

La stabilité des pérovskites: une question de chimie du solide et un défi pour la spectrométrie de photoélectrons X

E. Pellereau(1), M. Frégnaux(1), C. Dindault(2,3), D. Tondelier(3), B. Geffroy(3,4), J.-E. Bouree(3),
T. Bourgeteau(3), M. Bouttemy(1), L. Heejae(3), A. Marronnier(3), G. Roma(3,5), N. Steunou(1),
J. Vigneron(1), D. Aureau(1), A. Etcheberry(1), Y. Bonnassieux(3)

(1) ILV, Université de Versailles Saint-Quentin en Yvelines, Université Paris Saclay, 78035 Versailles, France

(2) Institut Photovoltaïque d'Île de France (IPVF), F-92160 Antony, France

(3) LPICM, CNRS, Ecole Polytechnique, Université Paris Saclay, 91128, Palaiseau, France

(4) LICSEN, NIMBE, CEA, CNRS, Université Paris-Saclay, CEA Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex, France

(5) DEN Serv Rech Met Phys, Université Paris-Saclay, CEA Saclay, F-91191 Gif Sur Yvette, France

Les cellules solaires à base de matériaux pérovskites atteignent actuellement des rendements de photo-conversion supérieurs à 22%. Si les divers problèmes d'instabilité pouvaient être résolus, celles-ci pourraient rapidement concurrencer les technologies à base de silicium car elles bénéficient de procédés de fabrication peu coûteux.

Une étude de la stabilité du matériau absorbeur de la cellule, MAPI ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$), soumise à différentes conditions environnementales a été entreprise en utilisant comme outil principal la spectroscopie de photoélectrons X (XPS) mais aussi la diffraction des rayons X (XRD) et la microscopie électronique à balayage (SEM).

Les analyses XPS présentent l'avantage de pouvoir suivre les évolutions chimiques en surface de la pérovskite (épaisseur sondée de l'ordre de 10 nm), tant au niveau de sa composition globale qu'au niveau des environnements chimiques de ses éléments constitutifs. Il s'agit donc d'une technique efficace pour comprendre les premières étapes du processus de dégradation.

Dans ce contexte, différents empilements de structure verre/ITO/PEDOT:PSS/MAPI ont été préparés. La couche de pérovskite déposée par spin-coating n'est volontairement pas recouverte afin d'étudier les interactions avec le milieu extérieur. Les trois types d'environnements retenus dans cette étude sont : en boîte à gant à l'obscurité, dans l'air exposé à la lumière ambiante et sous un vide statique primaire en présence de lumière ambiante. Les spectres XPS initiaux mettent en évidence la présence de tous les éléments attendus, une composition chimique proche de celle attendue ainsi qu'une certaine reproductibilité. Lorsque le matériau pérovskite est maintenu à l'obscurité en boîte à gants ($\text{O}_2 < 1$ ppm et $\text{H}_2\text{O} < 1$ ppm), il préserve son intégrité. En revanche, le vieillissement de MAPI sous éclairage montre une disparition progressive de l'azote, de l'iode et d'une partie du signal du carbone. En plus de l'iodure de plomb (PbI_2), du plomb métallique est détecté dans les étapes finales du processus de dégradation.

Par ailleurs, le comportement de MAPI face au vieillissement dans une atmosphère 100% O_2 , et pour diverses structures d'empilement (présence ou non de matériau transporteur de trous, d'électrode conductrice) est évalué. La complémentarité des analyses XPS et XRD permet d'avoir accès aux proportions de l'échantillon modifié et préservé à la fois en surface et dans le volume. Ces résultats mettent en évidence des informations cruciales concernant les mécanismes de dégradation de MAPI, encore mal compris à ce jour.