



**HAL**  
open science

# Stabilité intrinsèque des cellules solaires pérovskites : impact de la formulation de la couche active et des couches de transport de charges

Manon Spalla

## ► To cite this version:

Manon Spalla. Stabilité intrinsèque des cellules solaires pérovskites : impact de la formulation de la couche active et des couches de transport de charges. Matériaux. Université Grenoble Alpes, 2019. Français. NNT : 2019GREAI092 . tel-02985181

**HAL Id: tel-02985181**

**<https://theses.hal.science/tel-02985181>**

Submitted on 2 Nov 2020

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

## THÈSE

Pour obtenir le grade de

### **DOCTEUR DE LA COMMUNAUTE UNIVERSITE GRENOBLE ALPES**

Spécialité : **Matériaux, Mécanique, Génie civil, Electrochimie**

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

**Manon SPALLA**

Thèse dirigée par **Lionel FLANDIN, Professeur, Université Savoie-Mont-Blanc**, et

Co-encadrée par

**Lara PERRIN, Maître de conférences, Université Savoie-Mont-Blanc**

**Emilie PLANES, Maître de conférences, Université Savoie-Mont-Blanc**

**Muriel MATHERON, Ingénieur de recherche, CEA/LITEN**

**Solenn BERSON, Ingénieur de recherche, CEA/LITEN**

préparée au sein du **Laboratoire d'Electrochimie et de Physico-Chimie des Matériaux et des Interfaces (LEPMI)** et au **CEA/LITEN/Laboratoire des Modules Photovoltaïques Organiques (LMPO)**

dans **l'École Doctorale IMEP-2**

## **Stabilité intrinsèque des cellules solaires pérovskites : impact de la formulation de la couche active et des couches de transport de charges**

Thèse soutenue publiquement le **16 Octobre 2019**

devant le jury composé de :

**Madame Christine DAGRON-LARTIGAU**

Maître de conférences HDR, IPREM, Université de Pau (Rapporteur)

**Monsieur Johann BOUCLE**

Maître de conférences HDR, XLIM, Université de Limoges (Rapporteur)

**Monsieur Philip SCHULZ**

Directeur de recherche, IPVF, Palaiseau (Président)

**Monsieur Lionel HIRSCH**

Directeur de recherche, IMS, Université de Bordeaux (Examinateur)

**Monsieur Lionel FLANDIN**

Professeur, LEPMI, Université Savoie-Mont-Blanc (Directeur de thèse)

**Madame Lara PERRIN**

Maître de conférences, LEPMI, Université Savoie-Mont-Blanc (Co-encadrant)

**Madame Emilie PLANES**

Maître de conférences HDR, LEPMI, Université Savoie-Mont-Blanc (Co-encadrant)

**Madame Muriel MATHERON**

Ingénieure de recherche, CEA/LITEN (Co-encadrant)

**Madame Solenn BERSON**

Ingénieure de recherche, CEA/LITEN (Co-encadrant)





## Remerciements

A l'issue de la rédaction de ce manuscrit, je suis convaincue que la thèse est loin d'être un travail solitaire. En effet, je n'aurais jamais pu réaliser ce travail doctoral sans le soutien d'un grand nombre de personnes dont le soutien et l'intérêt manifesté à l'égard de mes travaux de recherche m'ont permis de progresser dans cette phase délicate de « l'apprenti chercheur ».

Tout d'abord je voudrais remercier mon directeur de thèse, Lionel Flandin, d'avoir accepté d'encadrer ce travail doctoral et d'avoir contribué à la réussite de cette thèse. Un grand merci également à Lara Perrin, Emilie Planes, Muriel Matheron et Solenn Berson qui ont constitué mon équipe encadrante. Leur soutien sans faille et leur implication ont été déterminant pour la réussite de ces travaux de thèse.

Je remercie le Conseil Savoie Mont Blanc, l'Université Savoie Mont Blanc ainsi que le Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives pour le financement de cette bourse de thèse.

Je remercie également Christine Dagron-Lartigau et Johann Bouclé d'avoir accepté de relire cette thèse et d'en être rapporteurs, ainsi que Lionel Hirsch et Philip Schulz d'avoir bien voulu en être examinateurs. Je remercie finalement tous les membres du jury d'avoir accepté d'assister à la présentation de ce travail.

Mes remerciements vont également à tous mes collègues du LMOPS : Nicolas pour son aide à la résolution de tous mes problèmes informatiques qui n'étaient finalement jamais si graves, Gilles et Johann pour leur support technique, Marjorie pour m'avoir aidé à traverser les épreuves administratives avec brio. Je remercie également tous mes collègues et amis thésards, ceux ayant déjà soutenu (Quentin et Zeinab) et tous ceux qui vont soutenir (Marwen, Thibault, Mirella). Leur sympathie a été un élément déterminant dans cette thèse.

Je voudrais également remercier toute l'équipe du LMPO, chez qui j'ai passé énormément de temps : Carine pour son aide précieuse et les bons moments passés ensemble, Nathalie et Florence pour leur aide et les discussions sympathiques que nous avons eu, Matthieu pour sa sympathie et son indéniable expertise pérovskite, Stéphane, Noëlla et tous les permanents LMPO pour l'ambiance sympathique qu'ils ont su créer au laboratoire. Un grand merci également aux doctorants du LMPO (Pia, Mathilde, Mathis) qui soutiendront avec brio j'en suis sûre, ainsi que les doctorants maintenant docteurs (Sacha, Marco, Vincent) qui m'ont aidés tout au long de ces trois années.

Au terme de ce parcours, je remercie enfin ma famille et mes amis qui ont été présents tout au long de mes études. Leurs attentions et encouragements m'ont accompagnée tout au long de ces années. Je suis reconnaissante envers mes parents pour leur soutien moral et matériel et leur confiance indéfectible dans mes choix.



# Table des matières

<b>Introduction générale</b>	<b>9</b>
<b>Chapitre I. Etat de l'art</b>	<b>14</b>
Introduction	15
I- Les cellules solaires à base de pérovskites hybrides halogénées	17
1- Le matériau pérovskite	18
a- La forme MAPbI <sub>3</sub>	18
b- De MAPbI <sub>3</sub> vers les pérovskites hybrides mixtes	22
c- Dépôt de la couche pérovskite	25
2- Les couches transporteuses de charges	28
a- La couche N	29
b- La couche P	30
II- Phénomènes de dégradation dans les cellules solaires à base de pérovskites hybrides	33
1. Impact de la température en atmosphère inerte	34
a- Impact de la température sur le matériau pérovskite	34
b- Impact de la température les cellules solaires pérovskites	36
2- Impact de l'éclairement	37
a- Impact de l'éclairement sur la couche pérovskite	37
b- Impact de l'éclairement sur les autres couches	38
3- Impact de l'oxygène	39
a- Impact de l'oxygène sur la couche active	39
b- Impact de l'oxygène sur les couches transporteuses de charges	40
4- Impact de l'humidité	41
a- Impact de l'humidité sur le film pérovskite	41
b- Impact de l'humidité sur les cellules solaires pérovskites	44
III- Méthodes de caractérisation des cellules solaires pérovskite	45
1- Caractérisation de la couche active de pérovskite	45
a- Diffraction des rayons X	45
b- Spectroscopie d'absorption UV-Visible	46

<i>TABLE DES MATIERES</i>
---------------------------

c- Spectroscopie de photoluminescence _____	47
d- Spectroscopie infrarouge _____	48
2- Caractérisation des cellules solaires pérovskites _____	49
a- Courbes courant-potentiel _____	50
b- Mesure d'efficacité quantique _____	51
c- Imagerie de photoluminescence _____	52
d- Light Beam Induced Current (LBIC) _____	54
Conclusion _____	55
Références Bibliographiques _____	56

**Chapitre II. Optimization of chloride / iodide ratio for low temperature processing of AZO-based MAPb<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> perovskite solar devices \_\_\_\_\_ 68**

Abstract _____	69
Introduction _____	70
Results and discussions _____	73
Conclusion _____	86
Experimental Section _____	88
Supplementary Information _____	92
Annex _____	95
References _____	96

**Chapitre III. Alternative electron transport layer based on Al-doped ZnO and SnO<sub>2</sub> for perovskite solar cells: impact on microstructure and stability \_\_\_\_ 105**

Abstract _____	106
Introduction _____	107
Conclusion _____	125
Experimental Section _____	127
Supplementary Information _____	130
References _____	135

<b>Chapitre IV. Hole transporting layer in perovskite solar cells: a study of interfacial influence in device stability</b>	<b>145</b>
Abstract	146
Introduction	147
Results and discussions	149
Conclusions	159
Experimental Section	160
Supplementary Information	164
References	166
<b>Chapitre V. Pérovskites double cations: études de stabilité</b>	<b>172</b>
Introduction	173
Définition de l'étude	176
I- Impact de la température : condition C1	177
II- Impact de l'oxygène et de l'humidité : comparaison des conditions C1, C2 et C3	191
III- L'électrode d'or : un rôle de couche barrière à l'oxygène et l'humidité ?	201
Conclusion	206
Partie expérimentale	207
Informations supplémentaires	211
Références bibliographiques	212
<b>Conclusion générale</b>	<b>220</b>
<b>Perspectives</b>	<b>223</b>



## Introduction générale

Depuis quelques années, les enjeux climatiques, la diminution des sources d'énergies fossiles, l'augmentation inéluctable de leur prix et la demande croissante en énergie sont autant d'arguments en faveur du développement des énergies renouvelables. De plus les différents accidents nucléaires ont eu pour conséquence d'inciter de nombreux pays, notamment européens, à repenser complètement leur mix énergétique : c'est le cas de l'Allemagne qui devrait sortir du nucléaire en 2022. Parmi les sources d'énergies alternatives, les énergies renouvelables semblent être une voie privilégiée qui connaît depuis quelques années une croissance exponentielle. Par définition, une énergie renouvelable correspond à un ensemble de moyens provenant de sources/ressources d'énergie inépuisables à l'échelle humaine. A ce titre, la géothermie, l'éolien, la biomasse, l'énergie hydraulique et enfin l'énergie solaire en font donc partie.

L'énergie solaire peut être divisée en deux catégories, le solaire thermique et le solaire photovoltaïque. Cette dernière catégorie correspond à la conversion de l'énergie solaire directement en électricité. Cette technologie présente plusieurs avantages : l'énergie solaire est disponible sur toute la planète et émet en une heure l'équivalent de la consommation énergétique mondiale. Tout d'abord l'installation de panneaux solaires est relativement simple et peut se faire sur n'importe quelle structure suffisamment solide et bénéficiant de suffisamment d'espace (toits de hangars agricoles, de bâtiments, ombrières de parking...). De plus cette technologie nécessite peu de maintenance une fois les panneaux installés. Le rendement de conversion est intéressant, et ne cesse d'augmenter depuis quelques années grâce à la recherche scientifique. Enfin il existe différentes filières photovoltaïques permettant ainsi un champ d'application très vaste.

