



COLLÈGE
DE FRANCE
— 1530 —

Chaire Innovation technologique
Liliane Bettencourt 2021-2022



Fondation
Bettencourt
Schueller

Reconnue d'utilité publique depuis 1987

Energie solaire photovoltaïque et transition énergétique

Collège de France, cours de Daniel Lincot, 2 mars 2022

**Les pérovskites hybrides halogénées :
des nouveaux semiconducteurs adaptés
aux défis du photovoltaïque**

Emmanuelle DELEPORTE

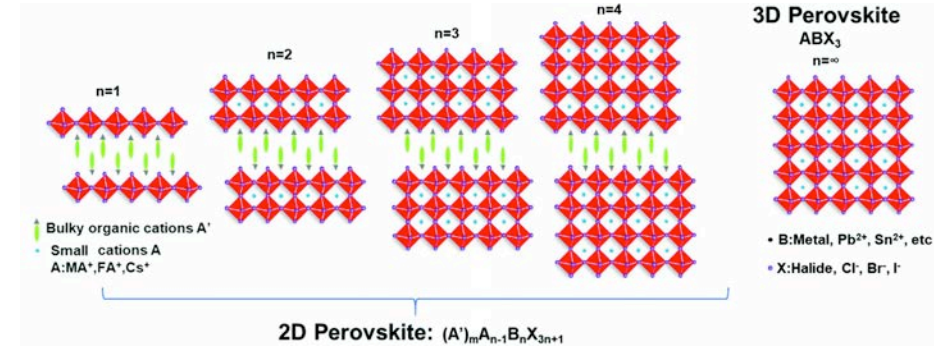
**Professeure ENS Paris-Saclay
Laboratoire LuMin: Lumière, Matière et Interfaces**

Emmanuelle.Deleporte@ens-paris-saclay.fr

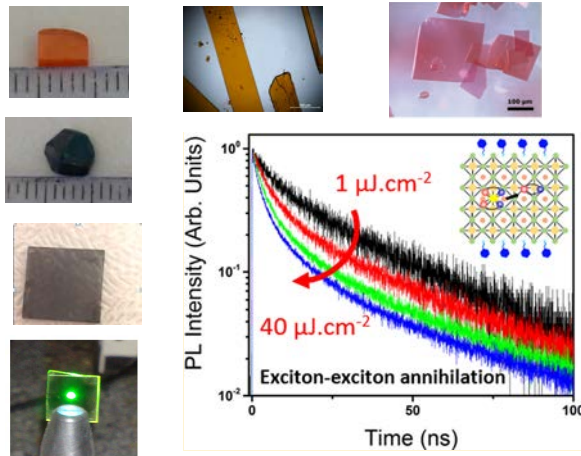
Physiciens: E. Deleporte, J.-S. Lauret, E. Cassette, D. Garrot (GEMAC), J.M. Urban, G. Chehade, T. Campos, H. Levy-Falk, T. Nguyen
Chimistes: C. Mayer, G. Trippé-Allard, M. Rémond

Equipe fondée en 2005:

Spectroscopie optique d'hétérostructures semiconductrices
Effets excitoniques
Dynamique de recombinaison des porteurs de charge
Interaction lumière-matière en cavité



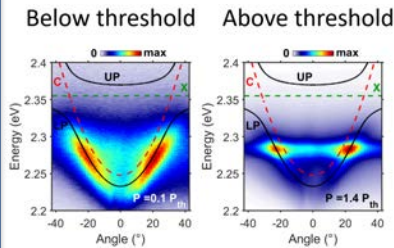
Spectroscopie optique



J. Phys. Chem. Lett. 2016, 7, 5093
J. Phys. Chem. Lett. 2017 8, 2977
Cryst.Eng.Comm. 2017, 19, 2598
J. Phys. Chem. Lett. 2019, 10, 5153
J. Phys. Chem. Lett. 2020, 11, 5810
Mater. Horiz. 2021, 8, 1547

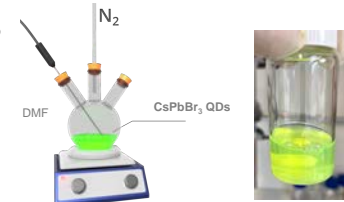
Emission de lumière

Lasers



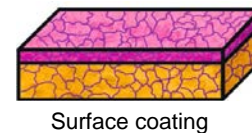
APL 2006, 89, 171110 ; *APL* 2008, 93, 81101
PRB 2011, 84, 195449; *ACS Photonics* 2019, 6, 1804
Opt.Express 2020, 28, 39739
Nat. Mater 2021: <https://doi.org/10.1038/s41563-021-01035-x>

Boîtes quantiques de pérovskite pour LEDs

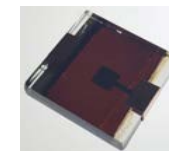


Photovoltaïque

Hétérostructures 2D/3D



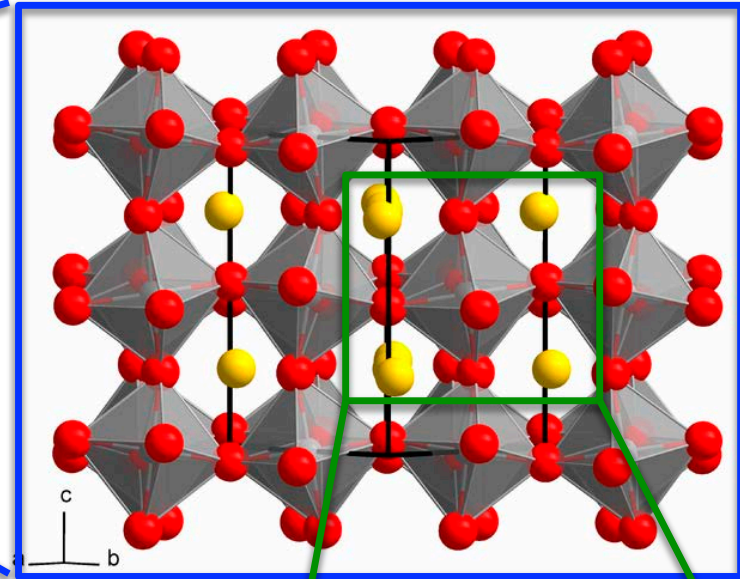
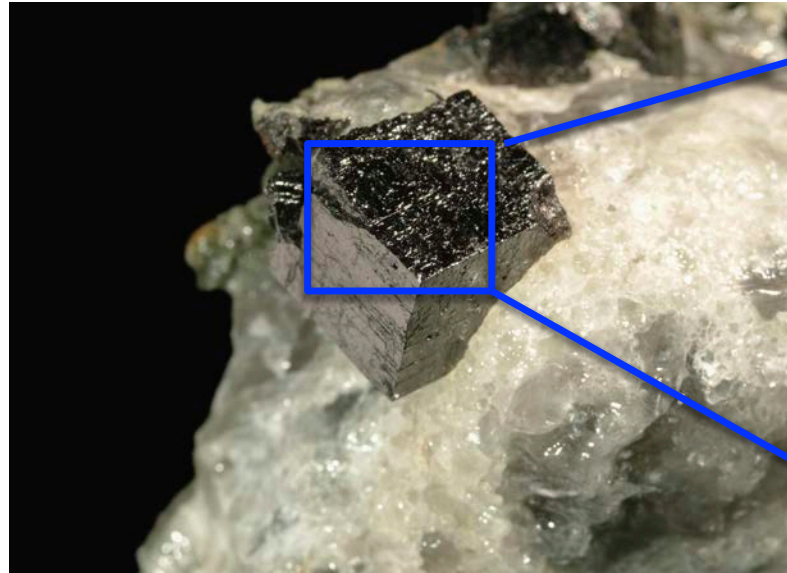
2D Perovskite
3D Perovskite



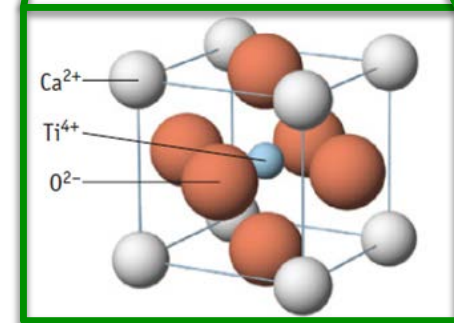
Collaboration
IPVF

Qu'est-ce qu'une pérovskite?

Un cristal



Origine du nom: Découverte du titanate de calcium dans l'Oural par G. Rose en 1839
Nom = hommage à L.A. Perovski, minéralogiste russe (1792-1856)



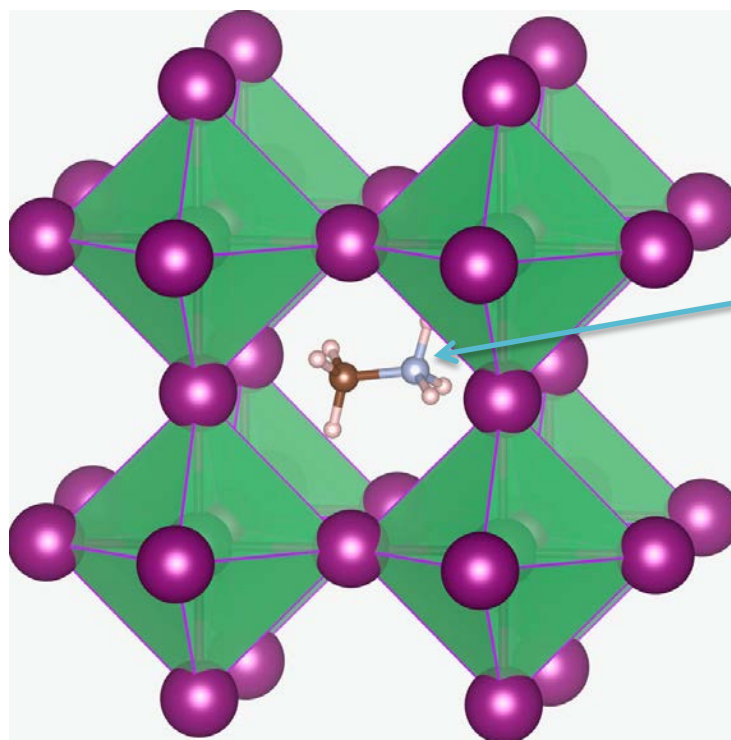
Par extension: tout cristal dont le motif est de la forme ABX₃

Les pérovskites hybrides halogénées

La plus connue: MAPI (MéthylAmmonium-Plomb-Iode)



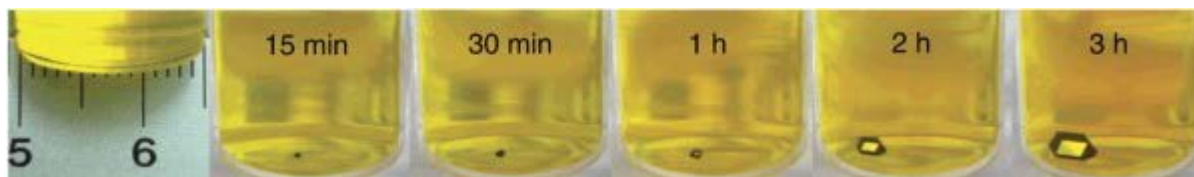
Inverse-temperature
Crystallization, LuMIn
(dans GBL, 140°C)



