHES MINCES PHOTOVOLTAÏQUES A BASE DE PEROVSKITE SANS PLOMB PAR VOIE D'EVAPORATION

Contact : [frederic.roux@cea.fr](mailto:frederic.roux@cea.fr) – 04.38.78.14.63

## LABORATOIRE D'ACCUEIL

CEA-LITEN (Grenoble) : <http://liten.cea.fr/cea-tech/liten>

## CONTEXTE DE LA THESE

D'après un rapport récent de l'Agence Internationale de l'Energie<sup>1</sup>, la production énergétique mondiale a plus que doublé entre 1971 et 2015 pour atteindre 14000 Mtoe (Megaton oil equivalent). Considérant que 80% de cette production vient des ressources fossiles, toute stratégie visant à réduire les taux d'émission de CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère doit nécessairement comporter une approche basée sur les énergies renouvelables. Parmi les sources d'énergies renouvelables disponibles, l'énergie solaire est certainement la plus abondante puisque à chaque instant, la surface de la Terre est irradiée avec une puissance de 165000 TWatt, de quoi couvrir plus de 8000 fois la demande mondiale en 2015. En Europe, la feuille de route tracée dans le cadre du Strategy Energy Technology (SET) Plan<sup>2</sup> stipule que 27% de la production d'énergie européenne devait être d'origine renouvelable en 2013. La technologie solaire photovoltaïque qui convertit directement la puissance lumineuse du soleil en électricité est pressentie pour participer à hauteur de 16 % à cette production d'électricité d'origine renouvelable.

Aujourd'hui, les technologies les plus compétitives sont celles du silicium cristallin, dont les rendements de conversion se situent aux alentours de 21% en modules commerciaux. Cependant, au niveau module, la baisse drastique des coûts de production du Silicium se traduit par une importance croissante des coûts d'encapsulation ; de la même façon, au niveau système, les coûts d'installation et de déploiement deviennent plus importants que les coûts de production du module lui-même<sup>3</sup>. Toutes technologies confondues, si des efforts peuvent encore être faits pour réduire les coûts de production et d'encapsulation, l'augmentation des rendements apparaît comme une voie incontournable pour continuer à rendre l'énergie photovoltaïque encore plus compétitive.

## Répondre à cet enjeu est l'un des défis majeurs pour le CEA-LITEN.

Cette thèse s'inscrit dans le contexte des nombreux travaux déjà menés sur le thème des pérovskites au CEA-LITEN et en particulier dans le cadre de la collaboration entre le DTNM et le DTS au sein du projet Carnot Si-Premium. Les travaux s'effectueront au DTNM par des méthodes d'évaporation.

## ETAT DE L'ART ET ENJEUX

Dans ce contexte, la mise au point de cellules tandem est une solution privilégiée pour dépasser les rendements limites des cellules en Silicium cristallin (33.4% de conversion pour un gap de 1.1 eV). Dans une telle architecture, une cellule supérieure « grand gap » est associée à une cellule inférieure « petit gap », chaque cellule optimisant le rendement de conversion dans une gamme du spectre solaire. Pour une double jonction, le cas optimal est l'association d'une cellule de gap 0.94 eV et d'une cellule de 1.73 eV : dans ce cas, le rendement théorique maximal est de 46.1%<sup>4</sup>. Avec un gap proche de 1.6 eV, et des rendements certifiés supérieurs à 22.1%<sup>5</sup>, les cellules photovoltaïques en couches minces à base de pérovskite au plomb, de type APbX<sub>3</sub> (où A est un cation (ou mélanges de cations) organique(s) et/ou

inorganique(s), et X est un anion (ou mélange d'anions) halogène(s)) apparaissent comme un candidat idéal pour la réalisation d'une cellule tandem sur le Silicium<sup>6</sup> : l'état de l'art en la matière est de 26.4%<sup>7</sup>.