La filière la plus connue et répandue est la filière silicium, ce matériau compose la très grande majorité des panneaux solaires installés dans le monde. Plusieurs raisons permettent d'expliquer la très grande popularité de ce matériau. La première réside dans la maturité de la technologie, en effet le véritable développement des premiers panneaux

silicium a vu le jour dans les années 1960. Le silicium est donc connu et étudié depuis de très nombreuses années. De plus cette technologie est fiable et peu coûteuse, grâce notamment aux industriels chinois, devenus récemment leaders sur le marché du silicium pour le photovoltaïque. Cependant plusieurs inconvénients persistent, notamment vis-à-vis du procédé de fabrication de ces panneaux. En effet le coût énergétique d'un panneau solaire en silicium est très élevé notamment à cause de la très haute température nécessaire à sa fabrication. De plus la difficulté dans le recyclage des panneaux photovoltaïques en silicium amène la communauté scientifique à envisager d'autres types de technologies photovoltaïques. Ainsi depuis quelques années un effort tout particulier est entrepris pour développer d'autres technologies photovoltaïques, au rendement efficace et dont le procédé de fabrication est peu coûteux en énergie. C'est dans cette logique que les cellules solaires de 3<sup>ème</sup> génération dont font partie les pérovskites hybrides, sont développées depuis quelques années.

Les pérovskites hybrides permettent d'allier une grande efficacité, un coût de production potentiellement bas et un procédé de mise en œuvre peu coûteux énergétiquement. Cette technologie est assez jeune puisqu'elle a été développée pour la filière photovoltaïque depuis 2009 seulement mais les dernières performances obtenues sont très proches de celles de la filière silicium (24, 2%). Cependant cette technologie présente un défaut majeur : ces matériaux sont très sensibles aux facteurs environnementaux comme l'illumination, l'humidité et la température.

Les travaux de thèse décrits dans ce manuscrit s'inscrivent tout naturellement dans cette problématique. Ceux-ci concernent l'étude de la stabilité intrinsèque de cellules solaires pérovskites, le principal objectif étant de comprendre et d'élaborer des stratégies afin de lutter efficacement contre les phénomènes de dégradation mis en jeu. Parmi les paramètres ayant un impact majeur sur la stabilité des cellules solaires pérovskites, les plus pertinents ont été choisis et étudiés avec des méthodes de caractérisations adaptées et dédiées à l'application visée.

Dans le domaine des cellules solaires pérovskites, un matériau a été largement étudié par la communauté scientifique, il s'agit de MAPbI<sub>3</sub>. La pérovskite MAPbI<sub>3</sub> est très généralement associée à deux couches de transfert de charges différentes : une couche de transport d'électrons (ETL) en dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) et une couche de transport de trous (HTL) en

spiro-OMeTAD. Ce type d'empilement est très classique et a été très largement étudié. Cependant ces deux matériaux présentent plusieurs inconvénients : un procédé de frittage à haute température et une sensibilité aux rayons UV pour le  $\text{TiO}_2$  ainsi qu'une forte instabilité thermique et un coût élevé pour spiro-OMeTAD. Nous avons donc cherché à développer des nouvelles structures de cellules pérovskites, notamment dans l'optique d'une mise en œuvre par des procédés basse température. L'amélioration de la stabilité des dispositifs a été un des principaux enjeux de cette thèse. Le choix des matériaux de couches de transport s'est donc porté sur l'oxyde de zinc dopé à l'aluminium (AZO) et le dioxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ ) pour l'ETL et sur le P3HT (poly(3-hexylthiophène)) et le PTAA (poly(triaryl amine)) pour l'HTL. Des études de stabilité des cellules pérovskites ont par la suite été réalisées afin de vérifier l'impact de l'ETL et de l'HTL sur la stabilité des dispositifs. Afin de rendre compte au mieux de la démarche adoptée et des résultats obtenus, le plan du manuscrit est le suivant.

Le chapitre I présente un état de l'art des cellules solaires pérovskites hybrides, allant de leurs premiers succès dans la communauté scientifique jusqu'aux records actuels de rendements. Une étude détaillée de l'impact de différents facteurs environnementaux est également exposée, suivi d'une présentation de différentes techniques de caractérisations utilisées pour l'étude des cellules solaires pérovskites hybrides halogénées.

Le chapitre II présente le développement de cellules solaires pérovskites à base d'oxyde de zinc dopé à l'aluminium (AZO). Une étude approfondie de l'influence des précurseurs utilisés pour la fabrication et notamment de la proportion de chlorure introduite a été réalisée. Un taux de chlorure permettant d'obtenir des performances optimales, différent de celui généralement observé dans la littérature pour d'autres couches ETL, a ainsi pu être déterminé. Ces résultats ont permis d'établir une forte corrélation entre la microstructure de la couche pérovskite et l'ETL utilisée.

Dans cette optique le chapitre III présente les premières études de stabilité réalisées dans cette thèse. L'impact de l'ETL sur la stabilité intrinsèque d'une cellule solaire pérovskite, toujours à base de  $\text{MAPbI}_3$ , a été étudié. Dans la perspective de développer des procédés de fabrication basse température compatibles avec l'utilisation de substrats flexibles, deux ETL ont été sélectionnées : l'oxyde de zinc dopé à l'aluminium (AZO) et l'oxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ ). Une étude de vieillissement en conditions peu sévères (dans le noir à  $35^\circ\text{C}$  sous atmosphère inerte) comparant l'effet de ces deux matériaux sur la stabilité de la couche pérovskite

est présentée. Les différents mécanismes de dégradation ont été identifiés et varient selon le type de couche de transport utilisée.

L'impact de l'ETL ayant été étudié dans le chapitre III, le chapitre IV se concentre sur l'impact de l'HTL sur la stabilité des cellules solaires pérovskite. Une étude portant sur un polymère (PTAA) employé en tant que HTL a été menée. Les résultats de ces tests montrent clairement le rôle majeur de l'HTL dans la stabilité des cellules solaires pérovskites. En effet, un mécanisme de dégradation a été identifié à l'interface Pérovskite-PTAA. La spectroscopie infrarouge, associée à d'autres outils de caractérisation, a permis de montrer l'importance du rôle des interfaces sur les performances et la stabilité de ces cellules solaires.

Les précédents chapitres ayant permis de rendre compte de l'instabilité des cellules solaires à base de  $\text{MAPbI}_3$ , le chapitre V propose une étude de stabilité de cellules obtenues à partir d'une nouvelle formulation de pérovskite, dite « double cation ». Le rôle des couches d'interface dans la stabilité du dispositif a clairement été mis en avant, permettant de confirmer la stabilité de cette nouvelle couche active et d'incriminer les autres couches dans la dégradation des dispositifs, notamment en présence de température élevée.



# Chapitre I – Etat de l’art

## Introduction

L'énergie est un facteur clé pour le développement et la survie de la population : elle est indispensable à l'activité humaine (eau, nourriture, santé, etc.). L'évolution croissante de la population et de ses besoins entraîne une demande énergétique grandissante. Il paraît donc crucial de développer plusieurs sources d'énergies afin de pouvoir faire face à la demande mondiale tout en réduisant les sources d'émission carbonées. Les énergies fossiles, au premier rang desquelles le pétrole, occupent la première place et constituent aujourd'hui plus de 85% (en 2017) du mix énergétique mondial <sup>1</sup>, ce qui pose un problème majeur, de santé publique notamment, dans le contexte environnemental d'aujourd'hui. La part des énergies renouvelables dans ce mix paraît faible, mais elle tend à augmenter chaque année. En effet l'IEA (International Energy Agency) a prédit que d'ici 2030 la part de renouvelables dans la production d'électricité dépasserait les 30%, sa part étant de 24% en 2017. Cette prévision de croissance serait principalement due au développement du secteur photovoltaïque <sup>2</sup>. La Figure 1 illustre la montée en puissance de la part de l'énergie solaire photovoltaïque parmi ce mix énergétique, qui pourrait représenter presque 10% de l'électricité produite d'ici 2040.

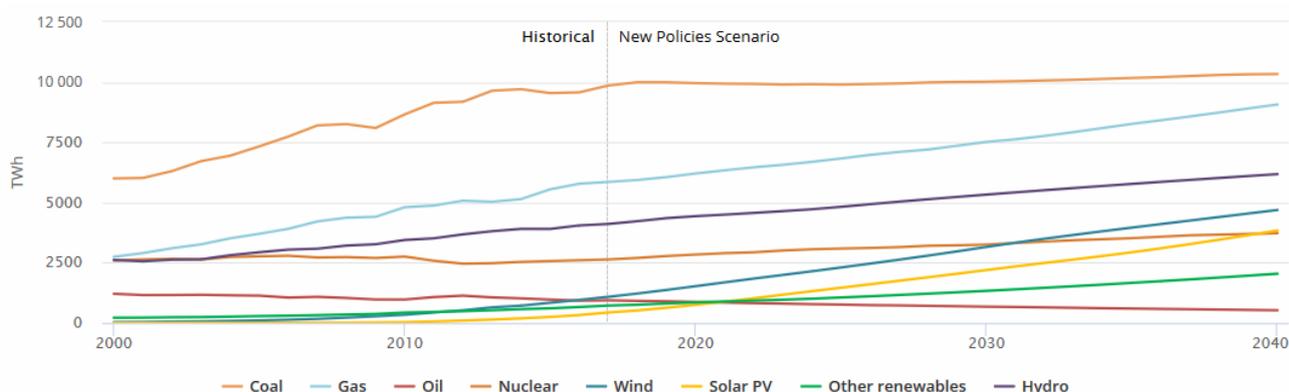


Figure 1: Parts des différentes sources d'énergies dans la production d'électricité mondiale d'après l'IEA <sup>3</sup>

Une des raisons principales du développement de l'énergie photovoltaïque est qu'il s'agit d'une source quasi-inépuisable, assez bien répartie sur le globe et au potentiel gigantesque, et dont l'utilisation n'induit que peu d'émissions carbonées. L'exploitation de cette énergie combinée aux autres sources d'énergies renouvelables (éolien, biomasse, etc...) apparaît comme une alternative pertinente à l'exploitation des énergies fossiles.

Cet intérêt est illustré par la part croissante qu'occupent les différentes filières du photovoltaïque dans la recherche scientifique depuis les années 1970. Le choc pétrolier de 1973 a ainsi remis en

question les équilibres stratégiques mondiaux autour de l'énergie, à savoir une utilisation quasi-exclusive du pétrole. Durant cette période, différentes alternatives voient donc le jour, et plus particulièrement l'énergie photovoltaïque du fait de ses nombreux avantages.

La conversion de l'énergie solaire en électricité se fait au travers d'un système de cellules photovoltaïques. Ces dernières sont classifiées en fonction du matériau semi-conducteur qui les compose : inorganique, organique ou encore hybride. Les meilleurs rendements associés à chaque technologie sont recensés régulièrement par un institut de recherche américain, le NREL (National Renewable Energy Laboratory, Fig 2). On peut actuellement distinguer trois grandes filières dans le domaine photovoltaïque : le silicium, les couches minces et la filière de 3<sup>ème</sup> génération.