Partie organique



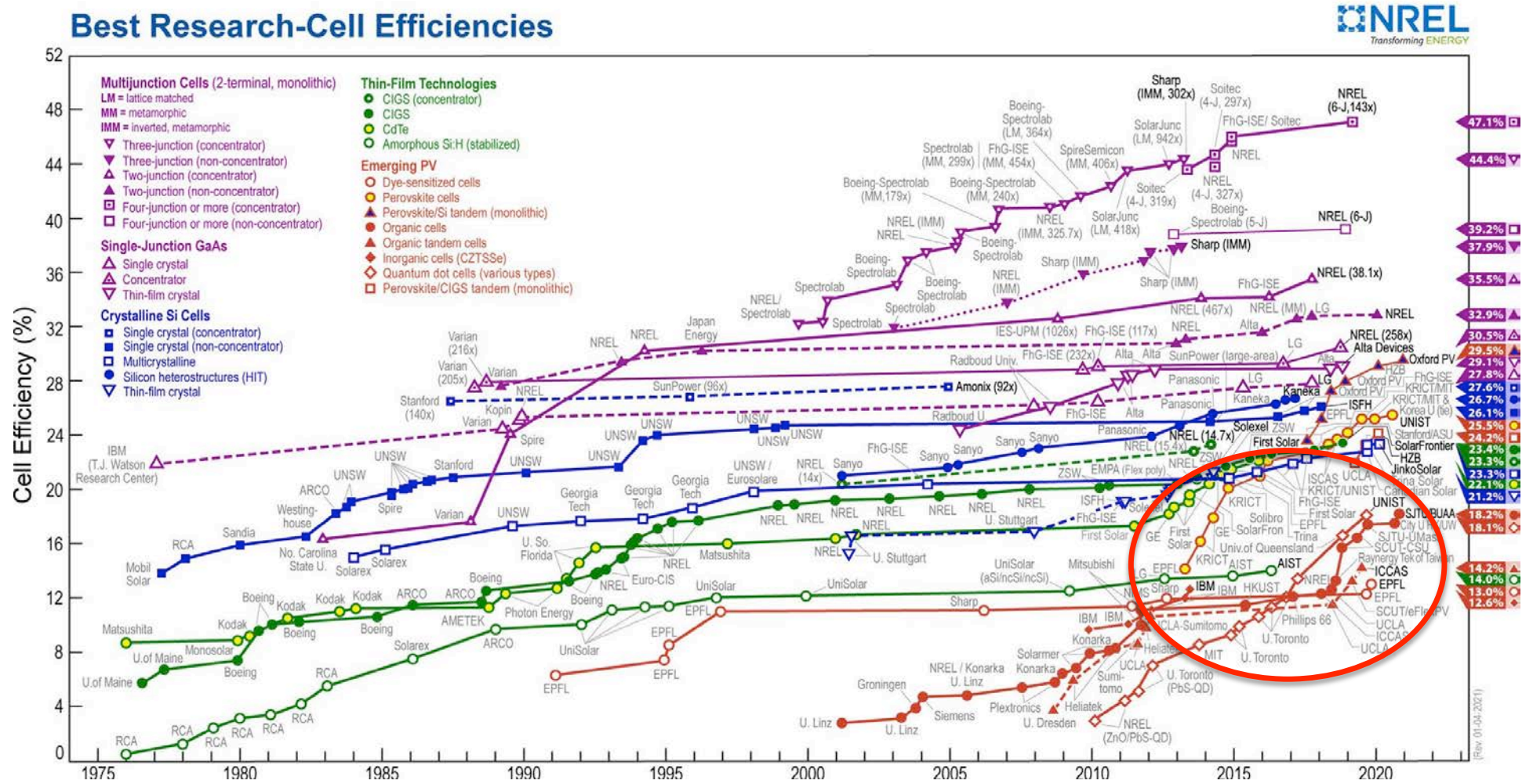
Partie inorganique



*M.I. Saidaminov et al, Nat.
Comm. 6, 7586, 2015*

CH₃NH₃PbI₃: la plus connue

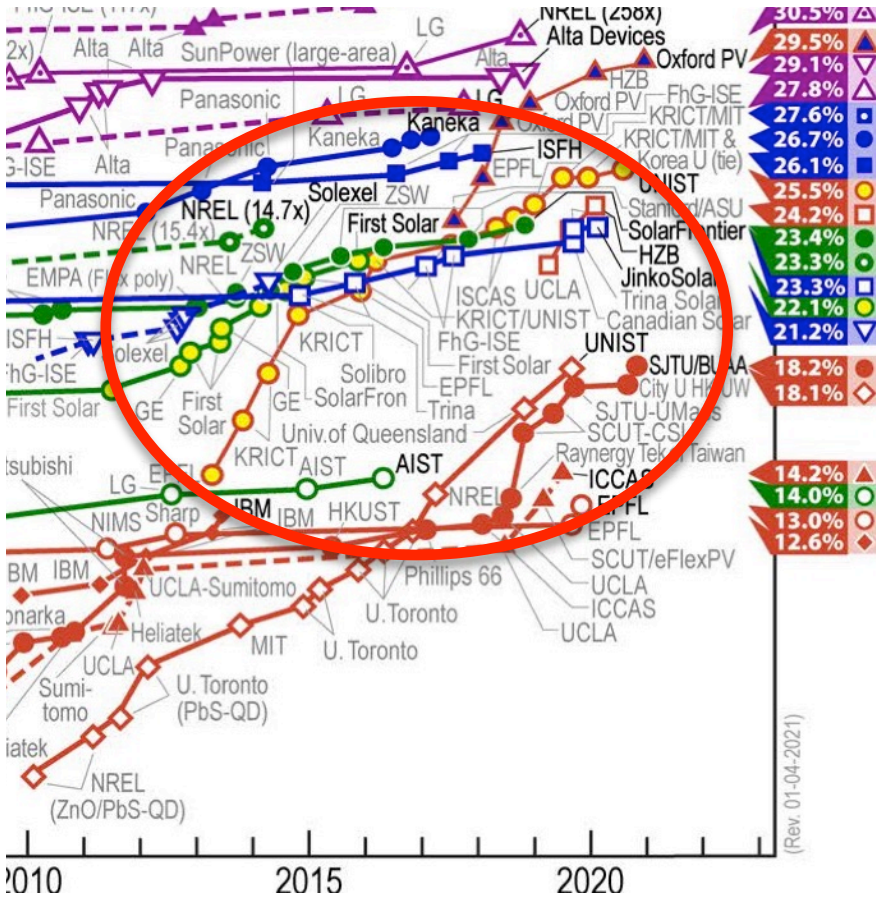
Une arrivée spectaculaire dans le monde du photovoltaïque



Première synthèse de CH₃NH₃PbX₃: W. Dieter, Zeitschrift für Natur- forschung B, 33 :1443, 1978

CH₃NH₃PbI₃: la plus connue

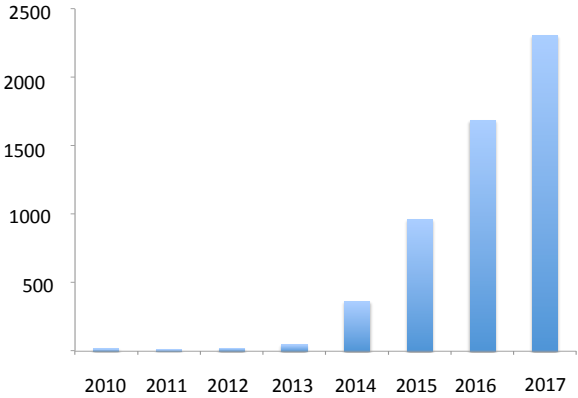
Une arrivée spectaculaire dans le monde du photovoltaïque



Dernier record: 25.7%

(silicium monocristallin 27.6%)

Un engouement instantané





La Recherche

LE MAGAZINE DE RÉFÉRENCE SCIENTIFIQUE - AVRIL / JUIN 2021 - 9 € 90

Entretien avec **DANIEL LINCOT**
DIRECTEUR DE RECHERCHE AU CNRS

“ LA PÉROVSKITE
DONNE UN
SOLIDE AVANTAGE
AU SOLAIRE ”

Pourquoi une telle réussite?

PLAN

- 1- Des propriétés physiques adaptées pour le PV**
- 2- Design chimique adapté pour le PV**
- 3- Des défis à relever et des pistes de solution**

CONVERSION Energie solaire – Energie électrique



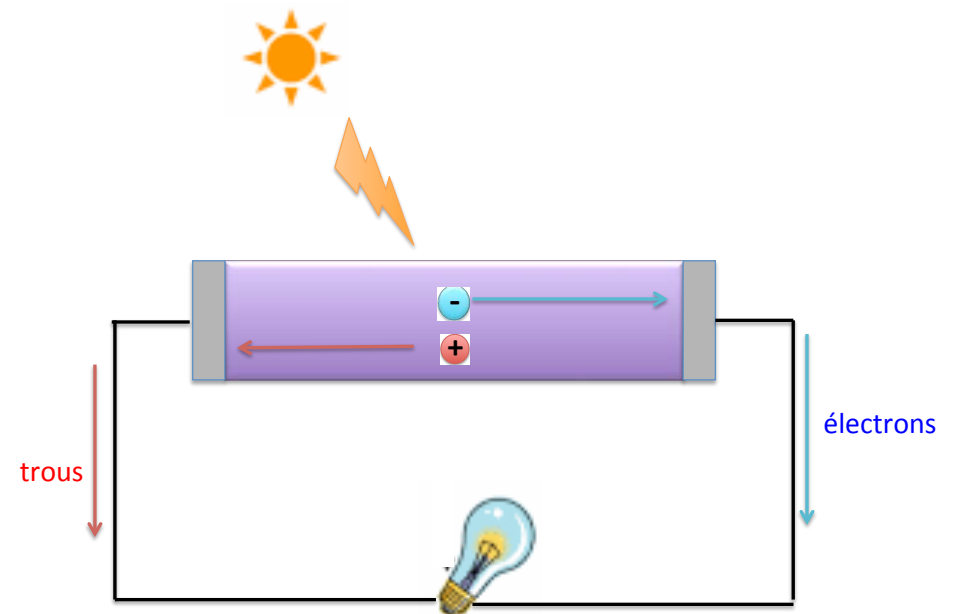
ENERGIE SOLAIRE



ENERGIE ELECTRTIQUE

3 étapes sont nécessaires:

- Génération des charges
- Séparation des charges
- Transport des charges



1- Des propriétés physiques adaptées pour le PV

a- Génération des charges

b- Séparation des charges

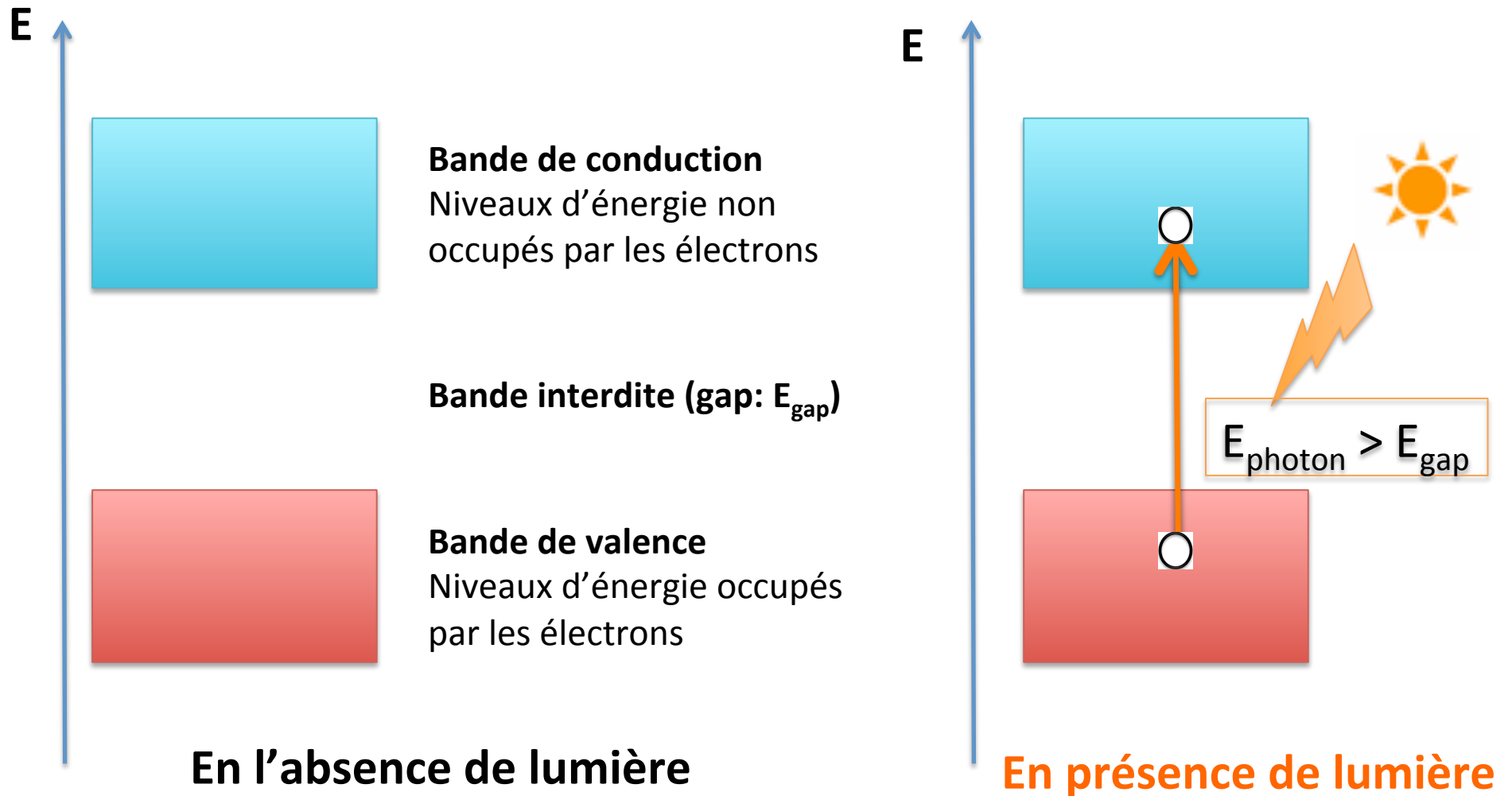
c- Transport des charges

2- Design chimique adapté pour le PV

3- Des défis à relever et des pistes de solution

1a- Génération des charges

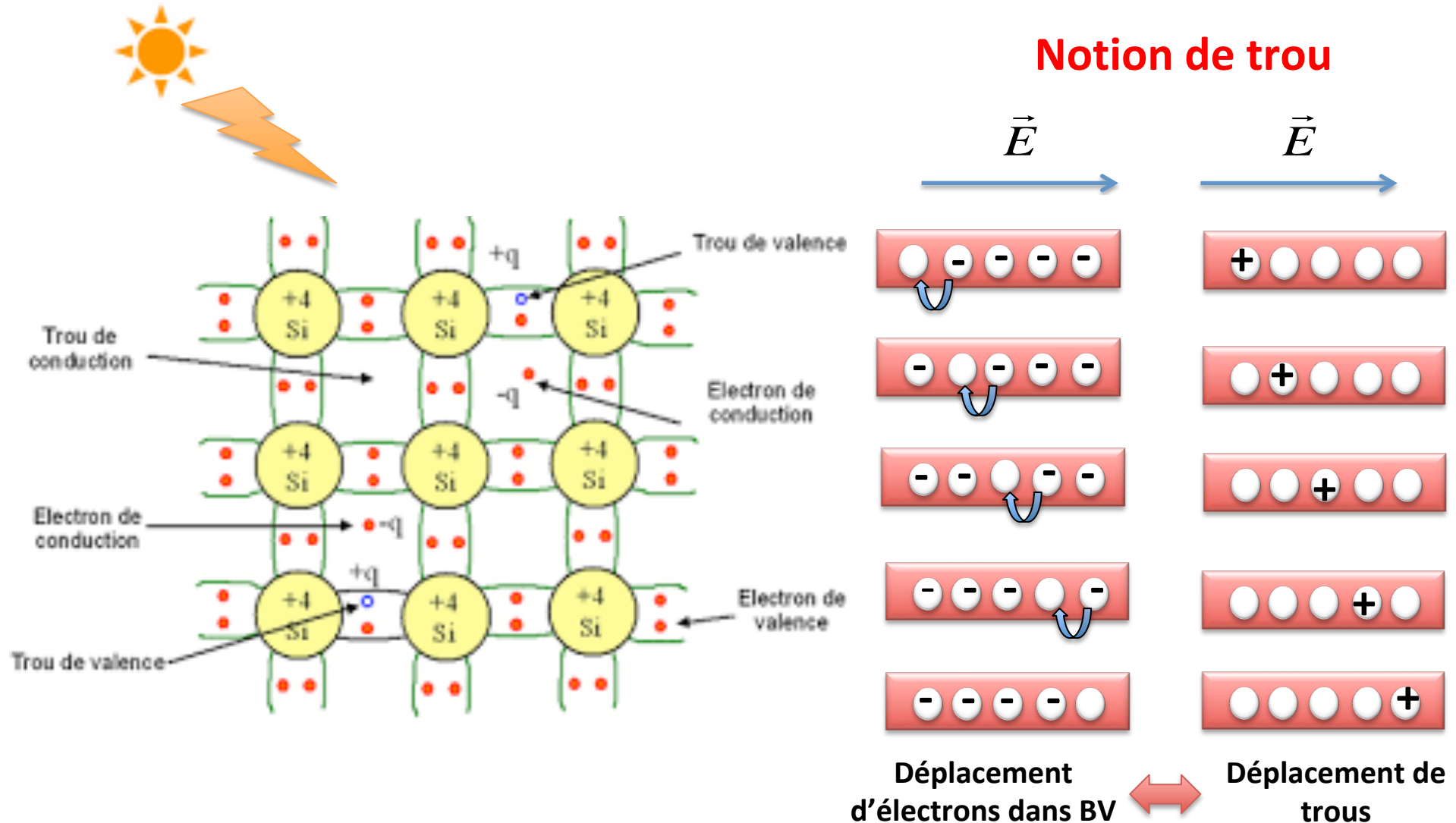
Absorption de la lumière solaire par un semiconducteur



1a- Génération des charges

L'absorption d'un photon crée **une paire électron-trou**

Notion de trou

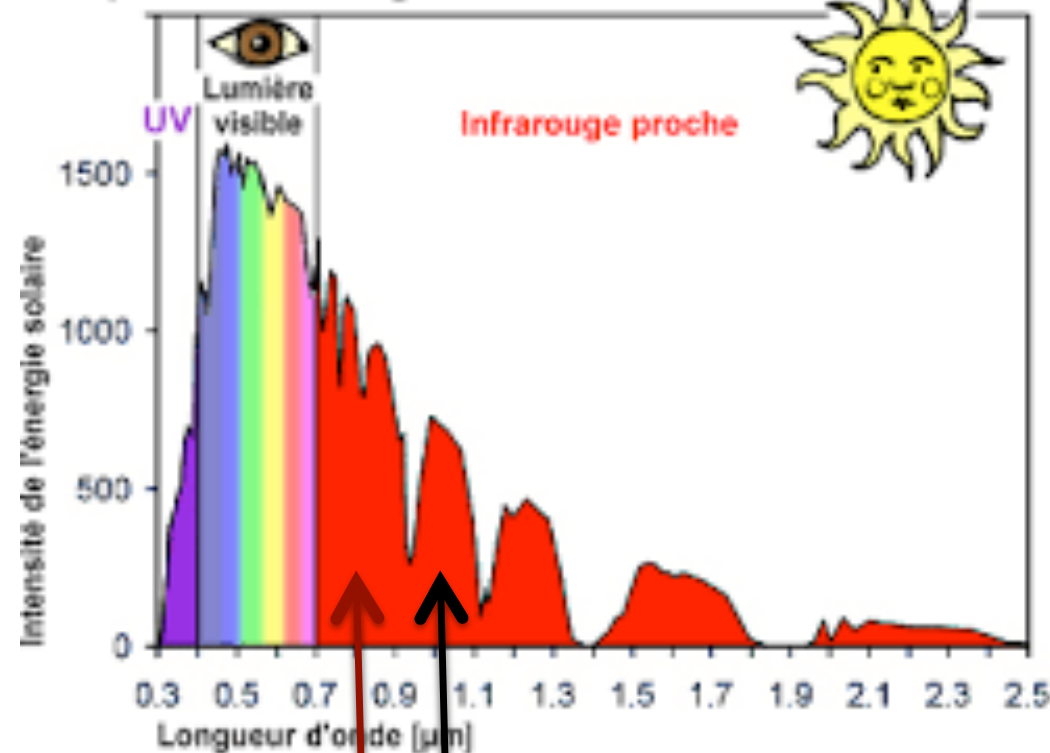


1a- Génération des charges

Absorption de la lumière solaire par un semiconducteur

➔ La bonne énergie de bande interdite (le bon gap)

Le spectre de l'énergie solaire



$$E_{\text{gap}}(\text{MAPI}) = 1.6 \text{ eV}$$
$$\lambda_{\text{gap}} = 0,8 \mu\text{m}$$

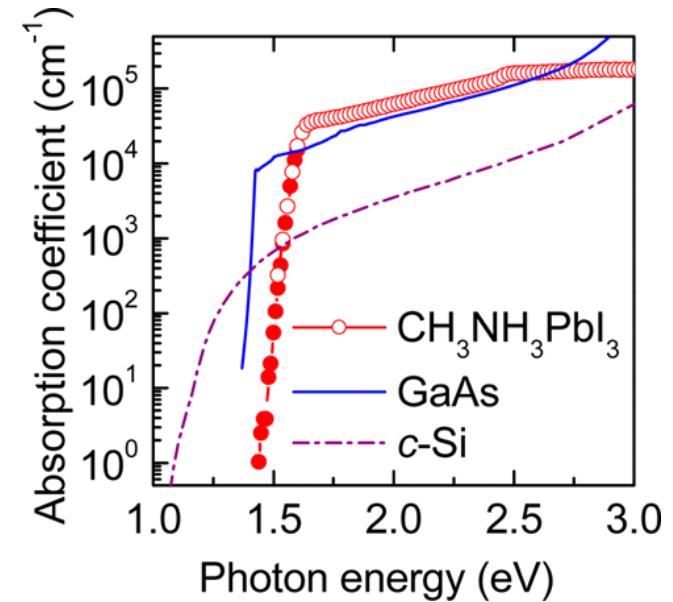
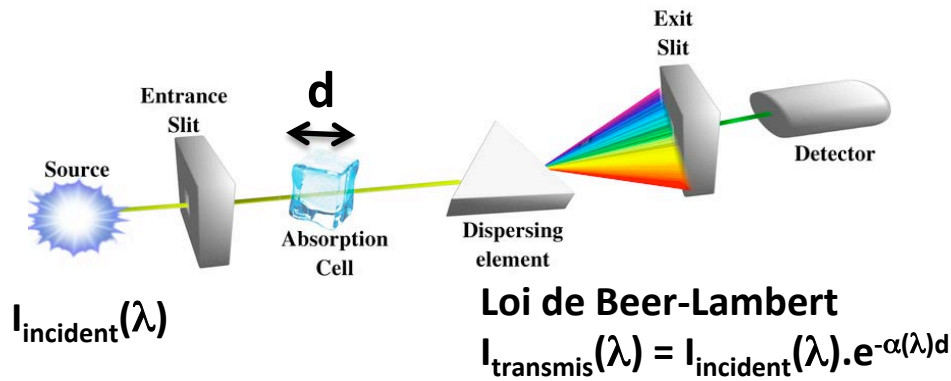
$$E_{\text{gap}}(\text{silicium}) = 1.2 \text{ eV}$$
$$\lambda_{\text{gap}} = 1 \mu\text{m}$$



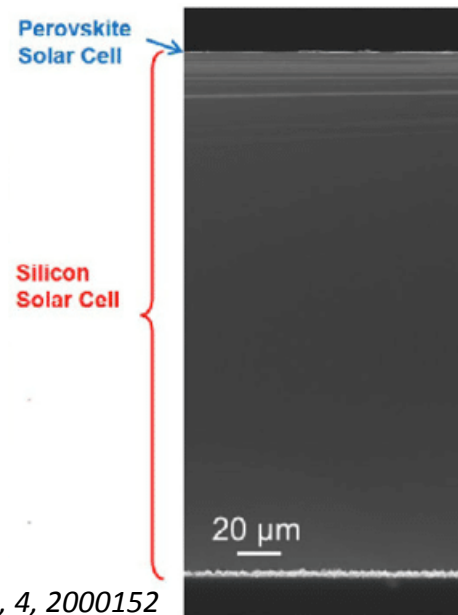
1a- Génération des charges

Absorption de la lumière solaire par un semiconducteur

➔ Un grand coefficient d'absorption sur une large gamme de λ



En pratique, il faut **1 μm** de MAPI, contre **100 μm** de silicium, pour absorber la même quantité de photons venant du soleil



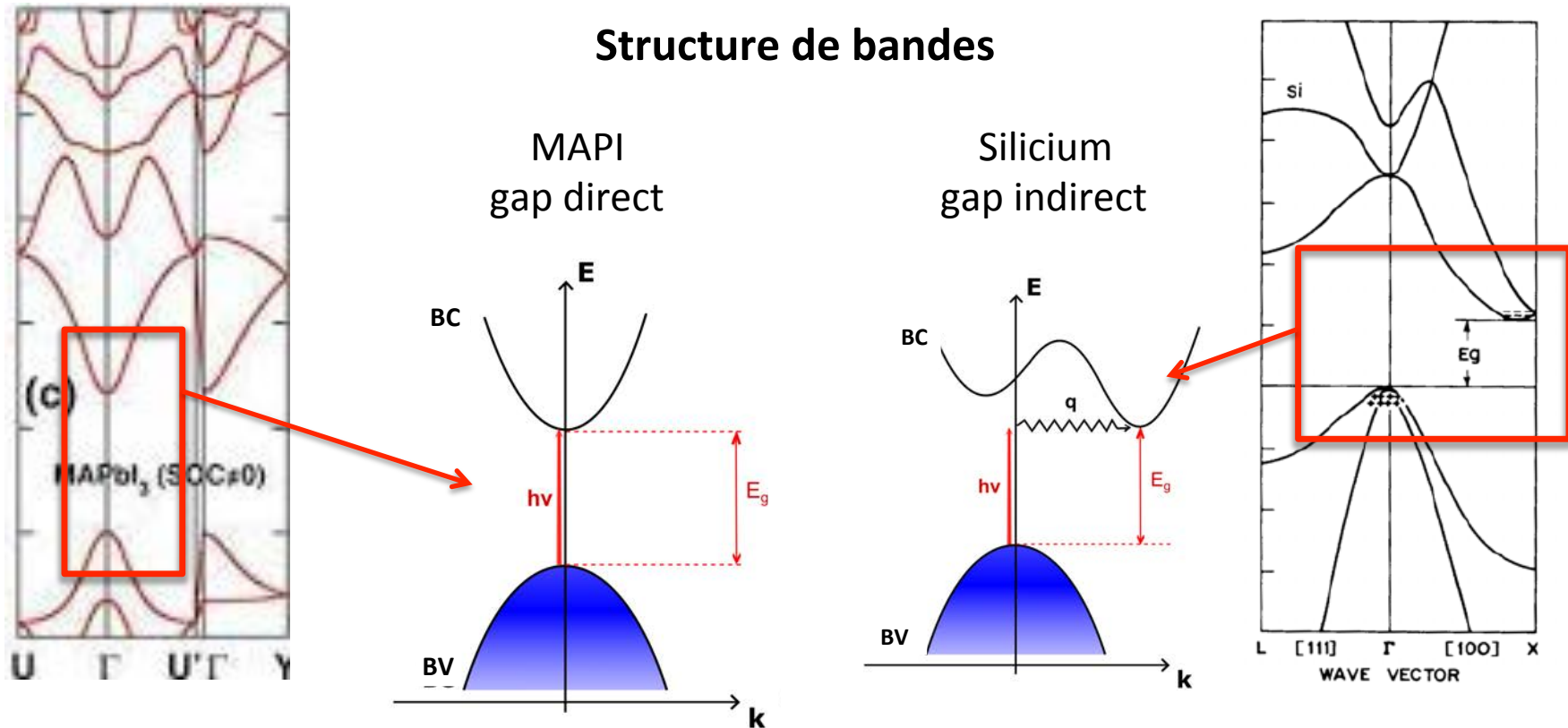
$$\alpha_{\text{MAPI}} = 100 \times \alpha_{\text{Si}} \text{ pour } E_{\text{photon}} > E_{\text{gap}}$$

