



Limoges
JPH 2019
5^{èmes} Journées Pérovskites Halogénées

Les 27, 28, et 29 Mars 2019

Espace Simone Veil, 2 rue de la Providence, Limoges

Site web du colloque : <https://jph2019.sciencesconf.org/>

Contact : jph2019@sciencesconf.org

Résumés des Contributions



MERCREDI 27 MARS – APRES-MIDI

13h30 – 14h00	Accueil des participants	
14h00 – 14h15	Ouverture des JPH2019	
Session TUTORIELS		
14h15 – 15h15	Paulina Plochocka <i>LNCMI – CNRS</i>	What spectroscopy can teach us about excitons in perovskites?
15h15 – 16h15	Mathieu Manceau <i>LMPO – CEA-LITEN</i>	Stable Perovskite-Based PV Devices: Materials, Architectures & Processes considerations from Single Cells to Large Area Modules
16h15 – 16h45	Pause café	
16h45 – 17h45	Tiphaine Bourgeteau <i>CNRS Innovation</i>	Panorama mondial des brevets pérovskites hybrides et valorisation des innovations issues de la recherche

18h00 : Réunion restreinte du CS des JPH2019 / GDR HPERO

20h00 – 22h30 : Dîner au restaurant « Au Relais Louis Blanc » (29 Bd Louis Blanc)

JEUDI 28 MARS – MATINEE – SESSION 1

9h00 – 9h45	Claudio Quarti <i>Université de Mons</i> Orateur Plénier	A modeling insight into layered hybrid metal-halide perovskites: chemical complexity, polaronic effects and defects
9h45 – 10h00	Antoine Lacroix <i>LPTM, Cergy-Pontoise</i>	Modélisation quantique du transport dans MAPbI ₃ : détermination de la mobilité intrinsèque et de la conductivité optique terahertz
10h00 – 10h15	Mikaël Kepenekian <i>ISCR-CNRS, Rennes</i>	Pérovskites halogénées en couches : mécanique, thermodynamique, propriétés électroniques et optiques
10h15 – 10h30	Dario Bassani <i>Univ. Bordeaux, ISM</i>	Listening to the organic within: Elucidating proton migration and the effect of surface passivation in HOIPs
10h30 – 11h15	Pause café	
11h15 – 11h30	Kübra Yasaroglu <i>IPCMS – Fraunhofer ISE</i>	Preparation of a TiO ₂ porous layer by chemical coating of self-assembled polymer beads for a higher efficiency perovskite solar cell
11h30 – 11h45	Antonin Leblanc <i>MOLTECH-Anjou</i>	Enhanced stability and bandgap tuning of formamidinium lead triiodide Perovskite by Large Cation Integration
11h45 – 12h00	Raphaëlle Belchi <i>CEA Saclay / XLIM</i> Limoges	Electrodes innovantes à base de nanostructures carbonées pour les cellules solaires pérovskites

12h – 14h : Déjeuner au Restaurant « Au Relais Louis Blanc »

JEUDI 28 MARS – APRES-MIDI – SESSION 2

14h00 – 14h45	Romain Gauthier <i>IMN CNRS Nantes</i> Orateur Plénier	Discovery of Low-Dimensional Metal Halide Phosphors
14h45 – 15h00	Dang Nguyen Ha My <i>INL, Ecole Centrale Lyon</i>	Observation of strong coupling regime with hybrid perovskite in photonic crystal
15h00 – 15h15	Maroua Ben Haj Salah <i>MOLTECH-Anjou</i>	Low-dimensional hybrid perovskites: dual phosphorescence and electroluminescence properties
15h15 – 15h30	Carolina Villamil-Franco <i>LIDYL, CEA-Saclay</i>	Ultrafast Relaxation Dynamics in Perovskite Nanostructures
15h30 – 15h45	Olivier Plantevin <i>IN2P3 CNRS, Paris Saclay</i>	Photoluminescence and Irradiation Defects in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ and $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ Perovskites
15h45 – 16h15	Pause café	
16h15 – 16h45	Philippe Blanchard <i>Moltech Anjou</i> Orateur Invité	Matériaux moléculaires pour cellules solaires organiques : de leur découverte aux dernières avancées
16h45 – 17h00	Alla Skorokhod <i>MOLTECH-Anjou</i>	Bi-based hybrid perovskite materials for photovoltaic applications
17h00 – 17h15	Johann Bouclé <i>XLIM CNRS Limoges</i>	Influence of a soft annealing treatment on Bismuth-based lead-free perovskite solar cells processed by sequential low-temperature thermal vapor deposition method
17h30 – 19h30	Session Poster avec rafraichissements	

20h30 – 22h30 : Banquet du colloque au restaurant « Au Relais Louis Blanc »

VENDREDI 29 MARS – MATINEE – SESSION 3

9h00 – 9h45	Michael Saliba <i>Adolphe Merkle Institute</i> Orateur Plénier	The versatility of polyelemental perovskite compositions
9h45 – 10h00	Thierry Pauporté <i>IRCP CNRS Paris</i>	Impedance Spectroscopy Study of Perovskite Solar Cells
10h00 – 10h15	Chloé Dindault <i>IPVF – LPICM</i>	Pérovskites halogénées par voie sèche : retour sur six années de recherche et développement
10h15 – 11h00	Pause café	
11h00 – 11h15	Afonso Ferreira <i>LLB CEA CNRS / FOTON</i>	Structural and dynamic properties of hybrid organolead perovskites
11h15 – 11h30	Asma Medjahed <i>CEA-INAC / SyMMES</i>	MAPbCl_3 comme intermédiaire de cristallisation du MAPbI_3 : Une étude détaillée du mécanisme de substitution ionique
11h30 – 12h00	Remise des prix par les partenaires socio-économiques ALPHANOV, ALPHA-RLH	
	Clôture des JPH2019	

12h – 14h : Paniers repas (optionnels mais inscription préalable obligatoire)

Comité Scientifique

- DELEPORTE Emmanuelle (LAC UMR 9188, emmanuelle.deleporte@ens-paris-saclay.fr)
- EVEN Jacky (FOTON UMR 6082, jacky.even@insa-rennes.fr)
- KATAN Claudine (ISCR UMR 6226, claudine.katan@univ-rennes1.fr)
- MERCIER Nicolas (MOLTECH-Anjou UMR 6200, nicolas.mercier@univ-angers.fr)
- AUDEBERT Pierre (PPSM UMR 8531, audebert@ppsm.ens-cachan.fr)
- BERSON Solenn (LITEN, solenn.berson@cea.fr)
- BOUCLÉ Johann (XLIM UMR 7252, johann.boucle@unilim.fr)
- GEFFROY Bernard (NIMBE, bernard.geffroy@polytechnique.edu)
- HIRSCH Lionel (IMS UMR 5218, lionel.hirsch@ims-bordeaux.fr)
- KEPENEKIAN Mikaël (ISCR UMR 6226, mikael.kepenekian@univ-rennes1.fr)
- PAUPORTÉ Thierry (IRCP UMR 8247, thierry.pauporte@chimie-paristech.fr)
- PLOCHOCKA Paulina (LNCMI UPR 3228, paulina.plochocka@lncmi.cnrs.fr)
- REISS Peter (SyMMES UMR 5819, peter.reiss@cea.fr)
- RICHARD-PLOUET Mireille, (IMN UMR 6502, mireille.richard@cnrs-imn.fr)
- ROUSSET Jean (IRDEP, jean.rousset@edf.fr)
- TONDELIER Denis (LPICM UMR 7647, denis.tondelier@polytechnique.edu)
- BOURGETEAU Tiphaine (CNRS Innovation, Tiphaine.Bourgeteau@cnrsinnovation.fr)

Comité local d'organisation

- BOUCLÉ Johann (XLIM UMR 7252, johann.boucle@unilim.fr)
- AUDEBERT Pierre (PPSM UMR 8531, audebert@ppsm.ens-cachan.fr)

- GUILLAT Marie-Laure (secrétaire, XLIM UMR 7252, marie-laure.guillat@xlim.fr)
- DELAGE Julien (Communication XLIM UMR 7252, communication@xlim.fr)

- RATIER Bernard (XLIM UMR 7252, bernard.ratier@unilim.fr)
- VEDRAINE Sylvain (XLIM UMR 7252, sylvain.vedraine@unilim.fr)
- ANTONY Rémi (XLIM UMR 7252, remi.antony@unilim.fr)
- TRIGAUD Thierry (XLIM UMR 7252, thierry.trigaud@unilim.fr)
- LUCAS Bruno (XLIM UMR 7252, bruno.lucas@unilim.fr)
- DI BIN Catherine (XLIM UMR 7252, catherine.dibin@unilim.fr)

- HAWASHIN Hesham (PhD, XLIM UMR 7252)
- GALNON Gabin (PhD, XLIM UMR 7252)
- BOUZID Hamza (PhD, Université de Monsatir / XLIM)
- BELCHI Raphaëlle (PhD, XLIM / CEA Saclay)

Merci à nos sponsors...



OFFICE DE TOURISME
www.limoges-tourisme.com





Résumés des Communications Orales

A modeling insight into layered hybrid metal-halide perovskites : chemical complexity, polaronic effects and defects

Claudio Quarti,^{1,*}

¹ *Laboratory for Chemistry of Novel Materials, University of Mons,
Place du Parc 20, 7000, Mons, Belgium*

* Email : claudio.quarti@umons.ac.be

At the center of a lively scientific activity during the 80ies and 90ies, [1] dimensionally confined layered hybrid perovskite semiconductors are currently gaining renewed interest, following the recent explosive success of the hybrid lead-halide perovskites for photovoltaic applications. Boosted by the high photovoltaic performances of 3D hybrid perovskites, layered 2D materials, are gaining more and more attention, primarily because of their much wider flexibility in terms of chemical composition and because of their peculiar opto-electronic functionalities, as formation of excitons, broadband emission, dielectric screening, etc. which are intimately inherent to their confined structure. As results, 2-dimensional layered hybrid perovskites are more and more investigated for various applications, as Light-Emitting-Diodes, lasers, etc., [2] a fact that call for a detailed understanding of their opto-electronic response, and of the possibilities of tuning such properties via chemical modifications.

Here, I show the results of electronic structure calculations (Density Functional Theory), properly supported by experiments, to discuss some of the peculiarities in the electronic structure and opto-electronic properties of this class of materials, with a particular focus on the detailed chemical composition. I will stress the differences in the electronic structure of layered 2D hybrid perovskites, compared to their parental 3D analogues [3]. Then, I will discuss how the choice of the molecular spacer, typically not involved in the formation of the frontier electronic orbitals, can affect the optical and electronic properties of the inorganic framework. [4] Finally, I will consider how non-idealities in the crystalline structure, as defects and lattice dynamics (the latter being extremely important for mechanically flexible materials) leave their fingerprint on the opto-electronic material response.[5] The overall picture is that the inherently complex opto-electronic response of layered hybrid perovskites is indeed subtly influenced by the choice of its components and space for fine-tuning is significant, provided that rationale design rules are available.

Références (Calibri, 11 pts, alignement à gauche)

[1] D. Mitzi, *Journal of Chemical Society, Dalton Transactions*, **1** (2001), 1

[2] H. Tsai et al., *Advanced Materials*, **30** (2018), 1704217.

[3] C. Quarti, N. Marchal, D. Beljonne, *Journal of Physical Chemistry Letters*, **9** (2018), 3416-3424.

[4] I. García-Benito, C. Quarti, et al., *Chemistry of Materials*, **30** (2018), 8211–8220.

[5] F. Thouin, D. Valverde-Chávez, C. Quarti, et al., *Nature Materials*, DOI: 10.1038/s41563-018-0262-7.

Modélisation quantique du transport dans MAPbI₃: détermination de la mobilité intrinsèque et de la conductivité optique TeraHertz

Antoine Lacroix,¹ Guy Trambly de Laissardière,² Jean-Pierre Julien,¹ Didier Mayou,^{3,*}

¹ Université Grenoble Alpes, Inst NEEL, F-38042 Grenoble, France

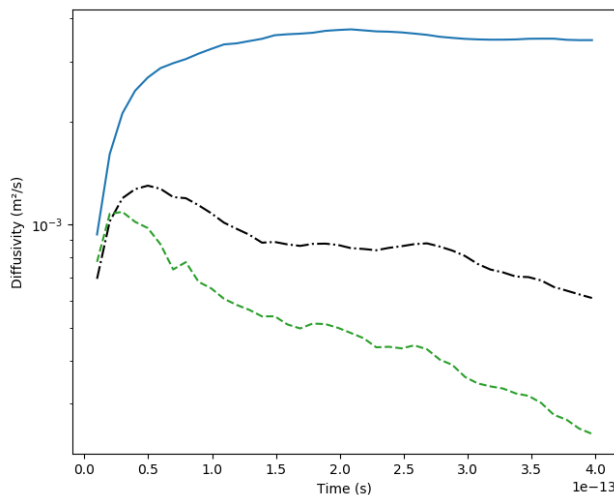
² LPTM, Université de Cergy-Pontoise-CNRS, F-95302, Cergy-Pontoise, France

³ CNRS, Inst NEEL, F-38042 Grenoble, France

* Email de l'auteur correspondant : didier.mayou@neel.cnrs.fr

Nous utilisons ici une approche entièrement quantique du transport qui peut s'appliquer aux échantillons 2D, 3D, purs ou avec désordre chimique. Nous étudions l'impact du désordre sur le transport de charge dans MAPbI₃ 3D, en se focalisant sur le désordre thermique intrinsèque au matériau. Ceci fournit une estimation de la valeur haute des mobilités possibles. Nous considérons deux types de désordres pour un modèle de liaisons fortes : fluctuations des intégrales de saut associées aux déplacements des atomes et fluctuations du potentiel électrostatique dues aux dipôles des phonons longitudinaux optiques et à la rotation du moment dipolaire de la molécule organique.

Nous mettons en évidence des phénomènes de localisation en bord de bande, pouvant modifier d'un facteur 30 la mobilité dans ces régions. Ceci montre la non-validité des modèles semi-classiques, type Bloch-Boltzmann ou Drude. Les états participant le plus à la conduction ne se trouvent pas directement en bord de bande. La valeur de la mobilité intrinsèque du matériau sans défauts est d'environ 200 cm²/V.s à température ambiante. Ceci suggère que les échantillons présentant des mobilités beaucoup plus faibles contiennent une part importante de défauts. Il apparaît que l'effet du désordre des phonons LO domine d'un facteur 3 à 10 sur celui des molécules organiques. La conductivité optique TeraHertz est calculée et comparée aux valeurs expérimentales. La diminution forte de la conductivité vers les basses fréquences, qui est mesurée dans certains échantillons, est une signature d'effets de localisation d'Anderson.



[1] M. Lee et al. J.Phys.D. Appl. Phys 50 , p 26LT02 (2017)

[2] S. Boyer Richard et al. Physical Chemistry Letters ,7,p 3833 (2016)

[3] S. Fratini et al. Nature Materials 16, p 998 (2017)

[4] L.Luo et al. Nature Communications 8, p 15565 (2017)

Pérovskites halogénées en couches : mécanique, thermodynamique, propriétés électroniques et optiques

Mikaël Kepenekian,^{1,*} B. Traore,^{1,2} C. Katan,¹ L. Pedesseau,² J. Even,² C. Stoumpos,³ M. G. Kanatzidis,⁴ J.-C. Blancon,⁵ A. D. Mohite⁵

¹Univ Rennes, ENSCR, INSA Rennes, CNRS, ISCR (Institut des Sciences Chimiques de Rennes) - UMR 6226, F-35000 Rennes, France

²Univ Rennes, INSA Rennes, CNRS, Institut FOTON - UMR 6082, F-35000 Rennes, France

³Department of Materials Science and Technology, University of Crete, Heraklion GR-70013, Greece

⁴Department of Chemistry, Northwestern University, Evanston, Illinois, USA

⁵Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Rice University, Houston, TX 77005

* Email : mikael.kepenekian@univ-rennes1.fr

Avant l'avènement des pérovskites halogénées tridimensionnelles (3D) et de leurs performances spectaculaires dans les cellules solaires, les structures en couches (*cf.* Figure) faisaient l'objet d'une attention particulière [1]. Récemment, les études sur ces structures lamellaires ont été revitalisées pour (i) le photovoltaïque [2], grâce à leur stabilité supérieure, et (ii) l'émission de lumière, grâce à leurs propriétés optiques remarquables.