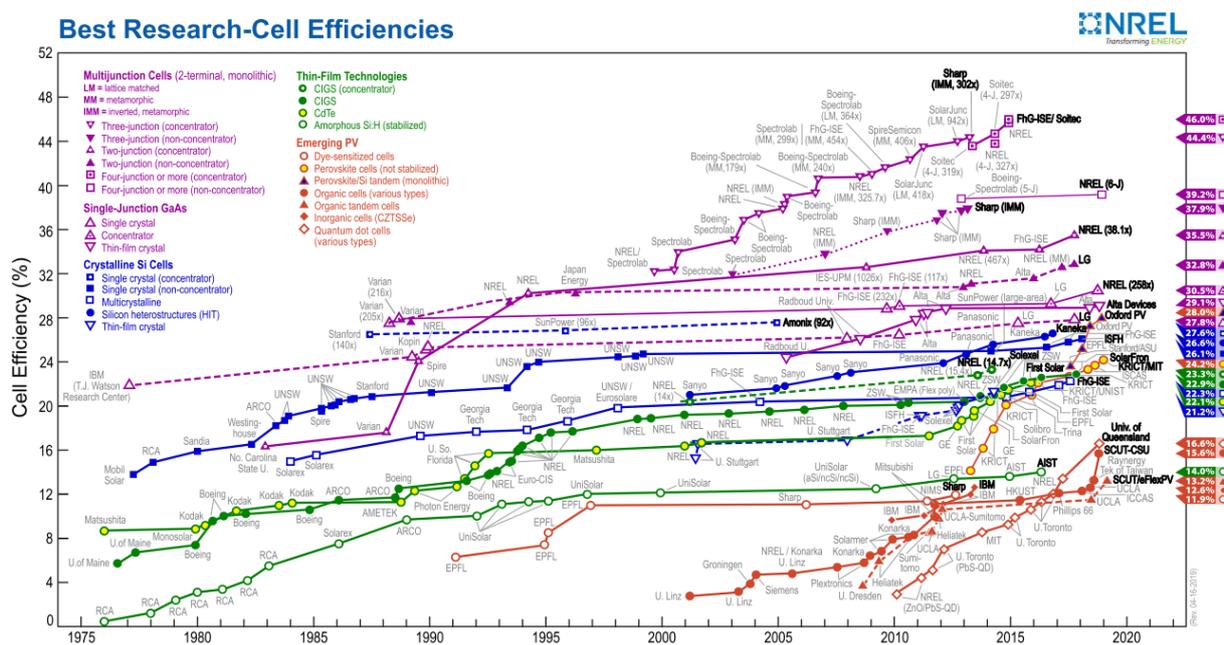


Figure 2 : Recensement des meilleures performances de différentes technologies PV par le NREL (valeurs certifiées Juin 2019)

La filière silicium domine le marché mondial en raison de son degré de maturité élevé (les premières recherches remontent aux années 1950), ses performances élevées <sup>4</sup> et correspond à ce qui est communément appelé les cellules de première génération. Les cellules solaires à base de silicium sont divisées en deux parties : le silicium monocristallin et poly cristallin. Le silicium monocristallin a les rendements les plus hauts (26.6% <sup>4</sup>) mais le silicium poly cristallin présente des coûts de production moins élevés.

La technologie des couches minces correspond aux cellules de deuxième génération. Parmi cette catégorie, trois sous-familles peuvent être distinguées : le silicium amorphe, le tellure de cadmium (CdTe) et le diséléniure de cuivre indium gallium (CIGS). L'attrait principal de ce type de technologie réside dans la faible quantité de matériau nécessaire à la fabrication d'une cellule. Cependant la

toxicité ainsi que la rareté de certains des éléments employés représente un frein à leur déploiement à grande échelle.

La technologie de troisième génération inclut les cellules solaires organiques (OPV), les cellules à colorant (DSSC), les cellules à quantum dots et les cellules solaires pérovskites.

Cette dernière catégorie notamment a révolutionné la recherche scientifique récente. En 2012 la publication de premiers rendements très prometteurs au-delà de 9%<sup>5</sup> a déclenché un engouement général de la communauté scientifique pour les pérovskites. Depuis ces premiers articles, la course à la performance n'a cessé et le dernier record de rendement est ainsi de 24.2%<sup>4</sup>. Cette technologie est donc pratiquement aussi efficace que le silicium et surtout potentiellement moins coûteuse. Cependant certains problèmes inhérents aux pérovskites restent encore à résoudre avant leur commercialisation, ce sujet sera discuté dans la suite de cette thèse.

Une première partie de ce chapitre sera consacré à la présentation du matériau pérovskite, de ses différentes propriétés et des cellules solaires qui en sont issues. Puis dans un second temps, les mécanismes de dégradation inhérents aux cellules solaires pérovskites seront présentés. Ce chapitre se conclura par une présentation de différentes techniques de caractérisation et de leur utilité pour les cellules solaires pérovskites.

## I- Les cellules solaires à base de pérovskites hybrides halogénées

Malgré sa très récente utilisation dans le domaine photovoltaïque, les matériaux pérovskites existent depuis le 19<sup>ème</sup> siècle. Ils sont découverts en 1839 par Gustav Rose, sous la forme de  $\text{CaTiO}_3$ . Il nomme ainsi ce minéral « pérovskite » en l'honneur d'un minéralogiste russe, Led Perovski. Depuis, les pérovskites désignent une famille de matériaux de formule  $\text{ABX}_3$  (où A et B sont des cations et X un anion) et possèdent une structure cristallographique spécifique, que nous présenterons plus loin dans ce chapitre.

L'utilisation des pérovskites pour l'application photovoltaïque a débuté avec les travaux du groupe du professeur Miyasaka. En effet pour la première fois en 2009 ils décrivent l'utilisation de pérovskite hybride dans des cellules solaires à colorant<sup>6</sup>, dites DSSC (Dye Sensitized Solar Cells). Des performances atteignant 3.81% de rendement sont alors enregistrées<sup>6</sup>. En 2012 les premières cellules pérovskites voient véritablement le jour grâce au professeur Grätzel et au professeur Park. Ils

ont l'idée de remplacer les électrolytes liquides utilisés dans les dispositifs DSSC par des couches solides, rendant leurs cellules solaires d'autant plus stables car limitant la dissolution de la pérovskite par l'électrolyte <sup>5</sup>. Ils utilisent alors des nano cristaux de pérovskite  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ , cette dernière pénètre par infiltration une couche transporteuse d'électrons (Electron Transfer Layer - ETL) mésoporeuse. Leur seconde innovation provient de l'utilisation d'une couche transporteuse de trous (Hole Transport Layer - HTL) solide, leur choix se porte alors sur la spiro-OMeTAD <sup>5</sup>.

La troisième avancée majeure dans le domaine a été réalisée par le professeur Snaith quelque temps après, cette avancée a été constituée de plusieurs éléments clés. Le premier a été l'utilisation d'une pérovskite  $\text{MAPbI}_3$  dopée au chlore permettant une amélioration des performances et de la stabilité. Le second a été l'utilisation d'une structure nanoporeuse d'alumine à la place de la structure en  $\text{TiO}_2$  permettant une amélioration nette de la tension de circuit ouvert et illustrant le caractère ambivalent des pérovskites (absorbeurs et transporteurs de charge). Ces avancées ont permis d'atteindre des rendements de l'ordre de 10,9% <sup>7</sup>. Le développement de ce type d'architecture a ouvert la voie aux cellules solaires pérovskites développées aujourd'hui dans les laboratoires.

## 1- Le matériau pérovskite

### a- La forme $\text{MAPbI}_3$

- *Structure cristallographique :*

Le nom pérovskite correspond à une structure cristallographique précise de formule générale  $\text{ABX}_3$  originellement basée sur la structure du titanate de calcium ( $\text{CaTiO}_3$ ) <sup>8</sup>. La figure 3 représente la structure d'une pérovskite  $\text{ABX}_3$  (ici, la structure cubique est représentée)

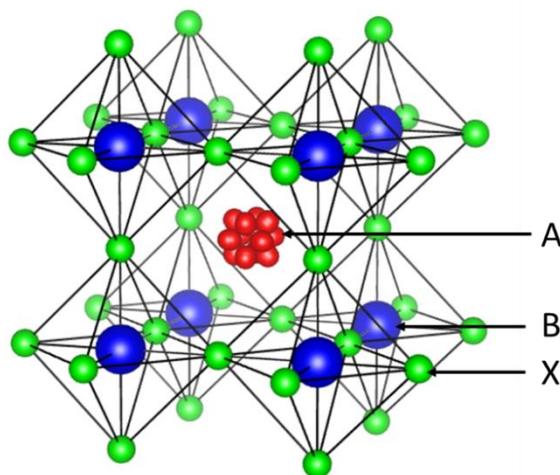


Figure 3: Structure cristallographique d'une pérovskite hybride

Dans le cas d'une pérovskite hybride, le site A est occupé par un cation organique. Les plus usuels pour l'application PV sont le méthyl ammonium ( $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ , MA)<sup>9,10</sup>, le formamidinium ( $\text{NH}_2\text{CH}=\text{NH}_2^+$ , FA)<sup>11-13</sup>, mais des cations inorganiques comme le césium (Cs) peuvent aussi être employés<sup>14,15</sup>. Le site B est occupé par un cation métallique divalent ( $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Ge}^{2+}$ )<sup>16</sup> et le site X est occupé par un anion halogéné ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ )<sup>17</sup>. La stabilité et la distorsion du réseau cristallin sont indiqués par le facteur de tolérance  $t$ , également appelé facteur de Goldschmidt<sup>18</sup> et le facteur octaédral  $\mu$ . Le facteur de tolérance est défini à partir des longueurs de liaison A-X et B-X :

$$t = \frac{(r_A + r_X)}{\sqrt{2}(r_B + r_X)}$$

Où  $r_A$  est le rayon ionique de l'atome A,  $r_B$  celui de l'atome B et  $r_X$  celui de l'atome X. Généralement ce facteur est compris entre 0.81 et 1.11. Plus ce facteur sera faible, moins la structure sera proche de la structure cubique et plus elle perdra en symétrie, pour se rapprocher d'une structure de type tétragonale ou bien orthorhombique<sup>19</sup>. Il est important de noter que le facteur de tolérance de Goldschmidt ne suffit pas à décrire complètement la structure pérovskite, le facteur octaédral permet également de la définir<sup>20</sup> en rendant compte du ratio entre les différents ions composant les octaèdres<sup>21</sup>.