Cependant, malgré ces résultats prometteurs, plusieurs facteurs empêchant le déploiement à grande échelle de ces matériaux ont été clairement identifiées : la forte toxicité du plomb<sup>8</sup> (directive RoHS), l'instabilité (thermique, sous illumination, et en ambiance humide) du matériau<sup>9</sup>, et la forte diminution des rendements avec la surface active<sup>10</sup>.

**Dans ce contexte, la substitution du plomb par des composés moins toxiques, la stabilité du composé et l'augmentation des surfaces actives sont donc des problèmes majeurs à résoudre : le sujet de thèse proposé porte sur l'élaboration de couches minces pérovskites sans plomb par voie d'évaporation.**

Concernant les problèmes de toxicité du plomb, la voie la plus prometteuse en termes de rendement de conversion est celle de la substitution par l'étain. Cependant, l'introduction de l'étain introduit deux difficultés : (i) une forte diminution de la stabilité et des rendements, liée à l'oxydation rapide des lacunes Sn<sup>2+</sup> en Sn<sup>4+</sup> et (ii) une diminution du gap, favorable en simple jonction, mais défavorable pour l'utilisation du matériau en tant que cellule supérieure dans une architecture tandem.

Concernant la stabilité du composé, une des voies prometteuse est l'introduction de cations organiques plus longs et/ou de cations inorganiques alcalins (Cs, Rb, K) : d'excellentes stabilités avec des rendements supérieurs à 21% ont ainsi été démontrées pour la pérovskite hybride au plomb Cs<sub>x</sub>(MA<sub>0.17</sub>FA<sub>0.83</sub>)<sub>1-x</sub>Pb(I<sub>0.83</sub>Br<sub>0.17</sub>)<sub>3</sub><sup>11</sup> (gap 1.6 eV, MA=CH<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, FA=CH<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). Pour des pérovskites hybrides partiellement substituées à l'étain, les rendements restent supérieurs à 15% pour la pérovskite MAPb<sub>0.75</sub>Sn<sub>0.25</sub>I<sub>3</sub><sup>12</sup> (gap 1.31 eV) et stabilisé au-dessus de 14% pour MA<sub>0.5</sub>FA<sub>0.5</sub>Pb<sub>0.75</sub>Sn<sub>0.25</sub>I<sub>3</sub><sup>13</sup> (gap 1.33 eV). Pour des pérovskites hybrides totalement substituées à l'étain, les meilleurs rendements de conversion sont de 8% pour la pérovskite FA<sub>0.75</sub>MA<sub>0.25</sub>SnI<sub>3</sub><sup>14</sup> (gap 1.33 eV). Finalement, pour des pérovskites où les cations organiques et le plomb ont été totalement substitués, des rendements très prometteurs de 13% ont été obtenus pour la pérovskite césiée CsSnI<sub>3</sub> (gap 1.27 eV)<sup>15</sup> ; notons que pour cette même pérovskite, des rendements théoriques de 23% ont été calculés pour CsSnI<sub>3</sub><sup>16</sup>. La baisse des rendements et de la stabilité qui accompagne le remplacement du plomb par l'étain semble essentiellement liée à la formation de lacunes d'étain introduisant un fort dopage de type p<sup>17</sup>. Ceci est particulièrement vrai pour les pérovskites inorganiques complètement substituées à l'étain. Pour ces dernières, des stratégies reposant sur la compensation des lacunes d'étain doivent être mise en place, par exemple par apport de SnF<sub>2</sub>, SnI<sub>2</sub> ou SnCl<sub>2</sub>. **Cependant, peu d'études ont été publiées à ce jour sur le sujet et les mécanismes de formation de ces défauts et de leur passivation ne sont pas encore complètement compris<sup>18</sup>.**

Concernant la diminution du gap qui accompagne le remplacement du plomb par l'étain, celle-ci peut être mise à profit dans une architecture tandem entièrement à base de pérovskite, et un rendement de 21% a été démontré très récemment<sup>19</sup>. Par contre, dans une architecture tandem où le Silicium est choisi comme cellule inférieure, une cellule supérieure maintenant un gap proche de 1.7 eV est nécessaire : la stratégie la plus simple dans ce cas est la substitution partielle de l'iode par le brome permettant de couvrir une large gamme, comprise par exemple entre 1.3 et 2.15 eV pour la pérovskite MASnI<sub>1-x</sub>Br<sub>x</sub><sup>20</sup>.