➔ Dispositifs légers, flexibles
Nécessitant moins de ressources

1a- Génération des charges

Absorption de la lumière solaire par un semiconducteur

➔ Un grand coefficient d'absorption



Interaction lumière-matière:

Probabilité de transition d'un niveau d'énergie de la bande de valence (BV) vers un niveau d'énergie de la bande de conduction (BC) dépend de **règles de sélection**

1b - Séparation des charges

➔ Des effets excitoniques faibles

Interaction coulombienne entre les porteurs de charge



Effets excitoniques

$$H_{e,t} = E_g + \frac{\vec{p}_e^2}{2m_e} + \frac{\vec{p}_t^2}{2m_t} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon|\vec{r}_e - \vec{r}_t|}$$

Attraction coulombienne entre un électron et un trou

Modèle hydrogénoïde:

- Energie de liaison entre électron et trou = $Ry = \frac{me^4}{2(4\pi\epsilon)^2\hbar^2}$

Quelques meV dans MAPI (environ 10 meV dans Si)

- Distance moyenne entre électron et trou = $a_B = \frac{\hbar^2 4\pi\epsilon}{me^2}$

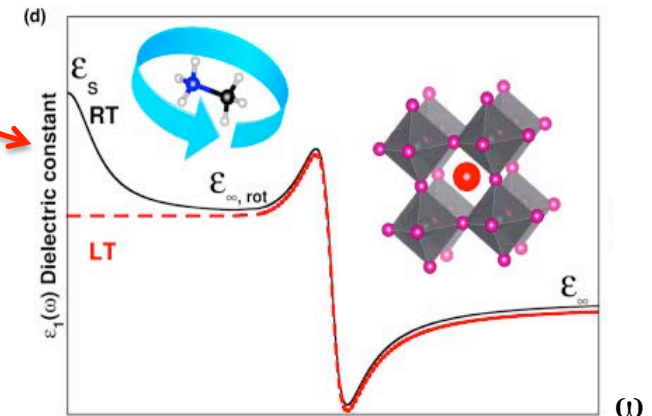
Quelques nm dans MAPI et Si

(m: masse réduite)

Energie thermique à température ambiante
 $k_B T = 25 \text{ meV}$



A température ambiante, $Ry \ll k_B T$: paires électron-trou ionisées

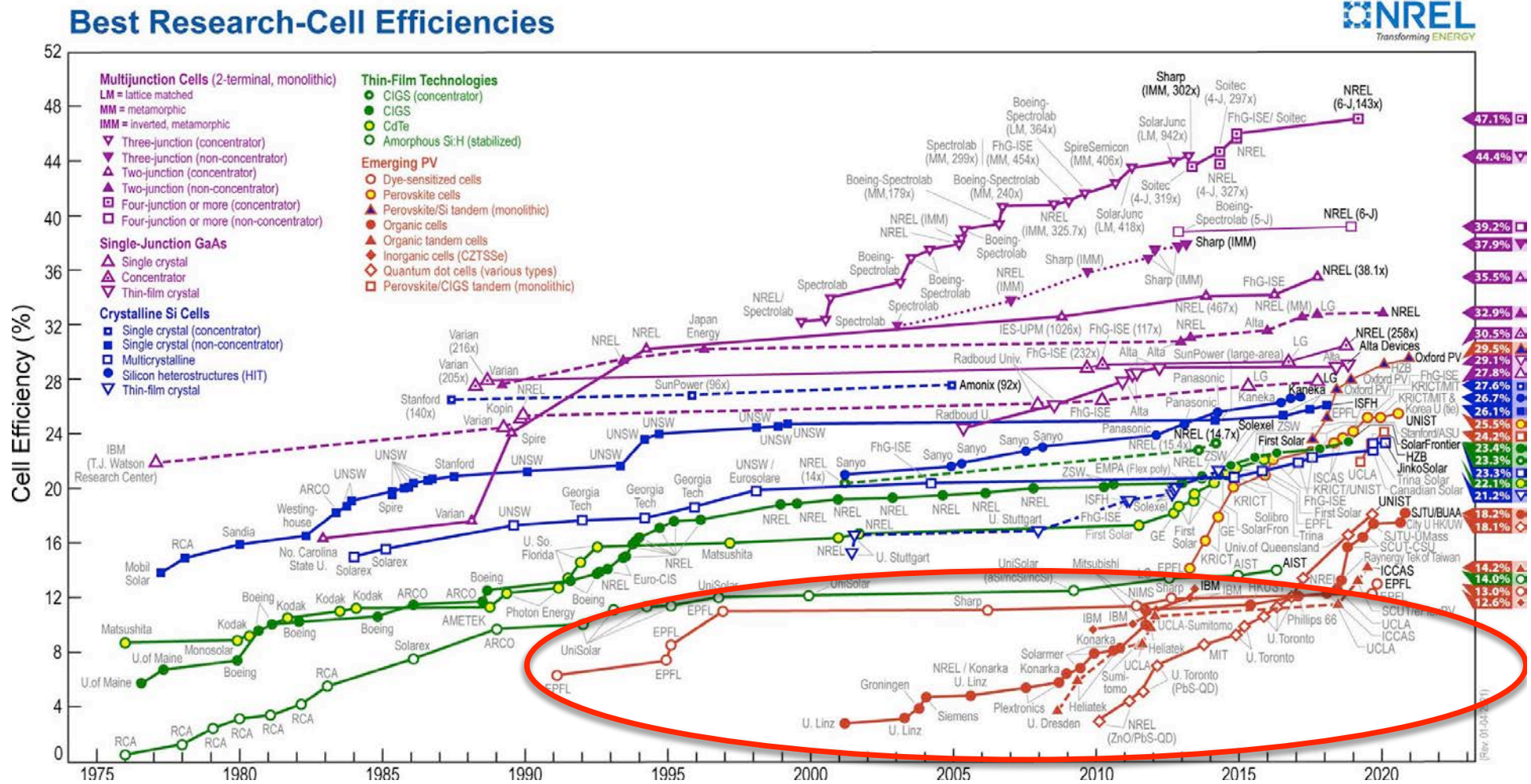


J. Even et al, J. Phys. Chem. C 118, 11566, 2014

1b - Séparation des charges

$$E_{Coulomb} = \frac{-e^2}{4\pi\epsilon \left| \vec{r}_e - \vec{r}_h \right|}$$

peut représenter un gros problème quand $Ry \gg k_B T$
 Exemple: semiconducteurs organiques ($Ry =$ quelques 100 meV)



1c -Transport des charges

➔ Une grande longueur de diffusion des charges

• Aptitude de l'électron à se mouvoir dans le cristal:

Sous l'influence d'un champ électrique:
mobilité μ_e telle que $\vec{v}_e = \mu_e \vec{E}$

$$D_e = \mu_e \cdot \frac{k_B T}{e}$$

μ_e de l'ordre de qqes $10 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ($0,1 \times \mu_{\text{Silicium}}$, qqes $10 \times \mu_{\text{SC organique}}$)

• Sous l'influence d'un gradient de concentration: coefficient de diffusion D_e tel que $\phi_e = -D_e \frac{dn}{dx}$

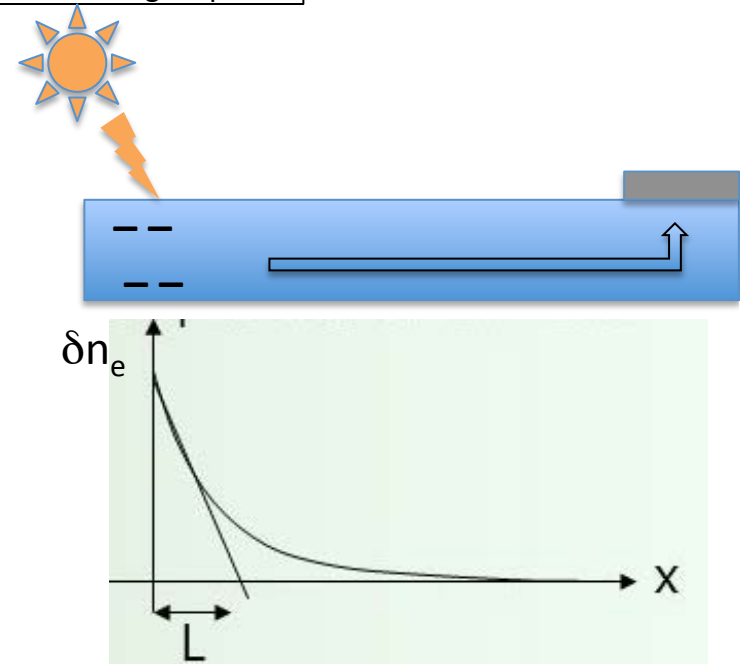
• Longueur de diffusion

En régime stationnaire, excès d'électrons créés par la lumière suit:

$$\frac{d^2(\delta n_e)}{dx^2} - \frac{\delta n_e}{L_e^2} = 0$$

$$L_e = \sqrt{D_e \tau_e}$$

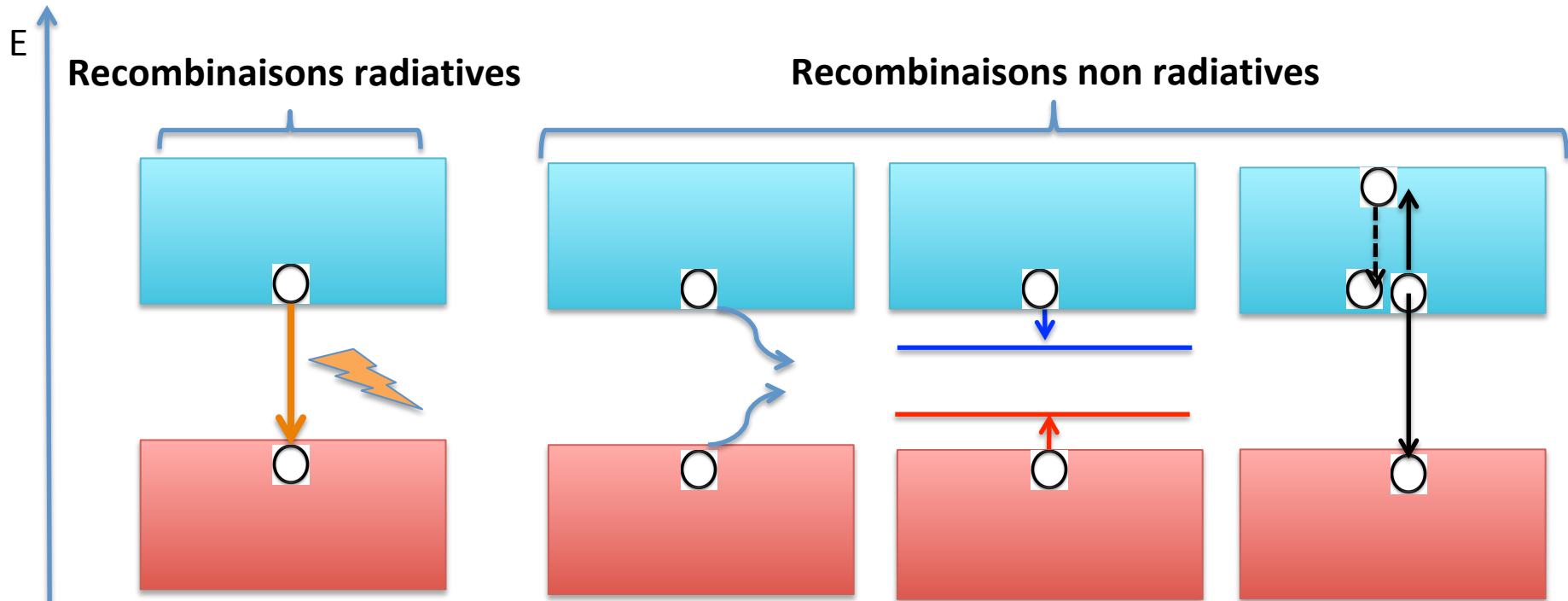
τ_e : durée de vie de l'électron



1c- Transport des charges

➔ Une grande longueur de diffusion

τ_e durée de vie de l'électron: l'électron de conduction peut perdre son excès d'énergie par différents mécanismes



Recombinaison électron-trou par émission de photon

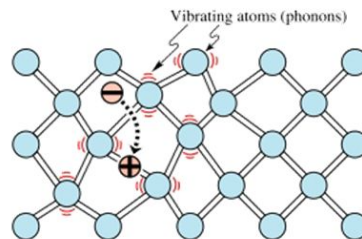
Émission de phonons

Piégeage sur les défauts

Effet Auger

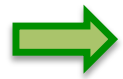
Intrinsèque:

τ_e dépend de la structure de bande (long pour gap indirect, court pour gap direct)



Extrinsèque: τ_e fortement influencé par la qualité cristalline du matériau

1c- Transport des charges



Une grande longueur de diffusion

MAPI:

$$\mu = 10 - 100 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\tau = \text{ns} - \mu\text{s}$$

Long pour un gap direct : ??

$$L = 1 \text{ à } 100 \mu\text{m}$$

Avec un nombre colossal de défauts !