Le facteur octaédral  $\mu$  est défini à partir des rayons atomiques des éléments X et B :

$$\mu = \frac{r_B}{r_X}$$

Ainsi une structure de pérovskite halogénée ( $X = \text{I}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ) sera caractérisée par les valeurs suivantes<sup>20</sup>:

$$0.81 < t < 1.11 \text{ et } 0.44 < \mu < 0.90$$

Il est cependant important de prendre en compte les effets de la température sur la structure cristallographique des pérovskites hybrides. En effet selon la gamme de température dans laquelle se trouve le matériau, sa structure pourra être cubique malgré les prédictions du facteur de tolérance. Dans le cas du domaine photovoltaïque le type de pérovskite le plus couramment employée est de type  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ , ce matériau pouvant exister sous trois structures différentes selon la gamme de température. D'après le calcul du facteur de tolérance (rayon ionique  $r_B$  ( $\text{Pb}^{2+}$ )= 0.118nm,  $r_X$  ( $\text{I}^-$ )= 0.220nm,  $r_A$  ( $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ )=0.18nm<sup>22</sup>)  $t=0.836$ , la structure devrait donc être tétragonale ou orthorhombique. Les paramètres de dépendance température-structure associés à  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  sont regroupés dans le Tableau 1<sup>23</sup>.

Tableau 1: Paramètres de dépendance température-structure de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$

Phase	Température (K)	Système cristallin	Groupe d'espace	Paramètre de maille (pm)	Volume ( $10^6 \text{ pm}^3$ )
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$					
$\alpha$	> 327.4	Cubique	Pm3m	a= 632.85 (4)	253.5
$\beta$	162.2 – 327.4	Tétragonale	P4/mmm	a=885.5 (6) / c=1265.9 (8)	992.6
$\gamma$	<162.2	Orthorhombique	P222 <sub>1</sub>	a=886,1 (2) / b=858.1 (2) / c=1262.0 (3)	959.5

A température ambiante  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  possède une structure tétragonale, la température de changement de phase étant située à 54°C pour la phase cubique et -111°C pour la phase orthorhombique. La transition de phase située à 54°C peut être critique, étant située dans la fenêtre de fonctionnement de température usuelle des cellules solaires. Il convient de préciser que la valeur de la température de transition peut varier selon l'état de la pérovskite, c'est-à-dire si cette dernière se trouve sous la forme de couche mince ou bien d'échantillon massif.

Les phases des autres pérovskites existantes ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbB}_3\dots$ ) sont elles aussi dépendantes de la température, les transitions de phases n'étant pas situées aux mêmes valeurs<sup>23</sup>, à cause de la différence de composition.

- Propriétés optiques :

$\text{MAPbI}_3$  combine deux atouts majeurs en termes de propriétés optiques : un fort coefficient d'absorption (de l'ordre de  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ , Fig 4) et une bande interdite considéré directe<sup>24</sup>, la nature exacte (direct ou indirect) de cette dernière faisant encore débat dans la communauté<sup>25,26</sup>.

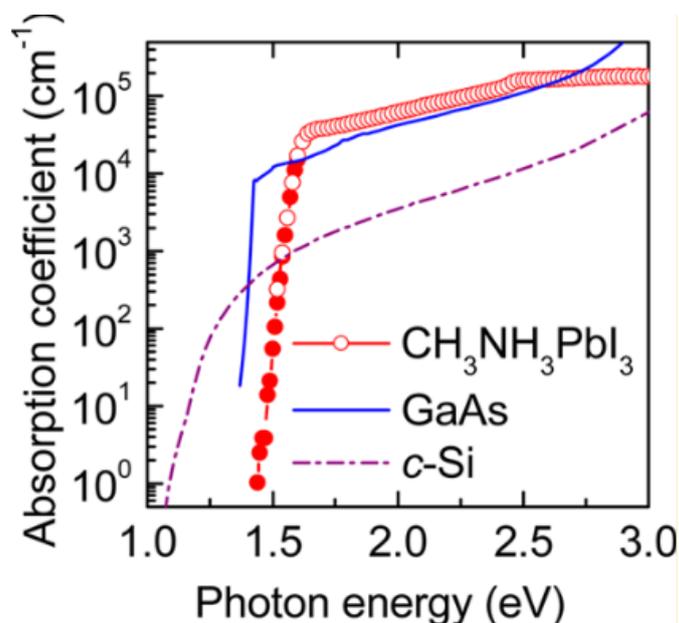


Figure 4: Coefficients d'absorption de différents matériaux utilisés dans le domaine PV<sup>27</sup>

La valeur de la bande interdite de  $\text{MAPbI}_3$  est comprise entre 1.5 eV et 1.6 eV<sup>28</sup>, cette valeur est principalement dépendante de la liaison métal-halogène : le maximum de la bande de valence est associé aux orbitales  $s$  du cation métallique et aux orbitales  $p$  de l'halogène ; le minimum de la bande de conduction est associé aux orbitales  $p$  du cation organique et de l'halogène<sup>29</sup>. Ceci représente un avantage pour l'application photovoltaïque puisqu'il est ainsi possible d'adapter la valeur de la bande interdite du matériau pérovskite en jouant sur sa composition, en utilisant un mélange de différents halogènes par exemple<sup>30</sup>.

Du fait de son fort coefficient d'absorption, l'épaisseur requise de pérovskite dans une cellule solaire est de l'ordre de 400 nm, contre quelques micromètres environ pour les cellules  $\text{CdTe}$ <sup>31</sup> ce qui permet une réduction de la quantité de matière employée (notamment d'éléments toxiques) pour la fabrication d'une cellule solaire pérovskite comparée à d'autres technologies.

- *Propriétés électriques :*

Les propriétés électriques de  $\text{MAPbI}_3$  sont très intéressantes pour l'application photovoltaïque et sont principalement gouvernées par la liaison  $\text{Pb-X}$ , le cation organique n'ayant que peu d'impact<sup>29</sup>. Le mécanisme de génération et transport des charges dans les pérovskites est représenté en figure 5. L'absorption d'un photon dans la couche active de pérovskite induit la formation d'un exciton, qui se dissocie immédiatement à température ambiante (énergie de dissociation des excitons dans  $\text{MAPbI}_3$  de l'ordre de 55 meV contre  $kT = 25$  meV à température ambiante<sup>32</sup>). Les charges ainsi générées sont transportées jusqu'aux électrodes grâce aux couches transporteuses d'électrons (ETL) et transporteuses de trous (HTL). La mobilité des charges dans la couche pérovskite est de l'ordre de  $5\text{-}10 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  pour les électrons et de  $1\text{-}2 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  pour les trous<sup>33</sup>. Ces valeurs de mobilité sont très élevées comparées aux valeurs répertoriées pour les cellules solaires organiques ( $10^{-6} - 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )<sup>34</sup>.

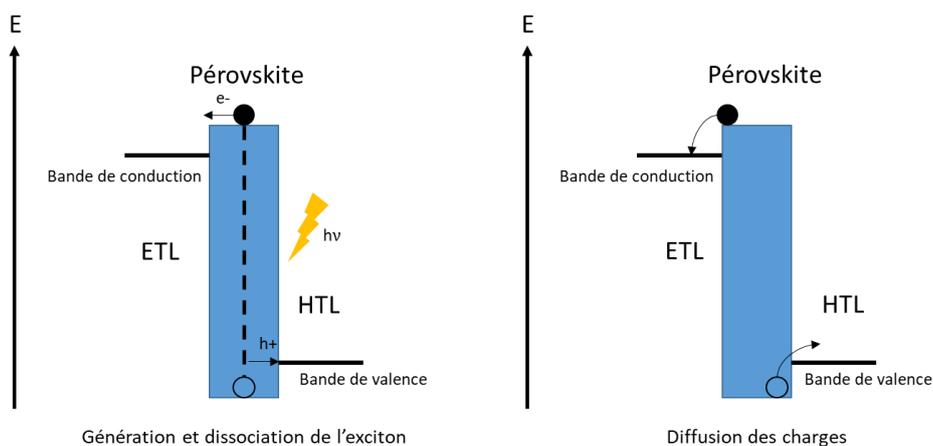


Figure 5: Schéma explicatif de génération et diffusion des charges dans les cellules solaires pérovskites

En plus d'une mobilité de porteurs élevée, le matériau pérovskite bénéficie de longueurs de diffusion de charges importantes, pouvant aller jusqu'à  $1\ \mu\text{m}$  dans certains cas <sup>35</sup>. Une mobilité élevée ainsi qu'une longueur de diffusion importante entraînent par conséquent un temps de vie également élevé des charges avant recombinaison <sup>36</sup>.

b- De  $\text{MAPbI}_3$  vers les pérovskites hybrides mixtes

$\text{MAPbI}_3$  est la forme de pérovskite la plus connue historiquement pour l'application photovoltaïque, mais d'autres compositions de pérovskites hybrides existent et sont utilisées dans les cellules solaires. Il est ainsi possible d'utiliser d'autres anions halogénés que l'iode, voire de les mélanger pour former d'autres pérovskites et il en va de même pour chaque élément (cation A notamment) composant le matériau. Ces différentes formulations permettent entre autres d'adapter la valeur de la bande interdite de la pérovskite et d'améliorer les performances de la cellule solaire. Dans cette partie, les différentes compositions de pérovskites mixtes possibles seront développées.

- *Substitution de l'anion halogéné :*

Il a été mentionné précédemment que le gap de la pérovskite est intrinsèquement lié à la liaison entre le cation métallique et l'anion halogéné, donc une modification de l'anion ou bien l'utilisation d'un mélange de plusieurs anions aura un impact direct sur la valeur de la bande interdite du matériau. C'est un des avantages majeurs des pérovskites hybrides, l'adaptabilité de la bande interdite selon la composition du matériau (Fig 6).

Il est ainsi possible d'utiliser un mélange de précurseurs bromés et iodés. La pérovskite  $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Br}_x$  a été très employée pour l'application photovoltaïque. Une pérovskite composée d'iode et de brome permet une amélioration des performances et de la stabilité <sup>30</sup>. Cette amélioration est en partie attribuée à l'inclusion de brome dans la maille de la pérovskite, les rayons ioniques de l'iode et du brome étant relativement proches et donc compatibles avec un mécanisme de substitution ionique. Il existe cependant un taux optimal d'incorporation de brome dans le matériau, situé vers 20% <sup>37</sup>.