Les pérovskites en couches présentent des confinements quantique et diélectrique imposés par les couches de cations organiques intercalées entre les couches inorganiques et les approches théoriques ont, avec succès, aidé à la rationalisation de leurs propriétés électroniques et optiques [1,3,4].

L'utilisation concertée d'études expérimentales (cristallographie, spectroscopie, calorimétrie) et théoriques (*ab initio*, semi-empirique) permet un regard complet sur l'intrication des propriétés structurales, thermodynamiques et les propriétés électroniques et optiques exploitées dans les dispositifs pour la conversion d'énergie solaire ou l'émission de lumière [5,6].

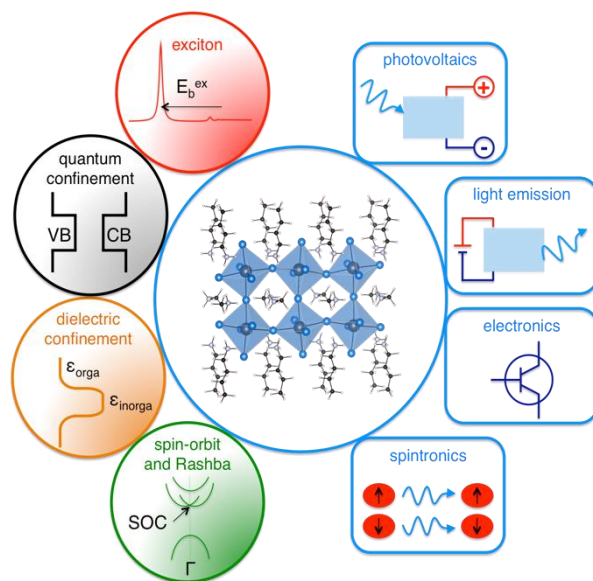


Figure – Pérovskites halogénées en couches : propriétés remarquables et applications

Références

- [1] L. Pedesseau *et al.*, *ACS Nano* **10** (2016) 9776
- [2] H. Tsai *et al.*, *Nature* (2016) **536** 312
- [3] J.-C. Blancon *et al.*, *Nat. Commun.* (2018) **355** 1288
- [4] B. Traore *et al.*, *ACS Nano* (2018) **12**, 3321.
- [5] M. Kepenekian *et al.*, *Nano Lett.* **18**, 5603 (2018).
- [6] C. M. M. Soe *et al.*, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* (2019) **116** 58

Listening to the organic within: Elucidating proton migration and the effect of surface passivation in HOIPs

Subha Sadhu,^{a,b} Yan-Fang Chen,^{a,b} Thierry Buffeteau,^b Lionel Hirsch,^a Dario M. Bassani^{*b}
^aUniv. Bordeaux, CNRS, UMR 5218, IMS, F-33400 Talence, France
^bUniv. Bordeaux CNRS UMR 5255, ISM, F-33405 Talence, France.

*dario.bassani@u-bordeaux.fr

We report the use of a surface-specific IR spectroscopy technique to probe how molecules deposit on the surface of hybrid organic-inorganic perovskites. Although surface passivation can considerably improve their performance, there is as yet little understanding on how molecules interact with the ionic crystal due to the lack of suitable experimental techniques. We show that PM-IRRAS can be adapted to work on perovskites to provide information on the density and orientation of molecules on the surface as well as the chemical nature of the molecules, much the same way as IR spectroscopy can be used to identify molecules in solution or in the solid. Thanks to this technique, we were able to evidence the spontaneous formation of ordered monolayers of even simple fluorocarbons onto the perovskite surface. This surprising result evidences the existence of interactions between fluorine atoms and the hydrophilic surface. We further show that it is possible to harness these interactions to tune the surface potential of the material over a 150 mV range through the formation of a single monolayer. To test the relationship between MA rotation and the frequency dispersion in the dielectric response in HOIP materials, we conducted a series of experiments in which the hydrogen atoms in MAI were selectively substituted with deuterium. Our results (Figure 1) unambiguously demonstrate that deuteration of the ammonium group leads to a large inverse kinetic isotope effect indicative of proton tunneling in HOIP materials. Deuteration of the methyl group in MA induces a normal secondary KIE that is consistent with these findings.^{1,2}

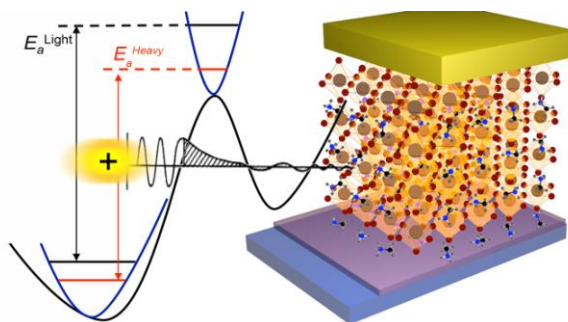


Figure 1 Deuteration of the MAI leads to an unexpected decrease of the activation energy for proton migration as a result of tunneling.

Références

- [1] Y.-F. Chen, Y.-T. Tsai, L. Hirsch, D. M. Bassani *J. Am. Chem. Soc.* **139** (2017), 16359 – 16364.
 [2] S. Sadhu, K. Aqueche, T. Buffeteau, J.-M. Vincent, L. Hirsch, D. M. Bassani *Mat. Horiz.*, **2019**, 6, 192 – 197.

Preparation of a TiO₂ porous layer by chemical coating of self-assembled polymer beads for a higher efficiency perovskite solar cell

Kübra Yasaroglu^{1,2}, Thomas Fix³, Guy Schmerber¹, Simone Mastroianni², Jean-Luc Rehspringer¹, Andreas Hinsch², Aziz Dinia¹

¹*Institut de Physique et Chimie des Matériaux, UMR Uds-CNRS 7504, Strasbourg, France*

²*Fraunhofer Institute for Solar Energy System ISE, Freiburg, Germany*

³*Laboratoire des sciences de l'ingénieur, de l'informatique et de l'imagerie, iCube UMR Uds-CNRS 7357, Strasbourg, France*

* Kübra Yasaroglu : kubra.yasaroglu@ipcms.unistra.fr

A suspension of poly(methyl methacrylate) PMMA polymer beads with different diameter (from 80 nm to 400 nm) is used as unique templating agent to form a TiO₂ scaffolded layer with controlled porosity sizes by molding process for a monolithic perovskite solar cell type.

The goal of this work is to prepare a TiO₂ n-type semiconductor porous film to promote the infiltration and the growth of large crystals of hybrid lead halide perovskite as light absorber materials for photovoltaic applications.

The preparation of porous layers using polymer beads molding is carried out in three main steps, mostly involving chemical methods. First, few drops of synthesized bead suspension are spin-coated on the substrate. A thick layer of self-assembled PMMA spheres is obtained. Next, a Ti sol-gel solution (0.5 M) was dropped on the PMMA film and spin-coated again in order to remove excess of solvent. The self-assembled beads are thus molded by the dried sol-gel Ti precursor that must be further carefully heated at 500 °C to form the TiO₂ crystalized scaffold film. At this temperature, the PMMA beads are burned out leading to voids (pores) with the same size range with the previous beads. In such scaffold layer, the pores are interconnected due to molding of necks in between beads which helps for an optimal infiltration.

The characterization of the scaffold oxide by electronic microscope (SEM) shows a good relationship between the diameter of polymer spheres and the pore sizes, we have obtained also completely flat surface on the top. XRD patterns corresponded to the polycrystalline TiO₂ anatase phase.

The efficiency of complete cells with different TiO₂ porous layer was determined by I/V measurements. We obtained the highest value, about 10.2 % (Figure 4) compared to the reference cell prepared with commercial TiO₂ paste (6%) and with a recorded Jsc of 25 mA/cm².

Références

[1] K. Yasaroglu *et al.*, Phys. Status Solidi A, 2018, 1700946

Enhanced stability and bandgap tuning of formamidinium lead triiodide Perovskite by Large Cation Integration.

Antonin Leblanc,¹ Nicolas Mercier,¹ Magali Allain,¹ Jens Dittmer,² Thierry Pauporté,³ Vincent Fernandez,⁴ Florent Boucher,⁴ Mikael Kepenekian,⁵ Claudine Katan⁵

¹ MOLTECH-ANJOU, 2 Bd Lavoisier, 49045 Angers, France.

² Institut des Molécules et Matériaux du Mans, Av. Olivier Messiaen, 72085 Le Mans, France.

³ Institut de Recherche de Chimie Paris (IRCP), 11 rue Pierre et Marie Curie, 75005 Paris, France.

⁴ Institut des Matériaux Jean Rouxel, 2 rue de la Houssinière, 44322 Nantes, France.

⁵ Institut des Sciences Chimiques de Rennes (ISCR), 263 Av. Général Leclerc, 35700 Rennes, France.

[antonin.leblanc@univ-angers.f](mailto:antonin.leblanc@univ-angers.fr)

These last years, perovskite based solar cells (PSC) have shown an impressive potential, combining advantages of the thin film generation with high power conversion efficiency (PCE) up to 23.7%. However, stability of the perovskite material need to be improved in order to hope a future commercialization. Recently, our group have reported a novel hybrid perovskites family, $(A',MA)_{1-2.48x}[Pb_{(1-x)}I_{(3-x)}]$ with A' = hydroxyethylammonium (HEA^+) or thioethylammonium (TEA^+), and MA^+ = methylammonium. This new family possess an intermediate structure between two- and three-dimensional, and arises from some substitutions of PbI^+ units by large organic cations HEA^+ , and by some MA^+ cations, inside the well-known methylammonium lead triiodide (MAPI) compound. This family has been named deficient hybrid perovskite (abbreviated d-HP) and has been obtained as crystals, powders, and thin films. The incorporation inside the bulk of this large organic cations resulted in an improved air-stability compared to MAPI. Moreover, first deficient-MAPI (d-MAPI) solar cells showed an efficiency up to 6% that proved the great potential of this d-HP family.

More recently, in order to develop this d-HP family, our group obtained the analogue deficient formamidinium lead triiodide perovskites (d- α -FAPbI₃), $(A',FA)_{1-x}[Pb_{(1-x)}I_{(3-x)}]$. Interestingly, the incorporation of HEA^+/TEA^+ cations allowed to obtain the perovskite type structure (α -FAPbI₃) at room temperature, and thin films of TEA^+ based d-FAPbI₃ revealed an impressive improvement of the perovskite-phase stability under room conditions, twenty times higher than α -FAPbI₃ compound.

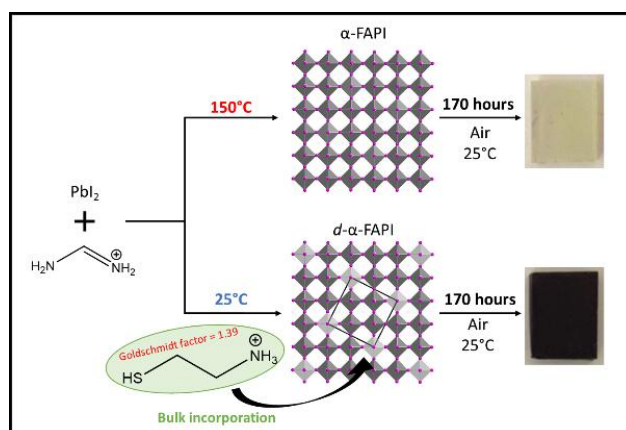


Figure 1 – Effects of TEA^+ incorporation inside the α -FAPbI₃ perovskite network.

Références

[1] A. Leblanc, N. Mercier, M. Allain, J. Dittmer, V. Fernandez, T. Pauporté, *Angew. Chem.* **129** (2017) 16283-16288

Electrodes innovantes à base de nanostructures carbonées pour les cellules solaires pérovskites

Raphaëlle Belchi^{1,2,*}, Baptiste Pibaleau¹, Aurélie Habert¹, Mathieu Pinault¹, Bernard Ratier², Rémi Antony², Nathalie Herlin-Boime¹, Johann Bouclé^{2**}

¹ NIMBE, CEA, CNRS, Université Paris-Saclay, CEA Saclay 91191 Gif-sur-Yvette, France

² Univ. Limoges, CNRS, XLIM, UMR 7252, F-87000 Limoges, France

* raphaelle.belchi@cea.fr ** johann.boucle@unilim.fr

Les cellules solaires hybrides à base de matériaux pérovskites ont démontré depuis 2012 des avancées significatives, avec des rendements de conversion de puissance qui atteignent aujourd'hui de plus de 23%. Des efforts restent pourtant encore à fournir pour améliorer l'extraction des charges photo-générées, en jouant notamment sur les propriétés de l'électrode nanostructurée assurant le transport des électrons. Du fait de leurs excellentes propriétés physiques, l'utilisation de nano-objets de carbone (nanotubes de carbone NTCs ou graphène) paraît une stratégie prometteuse pour améliorer l'efficacité du transfert de charge aux électrodes.

Notre projet de recherche se focalise sur la synthèse par pyrolyse laser et l'optimisation de nanocomposites TiO₂/graphène pour les intégrer comme matériau transporteur d'électrons au sein de cellules solaires pérovskites (cf. Figure 1 (a)). Une attention particulière est portée sur la caractérisation morphologique et structurale des nanocomposites, ainsi que l'évaluation de leurs propriétés physiques et des performances photovoltaïques des dispositifs. Des dispositifs ont déjà été élaborés et testés avec la pérovskite chlorée CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x et se poursuivront avec une pérovskite à triple-cations qui présente une meilleure stabilité.

Avec l'objectif de favoriser un transport de charge directionnel, nous proposons également une stratégie originale qui intègre au sein des cellules pérovskites une électrode formée par un réseau de nanotubes de carbone multi-parois, alignés verticalement (cf. Figure 1(b)).

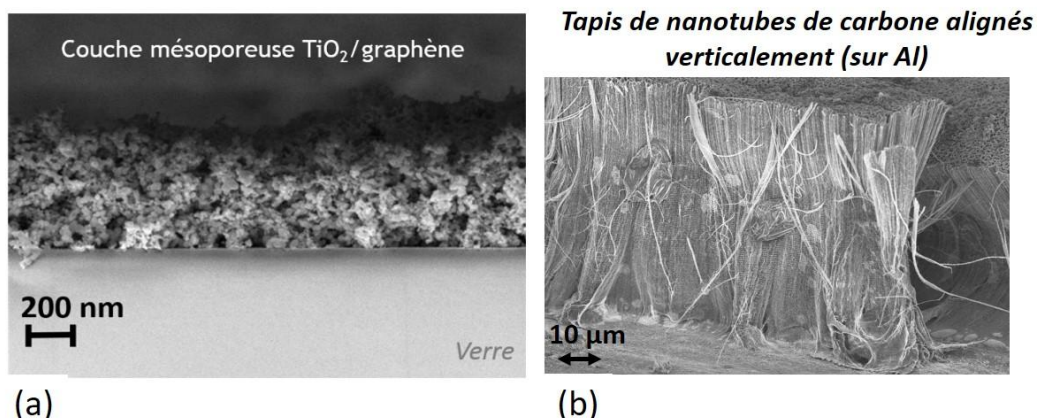


Figure 1 Images MEB en coupe (a) couche mésoporeuse à base de nanocomposites TiO₂/graphène (b) tapis de nanotubes de carbone alignés verticalement

Nous présenterons les premiers résultats de ces deux axes de recherche.