Tolérance aux défauts: ??

Silicium:

$$\mu: 1\,000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\tau = \mu\text{s} \text{ dans le Si polycristallin}$$

$$\text{ms dans le Si monocristallin}$$

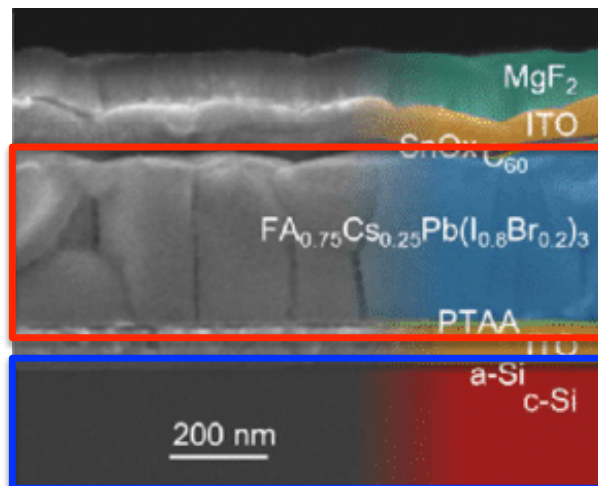
Long car gap indirect

$$L = 100 \mu\text{m} \text{ dans le Si polycristallin}$$

$$1 \text{ mm dans le Si monocristallin}$$

L est d'autant plus grand que le nombre de défauts est petit

MEB image



Pérovskite

Silicium

Une nouvelle classe de semiconducteurs

➔ **Un ensemble de propriétés adaptées pour le photovoltaïque rassemblées dans un même matériau !**



Génération des charges:

- Un grand coefficient d'absorption
- Une bonne énergie de bande interdite



Séparation des charges:

- Des propriétés excitoniques faibles



Transport des charges:

- Une grande longueur de diffusion
- Tolérance aux défauts

Un semiconducteur « mou » (soft)

Présence de la partie organique → propriétés spécifiques:

- effets excitoniques faibles
- tolérance aux défauts
- grandes longueurs de diffusion



Une nouvelle classe de semiconducteurs

1- Des propriétés physiques adaptées pour le PV

2- Design chimique adapté pour le PV

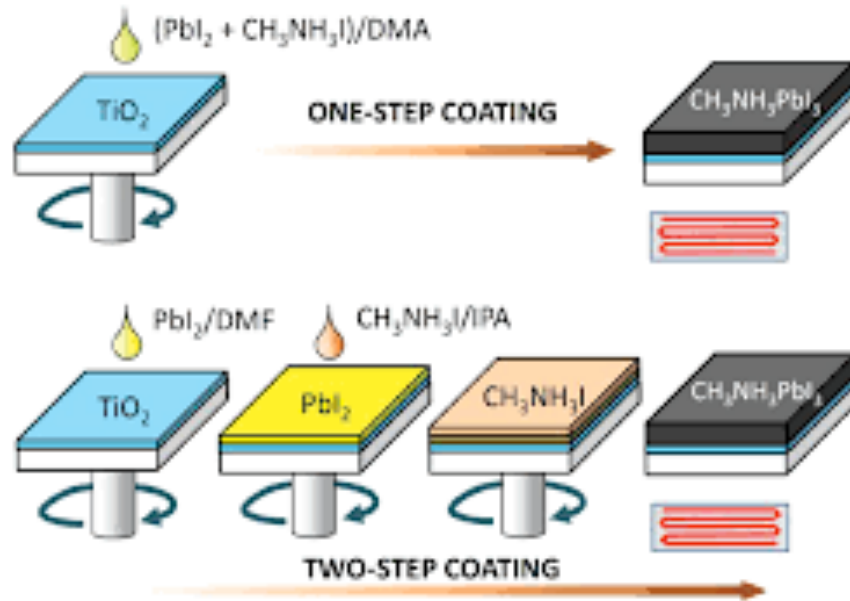
a- Dépôt par voie liquide à basse température

b- Flexibilité chimique

c- Tous les atouts pour les cellules tandem

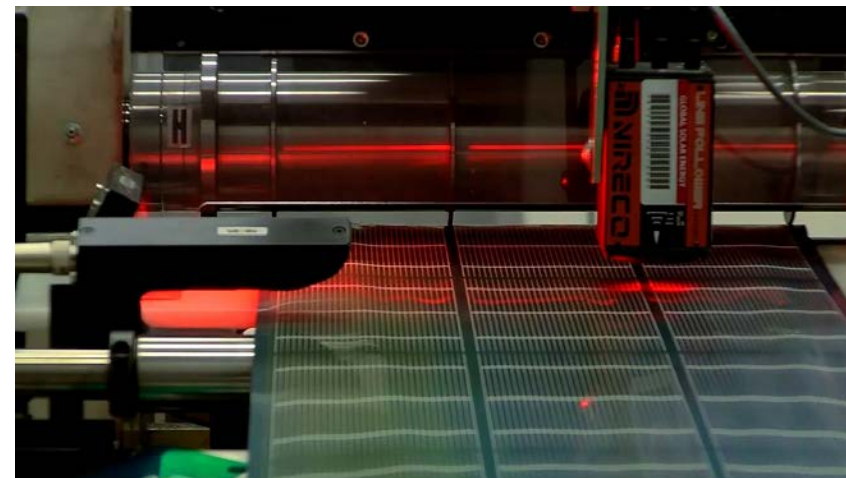
3- Des défis à relever et des pistes de solution

2a- Dépôt par voie liquide à basse température

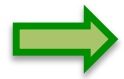


Couches minces (quelques 100 nm)
déposées par « spin-coating »

➔ Voie liquide compatible
avec des dépôts en grande
surface et sur des substrats
plats

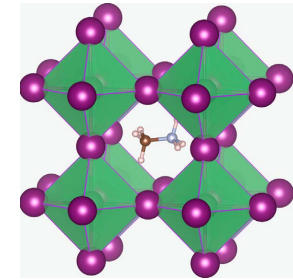


2b- Flexibilité chimique

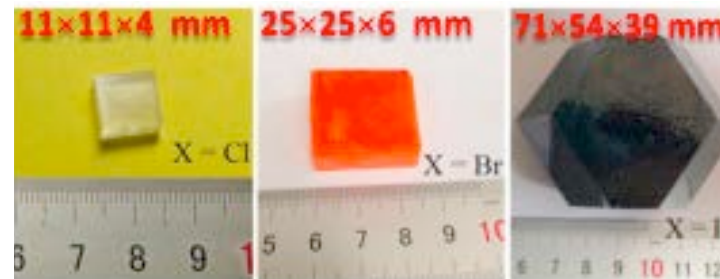


Ajustabilité

On peut changer tous les constituants de cette molécule par chimie douce et ainsi **ajuster les propriétés physiques**

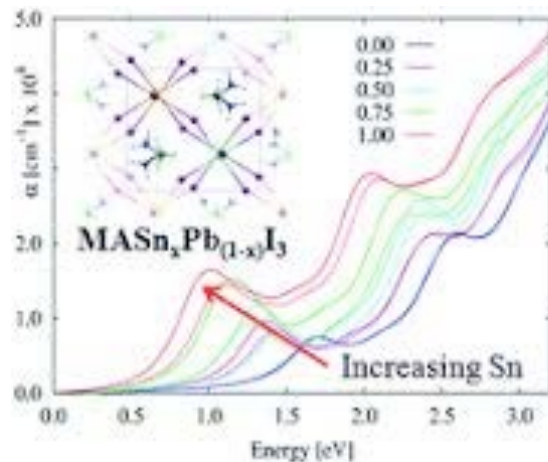


Ion halogène



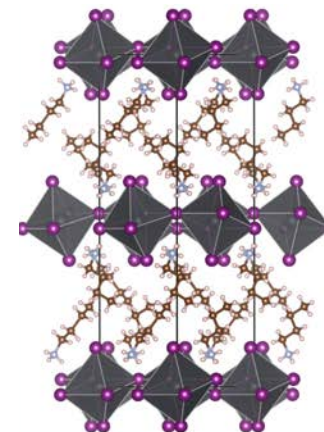
Y. Liu et al., *Adv. Mater.* 27, 5176, 2015

Ion métallique



F. de Angelis, *J. Mater. Chem. A*, 2015,3, 9208

Cation organique



Etendre la famille aux pérovskites 2D

2c. Tous les atouts pour les cellules tandem

propriétés physiques à l'origine de hautes performances

+

dépôt par voie liquide en couches minces

+

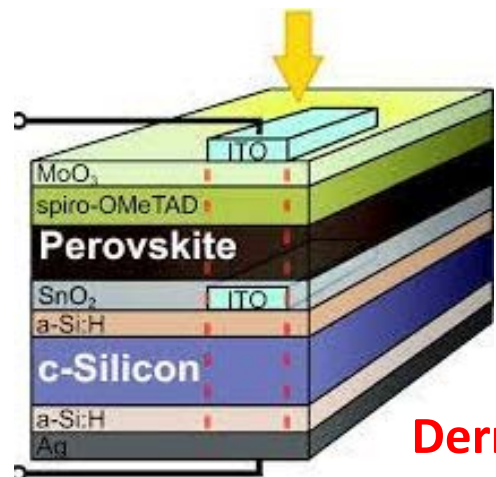
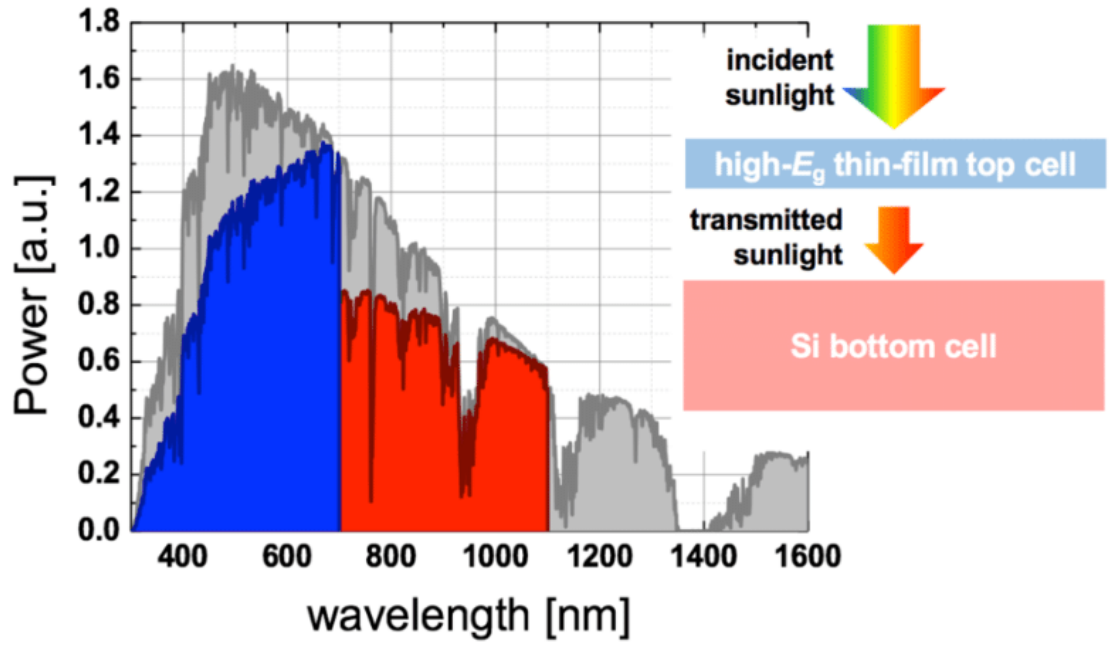
flexibilité chimique

=

tous les atouts pour les cellules tandem

2c. Tous les atouts pour les cellules tandem

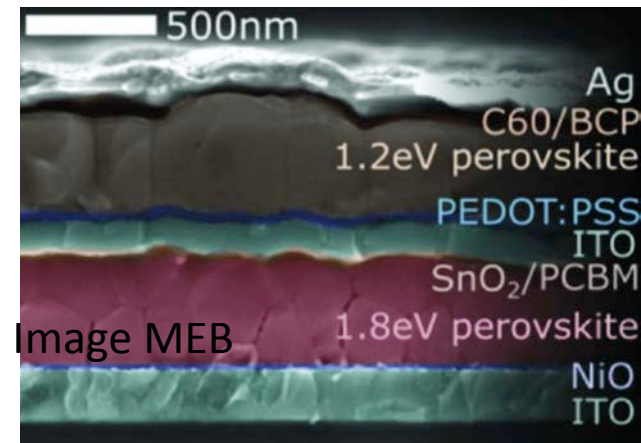
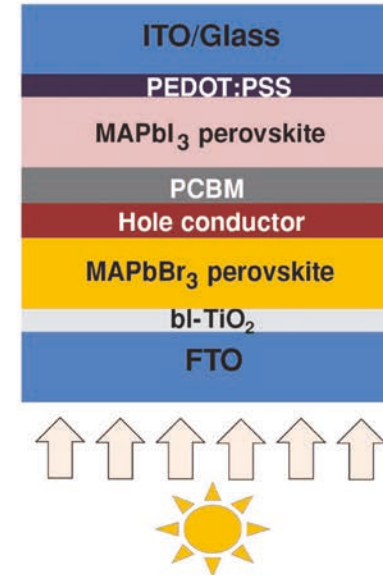
Cellule tandem pérovskite / Si



Dernier record: 29,8%

B. Chen et al, Adv. Energ. Mater 2017, 1602400

Cellules tandem tout pérovskite ?