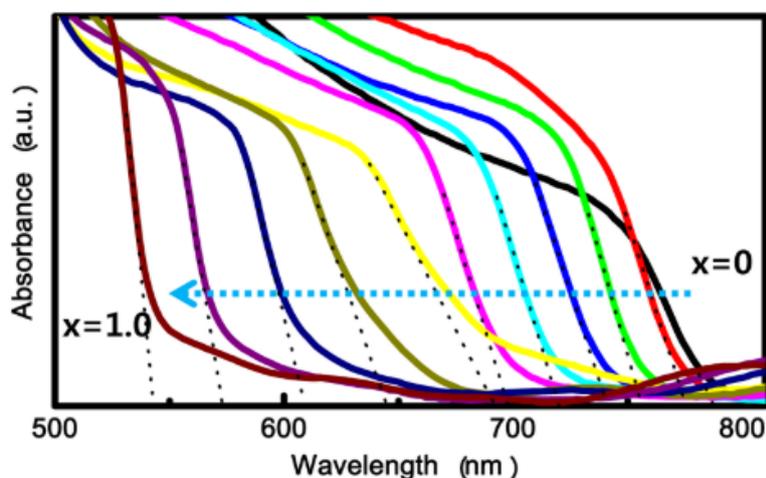


Figure 6 : Spectres d'absorption UV-visible de  $\text{MAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ <sup>30</sup>

Il est également possible d'utiliser un mélange iode/chlore, une des premières pérovskites dite « double anion » a été développée par Snaith et al.<sup>7</sup>. Cette formulation fait intervenir des précurseurs iodés (l'iodure de méthyl ammonium) et chlorés (le chlorure de plomb) dans un ratio molaire défini à 3 pour 1 respectivement. La pérovskite formée possède donc en théorie une formule de type «  $\text{MAPb}_{3-x}\text{Cl}_x$  », il est par conséquent attendu que le chlore soit présent dans la structure pérovskite. Cependant les résultats de diffraction de rayons X effectués sur ce type de couche pérovskite ont démontré une composition cristalline identique entre  $\text{MAPb}_3$  et  $\text{MAPb}_{3-x}\text{Cl}_x$ . Il semblerait à première vue que le chlore initialement présent dans les précurseurs ne soit plus dans la couche pérovskite. Il est possible que ce dernier se soit évaporé sous la forme de chlorure de méthammonium (MACl) lors du recuit de la couche active<sup>7</sup>. Si aucune différence ne semble être constatée cristallographiquement entre les deux pérovskites, l'impact sur les performances est lui bien visible (Fig 7,<sup>38</sup>).

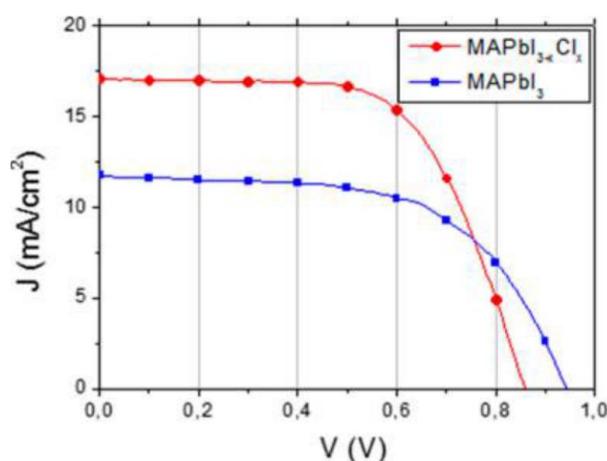


Figure 7: Illustration de l'impact de l'utilisation de chlore sur les performances photovoltaïques<sup>38</sup>

Le mécanisme intervenant dans la formation de cette pérovskite semble donc a priori plus complexe, les précurseurs en solution et les complexes formés ab initio jouant un rôle majeur sur la couche active déposée<sup>39</sup>. L'impact du chlore sur les performances et la stabilité des cellules solaires sera discuté plus en détails dans un chapitre dédié (Chapitre 2).

- *Substitution du cation organique :*

Le cation organique a également un impact sur la valeur de la bande interdite de la pérovskite. En effet selon la taille du cation, le réseau cristallin peut se dilater ou bien se contracter ce qui entraîne une variation de la distance de la liaison Pb-X. Ainsi lorsque le rayon ionique du cation organique augmente, le réseau cristallin est dilaté, ce qui cause une baisse de la valeur de la bande interdite qui se traduit par un décalage vers le domaine de l'infrarouge<sup>40</sup>. Cependant le rôle du cation organique dans l'adaptabilité de la valeur de la bande interdite est moins important que celui de l'anion halogéné. La figure 8 récapitule les différentes valeurs de bande interdite selon la composition de la pérovskite<sup>41</sup>.

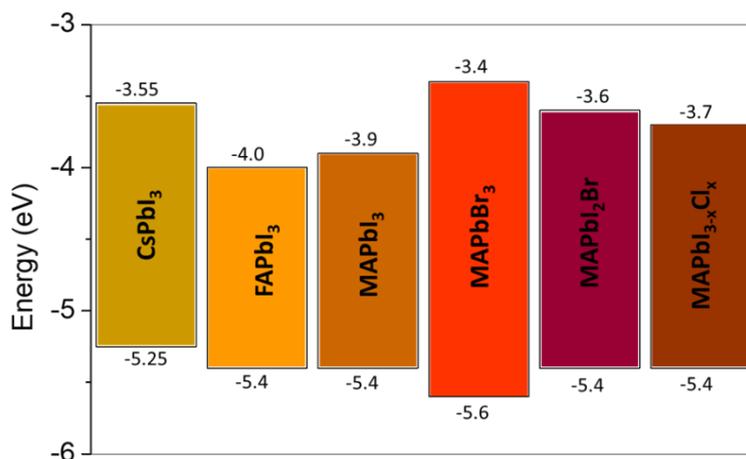


Figure 8: Diagramme d'énergie des principales pérovskites existantes

Les cations monovalents les plus couramment utilisés pouvant être utilisés dans la pérovskite sont le formamidinium (FA : NH<sub>2</sub>CH=NH<sub>2</sub><sup>+</sup>)<sup>11-13</sup>, le césium (Cs<sup>+</sup>)<sup>14,15</sup> ou encore le rubidium (Rb<sup>+</sup>)<sup>42,43</sup>. Ces derniers possèdent un rayon ionique suffisamment petit pour pouvoir conserver une structure de pérovskite 3D (facteur de tolérance). Il a été démontré que la substitution partielle de MA par FA entraîne une meilleure stabilité thermique de la pérovskite<sup>44</sup>. Le césium est lui aussi un candidat idéal puisque son rayon ionique est compatible avec la structure. La substitution de MA par Cs aura le même effet qu'avec FA et va de plus permettre de favoriser la cristallisation préférentielle de la pérovskite en sa phase noire dite « delta » photo-active<sup>45</sup>. Il est également possible de mélanger les cations Cs et FA et ainsi de supprimer la ségrégation des halogénures qui a habituellement lieu lors

de l'utilisation de pérovskites à base de mélange d'halogènes <sup>46</sup>. Enfin ces trois cations peuvent être mélangés dans un même matériau afin de former une pérovskite dite « triple cation » <sup>15</sup>.

Il existe donc plusieurs formulations différentes pour la fabrication du matériau pérovskite hybride, chaque ion composant cette dernière pouvant ainsi être substitué à d'autres.

Il est important de noter qu'il n'existe pas seulement une multitude de composition de pérovskites possibles, mais également de nombreuses méthodes de dépôt du matériau. Les principales sont évoquées dans le paragraphe suivant.

### c- Dépôt de la couche pérovskite

Le dépôt de la couche de pérovskite peut se faire selon plusieurs voies (liquide ou gazeuse) et en une ou plusieurs étapes. Le procédé employé pour le dépôt de la couche pérovskite a un impact direct sur les performances des cellules solaires ainsi que sur leur stabilité, par conséquent il est primordial de choisir une méthode de dépôt la plus adaptée possible. Nous nous proposons dans cette courte partie de recenser les procédés les plus connus et utilisés dans la communauté.

- *Dépôt des précurseurs en une étape :*

Cette méthode de dépôt est la plus utilisée pour la fabrication des couches minces du fait de la simplicité de sa mise en œuvre (Fig 9) :

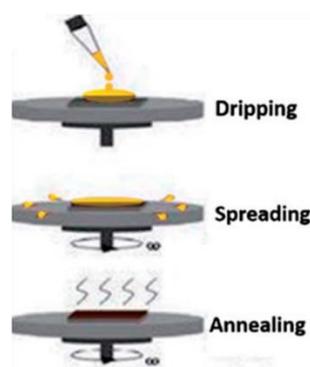


Figure 9: Méthode de dépôt par enduction centrifuge en une étape <sup>40</sup>

Cette technique est constituée d'une seule étape. Un complexe de pérovskite-solvant est formé dans la solution de précurseurs puis cette dernière est ensuite déposée par enduction centrifuge. Le programme d'enduction est ensuite déclenché (adapté selon l'épaisseur voulue de la couche), à la fin du dépôt le film pérovskite est recuit afin de terminer le processus de cristallisation. Cette technique permet d'adapter facilement l'épaisseur de la couche désirée. Les cellules possédant les valeurs de rendement de conversion (PCE) les plus élevées ont été fabriquées par enduction centrifuge, cette méthode de dépôt étant la plus répandue dans les laboratoires de recherche.

- *Dépôt en deux étapes :*

Cette méthode a été utilisée la première fois sur des films pérovskite par Burschka *et al* en 2013<sup>47</sup>. Elle consiste à déposer dans une première étape un film d'iodure de plomb par enduction centrifuge. Le substrat est ensuite trempé dans une solution d'iodure de méthyl ammonium dont le solvant est l'isopropanol (Fig 10).

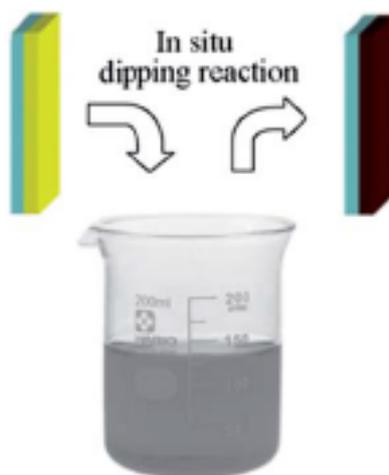


Figure 10: Méthode de dépôt en deux étapes<sup>47</sup>

Le substrat est recuit à la suite de ce traitement pour finaliser la formation et cristallisation de la pérovskite. Les autres couches sont généralement déposées par enduction centrifuge. Lors de l'emploi de couches méso-poreuses, cette technique permet un meilleur contrôle de la formation de la pérovskite puisqu'elle induit un meilleur confinement de l'iodure de plomb dans le réseau poreux. La reproductibilité des performances est également améliorée grâce à cette technique<sup>48</sup>.

- *Dépôt par voie vapeur avec deux sources :*

Cette méthode de dépôt permet l'obtention de films extrêmement homogènes grâce à l'obtention de cristallites de tailles nanométriques<sup>49</sup>. Pour cette technique, une source contient le précurseur de type organique (MAI, FAI...) et l'autre source contient le précurseur inorganique : l'iodure de plomb. L'évaporation simultanée des deux réactifs permet une formation de la pérovskite directement sur le substrat (Fig 11).

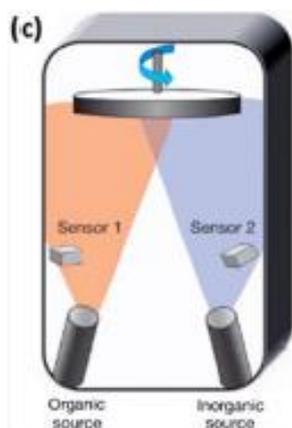


Figure 11: Méthode de dépôt par voie vapeur avec deux sources <sup>49</sup>

Cette technique est au final peu utilisée car elle requiert beaucoup d'énergie et de nombreux réglages pour travailler sous vide. Des problèmes de contamination sont de plus récurrents avec cette technique, limitant grandement la reproductibilité des résultats.