Discovery of Low-Dimensional Metal Halide Phosphors

Romain Gautier,^{1,*} Stanislas Brochard-Garnier,¹ Florent Coulais,¹
Michael Paris,¹ Florian Massuyeau¹

¹ Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN), Université de Nantes, CNRS, 2 rue de la Houssinière,
44322 Nantes, France

* Email: Romain.Gautier@cnrns-imn.fr

Owing to quantum confinement, low-dimensional hybrid metal halide materials have recently shown a great potential for applications in optoelectronics. Such materials can exhibit broad- or narrow-band light emission and relatively high photoluminescence quantum yields (PLQY). However, the search for efficient phosphors with a specific set of characteristics remains difficult because the family of hybrid metal halides consists in an extremely large chemical system (i.e., different halides, metals, and organic molecules), and optical properties are not predictable prior to synthesis and characterization.

In this presentation, I will review the synthesis and characterization of different hybrid metal halide phosphors. The different structure types of metal halides will be exposed and their influence on the mechanisms of luminescence will be explained. I will also describe our high-throughput approach to discover hybrid metal halides with intense white-light emission for applications in solid-state lighting [1]. Simple syntheses were developed including (i) mixing amines in PbX₂ solutions, and (ii) fast crystallization through addition of anti-solvent. With this process, 100 materials were synthesized and preliminary screening of PL properties under UV lamp (λ_{exc} = 254 and 365 nm) enabled for the fast identification of compounds with intense photoemissions (Figure 1). A couple of hybrid metal halides with record PLQYs and high color rendering were characterized in depth (XRD, solid-state NMR, steady-state and time-resolved photoluminescence, ...) to reveal some structural characteristics favoring the broad-band emissions [1, 2].

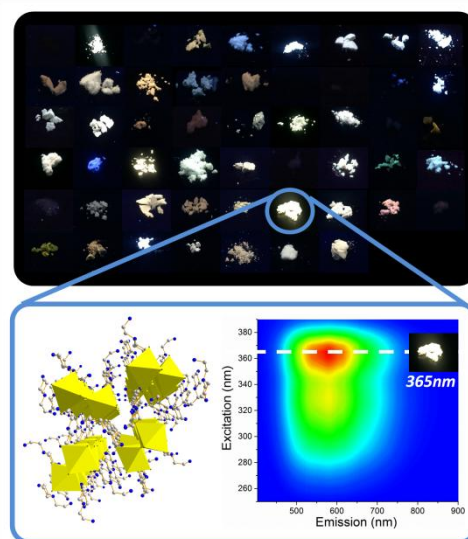


Figure 1 – Screening of the photoluminescence properties of metal halides and in-depth characterization of a white phosphor.

References

- [1] S. Brochard-Garnier, M. Paris, R. Génois, Q. Han, Y.Liu, F. Massuyeau, R. Gautier, *Advanced Functional Materials* **29(1)** (2019) 1806728
- [2] R. Gautier, F. Massuyeau, G. Galnon, M. Paris, *Advanced Materials* (2019) DOI: 10.1002/adma201807383

Observation of strong coupling regime with hybrid perovskite in photonic crystal

N.H.M Dang¹, C. Seassal¹, E. Deleporte², G. Trippé-Allard², E. Drouard¹, C. Chevalier¹, H.S. Nguyen¹.

¹ Institut des Nanotechnologies de Lyon, UMR5270, Ecole Centrale de Lyon, Ecully Cedex 69134.

² Laboratoire Aimé Cotton (LAC), Ecole Normale Supérieure de Cachan, Campus d'Orsay 91405, Orsay Cedex.

* Email de l'auteur correspondant: hai-son.nguyen@ec-lyon.fr

The observation of polaritons from strong coupling effect between excitons of semiconductor and a confined light mode in a microcavity was first experimentally demonstrated by Weisbuch et al. in 1992 [1]. The resulting coupled quasi-particles inherit unique properties deriving from both their photonic and excitonic constituents including light effective mass, selective excitation and nonlinear character [2]. Furthermore, numbers of research works have been carried out revealing the fascinating effects in this semiconductor microcavity systems, such as polariton condensation, superfluidity, stimulated parametric scattering, and many others which are highly promising for the practical applications of all-optic logic devices, polariton lasers, etc. [3].

In this context, our aim is to investigate the light-matter interaction between excitons of hybrid organic-inorganic perovskites (HOP) and photons inside 1D and 2D planar photonic crystals (PCs). We will report on the demonstration of perovskite-based polaritons at room temperature using this platform. 2D HOP is deposited via spin-coating onto photonic crystal backbone composed of 1D or 2D periodic structures of hole drilled in a fused silica wafer. This forms a pillar-lattice PC of HOP. The strong coupling regime between HOP excitons and Bloch photons is evidenced by the observation of anti-crossing in photoluminescence and reflectivity measurements. Compared to conventional designs with Fabry Perrot cavities, our approach makes it possible to optimize separately the active material and the photonic backbone. In the future, this platform we be will further used to, evidence the ballistic propagation and non-linear character of polaritons, paving the way to the realization of polariton laser (i.e. Bose Einstein condensation of polariton).

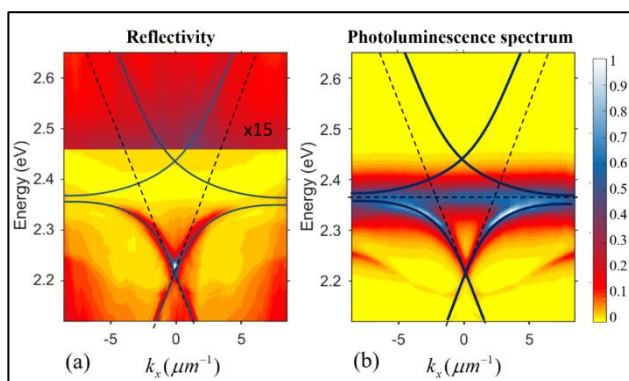


figure 1. Angular resolved reflectivity (a) and photoluminescence spectrum (b) – polarization S at room temperature.

Références

- [1] C. Weisbuch, M. Nishioka, A. Ishikawa, and Y. Arakawa, Phys. Rev. Lett. **69**, 3314 (1992).
- [2] A. Kavokin, Phys. Status Solidi Basic Res. **247**, 1898 (2010).
- [3] D. Sanvitto and S. Kéna-Cohen, Nat. Mater. **15**, 1061 (2016).

LOW-DIMENSIONAL HYBRID PEROVSKITES : DUAL PHOSPHORESCENCE AND ELECTROLUMINESCENCE PROPERTIES

Maroua BEN HAJ SALAH,¹ Nicolas MERCIER,¹ Magali ALLAIN¹ and Chiara BOTTA²

¹MOLTECH-Anjou, UMR-CNRS 6200, University of Angers, Angers, France

²ISMAL, CNR, University of Milano, Milano, Italy

maroua.benhajsalah@etud.univ-angers.fr, <http://moltech-anjou.univ-angers.fr/>

Perovskite materials have become very promising candidates for a new generation of potentially printable and efficient optoelectronic devices. Besides photovoltaics, (A)PbX₃ HPs have received great attention recently due to their potential application in the fabrication of very efficient light emission devices (PeLEDs for Perovskite LEDs), particularly when HPs are nanocrystals (NCs). Depending on the halide composition (X= I, Br, Cl or mixed Cl/Br, Br/I), the emission can be tuned in the all visible range.^[1] Recently, a breakthrough in the field of hybrid perovskites was the discovery of room temperature broadband emission in the whole visible range, particularly for hybrids based on bromo- or chloroplumbate networks, which makes these materials serious candidates for applications as white-light phosphors.^{[2],[3]} In this communication, **1-** we report the synthesis, crystal structures and luminescence properties for a series of four hybrids materials based on 1D perovskite networks Pb_nBr_(4n+2)⁽²ⁿ⁺²⁾⁻ with n= 2, 3, 4, 5, With a detailed analysis of their photoluminescence and delayed emission properties, we show that all the four compounds exhibit RTP broadband emission characteristic of the organic layer. At low temperatures the deep-blue sharp emission, typical of inorganic excitons, display unprecedented long lifetimes, in the ms range, revealing the presence of self-trapped triplet excitons and providing the first example of dual phosphorescence in hybrid perovskites^[4];

2- we report the results of our effort to prepare new materials for PeLEDs applications. In this way, we have discovered a new 2D HP of series <110> with n = 2 of formula (NH₂-CH=NH₂)₂(HO(CH₂)₂-NH₃)₂Pb₂Br₈ (Fig.1a) which exhibits mechanochromic luminescence effect (MCL: the ability of some materials to change color of emission after grinding). Moreover this material has been successfully used for LED application. (Fig.1b,1c).

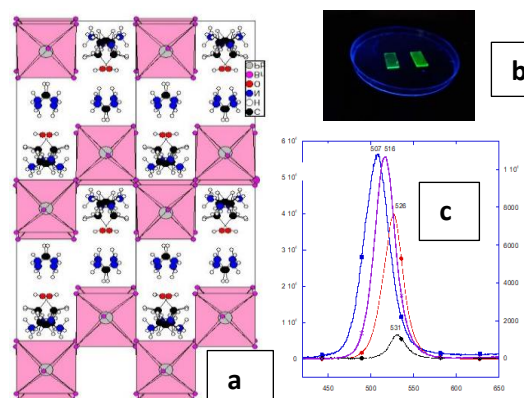


Fig 1 - (FA)₂(HEA)₂Pb₂Br₈ a) Crystal structure b) Photoluminescence upon UV irradiation c) Behavior under intense electrical excitation.

[1] D. Amgar, S. Aharon, L. Etgar *Adv. Funct. Mater* 26 (2016) 8576–8593.

[2] M. I. Saidaminov, O. F. Mohammed and O. M. Bakr, *Acs Energy Letters* 2(2017) 889-896.

[3] M. D. Smith and H. I. Karunadasa, *Accounts of Chemical Research* 51 (2018) 619-627.

[4] M. Ben Haj Salah, N. Mercier, M. Allain, N. Zouari and C. Botta (submitted)

Ultrafast Relaxation Dynamics in Perovskite Nanostructures

Carolina Villamil-Franco,^{1,*} Benoît Mahler,² Christian Cornaggia,¹ Thomas Gustavsson,¹ Elsa Cassette.¹

¹ LIDYL, UMR 9222 CEA-CNRS, Université Paris-Saclay, CEA Saclay, 91191 Gif-Sur-Yvette, France.

² ILM, UMR 5306 CNRS-Université Claude Bernard Lyon 1, 69622 Villeurbanne, France.

* Correspondence to: carolina.villamil-franco@cea.fr

Hybrid perovskite materials are currently the subject of intense research regarding their use in solar cells since the reported power conversion efficiency has dramatically increased from 3.8% (2010) to 23.7% (2018). The performances of such devices are mainly limited by the energy losses of the photoactive material itself (ultrafast relaxation to the band-edge) and the difficulties to optimize the carrier extraction. A better understanding of the ultrafast relaxation dynamics of hybrid perovskite materials is thus of particular interest.

The first report of ultrafast relaxation in hybrid perovskite thin films evidenced the free carrier nature of the photo-excited species¹. Moreover, a strong decrease of the cooling rate at high excitation densities was observed in methylammonium and formamidinium lead-iodide perovskites (MAPI and FAPI, respectively). This phenomenon was attributed to a “hot-phonon bottleneck” effect². More recently, the development of colloidal synthesis of perovskite nanostructures has enabled the investigation of hot-carrier cooling in confined systems but these studies remain either limited to the weak confinement regime³ or require a deeper characterization.⁴

In this work, we explore the effect of the quantum confinement and excitation density on the relaxation processes by studying three colloidal perovskites nanostructures synthesized in our laboratory: FAPbI₃ colloidal nanocrystals (weak 3D confinement) and strongly confined FAPI 2D nanoplatelets of one (n=1) and two (n=2) monolayers in thickness.

Using femtosecond transient absorption, we studied the hot-carrier relaxation to the band-edge after excitation at high energy and investigate how the cooling rate decrease for higher excitation density. From global analysis using Glotaran software⁵, we differentiated the spectral signals resulting from the excitation above the bandgap (hot-carrier distribution in nanocrystals and pure Stark effect for nanoplatelets samples) versus the longer time signal corresponding to cooled down charge carriers (similar for excitation at the band-edge). We found stronger dependency of the pump fluency on the cooling rate for nanocrystals than for the 2D nanoplatelets and no clear effect of the presence of the organic cations.

References

- [1] J. S. Manser and P. V. Kamat, *Nat. Photonics* **8**, 737 (2014).
- [2] Y. Yang, D. P. Ostrowski, J. M. Luther, and M. C. Beard, *Nat. Photonics* **10**, 53 (2015).
- [3] M. Li, S. Bhaumik, Grätzel, N. Mathews, and T. C. Sum, *Nat. Commun.* **8**, 14350 (2017).
- [4] V. A. Hintermayr, L. Polavarapu, A. S. Urban, and J. Feldmann, *ACS Nano* **12**, 10151 (2018).
- [5] J. J. Snellenburg, S. P. Laptinok, and I. H. M. van Stokkum, *J. Stat. Softw.* **49**, 1 (2012).

Photoluminescence and Irradiation Defects in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ and $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ Perovskites

Olivier PLANTEVIN^{1*}, Subodh K. GAUTAM¹, Damien GARROT², Gaëlle TRIPPÉ-ALLARD³, Ferdinand LÉDÉE³, Emmanuelle DELEPORTE³

¹ Centre de Sciences Nucléaires et de Sciences de la Matière, CNRS-IN2P3-Univ. Paris-Sud, Université Paris-Saclay, 91405 Orsay Cedex, France

² Groupe d'Etude de la Matière Condensée, CNRS-Université de Versailles St-Quentin en Yvelines, Université Paris-Saclay, 45 av. des Etats-Unis, 78035 Versailles, France

³ Laboratoire Aimé Cotton, CNRS-Univ Paris-Sud, ENS Paris-Saclay, Université Paris - Saclay, 91405 Orsay Cedex, France

* plantevin@csnsm.in2p3.fr

Defects are usually seen as imperfections in materials that could significantly degrade their performance, however they can also control material's properties. For instance, defect tolerance and defect passivation have become a challenge to improve efficiencies in the frame of photovoltaic devices and was shown to be a key issue to understand hybrid perovskite materials [1]. We introduced on purpose different defect concentrations with Helium ion irradiation into hybrid organic-inorganic perovskites (HOP) single crystals and polycrystalline thin films, of both $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ and $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ compounds. At low fluences, mainly point defects are created that modify the electronic and light emitting properties of the materials. Contrary to usual semiconductors, where irradiation defects quench very efficiently the luminescence, we observe that the HOP samples, both in single crystals and polycrystalline thin films, present high radiation hardness. From PL quenching, we estimate that these compounds are about 10^5 times more radiation-hard than crystalline silicon. Irradiated samples show enhanced light emission in the low-temperature orthorhombic phase as compared to the reference samples. This effect was related to quantum confinement within tetragonal inclusions, that may be more numerous after irradiation, in the orthorhombic phase at low-temperature ($T < 160$ K) [2]. This effect might be useful for continuous-wave lasing [3]. We will show how we can learn about defects in these materials using low temperature photoluminescence together with 'defect engineering' using ion irradiation.

Références

[1] D.A. Egger, A. Bera, D. Cahen, G. Hodes, T. Kirchartz, L. Kronik, R. Lovrincic, A.M. Rappe, D.R. Reichman, O. Yaffe, *What remains unexplained about the properties of halide perovskites?*, Adv. Mater. **30** (2018) 1800691.

[2] K. Galkowski, A.A. Mitioglu, A. Surrente, Z. Yang, D.K. Maude, P. Kossacki, G.E. Eperon, J. T.-W. Wang, H.J. Snaith, P. Plochocka, R.J. Nicholas, *Spatially resolved studies of the phases and morphology of methylammonium and formamidinium lead trihalide perovskites*, Nanoscale **9** (2017) 3222 ; A. Dobrovolsky, A. Merdasa, E.L. Unger, A. Yartsev, I.G. Scheblykin, Defect-induced local variation of crystal phase transition temperature in metal-halide perovskites, Nature Comm. **8** (2017) 34.