B. Chen et al, Adv. En. Mater 2017, 1602400

G.E. Eperon et al, Science 2016, 354, 861

1- Des propriétés physiques adaptées pour le PV

2- Design chimique adapté pour le PV

3- Des défis à relever et des pistes de solution

a- Les défis

b- Solutions: de nombreuses pistes

3a. Les défis

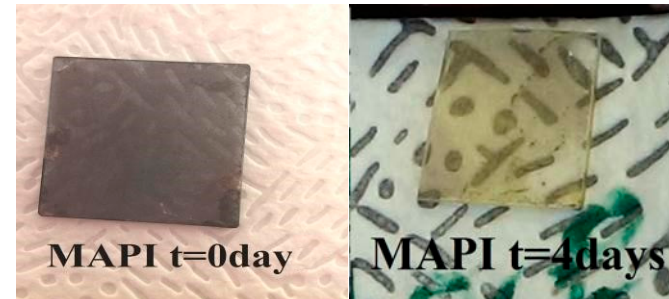
Présence du plomb

0,2 g dans une cellule solaire de surface 1 m² contenant des couches de pérovskite d'épaisseur 200 nm

A comparer à : 4,8 kg dans une batterie de voiture !

Analyses de cycles de vie, utilisation des pérovskites dans des conditions sûres d'utilisation de la mine jusqu'au recyclage

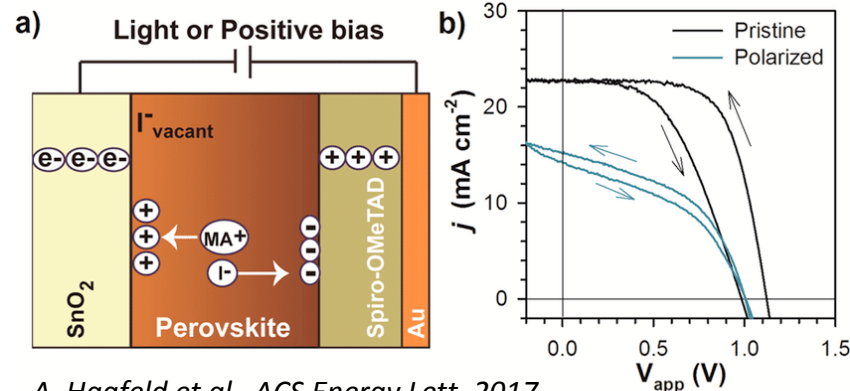
Stabilité



K. Jemli et al, *Molecules* 21, 885-897, 2016

Humidité, oxygène, température, lumière UV

Migration des ions



A. Hagfeld et al, *ACS Energy Lett.* 2017

Conséquences sur les propriétés de conduction et la stabilité

3b. Solutions: de nombreuses pistes

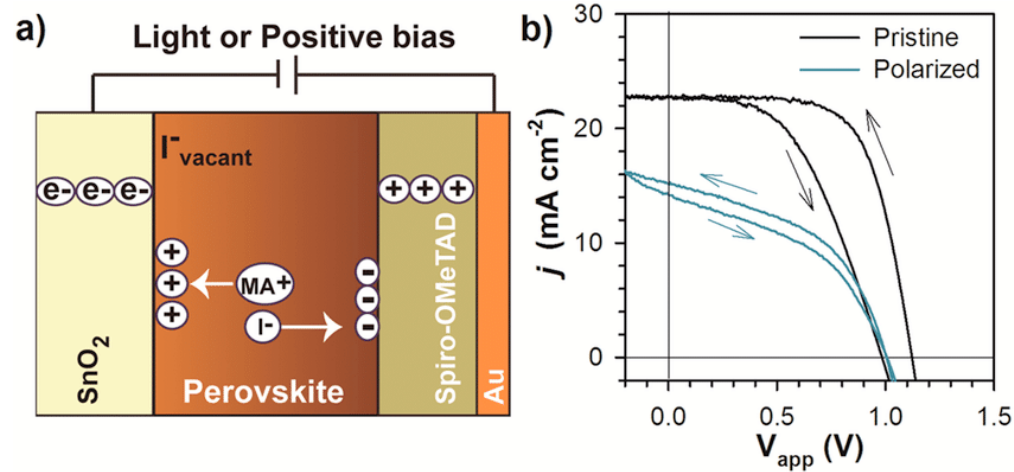
**Mieux connaître les propriétés physiques
(morphologiques, structurales, opto-électroniques)
du matériau sous stress environnementaux**

+

Utiliser la flexibilité chimique de la molécule de pérovskite

3b. Solutions: de nombreuses pistes

Migration des ions



A. Hagfeld et al, ACS Energy Lett. 2017

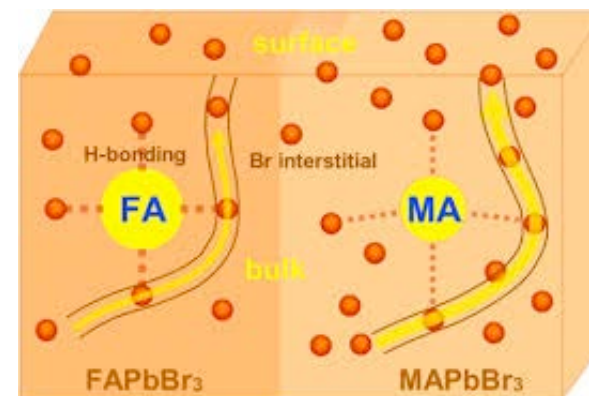
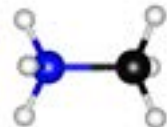
➔ **Changer de cation organique:**

Formamidinium (FA)



à la place de

Méthylamonium (MA)

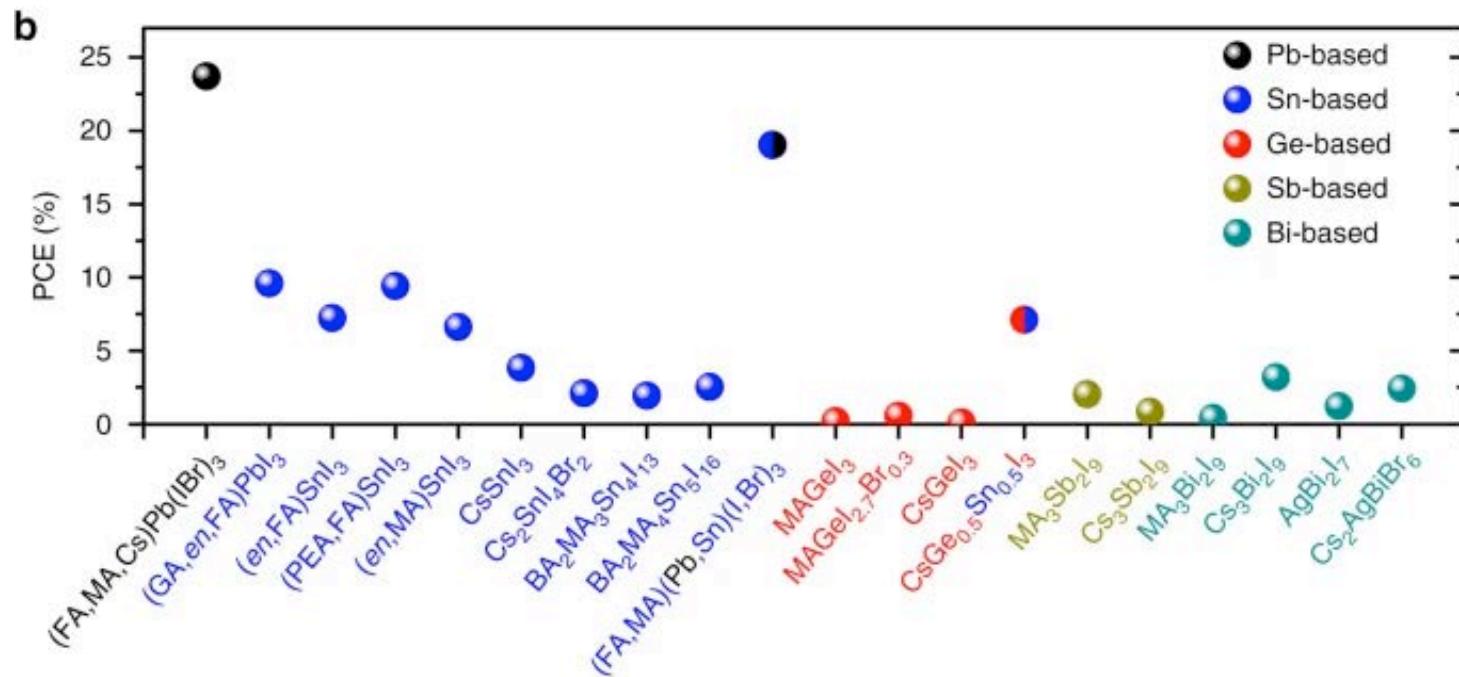


O. Mohammed et al, J. Phys. Chem. Lett. 2018, 9, 18, 5474

3b. Solutions: de nombreuses pistes

Présence de plomb

➔ Remplacer le plomb?



M. Kanatzidis et al, Nature Comm. 10, 965 (2019)

Pas si facile...

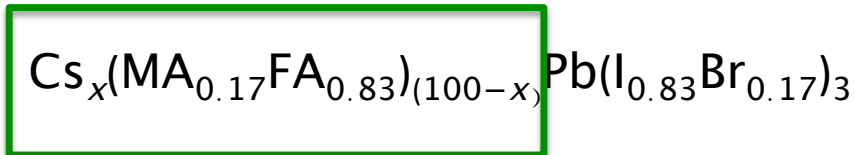
3b. Solutions: de nombreuses pistes

Stabilité

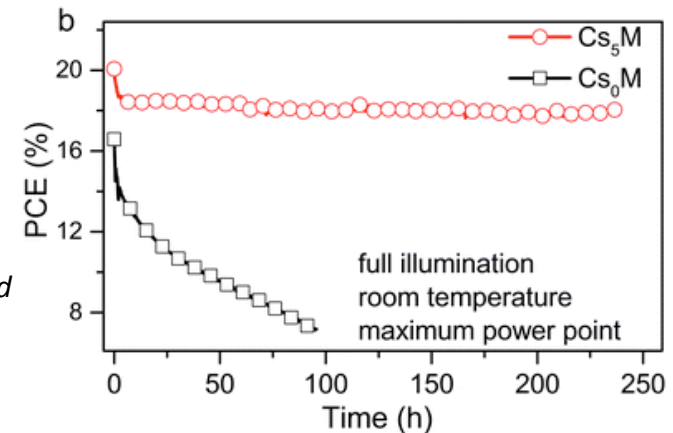
De gros progrès en quelques années



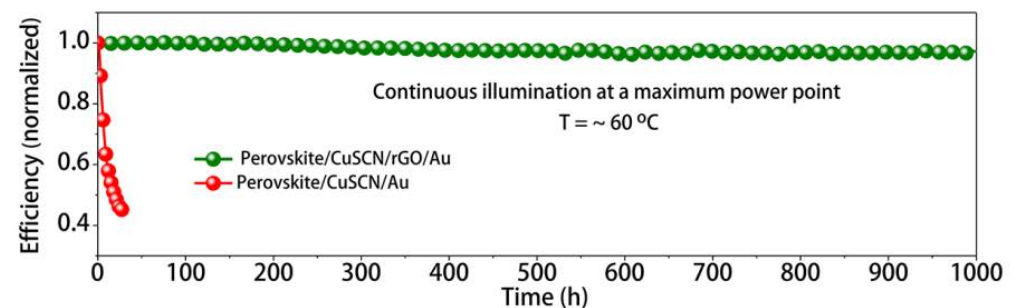
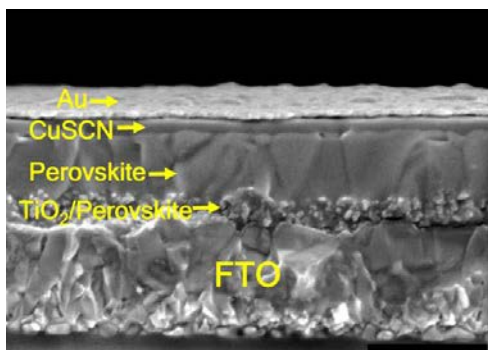
- Mélanger des cations organiques et inorganiques



M. Saliba, M. Grätzel et al, *Energy and Environmental Science*, 6, 2016



- Optimiser l'interaction avec les couches adjacentes



M. Grätzel et al, *Science* 358, 768, 2017

3b. Solutions: de nombreuses pistes

Stabilité

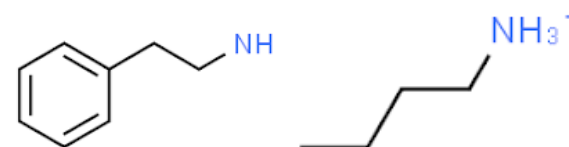
De gros progrès en quelques années



- Utiliser d'autres stoechiométries: les pérovskites 2D (étudiées depuis 2000, avant les 3D !)