- *Dépôt de solution assisté par vapeur :*

Cette technique est un mélange des deux dernières méthodes présentées précédemment. Ainsi une couche d'iodure de plomb est déposée par enduction centrifuge sur un substrat composé d'une couche méso-poreuse de dioxyde de titane. Le substrat est ensuite exposé à des vapeurs de méthyl ammonium pendant deux heures, sous atmosphère inerte (azote), pression ambiante et à 150°C (Figure 12) <sup>50</sup>. Les films obtenus sont très homogènes, les performances des cellules sont également très bonnes (>12% <sup>51</sup>).

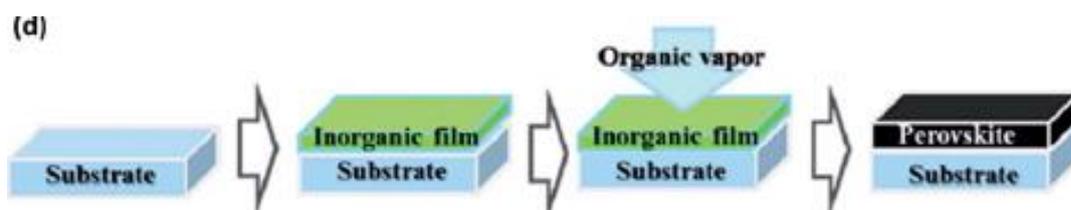


Figure 12: Méthode de dépôt de solution assistée par vapeur <sup>50</sup>

La technique est simple et peu coûteuse en énergie comparée à la méthode de dépôt par voie vapeur avec deux sources. Cette technique fonctionne très bien pour des architectures de cellules possédant une structure méso-poreuse de dioxyde de titane, mais beaucoup moins pour des architectures planaires. Ceci est dû à la présence d'iodure de plomb restant en faible quantité dans la couche de pérovskite, une barrière entre la pérovskite le dioxyde de titane pouvant ainsi se former <sup>50</sup>.

La versatilité des méthodes de dépôt des couches actives de pérovskites permet une large plage d'optimisation des performances photovoltaïques de cette nouvelle génération de cellules solaires.

Parmi les méthodes mentionnées dans cette partie, il convient de préciser que nous avons insisté sur les méthodes développées à l'échelle du laboratoire. Le dépôt sur grandes surfaces est également possible et est réalisé par des techniques d'enduction par fente ou bien de raclage<sup>52,53</sup>.

## 2- Les couches transporteuses de charges

Il existe deux types d'architectures de cellules solaires, communément appelées NIP ou PIN (Fig 13), seules les structures planaires seront évoquées ici. Ces dénominations font référence aux propriétés des trois couches impliquées dans l'architecture, et ne prennent pas en compte les électrodes nécessaires à l'extraction des charges. Cette dénomination est issue des notations de la physique du semi-conducteur appliquée aux cellules solaires pérovskites. Ainsi une couche N correspondra au matériau dopé N, également appelé couche transporteuse d'électrons (Electron Transport Layer - ETL). La couche I correspond à la couche active dans laquelle est absorbé le photon, ici la pérovskite. Finalement la couche P est également appelée couche transporteuse de trous (Hole Transport Layer - HTL). Il est donc possible d'avoir deux types d'architectures de cellules solaires selon le choix de l'empilement. Les deux catégories de matériaux (type P et type N) sont explicitées dans les paragraphes suivants.

Il est auparavant nécessaire de rappeler quelles propriétés doivent satisfaire ces matériaux afin d'être utilisés en tant qu'ETL ou HTL dans une cellule solaire pérovskite. Pour les ETL la caractéristique la plus importante est l'alignement des niveaux énergétiques. En effet pour un matériau ETL, l'orbitale moléculaire inoccupée la plus basse en énergie (LUMO) et l'orbitale moléculaire occupée la plus haute (HOMO) doivent être plus élevées en énergie que celles de la pérovskite. De plus l'ETL doit pouvoir transmettre les photons dans le domaine de l'UV-visible afin qu'ils puissent être facilement absorbés par la couche active, et doit également posséder une bonne mobilité des électrons afin de garantir une collecte optimale des charges aux électrodes. En ce qui concerne l'HTL, la valeur de sa HOMO doit être plus faible et assez proche en énergie de celle de la couche active. De plus la mobilité des trous dans cette couche doit être assez élevée afin de garantir un bon transport des charges et réduire les pertes jusqu'aux électrodes.

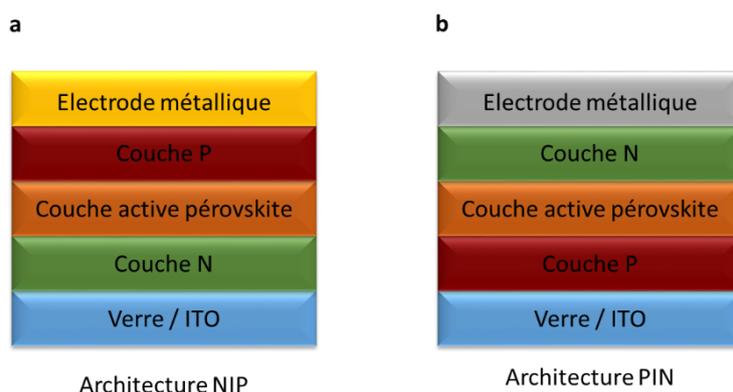


Figure 13: a) Architecture dite NIP ; b) Architecture dite PIN

#### a- La couche N

La couche N la plus fréquente dans le cas des architectures NIP est le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ), ce dernier peut être utilisé sous forme de couche planaire sur laquelle la pérovskite va être déposée ou bien sous forme méso-poreuse dans laquelle la couche de pérovskite sera infiltrée. L'utilisation de  $\text{TiO}_2$  sous forme méso-poreuse a permis l'obtention de nombreux records référencés dans le graphique du NREL<sup>4</sup>. Le procédé de mise en forme de cette couche fait intervenir des températures de frittage élevées ( $500^\circ\text{C}$ ) afin de créer les pores dans le matériau<sup>54,55</sup>. La température de frittage de la couche étant haute, cela rend impossible son application pour le PV flexible. Une couche de  $\text{TiO}_2$  peut cependant être déposée à plus basse température en employant une solution de nanoparticules, mais les performances obtenues avec de genre de couches ne sont pas aussi élevées<sup>56,57</sup>. De plus Le  $\text{TiO}_2$  a l'inconvénient d'être sensible aux rayonnements UV (formation d'espèces radicalaires réagissant avec la pérovskite) et possède une faible mobilité de charges<sup>58,59</sup>.

Par conséquent d'autres oxydes métalliques sont utilisés dans les cellules solaires pérovskites. Parmi les oxydes plus utilisés, l'oxyde de zinc non dopé ( $\text{ZnO}$ ) et dopé à l'aluminium (AZO) ainsi que le dioxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ ) sont couramment employés. Le  $\text{ZnO}$  (sous forme de nanoparticules) a été largement utilisé dans les cellules solaires organiques<sup>60</sup> et permet de combiner un procédé de dépôt à basse température et des performances en cellules acceptables<sup>61,62</sup>. Cependant le  $\text{ZnO}$  est généralement utilisé sous sa forme dopée à l'aluminium, qui induit une meilleure stabilité de la couche pérovskite (limitation des réactions acide-base en surface du fait d'un point isoélectrique plus bas<sup>63,64</sup>). Concernant le  $\text{SnO}_2$ , il n'est utilisé par la communauté que depuis trois ans mais a déjà permis l'obtention d'efficacités proches de 20%<sup>65,66</sup>. Une étude détaillée sur l'AZO et le  $\text{SnO}_2$  est présentée dans le chapitre trois.

Il existe également des couches N organiques telles que le PCBM, un fullerène, également très utilisé pour des architectures PIN<sup>67</sup>. Il rassemble plusieurs avantages tels qu'un niveau d'énergie adapté à celui de la pérovskite, une bonne mobilité de porteurs et a le mérite de pouvoir être mis en œuvre à basse température<sup>68</sup>. La figure 14 récapitule les niveaux d'énergies<sup>41</sup> des différentes couches transporteuses d'électrons mentionnées dans ce paragraphe.

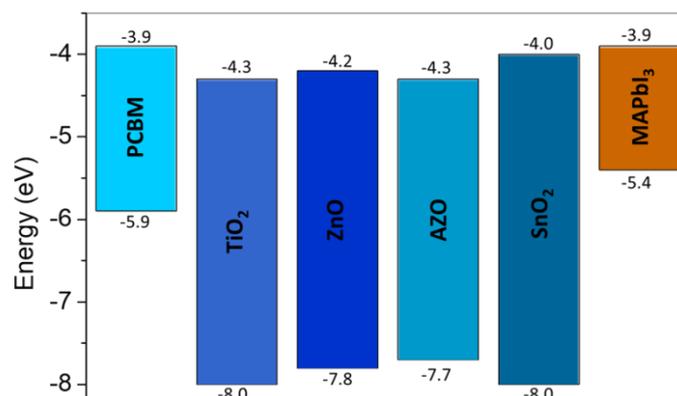


Figure 14: Niveaux d'énergies des différentes couches de type N (bleu) mentionnées

Le développement de couches de type N, de même que les couches de type P, pour les cellules pérovskites est primordial pour garantir de bonnes performances photovoltaïques.

#### b- La couche P

Dans le cas des couches P, la spiro-OMeTAD est l'alter ego du TiO<sub>2</sub>. En effet c'est la couche P la plus utilisée dans les architectures NIP. Cette dernière fait partie de la famille communément appelée « petites molécules » (Fig. 15)

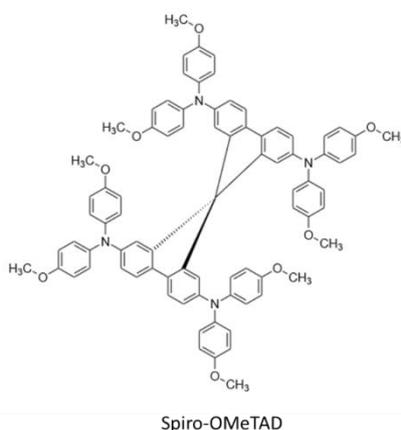


Figure 15: Structure chimique de la Spiro-OMeTAD

La spiro-OMeTAD n'est pas utilisée dans sa forme pure puisque sa conductivité est très limitée <sup>69</sup>, des dopants tels que de la tert-butyl pyridine (tBP) et un sel de lithium (LiTFSI) sont utilisés pour améliorer la conductivité de la couche <sup>70</sup>. Le sel de lithium (LiTFSI) est utilisé pour améliorer les performances de la cellule. Le dopage de type P qu'il induit permet une amélioration de la conductivité <sup>71</sup>. Le rôle de la tBP est d'améliorer l'extraction des charges à l'interface pérovskite/HTL, elle permet de contrôler la morphologie la spiro-OMeTAD en empêchant la séparation de phase entre le sel de lithium et la spiro-OMeTAD <sup>72</sup>.