[3] Y. Jia, R.A. Kerner, A.J. Grede, B.P. Rand, N.C. Giebink, Continuous-wave lasing in an organic-inorganic lead halide perovskite semiconductor, Nature photonics **11** (2017) 784.

Matériaux moléculaires pour cellules solaires organiques : de leur découverte aux dernières avancées

Philippe Blanchard

MOLTECH-Anjou, UMR 6200, CNRS, UNIV Angers, 2 bd Lavoisier, 49045 ANGERS Cedex, France
philippe.blanchard@univ-angers.fr

Cette présentation aura pour objectif de décrire brièvement l'évolution des matériaux photo-actifs utilisés dans les cellules solaires organiques au cours du temps : des cellules Schottky aux faibles rendements de conversion aux cellules à simple hétérojonction volumique pouvant atteindre désormais des efficacités record de 15.7%. A l'aide de quelques exemples sélectionnés dans la littérature ou issus de travaux de notre équipe, les stratégies d'ingénierie moléculaire permettant d'améliorer les propriétés électroniques de ces matériaux seront décrites. De plus, différentes approches moléculaires ayant contribué à l'amélioration croissante ou la compréhension des performances de cellules solaires organiques seront présentées.

Enfin, les retombées potentielles de ces travaux sur les recherches menées dans le domaine des cellules Pérovskite hybrides seront discutées.

Bi-based hybrid perovskite materials for photovoltaic applications

A. Skorokhod^{1*}, N. Mercier¹

¹MOLTECH-Anjou - UMR 6200 CNR, Université d'Angers, Faculté des Sciences, Bât. K
2 Boulevard Lavoisier, 49045 Angers,

* alla.skorokhod@univ-angers.fr

Organic–inorganic lead halide perovskites attracted the attention of many researchers as the most promising photoactive materials because of their excellent physical properties including strong absorption coefficients, high mobilities, long carrier lifetimes^[1]. The recently achieved perovskite solar cells has a record efficiency of 23,7%^[2]. However, the lead-based perovskites have two major disadvantages as toxicity^[3] and low stability^[4], what have raised considerable concerns for their real applications. Therefore, most recent efforts have been focused on the design of novel stable environmentally friendly perovskite materials via substitution of lead^[5].

Bismuth-based (Bi-based) hybrid halides, which show a low toxic effect on the human body^[6] and much better stability under ambient atmosphere than lead perovskites^[7], are most competitive candidates towards lead-free perovskites for solar cells. Here, we reported a new zero-dimensional (0D) light-absorbing hybrid material of $(AV)_3[Bil_6]_2$ with AV^{2+} a 1,1'-difunctionalized-4,4'-bipyridinium as organic cation (Fig. 1a, b, c). In the same chemical system, we also synthesized the saturated black thin films (Fig. 1d) from DMSO solution of AVI_2 and BiI_3 in 1:1 molar ratio. The principal peaks of diffractogram of this films indicates the formation the one-dimensional (1D)^[8] chain based hybrid $(AV)[BiI_5]$. The structural aspect, optical properties, thin film formation and stability of these new phases will be discussed.

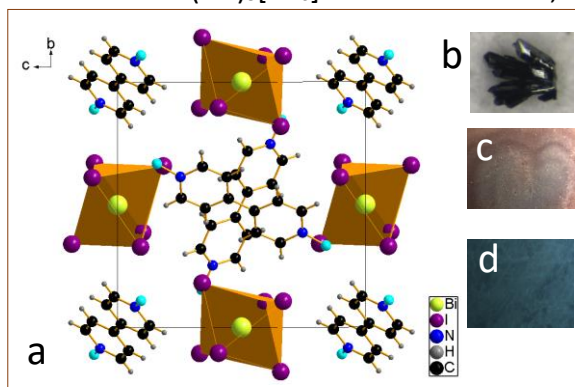


Figure 1. Three-dimensional structure (a), crystal (b) and thin film photographs of $(AV)_3[Bil_6]_2$ (c), photograph (d) of thin film of

Références

- [1] J.-H. Im, J. Luo, M. Frankevičius, N. Pellet, P. Gao, T. Moehl, S. M. Zakeeruddin, M. K. Nazeeruddin, M. Gratzel, N.-G. Park, *Nano Lett.* **15** (2015) 2120.
- [2] NREL, Efficiency chart. <https://www.nrel.gov/pv>
- [3] A. Babayigit, A. Ethirajan, M. Muller, B. Conings, *Nature materials*, **15** (2016) 247.
- [4] G. Niu, X. Guo, L. Wang, *J. Mater. Chem. A* **3** (2015) 8970– 8980
- [5] H. Hu, B. Dong, W. Zhang, *J. Mater. Chem. A*, **5** (2017) 11436–11449.
- [6] Y. Sano, H. Satoh, M. Chiba, M. Okamoto, K. Serizawa, H. Nakashima, K. Omae, *J. Occup. Health* **47** (2005) 293–298.
- [7] V. Y. Kotov, A. B. Ilyukhin, K. P. Birin, V. K. Laurinavichyute, A. A. Sadovnikov, Z. V. Dobrokhotova, S. A. Kozyukhin, *New J. Chem.* **40** (2016) 10041.
- [8] N. Leblanc, N. Mercier, L. Zorina, S. Simonov, P. Auban-Senzier, C. Pasquier, *J. Am. Chem. Soc.* **133** (2011) 14924-14927

Influence of a soft annealing treatment on Bismuth-based lead-free perovskite solar cells processed by sequential low-temperature thermal vapor deposition method

Y. Jouane,¹ H. Hawashin,¹ N. Parou,¹ C. Di Bin,¹ R. Antony,¹ S. Vedraïne,¹ B. Ratier,¹ P. Reiss,² D. Aldakov,² and J. Bouclé^{1,*}

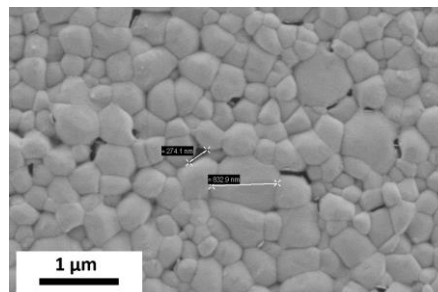
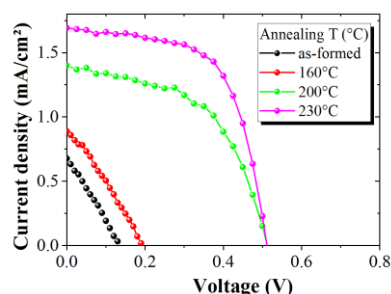
¹ Univ. Limoges, CNRS, XLIM, UMR 7252, F-87000 Limoges, France

² Université Grenoble Alpes, CNRS, CEA, INAC-SyMMES, 38000 Grenoble, France

* Corresponding author: johann.boucle@unilim.fr

In the general context of halide perovskite developments, alternative lead-free materials presenting suitable optoelectronic properties, competitive performance and a high stability compared to lead compounds are still an ongoing challenge. Despite recent advances using low toxicity cations such as Ag, Bi, Sb, Ti, Ge or Sn, decent efficiencies up to 7.1% have been achieved [1], but the stability in ambient conditions remains a strong issue. In parallel to tin-based compounds, Bismuth-based lead-free perovskite-like structures, such as $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ (or MBI), have been recently explored to achieve over 3% efficiencies and reasonable stabilities [2].

Here, we investigate the influence of an annealing treatment on bilayer pseudo-perovskite structures composed by Bismuth triiodide (BiI_3) and methylammonium iodide ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ or MAI) vaporized by an easy method based on low-temperature thermal vapor deposition (LTTV). Following a soft thermal annealing, the bilayer structure transforms into a high quality MBI layer depending of the annealing temperature. n-i-p perovskite solar cells based on thin $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ layers deposited on mesoporous TiO_2 electrodes show promising performance (see Figure) and stability under continuous operation in ambient conditions. In addition, the unencapsulated devices were found to be hysteresis-free with good reproducibility and stability up to 60 days of storage in air and in the dark. The observed performance is mainly attributed to the high crystallinity of the MBI films obtained by LTTV, the dense and homogeneous microstructures achieved (see Figure), and their suitable optoelectronic properties. We also discuss a potential recovery mechanism associated with interactions at the interface between the BiI_3 and MAI layers induced by the thermal annealing, which illustrate the advantages of the LTTV technique to optimize the stoichiometry and morphology of the $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ layers.



[1] M. Chen, et al, *Nature Comm.* 10 (2019), 16, "Highly stable and efficient all-inorganic lead-free perovskite solar cells with native-oxide passivation"

[2] S. M. Jain et al, *Nano Energy* 49 (2018), 614, "An effective approach of vapour assisted morphological tailoring for reducing metal defect sites in lead-free, $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ bismuth-based perovskite solar cells for improved performance and long-term stability"

The versatility of polyelemental perovskite compositions

Michael Saliba

Adolphe Merkel Institute, University of Friburg, Switzerland, michael.saliba@unifr.ch

Perovskites have emerged as low-cost, high efficiency photovoltaics with certified efficiencies of 22.1% approaching already established technologies. The perovskites used for solar cells have an ABX_3 structure where the cation A is methylammonium (MA), formamidinium (FA), or cesium (Cs); the metal B is Pb or Sn; and the halide X is Cl, Br or I. Unfortunately, single-cation perovskites often suffer from phase, temperature or humidity instabilities. This is particularly noteworthy for $CsPbX_3$ and $FAPbX_3$ which are stable at room temperature as a photoinactive “yellow phase” instead of the more desired photoactive “black phase” that is only stable at higher temperatures. Moreover, apart from phase stability, operating perovskite solar cells (PSCs) at elevated temperatures (of 85 °C) is required for passing industrial norms.

Recently, double-cation perovskites (using MA, FA or Cs, FA) were shown to have a stable “black phase” at room temperature [1,2]. These perovskites also exhibit unexpected, novel properties. For example, Cs/FA mixtures suppress halide segregation enabling band gaps for perovskite/silicon or perovskite/perovskite tandems [3]. In general, adding more components increases entropy that can stabilize unstable materials (such as the “yellow phase” of $FAPbI_3$ that can be avoided using the also unstable $CsPbI_3$). Here, we take the mixing approach further to investigate triple cation (with Cs, MA, FA) perovskites resulting in significantly improved reproducibility and stability [4]. We then use multiple cation engineering as a strategy to integrate the seemingly too small rubidium (Rb) (that never shows a black phase as a single-cation perovskite) to study novel multication perovskites [5].

One composition containing Rb, Cs, MA and FA resulted in a stabilized efficiency of 21.6% and an electroluminescence of 3.8%. The V_{oc} of 1.24 V at a band gap of 1.63 eV leads to a very small loss-in-potential of 0.39 V, one of the lowest measured on any PV material indicating the almost recombination-free nature of the novel compound. Polymer-coated cells maintained 95% of their initial performance at 85°C for 500 hours under full illumination and maximum power point tracking. This is a crucial step towards industrialisation of perovskite solar cells.

Lastly, to explore the theme of multicomponent perovskites further, molecular cations were reevaluated using a globularity factor. With this, we calculated that ethylammonium (EA) has been misclassified as too large. Using the multication strategy, we studied an EA-containing compound that yielded an open-circuit voltage of 1.59 V, one of the highest to date. Moreover, using EA, we demonstrate a continuous fine-tuning for perovskites in the “green gap” which is highly relevant for lasers and display technology.

The last part elaborates on a roadmap on how to extend the multication to multicomponent engineering providing a series of new compounds that are highly relevant candidates for the coming years [6].

[1] Jeon et al. Nature (2015)

[2] Lee et al. Advanced Energy Materials (2015)

[3] McMeekin et al. Science (2016)

[4] Saliba et al., Energy & Environmental Science (2016)

[5] Saliba et al., Science (2016).

[6] Turren-Cruz et al., Science (2018)

Impedance Spectroscopy Study of Perovskite Solar Cells

Thierry Pauporté, Maria Ulfa, Tao Zhu, Daming Zheng

¹ Institut de recherche Chimie-Paris (IRCP), UMR8247, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris,
11 rue P. et M. Curie, 75231 Paris cedex 05, France

* Email de l'auteur correspondant: thierry.pauporte@chimie-paristech.fr

In recent years, halide perovskites (HP) have emerged as one of the most promising family of materials for the development of high-performance optoelectronic devices and have revolutionized the field of photovoltaic solar cells. The record power conversion efficiency (PCE) of perovskite solar cells (PSCs) has increased rapidly and achieves a current certified world record of 23.7%.

Impedance spectroscopy (IS) is a non-destructive electrical characterization method that can be implemented coupled with device illumination. A DC potential establishes the stationary condition of the device and a small AC signal at different frequencies is applied. IS allows the complete device analysis at the working conditions, decoupling the different physical processes with different characteristic times (frequencies). This fact makes IS significantly appealing for characterization since, potentially, different physical processes can be analyzed by a single measurement. On the other hand, the experimental setup is simple and the measurements are easy to perform. To fully benefit from the IS potentiality, a complete model of the device must be formulated in terms of an equivalent electrical circuit.

Based on the strong experience of IRCP on PCS preparation and study, we have defined the good practice to get reliable data by IS.[1] The effect of changing the various components of the PSC has been studied in detail: the oxide blocking layer,[2] the electron transporting layer,[3] the hole transporting layer [4,5] and the perovskite.[6] A full equivalent electrical circuit has been established (Figure 1). The effect of light has been also investigated and the electrical circuit elements (ECE) sensitive and insensitive to this parameter have been defined. The collected data have permitted an assignment to the various ECE. All this will be discussed in the presentation.

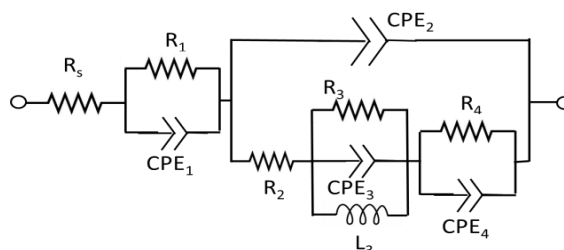


Figure 1 – Full Equivalent Electrical Circuit (EEC) used to fit the impedance spectra of PSCs.

Références

- [1] D. Pitarch-Tena, T.T. Ngo, M. Vallés-Pelarda, Th. Pauporté, I. Mora-Seró, *ACS Energy Lett.* **3** (2018) 1044–1048.
- [2] P. Wang, Z. Shao, M. Ulfa, T. Pauporté, *J. Phys. Chem. C* **121** (17) (2017) 9131–9141.
- [3] M. Ulfa, P. Wang, J. Zhang, J. Liu, W. Daney de Marcillac, L. Coolen, S. Peralta, T. Pauporté, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10** (2018) 35118–35128.
- [4] M. Ulfa, Th. Pauporté, T.T. Bui, F. Goubard, *J. Phys. Chem. C.* **122** (2018) 11651–11658.
- [4] M. Ulfa, T. Zhu, F. Goubard, Th. Pauporté, *J. Mater. Chem. A.* **6** (2018) 13350 – 13358.
- [6] P. Wang, M. Ulfa, T. Pauporté, *J. Phys. Chem. C* **122** (2018) 1973–1981.