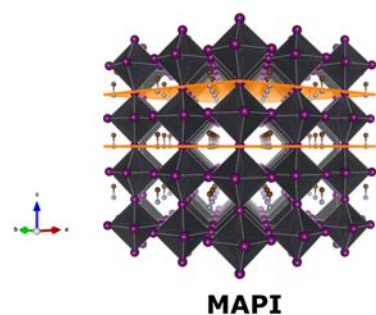
D.B. Mitzi et al, IBM J. Res. Develop. 45, 29–45, 2001

Insérer des molécules volumineuses telles que

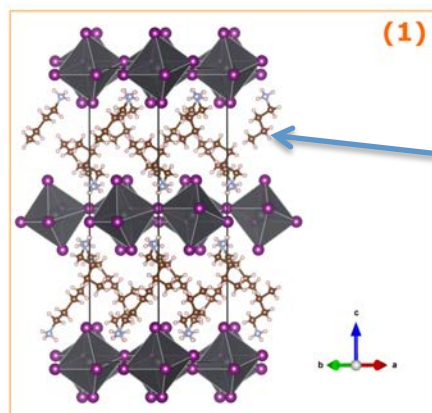
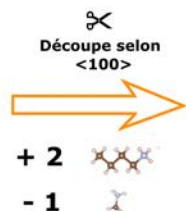


Encore + de flexibilité que les pérovskites 3D:

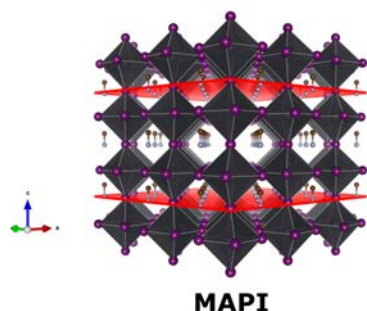
- Moins de contraintes sur le choix de la partie organique
- Faire varier le nombre m de couches d'octaèdres



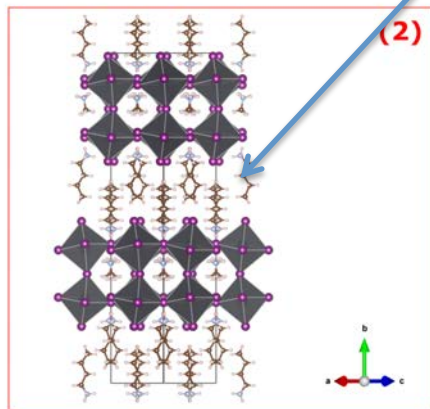
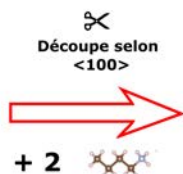
MAPI



Stoechiométrie: A_2PbX_4



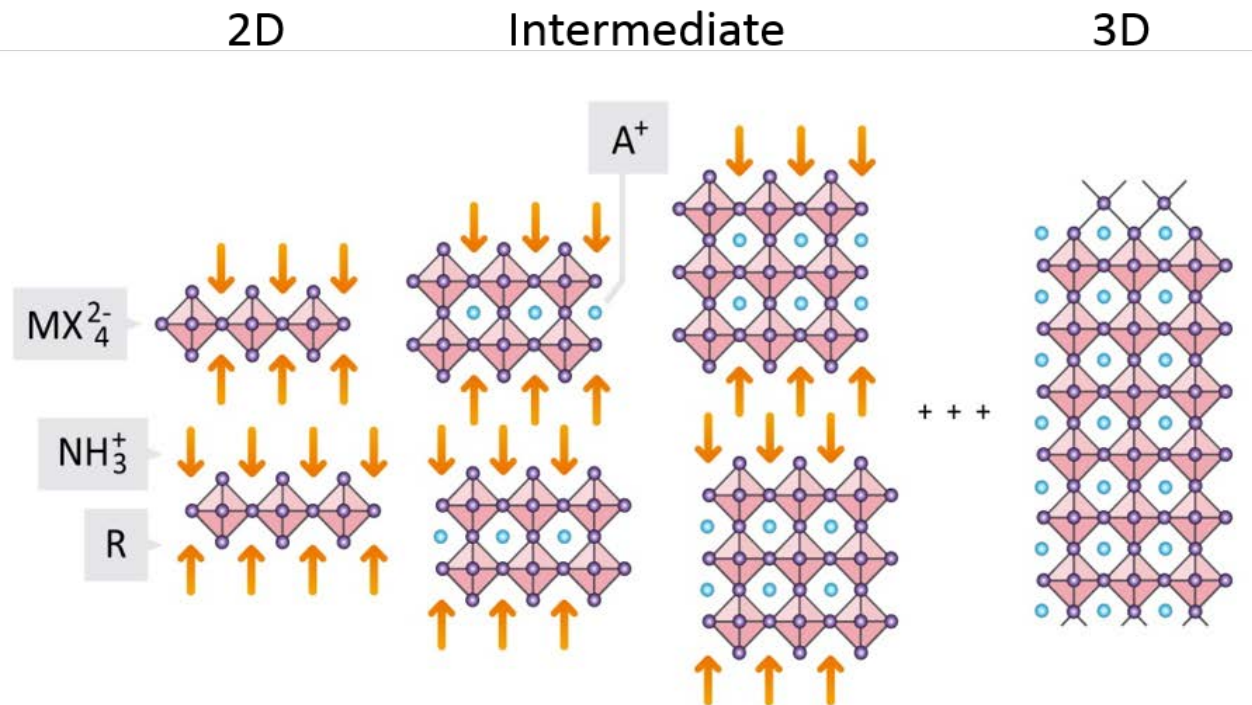
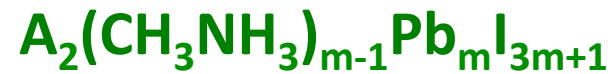
MAPI



Stoechiométrie: $A_2(MA)Pb_2X_7$

3b. Solutions: de nombreuses pistes

De la pérovskite 2D à la pérovskite 3D

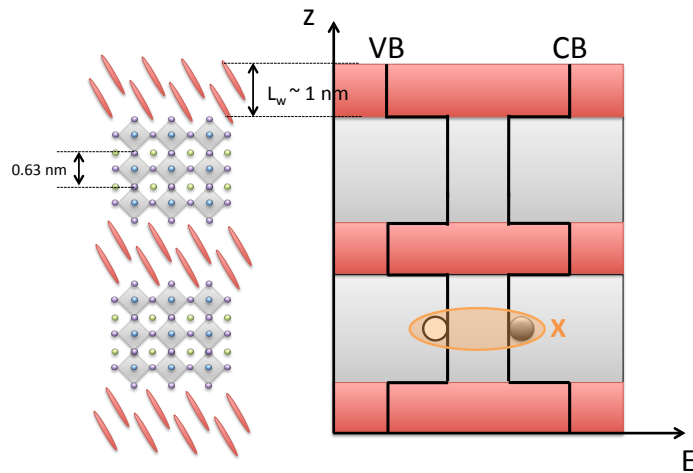


3b. Solutions: de nombreuses pistes

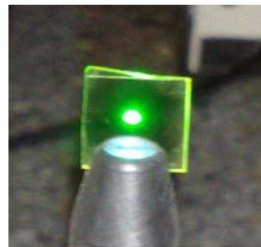
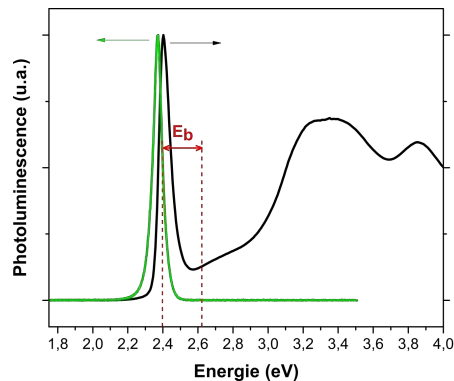
Les pérovskites 2D

Des propriétés physiques différentes

Confinements quantique + diélectrique

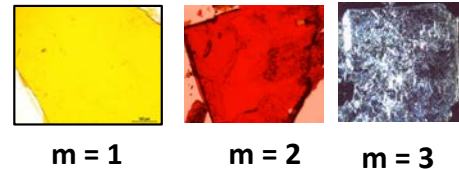


m = nombre de couches d'octaèdres entre les barrières organiques



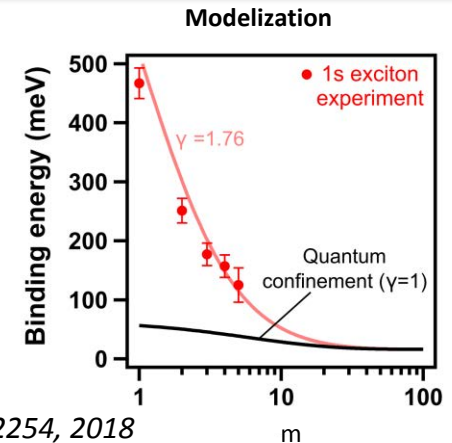
K. Gauthron et al, Optics Express 18 (2010) 5912

• Structure de bandes en fonction de m



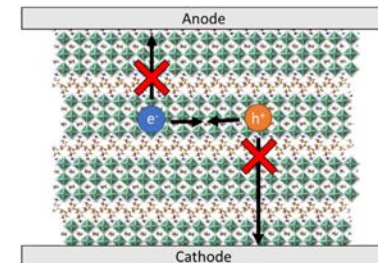
G. Delport et al, J. Phys. Chem. Lett. 2019, 10, 5153; J.M. Urban et al, J. Phys. Chem. Lett. 2020, 11, 5810