Malgré le fait que cette couche ait permis l'obtention de performances élevées, son utilisation sous forme dopée, ou non, entraîne une perte drastique de performances lors des tests de stabilité. De plus la Spiro-OMeTAD est actuellement un matériau coûteux, ce qui représente une entrave à la commercialisation des cellules solaires à base de pérovskite.

Il est donc apparu évident à la communauté que l'utilisation de la spiro-OMeTAD ne permettrait pas une optimisation des cellules solaires pérovskites sur le long terme et que des alternatives seraient nécessaires.

Parmi les différentes possibilités, l'utilisation de polymères est apparue comme une solution combinant rentabilité et stabilité, puisque ces matériaux possèdent généralement des mobilités de trous plus élevées que la famille des petites molécules. Les polymères les plus couramment employés pour l'application en cellule pérovskite sont le P3HT (poly(3-hexylthiophène)), le PTAA (poly(triaryl amine)) et le PEDOT:PSS (poly(3,4-éthylènedioxythiophène) et le poly(styrène sulfonate) de sodium) (Fig.16).

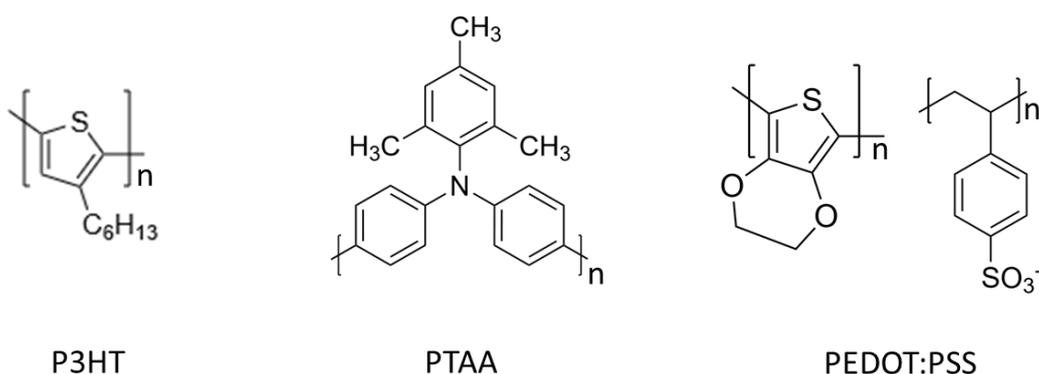


Figure 16: Structures chimiques de polymères employés comme couche P

Le P3HT a été très largement utilisé dans la technologie des cellules solaires organiques, en tant que donneur au sein de la couche active <sup>73</sup> mais également dans les cellules solaires pérovskites comme HTL <sup>74</sup>. Son utilisation se faisant sans dopant, il est relativement stable. Même si des rendements

relativement faibles ont été obtenus avec cette couche P lors des premières études <sup>75</sup>, les récents développements ont permis d'atteindre des rendements supérieurs à 20% et démontrent des stabilités de plus de 1000 heures sous éclairage continu (1 soleil) pour des cellules solaires à base de P3HT <sup>76</sup>. Le P3HT se présente donc comme un bon candidat pour une application en couche P pour les cellules solaires à base de pérovskite.

Le PTAA est également un polymère largement utilisé en tant que couche P dans les cellules solaires à base de pérovskite. La mobilité des trous est supérieure ( $1.10^{-2} - 1.10^{-3} \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$  <sup>77</sup>) aux autres polymères typiquement employés (P3HT  $3.10^{-4} \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$  <sup>78</sup>). Ainsi l'équipe de Heo et al a été parmi les premières à employer ce polymère, un rendement d'environ 12% a pu être obtenu <sup>79</sup>. L'un des avantages de ce polymère comparé à la spiro-OMeTAD est sa masse moléculaire plus élevée. En effet cela permet d'éviter que le polymère ne s'infiltré dans le dispositif jusqu'à la couche N (phénomène typiquement observé lorsque du  $TiO_2$  en couche méso poreuse est utilisé), provoquant ainsi une augmentation de la résistance série <sup>77</sup>.

Des rendements très élevés ont été obtenus à l'aide de PTAA, de l'ordre de 20% <sup>80</sup>. Les avantages de ce polymère seront discutés plus en détails dans un chapitre ultérieur.

Dans le cas des architectures PIN, un autre polymère est très couramment utilisé, il s'agit du PEDOT:PSS, il est peu employé dans les configurations NIP du fait de la présence d'eau dans la solution de dispersion <sup>81</sup>. Il est particulièrement approprié pour les applications sur substrats flexibles ou pour les procédés basse-température. Néanmoins malgré cet avantage, il limite grandement la stabilité chimique des cellules pérovskite. En effet sa nature hygroscopique ainsi que sa faible capacité à bloquer les électrons font qu'il est nécessaire d'employer ce polymère en le combinant à une couche interfaciale supplémentaire <sup>82</sup>. De plus il est important de noter que son caractère acide peut amener à la corrosion de l'électrode transparente en ITO <sup>83,84</sup>.

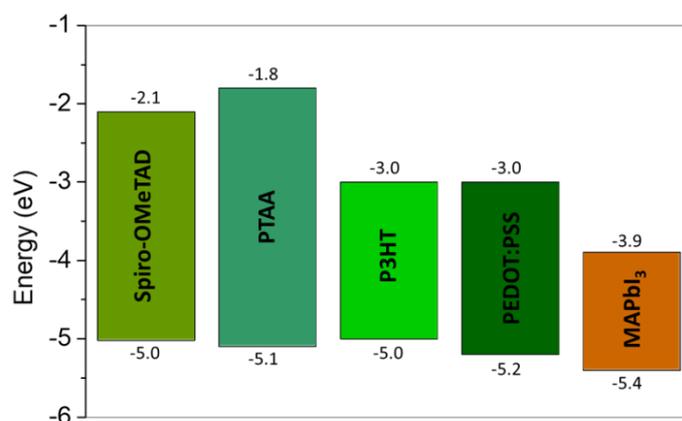


Figure 17: Niveaux d'énergies des différentes couches de type P (vert) mentionnées

Les niveaux d'énergie des différents matériaux mentionnés sont présentés en figure 17. Les valeurs des HOMO étant assez proches, les différences constatées en termes de performance de cellule semblent donc provenir essentiellement de la morphologie de la couche P, des interfaces avec l'électrode, de la mobilité des charges ainsi que de sa nature chimique.

## II- Phénomènes de dégradation dans les cellules solaires à base de pérovskites hybrides

Les cellules solaires à base de pérovskites ont démontré des performances très prometteuses au cours de ces dix dernières années, atteignant des performances supérieures à 24%<sup>85</sup>. Il existe cependant de bonnes raisons de penser que la réalisation de panneaux solaires pérovskite stables et fonctionnels pour plusieurs années représente un défi de taille. En effet le matériau pérovskite hybride est sensible à plusieurs paramètres liés à l'application photovoltaïque. Ces derniers peuvent être classifiés en deux grandes catégories : les facteurs de dégradation intrinsèques (lié directement à la nature et la composition de la cellule) tel que la température et l'éclairement, et les facteurs de dégradation extrinsèques (lié à l'environnement extérieur de la cellule) tel que l'humidité et l'oxygène. Par conséquent de nombreux tests de vieillissement sont réalisés sur les cellules solaires pérovskites, dans des conditions variées de température, taux d'humidité, taux d'oxygène et éclairement afin d'étudier la durabilité des cellules solaires pérovskites.

L'adoption de protocoles de tests de vieillissement standards pourrait améliorer considérablement la communication des informations entre les laboratoires travaillant dans ce domaine dans le monde entier. Les normes déjà existantes les plus pertinentes pour les cellules solaires sont publiées par la Commission électrotechnique internationale (CEI). Elles sont résumées dans la norme dite CEI 61215<sup>86</sup>. La norme CEI 61215 est composée d'une série de tests très détaillés fournissant des conditions de vieillissement accéléré permettant de garantir la durée de vie potentielle sur le long terme d'un module solaire de technologie silicium. La communauté scientifique des pérovskites hybrides tente par conséquent de se conformer de plus en plus à ces tests. Cependant ces normes ne comprennent aucun test de vieillissement sous éclairement continu. De plus, il n'est pas certain que ces sollicitations permettent de reproduire correctement les modes de dégradation des pérovskites en environnement réel. Par ailleurs, il existe encore beaucoup de laboratoires utilisant des paramètres de stabilité définis arbitrairement, ne permettant pas une comparaison directe avec les résultats d'autres groupes. La communauté se réfère malgré tout assez couramment à la norme CEI 61215 mais également aux protocoles de tests accélérés mis en place pour les technologies de

cellules solaires organiques <sup>87</sup>. Cependant des efforts dans le sens de la standardisation sont donc encore nécessaires.

Le matériau pérovskite étant sensible à certains facteurs, plusieurs méthodes pour lutter contre la dégradation des cellules pérovskites sous air ambiant (humidité et oxygène) ont été développées, la plus efficace étant l'encapsulation. En effet de nombreuses études <sup>88-90</sup> se sont intéressées au développement de systèmes d'encapsulations fiables pour les cellules pérovskites. Les systèmes les plus courants et les plus simples font appel à des capots de verres et une couche d'encapsulant, le plus couramment utilisé étant l'éthylène acétate de vinyle (EVA) <sup>90,91</sup>. Mais ces études ont montré l'importance d'ajouter un joint périphérique pour retarder la pénétration de l'humidité jusqu'à la couche active des cellules. L'encapsulation des cellules solaires pérovskites représente une solution efficace aux dégradations observées et permet de passer la norme CEI 61215. Le sujet étant très vaste, il ne sera par conséquent pas étudié dans cette thèse, nous nous limiterons donc à l'étude et la compréhension des phénomènes de dégradation intrinsèque des cellules pérovskites sous l'effet de la température notamment.

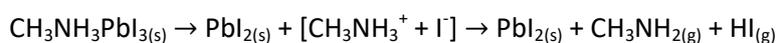
Dans cette partie nous nous proposons d'effectuer un recensement de certains phénomènes connus dans la dégradation des pérovskites hybrides.

### 1. Impact de la température en atmosphère inerte

La stabilité thermique des cellules solaires est essentielle puisque leur commercialisation ne pourra se faire sans une tenue à la température. Dans cette partie, l'étude de l'impact de la température sur la couche pérovskite et ses couches de transport sera étudié.

#### a- Impact de la température sur le matériau pérovskite

La gamme de température de fonctionnement d'une cellule solaire à l'extérieur est comprise entre -15 et 65°C <sup>92</sup> voire plus selon le climat, le matériau se doit donc d'être stable dans cette plage de température. Cependant des études ont démontré que les films de pérovskite MAPbX<sub>3</sub> avaient tendance à se décomposer lorsqu'exposés à des températures de l'ordre de 45°C, le mécanisme de dégradation se faisant en plusieurs étapes. Généralement le phénomène commence par la sublimation de composés organiques et halogénés, suivi à températures plus élevées par la décomposition thermique des composés restants <sup>93</sup>:



Pour les films de MAPbI<sub>3</sub> formés à partir de précurseurs chlorés, il a été souvent reporté dans la littérature qu'un des produits secondaires à la formation de la pérovskite, MACl, se sublime en

premier, suivi de HI et puis de  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ <sup>94,95</sup>. L'instabilité thermique des espèces constituant la pérovskite amène à une dégradation certaine du matériau à des températures d'environ  $85^\circ\text{C}$ <sup>96</sup>, ce qui est très problématique pour une cellule solaire. La volatilité de ces espèces entraîne une perte de conductivité et des performances photovoltaïques en général.