Enfin, si pour des raisons de facilité de mise en œuvre les dépôts de couches pérovskites par voie liquide (spin-coating en particulier) représentent 95% de la littérature consacrée à cette thématique

et ont conduit à l'obtention des meilleurs rendements de conversion, le maintien d'une bonne homogénéité du matériau limite la conservation de hautes performances à de très petites surfaces actives (typiquement quelques  $\text{mm}^2$ ). Le meilleur rendement pour une surface de  $50 \text{ cm}^2$  est de  $12.6\%$ <sup>21</sup>. Les méthodes d'élaboration par voie d'évaporation, technologie mature dans l'industrie des dépôts en couches minces et des semi-conducteurs pourrait inverser cette tendance<sup>22</sup>. En effet, outre les excellentes performances en termes d'homogénéité et de reproductibilité à grande échelle, l'évaporation est particulièrement bien adaptée à l'obtention de dépôts minces et conformes sur des substrats texturés, cas rencontré dans la fabrication des cellules tandems sur cellules Silicium. En réalité, les technologies photovoltaïques en couches minces, à la fois inorganiques (CdTe, leader industriel First Solar ;  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ , leader industriel Solar Frontier) et organiques (leader industriel Heliatek) ont déjà toutes adoptées des méthodes d'élaboration par évaporation. Dans le domaine des pérovskites, Oxford PV, leader dans la course à la commercialisation des technologies pérovskite a récemment racheté le site de production de couches minces CIGS de Bosch Solar, suggérant une entrée sur le marché imminente. Notons qu'à l'échelle plus restreinte du laboratoire, les rendements des cellules solaires à base de pérovskite en couches minces par évaporation atteignent des niveaux supérieurs à  $20\%$ <sup>23</sup>. **Le cas des pérovskites totalement sans plomb par évaporation a été très peu exploré à ce jour et seuls 3 articles ont été publiés à notre connaissance**<sup>24,25,26</sup>.

#### PRINCIPAUX OBJECTIFS ET JALONS

(i) La première année sera consacrée à la synthèse du matériau sans plomb par voie d'évaporation et à sa caractérisation physico-chimique (en particulier gap, coefficient d'absorption, niveaux d'énergie de la bande de conduction et de la bande de valence, caractérisations des niveaux de défauts, temps de vie, longueurs de diffusion, mobilité, cristallographie, morphologie...). Pour les pérovskites sans plomb, certaines de ces propriétés (notamment celles liées aux défauts profonds) sont encore peu décrites dans la littérature et de fortes variations sont observées en fonction des méthodes d'élaboration. Un deuxième objectif de cette première année sera l'adaptation du gap pour couvrir la gamme  $1.3 \text{ eV}$ - $1.8 \text{ eV}$ .

(ii) La deuxième année sera consacrée à l'étude de la stabilité du matériau totalement sans plomb : l'approche privilégiée sera la substitution de la partie organique par un cation alcalin (notamment  $\text{Cs}^+$ ). L'utilisation de précurseurs totalement inorganiques est en effet pertinente pour un procédé d'évaporation, par rapport à l'emploi de précurseurs organiques utilisés à l'état de l'art. En effet, la forte volatilité de ces derniers même à basse température peut poser d'importants problèmes de contrôle du procédé<sup>27</sup>. L'apport de  $\text{SnF}_2$  en évaporation sera également étudié.

(iii) Enfin, la dernière année sera consacrée à la réalisation de cellules solaires à base de pérovskites sans plomb et notamment à grand gap pour une adaptation en cellule tandem. Pour ce travail, le choix des couches d'interfaces sera particulièrement important, étant donné les changements des niveaux de bandes observés par rapport aux pérovskites au plomb. L'évaporation est ici de nouveau pertinente car les problèmes de compatibilité de solvants rencontrés dans les méthodes en voie liquides sont éliminés.