From Multifunctional Molecular Modulators to Layered Two-Dimensional Perovskites for Stable Hybrid Perovskite Solar Cells

Jovana V. Milić,^{1*} Dominik J. Kubicki,^{1,2} Yang Li¹, Xiong Li,¹ Dongqin Bi,¹
Lyndon Emsley,² M. Graetzel¹

¹ *Laboratory of Photonics and Interfaces, EPFL, Lausanne, Switzerland.*

² *Laboratory of Magnetic Resonance, EPFL, Lausanne, Switzerland.*

* Email : jovana.milic@epfl.ch

Hybrid perovskite solar cells exhibit remarkable power conversion efficiencies, yet their limited stability and molecular-level engineering remain a challenge.^[1-5] In contrast to hybrid three-dimensional perovskites, their layered two-dimensional analogues have already demonstrated promising stabilities, though at the expense of the corresponding efficiencies.^[2,6]

Our strategy provides stabilization without compromising the efficiency by employing judiciously designed multifunctional molecular modulators (MMMs) through fine-tuning noncovalent interactions complemented by the notion of structural adaptability.^[4-6] These systems are devised to interact with the perovskite surface in a manner uniquely assessed by solid-state NMR spectroscopy.^[4-5]

As a result, we obtain perovskite solar cells with superior properties and efficiencies exceeding 20% for formamidinium cesium mixed lead iodide compositions, accompanied by enhanced stabilities.^[5] Moreover, extending the MMM design into layered two-dimensional architectures leads to further stability enhancement.^[6] This approach has been investigated using a combination of techniques complemented by solid-state NMR to unravel the design principles and exemplify the role of molecular modulation in advancing perovskite solar cells.

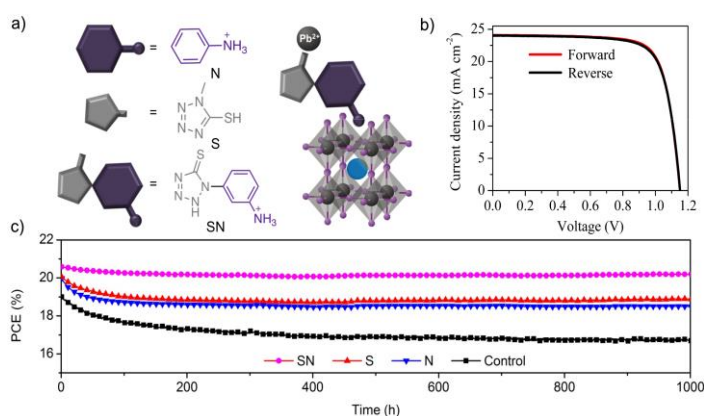


Figure 1. (a) Schematic representation of a molecularly modulated hybrid perovskite structure with the (b) photovoltaic performance and (c) stability of the corresponding solar cells

Reference:

- [1] Y. Rong, Y. Hu, A. Mei, et al. *Science* **2018**, *361*, eaat8235.
- [2] G. Grancini, M. K. Nazeeruddin, *Nat. Rev. Mater.* **2018**.
- [3] **J.V. Milić**, M. I. Dar, N. Arora, S. M. Zakeeruddin, M. Graetzel. *Adv. Mater. Interfaces* **2018**, 1800416. [link](#)
- [4] M.M. Tavakoli, W. Tress, **J.V. Milić**, D. J. Kubicki, L. Emsley, M. Graetzel. *Energy Environ. Sci.* **2018**, *11*, 3310. [link](#)
- [5] D. Bi, X. Li, **J.V. Milić***, D.J. Kubicki, N. Pellet, J. Luo, T. LaGrange, et al. *Nature Commun.* **2018**, *9*, 4482. [link](#)
- [6] Y. Li, **J. V. Milić***, A. Ummadisingu, J-Y. Seo, J-H. Im, H-S. Kim, Y. Liu et al. *Nano Lett.* **2018**, *19*, 150. [link](#)

Perovskites halogénées par voie sèche : retour sur six années de recherche et développement.

*Chloé DINDAULT^{1,2}, Bernard GEFROY^{3,2}, Yvan BONNASSIEUX² & Denis TONDELIER²

¹ Institut Photovoltaïque d'Île de France (IPVF, SAS) – 91120 Palaiseau, France

² LPICM, Ecole Polytechnique, CNRS, Université Paris-Saclay – 91128 Palaiseau, France

³ LICSEN, NIMBE, CEA, CNRS, Université Paris-Saclay, CEA Saclay – 91191 Gif-sur-Yvette, France

*chloe.dindault@ipvf.fr

Dans le contexte écologique mondial actuel, le développement des énergies renouvelables est chaque jour encouragé. Pour que le photovoltaïque se fasse une place dans ce nouveau mix énergétique, les rendements doivent continuer à augmenter. La plupart des filières ayant atteint leur limite en mono-jonction, l'avenir du domaine réside indéniablement dans les cellules multi-jonctions. Figures de proue des technologies dites « émergentes » les cellules solaires à base de perovskites (23,7 % en mono-jonction) concurrencent aujourd'hui directement en terme d'efficacité les filières Silicium (22,3 % pour le poly-Si) et Couches Minces (22,9 % pour le CIGS) [1]. S'il existe encore une marge de progression, qui mobilise les efforts de nombreux groupes à travers le monde, l'intégration des perovskites dans des structures multi-jonctions constitue la prochaine étape de leur histoire.

En effet, grâce à la possible modulation de la gamme spectrale d'absorption de la couche perovskite (par ajustement de sa composition chimique), celle-ci peut être combinée avec une cellule inférieure Silicium [2] ou CIGS [3]. Les perovskites présentent également l'avantage de pouvoir être fabriquées par des procédés en voie sèche permettant de s'affranchir des problèmes de mouillabilité rencontrés dans le cas de dépôts en voie liquide et offrant la possibilité de faire des dépôts sur des couches inférieures texturées. La voie sèche semble ainsi être idéale pour l'intégration des perovskites dans des structures tandems. La preuve en est, le record actuel pour une structure tandem Perovskite/Silicium (28,0 % sur 1 cm²) est détenu par Oxford PV avec une perovskite synthétisée par voie sèche [1].

La présente contribution s'attachera à présenter l'histoire de la synthèse par voie sèche des perovskites halogénées, de ces débuts en 2013 avec les travaux de Snaith [4] jusqu'aux récentes cellules « tout évaporé » tandems Perovskite/Perovskite développées par le groupe de Bolink [5] ou encore la perovskite sans Plomb Cs₂AgBiBr₆ de Wang et al. [6].

Références

[1] <https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/pv-efficiency-chart.20190103.pdf>

[2] Z. Qiu, Z. Xu, N. Li, N. Zhou, Y. Chen, X. Wan, J. Liu, N. Li, X. Hao, P. Bi, Q. Chen, B. Cao and H. Zhou, *Nano Energy*, **53** (2018) 798–807.

[3] H. Shen, T. Dong, J. Peng, D. Jacobs, N. Wu, J. Gong, Y. Wu, S. K. Karuturi, X. Fu, K. Weber, X. Xiao, T. P. White and K. Catchpole, *Energy Environ. Sci.*, **11** (2018) 394-406.

[4] M. Liu, M. B. Johnston and H. J. Snaith, *Nature*, **501** (2013) 395-398.

[5] M. Wang, P. Zeng, S. Bai, J. Gu, F. Li, Z. Yang and M. Liu, *Sol. RRL*, **2** (2018) 1800217.

[6] J. Avila, C. Momblona, P. Boix, M. Sessolo, M. Anaya, G. Lozano, K. Vandewal, H. Miguez and H. Bolink, *Energy Environ. Sci.*, **11** (2018) 3292-3297.

Structural and dynamic properties of hybrid organolead perovskites

A.C. Ferreira^{1,2*}, B. Hehlen⁶, A. Létoublon², S. Paofai³, S. Cordier³, C. Katan³, S. Raymond⁴, C. Ecolivet⁵, B. Rufflé⁶, J. Olivier⁷, J. Even² and P. Bourges¹

¹Laboratoire Léon Brillouin, CEA-CNRS, Université Paris-Saclay, CEA Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette, France

²Laboratoire FOTON, INSA, Université Rennes, F35708 Rennes, France

³Institut des Sciences Chimiques de Rennes, CNRS, Université de Rennes 1, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, INSA de Rennes, 35042 Rennes, France

⁴Univ. Grenoble Alpes, CEA, INAC, MEM, 38000 Grenoble, France

⁵Institut de Physique de Rennes, CNRS, Université de Rennes 1, 35042 Rennes, France

⁶Laboratoire Charles Coulomb, UMR 5221, Université de Montpellier, 34095 Montpellier, France

⁷Institut Laue-Langevin, CS 20156, 38042 Grenoble Cedex 9, France

*email: afonso.dcferreira@cea.fr

Motivated by environmental and energy issues, hybrid organolead perovskites (HOP) have drawn a lot of interest in the field of photovoltaic cells. However, although much recent attention has been devoted towards unraveling the microscopic optoelectronic properties of HOPs, the interaction of charge carriers with lattice vibrations (phonons) is currently still lacking a comprehensive study and systematic experimental studies. Here we investigate - via inelastic neutron scattering (INS), Brillouin light scattering (BLS) and Raman scattering spectroscopy - four different hybrid perovskite single crystals: MAPbBr₃, FAPbBr₃, MAPbI₃, and α -FAPbI₃ (MA: methylammonium, FA: formamidinium). This way we are able to provide a detailed analysis of low energy structural excitations and lattice dynamics across a wide temperature range. At room temperature we report a complete set of elastic constants for all four systems, which are characterized by a very soft shear modulus C_{44} . The findings also suggest that low thermal conductivity and hot phonon bottleneck phenomena are expected to be enhanced by low elastic stiffness, particularly in the case of the ultrasoft α -FAPbI₃ [1]. At low temperature (typically well below the tetragonal-orthorhombic phase transition), INS and Raman spectroscopies reveal well-defined optical phonons [2]. They appear to be localized in momentum space as they show little to no dispersion. The features are fitted by a damped harmonic oscillator (DHO) model and identify to known vibrational modes of the HOPs in question. Further, higher temperature Raman and INS spectra show large phonon broadening due to anharmonicity. The vibrational dynamics of the zone-center optic phonons across the cubic-tetragonal transition do not appear to be controlled by a soft mode.

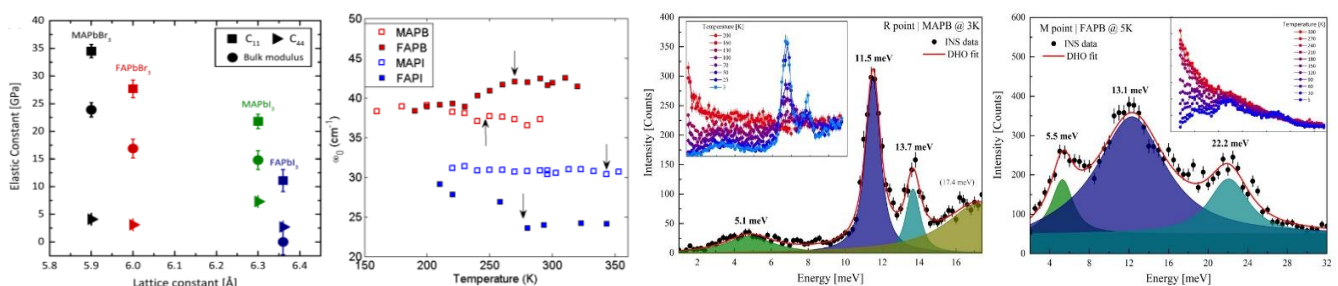


Figure 1. (a) Elastic constants C_{11} and C_{44} (black) as well as the bulk modulus K (red) behaviour as a function of the changing lattice constant between the four compounds. (b) Frequency ω_0 of the lowest frequency Raman mode as a function of temperature for all four compounds. The arrows indicate the transition temperature T_c . Optical phonon spectra at around the (c) R bragg reflection (1/2, 1/2, 3/2) of MAPbBr₃ and (d) the M point (5/2, 1/2, 0) of FAPbBr₃, measured by INS, as a function of temperature.

Références

- [1] A.C. Ferreira *et al.*, Phys. Rev. Lett., 121, 085502 (2018).
- [2] A.C. Ferreira *et al.*, to be published.

MAPbCl₃ comme intermédiaire de cristallisation du MAPbI₃ : Une étude détaillée du mécanisme de substitution ionique

Asma Medjahed^{1*}, Pia Dally², David Djurado¹, Peter Reiss¹, Stéphanie Pouget³

¹ Univ. Grenoble-Alpes, CEA, CNRS, INAC/SyMMES/STEP, 17 rue des Martyrs, 38054 Grenoble, France

² CEA Liten/DTS/SMPV/LMPO, 50 Avenue du Lac Léman, Le Bourget du Lac, 73375, France

³ CEA Grenoble, INAC/MEM/SGX, 17 rue des Martyrs, 38054 Grenoble, France

* aichaasma.medjahed@cea.fr

Les cellules solaires à pérovskite hybride halogénée apparaissent comme une technologie photovoltaïque très prometteuse. Dans le sillon des efforts visant à améliorer les efficacités des modules photovoltaïques, pléthores de méthodes de dépôt ont émergé. En considérant l'exemple du MAPbI₃ (MA=CH₃NH₃) un nombre impressionnant de voies de synthèses par spin coating sont apparues. Plusieurs mécanismes de cristallisation ont été proposés dans la littérature, mettant en avant divers intermédiaires réactionnels, chacun semblant propre à la synthèse employée. Une voie peu exploitée mais prometteuse de par les perspectives qu'elle offre est la substitution ionique.

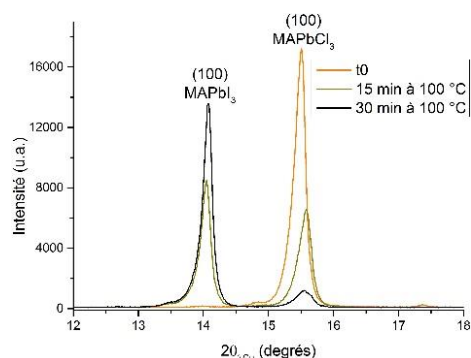


Figure 1 Diffractogramme montrant la transformation d'une couche mince MAPbCl₃ en MAPbI₃ en fonction du temps lors du recuit à 100 °C

Nos travaux se sont concentrés sur les couches minces MAPbI₃ déposées par spin coating à partir d'une solution de précurseurs de PbCl₂ et de MAI, le rôle bénéfique de l'ajout du chlore sur les couches minces MAPbI₃ étant déjà bien établi dans la littérature [1]. Des travaux mentionnent MAPbCl₃ comme intermédiaire réactionnel possible de ce type de synthèse, mais aucune preuve concluante n'est jusqu'à présent venue étayer cette hypothèse [2]. Et par ailleurs, malgré des différences de paramètres de maille importantes (5.67 Å et 6.32 Å pour, respectivement, les phases cubiques des composés chloré et iodé), la substitution ionique du chlore par l'iode a déjà été observée [3]. Nous avons réalisé une étude par diffraction des rayons

X in situ de la synthèse d'une couche mince de MAPbI₃ qui nous a permis d'identifier sans ambiguïté le MAPbCl₃ comme intermédiaire de cristallisation du MAPbI₃. Nous présentons ici les résultats de l'étude détaillée des mécanismes de substitution ionique qui conduisent à l'apparition d'une phase MAPbI₃ contrainte durant l'étape de coexistence MAPbI₃/MAPbCl₃, et complètement relaxée après disparition de la phase chlorée.

Références

[1] M. Bouchard et al., *J. Phys. Chem. C*, **121** (2017) 7596 ; Dunlap-Shohl et al., *Chem. Rev.* 2019, DOI: 10.1021/acs.chemrev.8b00318

[2] D. P. Nenon et al., *Energy Environ. Sci.*, **9** (2016) 2072.

[3] N. Pellet et al., *Chem. Mater.*, **27** (2015) 2181.