• Effets excitoniques en fonction de m



J.C. Blancon et al, Nat. Comm. 9, 2254, 2018

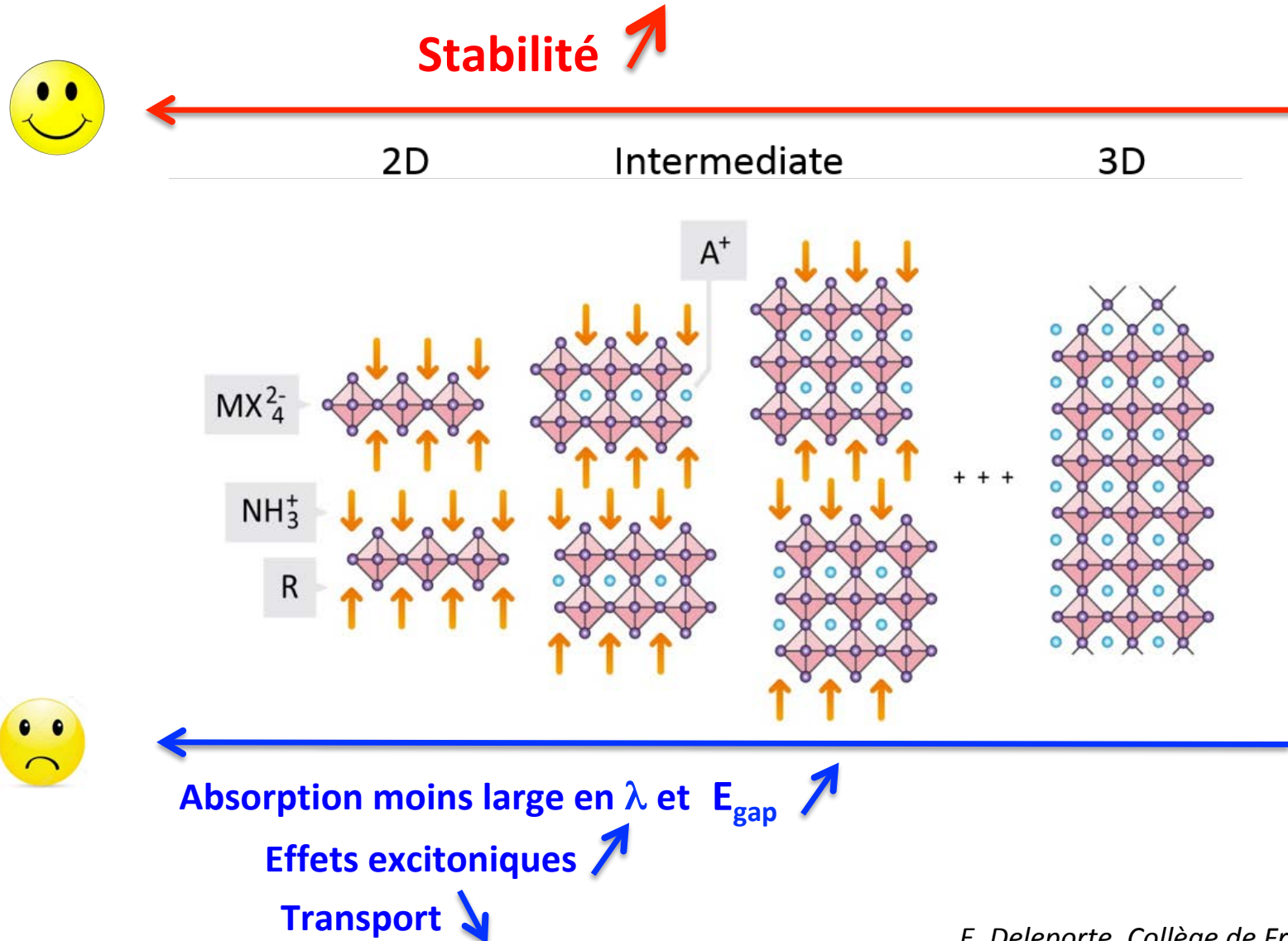
• Propriétés de transport



E. Deleporte, Collège de France, 02/03/2022

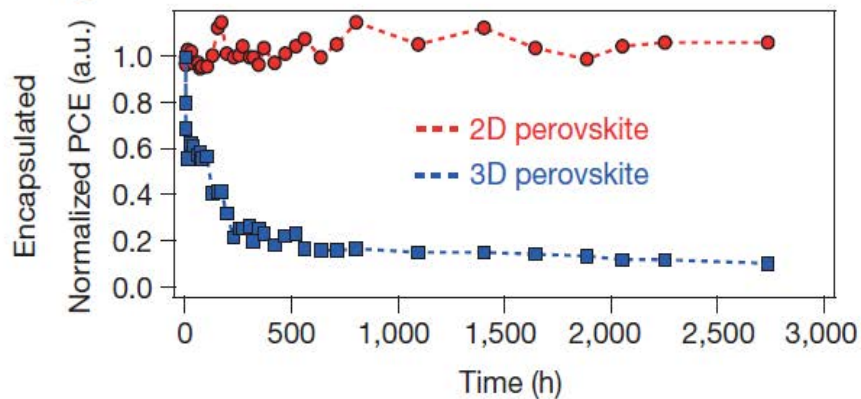
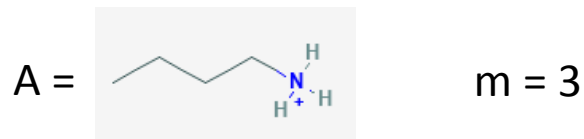
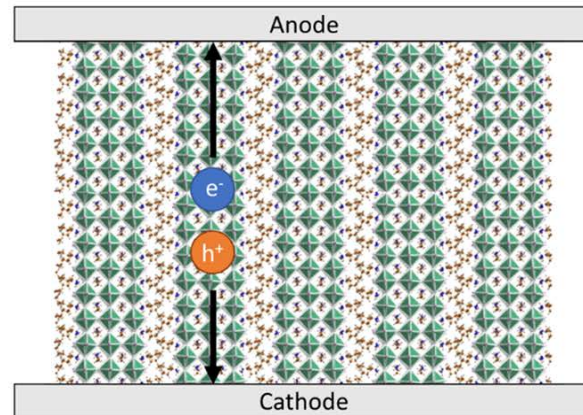
Solutions: de nombreuses pistes

De la pérovskite 2D à la pérovskite 3D



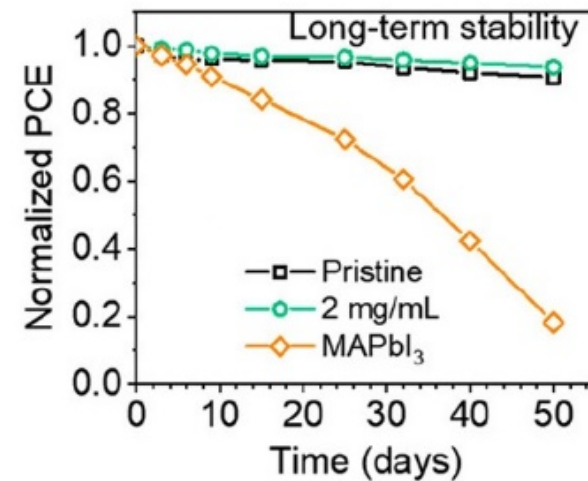
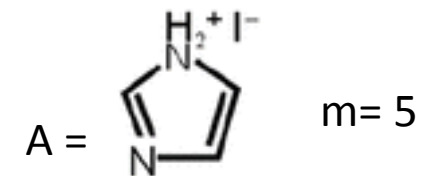
3b. Solutions: de nombreuses pistes

Cellules à base de pérovskites 2D ?



Rendement 12,5%

Tsai et al. Nature 536, 312-316, 2016

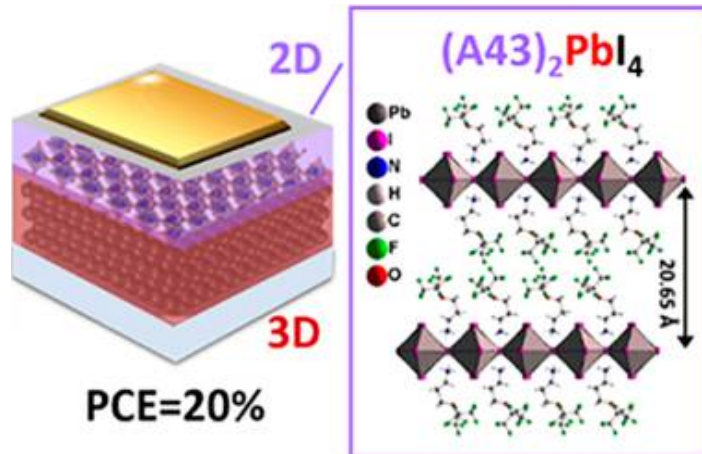


Rendement 22 %

Y. Zhang et al., ACS Energy Lett. 7, 757-765, 2022

3b. Solutions: de nombreuses pistes

- Cellules à base d'hétérostructures 2D/3D

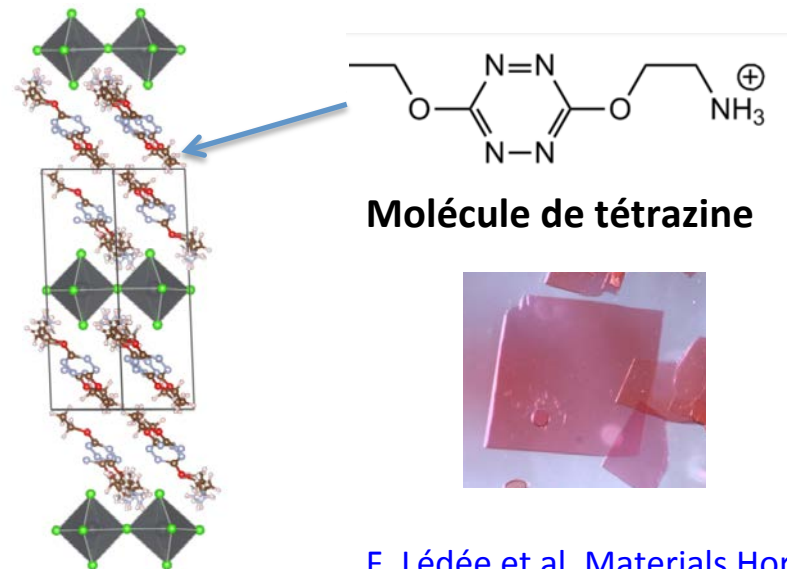


One-Year Stable Perovskite Solar Cells by 2D/3D Interface Engineering

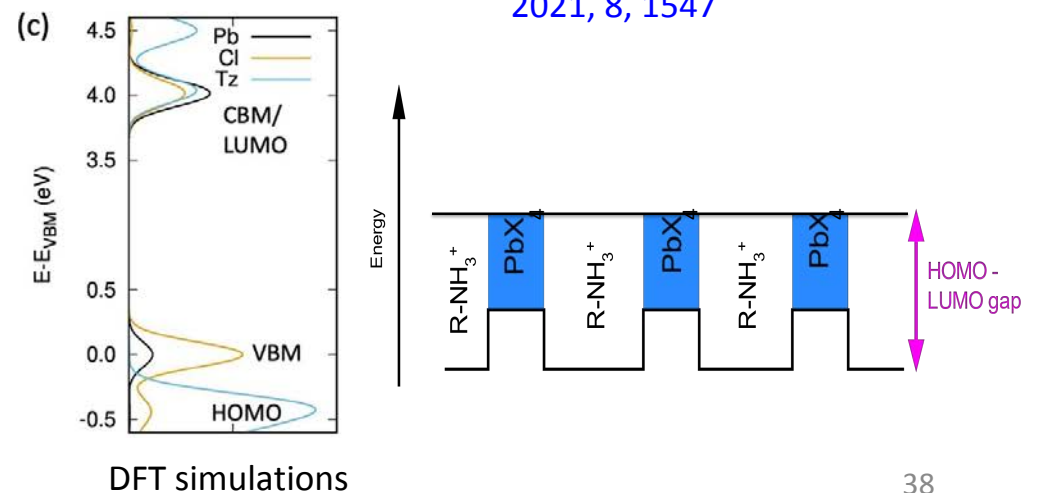
G. Grancini, M.K. Nazeeruddin, Nature Comm. 8, 15684 (2017)

Thèse en cours LuMIn/IPVF

- Travail sur le design du matériau 2D



F. Lédée et al, Materials Horizons 2021, 8, 1547



E. Deleporte, Collège de France, 02/03/2022

Conclusion

- Un **ensemble de propriétés physiques exceptionnelles** pour le photovoltaïque rassemblées dans un seul matériau
- Une **synthèse par voie liquide à basse température** peu coûteuse en énergie, utilisant des **matériaux abondants**
- Une **grande flexibilité chimique** : des possibilités infinies d'ingénierie chimique

Des défis à relever:

La molécule elle-même détient vraisemblablement les solutions:

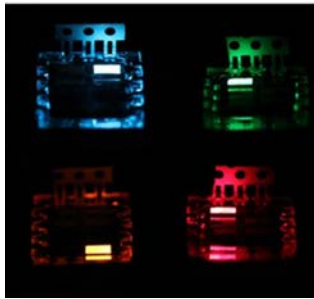


- explorer les propriétés physiques du matériau
- exploiter la flexibilité chimique

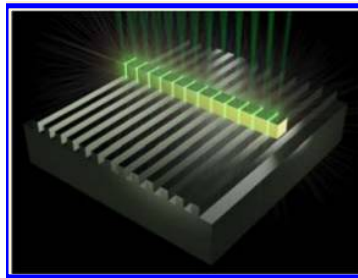
Conclusion

Des propriétés physiques qui ouvrent le champ à d'autres applications

LEDs, Lasers

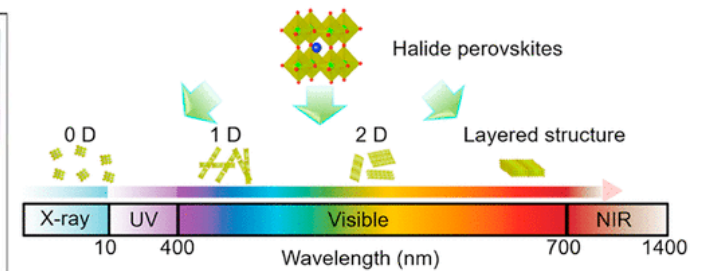
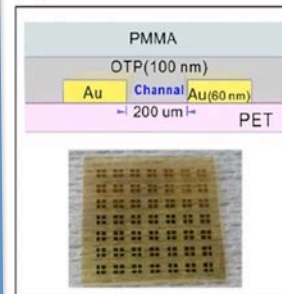


G. Li et al, *Adv. Mat.* 18, 3528 (2016)



K. Wan et al, *JPLCL* 7, 2549 (2016)

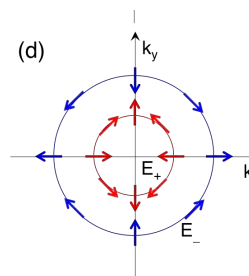
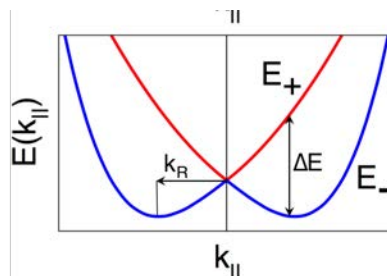
Photodétecteurs



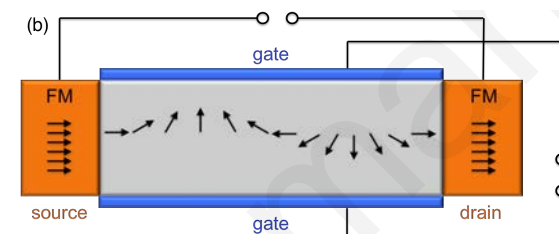
Y. Zhao <https://doi.org/10.1002/inf2.12010>

Spintronique

Fort couplage spin-orbite
en bande de conduction



M. Kepenekian, J. Even, *JPLCL* 2017, 8 (14), 3362-3370



2017-2026

175 chercheurs dans 42 laboratoires
4 partenaires étrangers



6 axes scientifiques:

- Ingénierie du matériau
- Etudes structurales et défauts
- Propriétés physiques
- Interfaces
- Photovoltaïque
- Développements émergents

Evénements HPERO:

- JPH: Journées annuelles des Pérovskites Halogénées (cette année: ECL Ecully 16-18 mars 2022)
- Ecole thématique (Piriac-sur-Mer en juillet 2021)
- Workshops thématiques
- Ateliers
- Mobilités entre laboratoires
-