#### PROFIL DU CANDIDAT

Le candidat, titulaire d'un master 2 ou d'un diplôme d'ingénieur, possèdera avant tout de solides connaissances en physique des matériaux et physique des semi-conducteurs. Un goût prononcé pour le travail expérimental et les solutions innovantes seront demandés. Une première expérience en laboratoire serait un plus. Rigoureux, patient et autonome, il devra faire preuve d'un fort esprit de synthèse pour maîtriser rapidement une vaste littérature et suivre les développements rapides sur ce

sujet. Il fera part régulièrement de ses avancées et devra impérativement maîtriser l'anglais. Intégré au sein d'une équipe d'ingénieurs et de chercheurs, il devra également faire preuve d'un fort esprit d'équipe.

#### DATE DE DEBUT DE THESE

1<sup>er</sup> octobre 2018

#### POUR POSTULER

Envoyer CV (précisant votre date de naissance) + lettre de motivation + relevé de notes de Master 1 et Master 2 à [frederic.roux@cea.fr](mailto:frederic.roux@cea.fr)

#### RÉFÉRENCES

---

- <sup>1</sup> <https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/KeyWorld2017.pdf>
- <sup>2</sup> [https://setis.ec.europa.eu/system/files/Towards%20an%20Integrated%20Roadmap\\_0.pdf](https://setis.ec.europa.eu/system/files/Towards%20an%20Integrated%20Roadmap_0.pdf)
- <sup>3</sup> Green, NATURE ENERGY | VOL 1 | JANUARY 2016
- <sup>4</sup> Bremer, Prog. Photovolt: Res. Appl. 2008; 16:225–233
- <sup>5</sup> <https://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency-chart.png>
- <sup>6</sup> Anaya, Joule 1, 1–25, December 20, 2017
- <sup>7</sup> Duong, Adv. Energy Mater. 2017, 7, 1700228
- <sup>8</sup> Babayigit, NATURE MATERIALS | VOL 15 | MARCH 2016
- <sup>9</sup> Slavney, Inorg. Chem. 2017, 56, 46–55
- <sup>10</sup> Yang, J. Materiomics 3 (2017), 231–244
- <sup>11</sup> Saliba, Energy Environ. Sci., 2016, 9, 1989–1997
- <sup>12</sup> Zhu, Adv. Funct. Mater. 2017, 27, 1605469
- <sup>13</sup> Yang, Adv. Mater., 2016, 28, 8990–8997
- <sup>14</sup> Zhao, Adv. Sci. 2017, 1700204
- <sup>15</sup> Chen, J. Phys. Chem. Lett. 2016, 7, 5028–5035
- <sup>16</sup> Wu, Adv. Funct. Mater. 2017, 27, 1604818
- <sup>17</sup> Takahashi, Dalton Trans., 2011, 40, 5563
- <sup>18</sup> Konstantakou, J. Mater. Chem. A, 2017, 5, 11518–11549
- <sup>19</sup> Zhao, Nat. Energy 2, 17018.
- <sup>20</sup> Hao, Nat. Photonics 2014, 8, 489–494
- <sup>21</sup> Agresti, ACS Energy Lett., 2017, 2 (1), pp 279–287
- <sup>22</sup> Avila, Joule 1, 1–12, November 15, 2017
- <sup>23</sup> Momblona, Energy Environ. Sci., 2016, 9, 3456–3463
- <sup>24</sup> Yu, RSC Adv., 2016, 6, 90248–90254
- <sup>25</sup> Jung, RSC Adv., 2016, 6, 2819–2825
- <sup>26</sup> Moghe, Nano Energy 28 (2016) 469–474
- <sup>27</sup> Teuscher, ChemSusChem 2015, 8, 3847 – 3852