Résumés des Communications par affiche

Stability study of hybrid organic-inorganic halide perovskite based solar cells

S. Boujmiraz^{1,2}, K. Yasaroglu^{1,3}, W. Belayachi^{1,4}, S. Zouhair^{1,2}, G. Schmerber¹, J. L. Rehspringer¹, T. Fix⁴, A. Slaoui⁴, A. Dinia¹

¹ *Université de Strasbourg, CNRS, Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg, UMR 7504, 23 rue du Loess, F-67000 Strasbourg, France.*

² *Al Akhawayn University, Avenue Hassan II, 53000, Ifrane, Maroc.*

³ *Fraunhofer Institute for Solar Energy System ISE, Freiburg, Allemagne.*

⁴ *MANAPSE, Faculté des Sciences, Université Mohammed V de Rabat, Maroc.*

⁵ *Université de Strasbourg, CNRS, Laboratoire ICube, UMR 7357, F-67000 Strasbourg, France*

* Email de l'auteur correspondant: wissal.belayachi@gmail.com

Organic-inorganic lead halide perovskite solar cells (PSC) have known a recent surge of attention from both the scientific and industrial photovoltaic community. Lately, PSCs have shown a high photovoltaic performance as they have reached a power conversion efficiency of 23.7 by 2018^[1]. The burst of attention that PSCs have known is mainly thanks to the numerous advantages they offer, such as their simple, easy, and cheap manufacturing process. Nonetheless, they also face some limitation related to stability and degradation when in contact with humidity, and toxicity due their lead content.

The goal of this work is to study Methylammonium Lead iodide (MAPI) based PSCs with the generic formula $\text{CH}_3\text{NH}_3[(\text{PbI}_2)_{1-x}(\text{CuI})_x]$ under the Glovebox conditions. One-step and two-step MAPI deposition techniques are used in the fabrication of Solar cells with different CuI/PbI₂ molar ratios. The choice of partially substituting PbI₂ by the inorganic compound, CuI, was based on enhancing the solar cell stability thanks to the hydrophobic properties of the latter. Moreover, by decreasing the lead content in the solar cell, its toxicity was accordingly decreased.

After the elaboration of the mixed perovskite material and the complete solar cells, their respective structural and optoelectronic properties were identified using different characterization techniques such us, X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), photoluminescence (PL), UV-Visible spectroscopy (UV-Vis), external quantum efficiency (EQE), and solar simulation. From the XRD results, it was observed that CuI was well incorporated into the perovskite lattice structure. The partial substitution of PbI₂ by CuI

showed a clear improvement of the MAPI formation. The protocol as well as the deposition technique proved their importance in the complete reaction of PbI_2 with MAI. The one step deposition showed better results in this direction. Finally, it was concluded that for both deposition methods, the highest CuI/PbI_2 ratio, which is 20%, showed the best optical and PV properties as well as the highest efficiency as shown in figure 1.

Key-words - Hybrid solar-cells; mixed perovskite; stability; copper iodide; Lead iodide; partial substitution; efficiency.

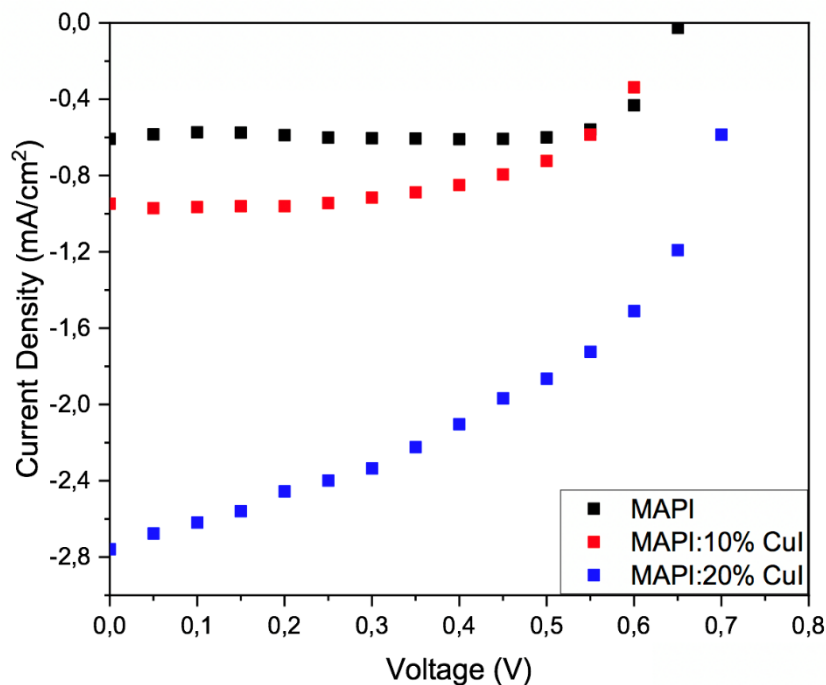


Figure 1. Current-voltage curves of perovskite based solar cells with three different CuI/PbI ratios (0, 10% and 20%).

References

[1] <http://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency-chart.png>, accessed on March 04, 2019.

Pérovskite mixte 2D/3D pour cellules solaires : structure mésoporeuse sans HTL vs structure planaire

Hindia Nahdi^{1,2*}, Denis Tondelier², Yvan Bonnasieux², Bernard Geffroy^{2,3}, Fabien Lebreton¹

¹SEGULA Technologies, 19 Rue d'Arras, 92000 Nanterre, France

²LPICM, CNRS, Ecole Polytechnique, 91128 Palaiseau, France

³NIMBE, CEA, CNRS, Université Paris-Saclay, CEA Saclay 91191 Gif-sur-Yvette Cedex, France

*hindia.nahdi@polytechnique.edu

Les pérovskites hybrides halogénées (ABX_3) sont de plus en plus étudiées comme couches absorbantes pour de nouvelles cellules solaires à bas coût combinant les avantages des matériaux organiques (molécule A) et inorganiques (métal B et halogène X). Elles ont connu le développement le plus rapide jamais enregistré avec des efficacités passées de 3,8% en 2009 à 23,7% en 2018 pour les cellules simples et 28% pour les cellules en architecture tandem sur silicium.

Un des freins à une utilisation industrielle de ce matériau est leur stabilité. Grancini et al. [1] ont réalisé un dispositif pérovskite dont la stabilité a été éprouvée sur plus d'une année. Cette prouesse repose sur une architecture originale, une jonction pérovskite 2D/3D $(HOOC(CH_2)_4NH_3)_2PbI_4/CH_3NH_3PbI_3$ permettant l'utilisation d'un matériau alliant la stabilité des pérovskites 2D et les propriétés optiques des pérovskites 3D. Nous présentons ici une étude comparative de cette pérovskite mixte dans sa structure originelle mésoporeuse, sans matériau transporteur de trou (FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂/mp-ZrO₂/Black Carbon) [2], et dans une structure planaire (FTO/c-TiO₂/Pérovskite/PTAA/Au). Nous nous sommes intéressés plus particulièrement à la stabilité de la structure via un suivi du rendement dans le temps.

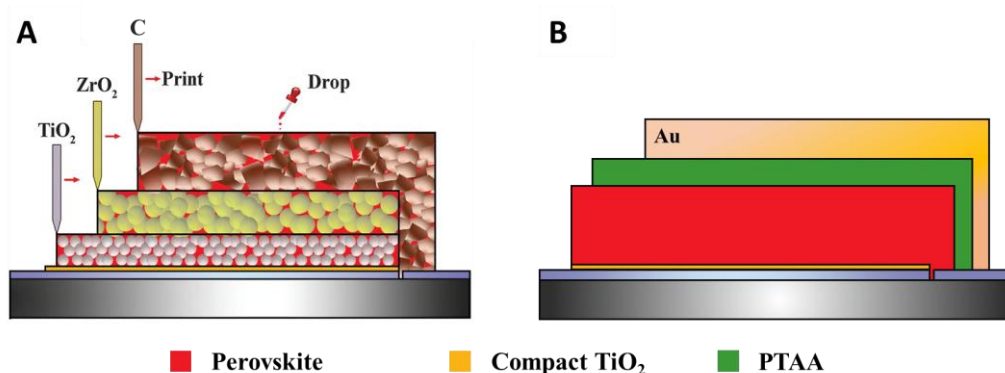


Figure 1. Représentation des structures étudiées (A) mésoporeuse et (B) planaire. (PTAA = Poly(triaryl amine), Poly[bis(4-phenyl)(2,4,6-trimethylphenyl)amine])

Références

- [1] Grancini, G., Roldán-Carmona, C., Zimmermann, I., Mosconi, E., Lee, X., Martineau, D., ... & Nazeeruddin, M. K. (2017). *Nature communications*, 8, 15684.
 [2] Mei, A., Li, X., Liu, L., Ku, Z., Liu, T., Rong, Y., ... & Grätzel, M. (2014). *Science*, 345(6194), 295-298

Synthèse exploratoire et caractérisation de nouvelles pérovskites hybrides

Florent Coulet,^{1,*} Michael Paris¹, Romain Gautier,¹ Florian Massuyeau¹

¹Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN), Université de Nantes, CNRS, 2 rue de la Houssinière, 44322 Nantes, France

*Email : Florent.Coulet@cncrs-imn.fr

Depuis leur utilisation par l'équipe de Miyasaka comme sensibilisant dans les cellules photovoltaïques [1], les pérovskites hybrides 3D ont suscité l'engouement de nombreux chercheurs grâce à leurs propriétés optiques et électroniques. Cependant, en passant sur de plus basse dimensionnalité, les halogénures de métaux offrent de nombreuses possibilités de structures encore peu explorées.

Afin d'établir un lien structure/propriété des pérovskites hybrides par analyse statistique, nous avons réalisé le screening de matériaux avec différentes amines (sélection de 26 molécules organiques différentes), faisant suite à un travail préliminaire sur les matériaux photoluminescents [2]. Pour chaque molécule organique, nous avons fait varier plusieurs paramètres : la température, les ratios molaires, le type d'halogénure (total de 27 conditions/molécule organique). En 4 mois, un peu plus de 700 conditions ont pu être testées. En moyenne, 73% des essais précipitent. Nous avons ainsi pu dégager des tendances tel que celle illustrée ci-dessous, qui montre une meilleure formation des halogénures de métaux avec le chlore.



Figure 1—Taux de précipitation en fonction de l'halogène.

Des caractérisations approfondies ont été réalisées sur les halogénures de plomb obtenus : diffraction des rayons X, fluorimétrie, absorption UV-Visible. De plus, la cristallisation de monocristaux (principalement par voie hydrothermale) a permis la résolution structurale de plusieurs composés, comme $(C_5H_{11}N)PbBr_3$ (figure 2) ayant une luminescence orange intense ($\lambda_{\text{max}} \text{émission} = 685\text{nm}$).

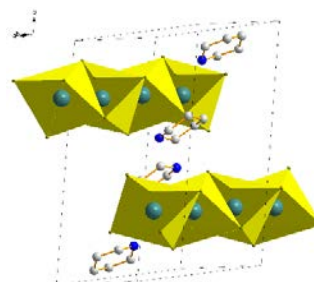


Figure 2—Structure de $(C_5H_{11}N)PbBr_3$.

Références

- [1] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, and T. Miyasaka, *Journal of the American Chemical Society* **131** (17) (2009), 6050-6051
- [2] S. Brochard-Garnier, M. Paris, R. Génois, Q. Han, Y. Liu, F. Massuyeau, R. Gautier, *Advanced Functional Materials* **29**(1) (2019) 1806728

The role of halogen on exciton self-trapping in lead halide material built of post-perovskite-type chains

Michael Paris^{*}, Romain Gautier, Florian Massuyeau

Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN), Université de Nantes, CNRS, 2 rue de la Houssinière, 44322 Nantes, France

* Email : michael.paris@cnrs-imn.fr

Hybrid lead halide perovskites have recently attracted attention owing to their promising applications in diverse optoelectronic devices (solar cells, solid-state lighting, ...). In this large family of materials, the three-dimensional lead halide perovskites have been shown as the most promising compound for solar cells, while one-dimensional structures are currently focusing interest for solid-state lighting.

Recently, a new hybrid lead bromide material built of deformable post-perovskite-type chains exhibits an enhanced intrinsic white photoemission with a new record for the photoluminescence quantum yield of 45%¹. The deformable lattice of this compound enables the self-trapping of excitons responsible for the broadband emission.

The characterization of the two isostructural hybrid post-perovskite-type materials based on chloride and iodide is presented. The comparison of their physical properties with the bromide compound reveals a strong dependence of the nature of the halides on the emission intensities, wavelengths as well as band broadness.

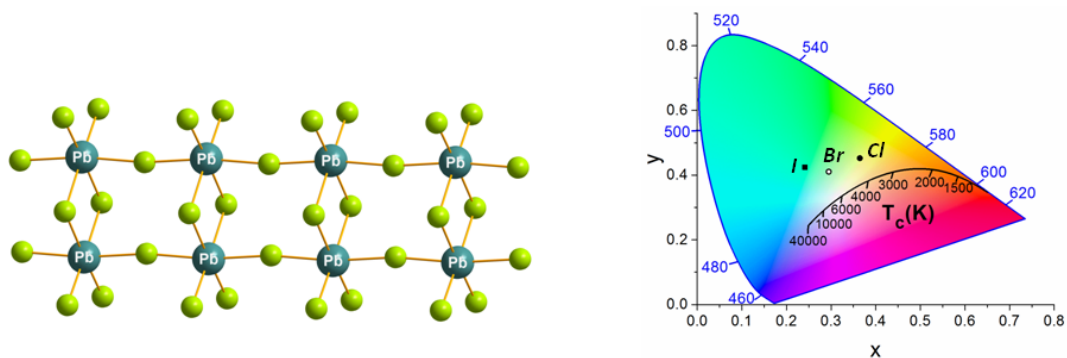


Figure 1: Representation of the lead halide post-perovskite-type chain and CIE coordinates for the serie of lead halide chain based compounds

Références

- [1] R. Gautier, F. Massuyeau, G. Galnon, M. Paris, *Advanced Materials* (2019) DOI: 10.1002/adma.20187383

Organic Hole Transporting Material for Perovskite Solar Cells: Effects of Doping and Design of New Molecules

Maria Ulfa¹, Thierry Pauporté¹, Thanh-Tuân Bui,² Fabrice Goubard,²

¹ Chimie-ParisTech, PSL Research University, CNRS, Institut de Recherche de Chimie Paris (IRCP), 11 rue P. et M. Curie, F-75005 Paris, France.

² Laboratoire de Physicochimie des Polymères et des Interfaces, Université de Cergy-Pontoise, 5 mail Gay Lussac, 95031 Neuville-sur-Oise, France.

* Email de l'auteur correspondant : thierry.pauporte@chimie-paristech.fr

The hole transporting material (HTM) is a key component of many highly efficient optoelectronic devices, especially of perovskite solar cells (PSCs). The study and optimization of the HTM remain a great challenge. The hole extraction/transport and the device stability are strongly dependent on the molecular structure and doping of the HTM. The use of organic HTM has allowed the PSC power conversion efficiency to steeply increase from 3.8% to 23.7% within only nine years. In a first step, we were interested in the comparison of molecular and polymeric HTMs.[1] The electrical response of PSCs prepared with the benchmark molecular Spiro-OMeTAD HTM (Figure 1a) and the conducting polymer poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) (P3HT) (Figure 1b), selected as a low-cost and efficient polymer HTM, was compared. The device performance was improved in a much less extent by doping in the case of the polymeric HTM. The additives were shown to limit the charge recombination at the interface, to reduce the interfacial defects and to favor the hole transfer from the perovskite to the HTM layer. The conductivity increase was significant only in the case of the molecular HTM.

We have synthesized a new molecular dendritic core carbazole HTM, called B186, designed for PSC application (Figure 1c).[2] Besides the photovoltaic efficiency and device stability, the role of doping agents in B186 was also investigated. We showed that B186 is a promising HTM characterized by good performance and better device stability compared to Spiro-OMeTAD. By in-depth studying the electrical impedance response of the HTMs/perovskite interface, we could conclude that the doping agents improve dramatically the quality of the HTMs/perovskite interface and then the charge transfer leading to high efficiency PSCs.[3] New carbazole polymers also seem promising.

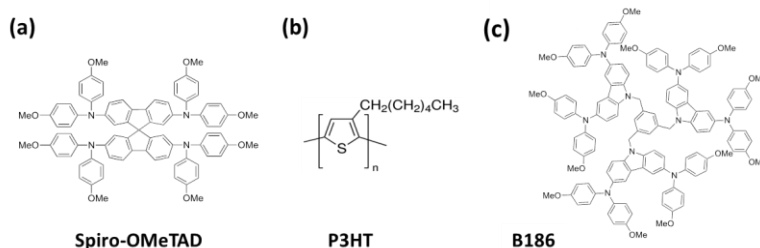


Figure 1 – Molecular structure of (a) Spiro-OMeTAD, (b) P3HT and (c) B186.

Références

- [1] M. Ulfa, T. Zhu, F. Goubard, Th. Pauporté, *J. Mater. Chem. A* **6** (2018) 13350 - 13358
 [2] T.-T. Bui, M. Ulfa, F. Maschietto, A. Ottochian, M.-P. Nghiem, I. Ciofini, F. Goubard, T. Pauporté. *Organic Electronic* **60** (2018) 22-30. DOI: 10.1016/j.orgel.2018.05.024
 [3] M. Ulfa, T. Pauporté, T.-T. Bui, F. Goubard. *J. Phys. Chem. C*, **122** (2018) 11651-11658. DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b02141.

Synthèse et caractérisation de monocristaux de pérovskite halogénées à cations mixtes

Asma Medjahed^{1*}, Dmitry Aldakov¹, David Djurado¹, Jacques Pecaut², Stéphanie Pouget², Peter Reiss¹

¹ Univ. Grenoble-Alpes, CEA, CNRS, INAC/SyMMES/STEP, 17 rue des Martyrs, 38054 Grenoble, France

² CEA Grenoble, INAC/MEM/SGX, 17 rue des Martyrs, 38054 Grenoble, France

* aichaasma.medjahed@cea.fr

En seulement 6 années de recherche intensive, les cellules solaires pérovskites halogénées ont atteint des efficacités certifiées records de 23.7% [1]. Le premier matériau utilisé comme couche active des dispositifs, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ noté plus loin MAPI, où le site pérovskite A est occupé par le cation organique CH_3NH_3^+ (MA), le site B par le cation Pb^{2+} et le site X par l'anion I^- , a conduit à l'obtention de cellules à haut rendement mais dont la stabilité reste un problème majeur. En insérant en site A différents cations (MA, $\text{CH}(\text{NH}_2)_2$ - FA-, Cs^+) et en site X différents ions halogènes (I^- ou Br^-) en différentes proportions, des pérovskites à cations et halogènes mixtes sont obtenus. Les dispositifs photovoltaïques employant ces systèmes mixtes présentent de meilleures efficacités en plus d'une stabilité accrue [2].

Cependant, les grands progrès technologiques observés font face à une compréhension encore lacunaire des propriétés fondamentales de ces systèmes. Les problèmes de reproductibilité inhérents à cette famille de matériaux ainsi que le besoin de systèmes modèles font des monocristaux les systèmes idéaux pour l'étude des propriétés intrinsèques. L'intérêt envers la croissance des monocristaux de pérovskites halogénées a rapidement augmenté depuis la découverte de la solubilité rétrograde des composés MAPI et dérivés dans certains solvants. Cette propriété permet d'obtenir des monocristaux de taille millimétrique en seulement quelques heures [3]. Ainsi, de nombreux travaux sur la croissance de monocristaux de MAPI, MAPbBr_3 , FAPbI_3 ont vu le jour. Les monocristaux des phases mixtes mentionnées plus haut restent, quant à eux, encore peu étudiés.

Ici, nous aborderons les synthèses des monocristaux $\text{FA}_{1-x}\text{Cs}_x\text{PbI}_3$, $\text{MA}_{1-x}\text{Cs}_x\text{PbI}_3$ et $\text{FA}_{1-x}\text{MA}_x\text{PbI}_3$, ainsi que les différentes méthodes de caractérisation (DRX, RMN, EDX, mesures de photoluminescences) employées pour étudier la composition de ces matériaux, leur homogénéité ainsi que la reproductibilité des synthèses.

Références

[1] National Renewable Energy Laboratory (NREL). Best research-cell efficiencies. Accédé en Janvier 2019

[2] M. Saliba et al., *Energy Environ. Sci.* **9** (2016) 1989-1977

[3] M. I. Saidaminov et al., *Nature Communications.* **6** (2015) 7586-7592

Substitution du plomb par l'étain dans des nanocristaux de pérovskites halogénées

Baptiste Roselli,¹ Stéphanie Pouget,² Dmitry Aldakov,¹ Peter Reiss^{1,*}

* Email de l'auteur correspondant : peter.reiss@cea.fr

Les nanocristaux colloïdaux de pérovskites halogénées (ex. : CsPbBr₃) se sont imposés comme nouvelle famille très prometteuse de fluorophores ces dernières années grâce à leurs propriétés optiques extraordinaires [1]. Parmi les caractéristiques les plus remarquables on peut citer leur spectre de photoluminescence étroit, ajustable par la composition (notamment l'halogène) et leur rendement quantique très élevé sans croissance d'une coquille inorganique.

Dans le but de déplacer la longueur d'onde d'émission vers le proche infrarouge et de substituer partiellement ou complètement le plomb par l'étain nous avons synthétisé des nanocristaux ABX₃ avec A = Cs, FA (formamidinium), B = Pb_{1-x}Sn_x; x = 0..1 et X = Br, I. Les systèmes à anions mixtes Br/I présentent un facteur de tolérance de Goldschmidt plus élevé que les systèmes contenant uniquement de l'iode ce qui favorise une stabilité accrue de la phase obtenue. Bien que la modification de la longueur d'onde d'émission par échange anionique ait été démontrée de manière qualitative dans plusieurs travaux, la corrélation précise entre la composition et la couleur d'émission n'est pas établie. Dans le cas des nanocristaux CsBX₃ avec B = Pb_{1-x}Sn_x; x = 0.1-0.75 et X = Br, I le maximum d'émission présente une évolution quasi-linéaire en fonction du rapport Br/I utilisé tandis que le rapport des cations divalent Pb/S ne semble pas avoir d'influence notable (cf. Fig. 1).

Nous constatons que la longueur d'onde de luminescence de ces nanocristaux CsBX₃ est limitée à environ 700 nm (1,77 eV). Une possibilité pour accroître le décalage vers le proche infrarouge est la substitution de Cs⁺ par FA⁺; les nanocristaux FAPbI₃ présentent une luminescence intense et stable centrée à 774 nm (1,60 eV, largeur de raie à mi-hauteur : 108 meV). Finalement le matériau à plus faible gap étudié est le CsSnI₃: les nanocristaux de forme cubique et d'une taille d'environ 20 nm luminescent à 940 nm (1,32 eV, largeur de raie : 176 meV), cependant avec une intensité plus faible que les autres types. Nous présentons des études photophysiques et structurales des nanocristaux obtenus.

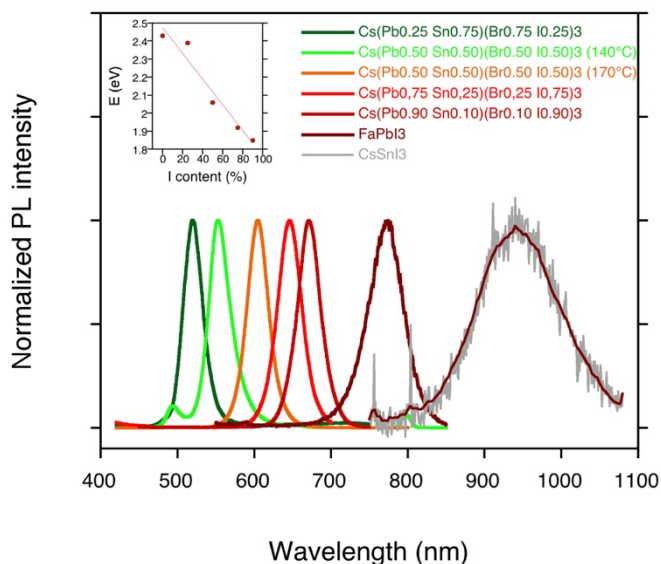


Figure 1 – Spectres de photoluminescence en fonction de la composition des nanocristaux. Encart : évolution du maximum du pic d'émission des nanocristaux CsBX₃ en fonction de la fraction d'iode utilisée.

Références

[1] D. Aldakov, P. Reiss, *J. Phys. Chem. C* **2019**, DOI : <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b12228>

Caractérisation de monocristaux de MAPbBr₃ pour la détection directe de rayons X en radiographie médicale

¹*Oriane Baussens,¹Eric Gros D'Aillon, ²Lionel Hirsch, ³Smail Amari, ³Jean-Marie Verilhac, ⁴Julien Zaccaro, ⁴Alain Ibanez.

¹ Univ. Grenoble Alpes, CEA, LETI, F38000 Grenoble, France

² Univ. Bordeaux, IMS, CNR, UMR 5218, Bordeaux INP, ENSCBP, F33405 Talence, France

³ Univ. Grenoble Alpes, CEA, LITEN, F38000 Grenoble, France

⁴ Univ. Grenoble Alpes, CNRS, Institut Néel, F38042 Grenoble, France

*oriane.baussens@cea.fr

Il existe actuellement deux méthodes de détection des rayons X dites indirectes et directes. Tous les panneaux plats utilisés pour la radiographie médicale générale utilisent la méthode indirecte, où les photons X sont d'abord convertis en photons visibles par une couche scintillatrice (CsI:TI) puis en paires électrons-trous par des matrices de photodiodes. En détection directe la conversion des X en paires électron-trous est réalisée en une seule étape dans un matériau semi-conducteur ce qui permet d'augmenter le rendement de conversion et d'améliorer la résolution spatiale car les paires électron-trous dérivent sous l'effet du champ électrique. Cependant, il n'existe pas aujourd'hui de matériaux semi-conducteurs efficaces pour l'absorption des X en radiographie médicale (à 50keV). Les pérovskites hybrides apparaissent comme une solution possible [1]–[3].

Un environnement collaboratif mis en place depuis 2017 entre le CEA et l'Institut Néel de Grenoble permet de travailler en parallèle sur la fabrication de monocristaux de MAPbBr₃ et leur caractérisation pour la détection directe des rayons X. Les cristaux, de dimensions typiques 7x7x2mm³, sont élaborés en solution par la méthode d'élévation graduelle de température, polis, puis des électrodes en PEDOT:PSS/Ag sont déposées sur deux de leurs faces opposées [4].

La caractéristique courant-tension d'obscurité des dispositifs présente une hystérésis et une forte variation temporelle (Figure 1). Les mesures de résistivités indiquent des valeurs comprises entre 10⁸ et 10⁹ Ω.cm. Ces variations, corrélées à la durée de polarisation des cristaux, seront discutées. La réponse du dispositif sous X sera également discutée pour une irradiation par rayonnement pulsé (50keV à 4Hz, 100ms par tir, 100μGy_{air}/s). Les valeurs de sensibilité mesurées confirment le potentiel de MAPbBr₃ en tant que détecteur direct pour la radiographie médicale. Cependant un travail d'amélioration sur la photoconduction persistante est nécessaire.

Références

- [1] H. Wei *et al.*, *Nat. Photonics*, vol. 10, n° 5, p. 333- 339, mai 2016.
- [2] Y. C. Kim *et al.*, *Nature*, vol. 550, n° 7674, p. 87- 91, oct. 2017.
- [3] D. M. Panneerselvam et M. Z. Kabir, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 28, n° 10, p. 7083- 7090, mai 2017.
- [4] S. Amari, J. Verilhac, JPH, 2017.

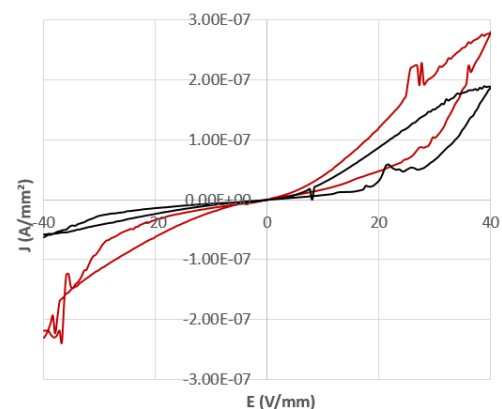


Figure 1 – Caractéristiques $J-E_{dark}$. En rouge la caractéristique à l'état initial, en noire la caractéristique après 3h sous polarisation.

Effets de la Dimensionnalité des Pérovskites et de la Nature des Matériaux Transporteurs de Trous sur les Performances des Diodes Électroluminescentes Pérovskites

Simon Sandrez,^{1,*} Tai Cheng,² Matthew Leyden,² Chuanjiang Qin,² Lionel Hirsch,¹ Tony Maindron,³ Chihaya Adachi,² Guillaume Wantz¹

¹ Univ. Bordeaux, Lab. IMS, UMR 5218, 16 Av. Pey Berland, 33607 Pessac Cedex

² Center for Organic and Photonic Electronic Research (OPERA), Co-Evolutional Social Systems Building #224, 744 Motooka, Nishi, Fukuoka 819-0395, Japan

³ CEA, Minatec Campus, 17 Rue des Martyrs, 38054 Grenoble Cedex 9

*simon.sandrez@ims-bordeaux.fr

Les pérovskites halogénées hybrides ont connu ces dernières années un développement considérable dans le domaine des dispositifs opto-électroniques, grâce à leurs propriétés remarquables. Récemment, une efficacité record de 23,6% a été atteinte avec des cellules solaires pérovskites¹. D'autre part, ces matériaux se sont également révélés être très intéressants pour des applications dans les diodes électroluminescentes (LEDs). En effet, en quelques années seulement des LEDs pérovskites ayant une efficacité quantique externe (EQE) supérieure à 20% ont pu être réalisées²⁻⁴. Ces avancées ont été rendues possibles grâce à l'utilisation de pérovskites de type quasi-2D, formant une structure de puits quantiques qui impliquent des phénomènes de transfert d'énergie entre différentes phases, permettant alors des grandes efficacités d'émission. Dans cette contribution, une étude de différentes couches de transport des trous (HTL) est présentée, dans l'objectif d'améliorer l'interface entre le matériau pérovskite, le $\text{PEA}_2(\text{FAPbBr}_3)_{n-1}\text{PbBr}_4$, et l'HTL sous-jacente. Notamment, en remplaçant la couche de Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS) par une couche de Poly(9-vinylcarbazole) (PVK) et en optimisant la dimensionnalité de la structure pérovskite, une valeur d'EQE maximum de 9,6% peut être atteinte.

Références

1. Wang, Z. *et al.* High irradiance performance of metal halide perovskites for concentrator photovoltaics. *Nat. Energy* **3**, 855–861 (2018).
2. Zhao, B. *et al.* High-efficiency perovskite-polymer bulk heterostructure light-emitting diodes. *Nat. Photonics* 1–10 (2018).
3. Cao, Y. *et al.* Perovskite light-emitting diodes based on spontaneously formed submicrometre-scale structures. *Nature* **562**, 249–253 (2018).
4. Lin, K. *et al.* Perovskite light-emitting diodes with external quantum efficiency exceeding 20 per cent. *Nature* **562**, 245–248 (2018).

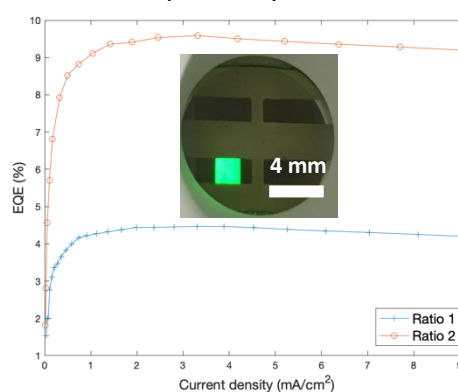


Figure 1 – Valeurs d'EQE en fonction du ratio de précurseurs $\text{PEABr}:\text{FABr}:\text{PbBr}_2$ – Inset : Photographie d'un dispositif LED avec le ratio 2

Carbazole-based hole transporting materials for efficient and stable perovskite solar cells

Fatima Al-zohbi,¹ Youssef Jouane,² Nicolas Berton,¹ François Tran-van,¹ Johann Bouclé,² Bruno Schmaltz¹

¹ *Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux et des Electrolytes pour l'Energie (EA 6299), Université de Tours, Parc de Grandmont 37200 Tours, France*

² *XLIM UMR 7252, Université de Limoges/CNRS, Faculté des Sciences et Techniques de Limoges, Limoges, France*

* nicolas.berton@univ-tours.fr

The organometal halide perovskite solar cell (PSC) is currently widely studied due to its good photovoltaic performance and low cost fabrication technique [1]. However, PSCs still need to overcome several drawbacks like instability of the device performance [2]. The stability of PSCs is influenced by several factors, such as the perovskite sensitivity to light, heat and moisture, as well as the hole transport materials (HTMs) degradation [1].

The reference HTM (Spiro-OMeTAD) as well as most of organic HTMs are usually doped with Li-TFSI and tBP to enhance electrical properties of HTM layer [1]. However, hygroscopic Li-TFSI would have a side effect in perovskite degradation [2, 3], limiting the stability of PSCs.[2] Researchers tend to synthesize hydrophobic HTM, as protective layer, to improve resistance to moisture in PSCs [3]. In the present work, we will present novel and hydrophobic HTMs based on carbazole, which improve the device stability even though they are doped with Li-TFSI and tBP. All the devices were fabricated with FTO/TiO_x/ MAPbI_{3-x}Cl_x /HTM/Au electrode configuration.

Cells based on our HTMs appear to be efficient and more stable than that based on the common HTM spiro-OMeTAD (figure 1). Therefore, our HTMs can be considered as promising candidates to be used as effective HTM in perovskite solar cells (PSCs).

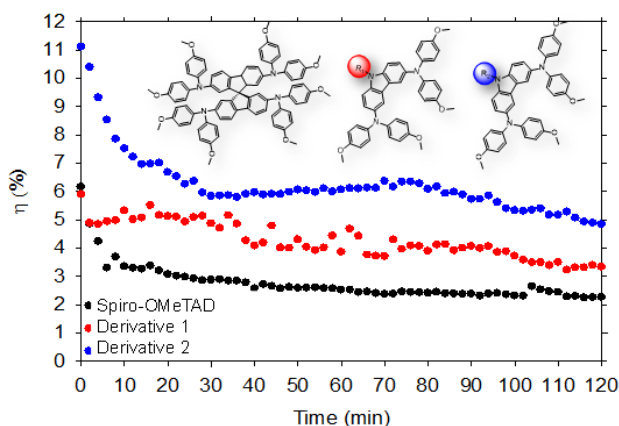


Figure 1 : Chemical structure of the investigated HTMs and stability of device efficiency over 120 min measurement period under continuous illumination in ambient conditions

References: [1] Z. Hawash *et al.*, Adv. Mater. Interfaces 5 (2018) 1700623, [2] Z. Shi *et al.*, Materials 11 (2018) 729, [3] T. Leijtens *et al.*, ACS Appl. Mater. Interfaces, 8 (2016) 5981.

Halide ion migration in MAPI and 3CP based perovskite solar cells

Minjin Kim¹, Denis Tondelier¹, Jean-Eric Bouree¹, Yvan Bonnassieux¹, and Bernard Geffroy^{1,2}

¹ LPICM, CNRS, Ecole Polytechnique, Université Paris Saclay, 91128, Palaiseau, France

² LICSEN, NIMBE, CEA, CNRS, Université Paris-Saclay, CEA Saclay 91191 Gif-sur-Yvette Cedex, France

* Email de l'auteur correspondant: bernard.geffroy@polytechnique.edu

Hybrid perovskite solar cells (PSCs) have rapidly emerged as a promising candidate for the next generation photovoltaics with power conversion efficiencies (PCEs) up to 23.3%¹. Thanks to its outstanding properties^{2,3} (high absorption, high carrier mobility, long carrier diffusion length, low cost raw material, weak sensitivity to intrinsic point defects) hybrid perovskite material works as an efficient absorber for solar cell. But one of the major obstacles for the commercialization of PSCs lies in the long-term stability of the perovskite films as well as current-voltage (J-V) hysteresis. In a previous study, we have shown that halide ions migrate under applied biases inside CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x or MAPI-based perovskite solar cell⁴.

In this work, we have fabricated inverted planar structure perovskite solar cells (Glass/ITO/PEDOT:PSS/Halide-perovskite/PCBM/Ag) using MAPI and Triple-cation Perovskite as absorber material. We have chosen Triple Cation Perovskite (3CP: (MA_{0.83}FA_{0.17})_{0.95}Cs_{0.05}Pb(I_{0.83}Br_{0.17})₃) as the photoactive material since it is recently being shown to increase the stability of PSCs⁵. The solar cells were characterized by Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy (GD-OES by Horiba scientific) and the photovoltaic performance is determined by J-V measurement under 1 sun. The 3CP-perovskite solar cells showed a negligible ion migration (Fig. 1) and slower degradation comparatively to MAPI.

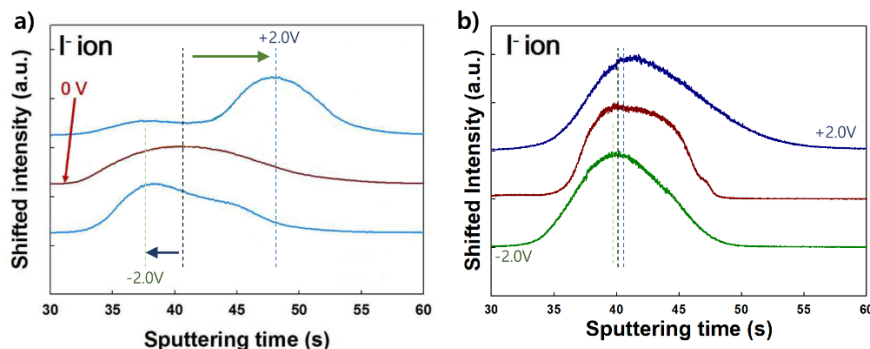


Figure 1 - GD-OES profile lines versus sputtering time for Iodide ion. a) Profile of MAPI, b) Profile of 3CP-perovskite.

Références

- [1] NREL. Full-Text. **1** (2018).
- [2] Stoumpos, C. C., Malliakas, C. D. & Kanatzidis, M. G., *Inorg. Chem.* **52** (2013) 9019–9038
- [3] Stranks, S. D., Eperon, G. E., Grancini, G., Menelaou, C., Alcocer, N.J.P., Leijtem, T., Herz, L. T., Petrozza, A., Snaith, H. J., *Science* **342** (2014) 341–344
- [4] Lee, H., Giaschi, S., Chapon, P., Marronnier, A., Lee, H., Vanel, J., Tondelier, D., Bouree, J.H, Bonnassieux, Y, & Geffroy, B, *ACS Energy Lett.* **2** (2017) 943–949
- [5] Saliba, M., Matsui, T., Seo, J., Domanski, K., Correa-Baena, J., Nazeeruddin, M.K, Zakeeruddin, S.M, Tress, W, Abate, A, Hagfeldt, A, & Gratzel, M, *Energy Environ. Sci.* **9** (2016) 1989–1997

New long-range sub-structure found in the tetragonal phase of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ single crystals

Vincent L.R. JACQUES¹, Antoine FRANTZ-GALLO¹, Antonio TEJEDA¹, David LEBOLLOC'H¹, Pierre FERTEY², Damien GARROT³, Gaëlle TRIPPÉ-ALLARD⁴, Ferdinand LÉDÉE⁴, Emmanuelle DELEPORTE⁴, Olivier PLANTEVIN^{5*},

¹ Laboratoire de Physique des Solides, CNRS-Univ. Paris-Sud, Université Paris-Saclay, Bâtiment 510, Campus d'Orsay, 91 405 Orsay Cedex, France

² Synchrotron SOLEIL, L'Orme des Merisiers, Saint-Aubin, BP48, 91192 Gif-sur-Yvette Cedex, France

³ Groupe d'Etude de la Matière Condensée, CNRS-Université de Versailles St-Quentin en Yvelines, Université Paris-Saclay, 45 av. des Etats-Unis, 78035 Versailles, France

⁴ Laboratoire Aimé Cotton, CNRS-Univ Paris-Sud, ENS Paris-Saclay, Université Paris - Saclay, 91405 Orsay Cedex, France

⁵ Centre de Sciences Nucléaires et de Sciences de la Matière, CNRS-IN2P3-Univ. Paris-Sud, Université Paris-Saclay, 91405 Orsay Cedex, France

* plantevin@cnsnm.in2p3.fr

We have studied ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) single crystals using x-ray diffraction. We have evidenced satellite peaks with a square symmetry in all the different samples studied. This puzzling feature can be addressed with different hypothesis. We firstly used a simple periodic lattice displacement model in order to describe the measurements. With this approach, we found a modulated structure with 2 different in-plane modulations of about 20 nm wavelength. However, the modulated structure is not consistent with the measurements performed around other Bragg reflections. A second scenario involving tilted domains along 2 perpendicular directions with a shallow angle $\sim 0.6^\circ$ seems to be in better agreement with the different measurements. This additional structure lies in an expanded region of the sample, probably near the sample surface. Further measurements should help understand better these new crystallographic features and eventually relate them to other puzzling features of this material like for instance a good tolerance to defects or the long carrier diffusion lengths observed in this material.

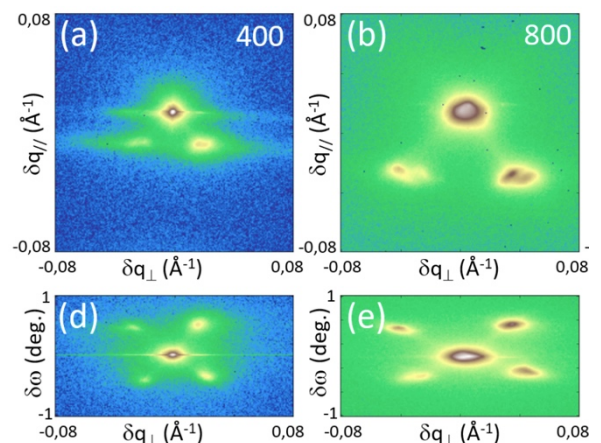


Figure 1: Diffracted intensity from MAPI single crystal was obtained in 3D and projected along 2 perpendicular directions as represented around the 400 ((a) and (d)) and 800 ((b) and (e)). The intensity scale is logarithmic and identical for all maps.

Références [1] V.L.R. Jacques, A. Frantz-Gallo, A. Tejada, D. Lebolloc'h, F. Lédée, G. Trippé-Allard, D. Garrot, P. Fertey, E. Deleporte, O. Plantevin, *New long-range sub-structure found in the tetragonal phase of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ single crystals*, Submitted 11/01/2019 to J.Phys.D: Appl. Phys.

Synthèse sans complexant organique et caractérisation de pérovskites halogénées inorganiques pour le photovoltaïque

Edouard Breniaux,^{1,*} P. Dufour, Christophe Tenailleau,¹

² Cirimat, CNRS-INP-UPS, Université de Toulouse, France

*breniaux@chimie.ups-tlse.fr

L'énergie solaire est une source prometteuse pour répondre aux besoins énergétiques croissants de notre société. Dans les années 1970, l'apparition des premiers panneaux à base de Silicium a posé les fondations de l'énergie photovoltaïque. Ils atteignent aujourd'hui 26% de rendement après 35 ans de développement. Les cellules solaires à pérovskites, quant à elles, connaissent un essor exponentiel depuis 2009. Elles atteignaient alors 4% de rendement¹. En 2018 elles ont atteint 23,7%² et sont déjà présentes sur certains bâtiments. Les composés donnant les meilleurs rendements utilisent cependant des éléments organiques, qui, bien qu'apportant de bonnes propriétés photo-électriques, sont très sensibles à l'humidité. Cette instabilité est essentiellement le verrou qui empêche pour le moment cette nouvelle technologie de tendre vers l'industrialisation.

C'est dans ce cadre que s'inscrit notre projet de recherche. Notre approche nous a mené à nous intéresser dans un premier temps à un mode de synthèse très simplifié des pérovskites halogénées. Bon nombre de publications se basent sur l'utilisation de solvants organiques complexes et toxiques tels que le DMF ou le GBL. Nous avons choisi de développer une voie orientée plus « chimie verte » en utilisant un mélange simple acide/eau comme solvant de synthèse. Cette approche nous a permis de démontrer qu'il était possible de synthétiser ces composés en s'affranchissant de l'utilisation de solvants organiques dangereux. Dans le même temps, une méthode de synthèse par voie solide à basse température a également été mise en place. Il a ainsi été possible d'obtenir des pérovskites d'une grande pureté en frittant simplement des poudres. Ce procédé économique pourrait se révéler très intéressant à plus grande échelle. Dans un deuxième temps, nous nous sommes intéressés à la stabilité de composés de type CsPbX₃ dans le temps. Nous avons pour cela étudié différentes compositions pour observer leur évolution et jauger l'influence de la lumière sur le procédé de dégradation. L'influence de différents solvants communs sur la structure des composés synthétisés est également à l'étude en utilisant la diffraction des rayons X ainsi que le microscope électronique à balayage. Cette étude préliminaire nous a permis de mieux appréhender la préparation et stabilité des poudres en vue de la préparation de couches minces par *spin-coating*...

Références

[1] Kojima et al., J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 6050–6051.

[2] <http://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency-chart.png>, accessed on December 23, 2018

Propriétés thermodynamique de l'alliage perovskite CaGeO_3 dans sa phase orthorhombique

DJELTI Radouan^{1,*}, BESBES Anissa² and BESTANI Benaouda²

¹*Technology and Solids Properties Laboratory, University of Mostaganem (UMAB) - Algeria*

²*SEA2M Laboratory, University of Mostaganem (UMAB) - Algeria*

*E-mail: djeltired@yahoo.fr

L'effet de la température et de la pression sur le comportement thermodynamique de l'alliage pérovskite CaGeO_3 est étudié à l'aide du modèle quasi-harmonique de Debye implanté dans le code Gibbs élaboré par Blanco et ses collègues [1].

Les gammes de la pression [0-12GPa] et de la température [100-900K] sont bien choisies afin d'étudier cet alliage dans sa structure orthorhombique.

Le volume de la maille élémentaire, le module de compressibilité, les capacités thermiques (C_p et C_v), la température de Debye, le coefficient de dilatation thermique ainsi que l'entropie sont déterminés à partir des fonctions de Gibbs hors d'équilibre.

Le résultat obtenu pour la capacité calorifique à pression constant (C_p) tend vers la limite de Dulong-Petit à haute température. La valeur de 1343K trouvée pour la température de Debye à 300K et 0GPa est supérieure à celle qu'a de nombreux corps simples tels que [or (178K), argent (221K) et le cuivre (310 K)]. Cette valeur élevée de θ_D donne la particularité à cette pérovskite orthorhombique de bien stocker de la chaleur. Aussi, la valeur élevée de la capacité calorifique à volume constant [C_v] (112 J/mol.K à 900°C) favorise le stockage d'énergie. Également, la valeur obtenue du module de compressibilité (384.8GPa à 300K), permet de classer le CaGeO_3 comme matériau dur résistant à la compressibilité. Il peut-etre utilisé comme revêtements, abrasifs, outils de coupe et autres. Le minimum de la valeur d'entropie obtenue à 300K et 0GPa (23,86 J.mol⁻¹.K⁻¹) confirme que ce matériau est hautement ordonné.

Références

[1] M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luana, *Computer Physics Communications* **158 (1)** (2004) 57-72

[2] P.Debye, Zur theorie der spezifischen warmen, *Ann. Phys.* 344 (1912) 789–839.