De plus la stabilité cristallographique de la phase pérovskite est également impactée par la température. En effet un même matériau pérovskite peut exister sous plusieurs phases différentes selon la gamme de température, comme vu précédemment. Ce phénomène est appelé polymorphisme. Ainsi il est possible de former la phase noire métastable (alpha) photo active de la pérovskite  $\text{FAPbI}_3$  à température ambiante. Cependant après quelques heures de vieillissement la phase photo inactive (delta) est typiquement formée de manière préférentielle<sup>97</sup>.

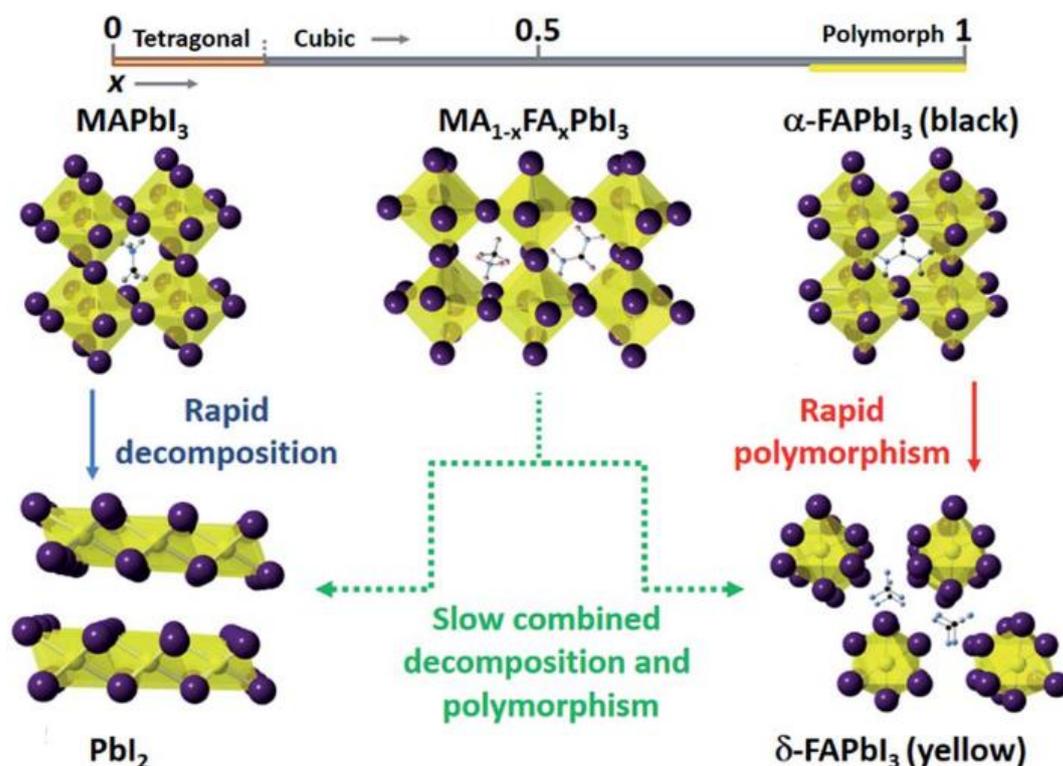


Figure 18: Impact de la substitution cationique sur la stabilité structurale des pérovskites  $\text{MAPbI}_3$  et  $\text{FAPbI}_3$ <sup>97</sup>

D'après la figure 18, les pérovskites pures  $\text{MAPbI}_3$  et  $\text{FAPbI}_3$  ne sont pas stables thermiquement : dans le cas de  $\text{MAPbI}_3$  la température induira une rapide décomposition du fait de la volatilité du cation  $\text{MA}^+$ . Dans le cas de  $\text{FAPbI}_3$  cela donnera lieu au phénomène de polymorphisme. Ainsi le polymorphisme de  $\text{FAPbI}_3$  et la volatilité de  $\text{MA}$  sont les deux éléments déterminants pour la dégradation. La pérovskite  $\text{CsPbI}_3$  ne représente pas une meilleure alternative, son comportement étant identique à celui de  $\text{FAPbI}_3$  (conversion en une phase jaune photo inactive delta). Pour

stabiliser le matériau pérovskite en sa phase photo active, il est nécessaire d'effectuer un traitement de la surface du matériau <sup>98</sup>.

Afin de retarder la réversibilité de ce changement de phase, le mélange de cations semble être la meilleure solution. En effet il semblerait que le site du cation A ( $ABX_3$ ) ait un effet majeur sur la stabilité thermique. L'effet structurel induit sur les interactions des octaèdres plomb-halogénure combiné à la volatilité plus élevée des composés organiques composant habituellement le site A par rapport aux sels inorganiques permet une stabilisation en température de la pérovskite <sup>99</sup>.

La solution proposée par la communauté afin de contrer ce genre d'instabilité consiste à mixer les cations du site A de la pérovskite. Ainsi les pérovskites à base de FAMA, FACs, FAMACs ont pu démontrer une amélioration de la stabilité thermique ainsi que des performances photovoltaïques <sup>15,46,100,101</sup>. Le mélange d'halogènes permet également une amélioration de la stabilité thermique de la pérovskite, notamment l'emploi d'iode et brome <sup>30</sup>.

Cependant, la large gamme de température sur laquelle les cellules solaires  $MAPbX_3$  sont stables démontre que la stabilité structurelle n'est pas tant problématique pour les performances PV. Ainsi il a été démontré qu'une optimisation des couches d'interface, de la formulation de la pérovskite et de l'encapsulation des cellules solaires pérovskites permet l'obtention de cellules solaires stables à  $80^\circ\text{C}$  <sup>102</sup>.

#### b- Impact de la température les cellules solaires pérovskites

La plupart des cellules à base de pérovskites contiennent des couches transporteuses de charges organiques, qui sont sensibles à la température, et plus spécialement lorsque des additifs sont ajoutés à ces dernières. Le PEDOT :PSS, qui est une couche transporteuse de trous très utilisée, est sensible à la température, cela a été démontré dans le cas des cellules solaires organiques <sup>103</sup>. La Spiro-OMeTAD est également une couche transporteuse de trous très employée dans les cellules pérovskites, son instabilité vis-à-vis des températures élevées a été prouvée dans plusieurs articles. En effet, Malinauskas et al ont démontré que la Spiro-OMeTAD peut cristalliser en quelques heures à  $100^\circ\text{C}$ , entraînant une dégradation irréversible des performances PV <sup>104</sup>. De plus les additifs ajoutés à ce type de couche, permettant d'augmenter la conductivité, entraînent également des problèmes de stabilité thermique. En effet l'utilisation de dopants entraîne une dégradation plus avancée de la cellule solaire. Lorsque la Spiro-OMeTAD est exposée à l'air ambiant, l'humidité contenue dans l'air pénètre plus facilement dans la cellule du fait de la présence de sel de lithium hygroscopique. Lorsque la couche P est dopée et en présence de taux d'humidité élevée, la création de trous est ainsi observée dans la Spiro-OMeTAD. La présence de ces trous entraîne une migration du sel de

lithium initialement présent en surface de la couche et facilite la pénétration de molécules d'eau ou d'oxygène dans le matériau, menant à terme à une dégradation de la couche active et de la cellule solaire en général <sup>105</sup>.

Les couches transporteuses de charges à base d'oxydes sont généralement plus stables que les couches organiques, elles constituent souvent les couches transporteuses d'électrons. Cependant il est possible que leur interaction avec la couche pérovskite entraîne une dégradation de cette dernière. En effet il a été démontré que des réactions acido-basiques peuvent avoir lieu entre cette couche de contact et le film de pérovskite. L'oxyde de zinc (ZnO) notamment peut déprotoner le cation de méthylammonium et induire la formation de méthyl amine et de  $\text{PbI}_2$  après 20 minutes d'exposition à  $100^\circ\text{C}$  <sup>106</sup>. Il existe heureusement d'autres oxydes métalliques plus stables et largement utilisés dans les laboratoires, le dioxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ ) en fait partie.

Les métaux utilisés comme électrodes peuvent également être sensibles à la température puisqu'ils peuvent diffuser jusque dans la couche active et entraîner une chute drastique et irréversible des performances <sup>107</sup>.

La température a donc un effet certain sur les cellules à base de pérovskites, ce n'est cependant pas le seul facteur impactant leur durabilité. Les paragraphes suivants explicitent et récapitulent l'impact des autres paramètres sur la stabilité de ces cellules solaires.

## 2- Impact de l'éclairement

L'inconvénient majeur des cellules solaires à base de pérovskite est qu'elles sont sensibles à l'éclairement, comme décrit dans le paragraphe précédent. Dans cette partie seule l'influence de l'éclairement sera discutée, l'addition combinée de l'oxygène et/ou de l'humidité étant traité dans une partie ultérieure.

### a- Impact de l'éclairement sur la couche pérovskite

Afin d'optimiser les cellules solaires à base de pérovskites, des nouvelles formulations impliquant plusieurs halogènes ou cations organiques sont utilisées. Certes la stabilité thermique notamment et les performances s'en trouvent améliorées, mais ce genre de formulations reste sensible à l'éclairement. Il a ainsi été démontré par Hoke et al qu'une pérovskite composée de brome et iode subit une ségrégation de phases, réversible, lorsqu'elle est exposée à la lumière <sup>37</sup>. Des phases riches en brome et d'autres riches en iode ont ainsi été observées. L'éclairement semble donc induire une migration et ségrégation de phases halogénées dans la pérovskite, les phases riches en iode, dont la

bande interdite est plus faible en énergie, pouvant donc piéger les charges. La ségrégation des phases halogénées sous illumination est par conséquent un phénomène bien connu qui porte le nom d'effet « Hoke ».

Ce phénomène étant principalement observé pour des pérovskites contenant des taux de brome supérieurs à 20%, les matériaux possédant des taux plus faibles sont moins sensibles à cette dégradation. Malgré la connaissance du phénomène et la proposition de plusieurs modèles<sup>108,109</sup> pour l'expliquer, aucun ne semble avoir été réellement concluant.

#### b- Impact de l'éclairement sur les autres couches

Comme la température, l'éclairement n'a pas seulement un effet sur la couche active, mais aussi sur les autres couches constituantes de la cellule solaire.

Les couches transporteuses de charge organiques sont particulièrement sensibles à l'éclairement puisque des espèces radicalaires peuvent être formées lorsque le matériau se trouve dans un état photo-excité. Les radicaux formés peuvent ensuite réagir et briser des liaisons chimiques (carbone-carbone, carbone-azote ou bien carbone-oxygène) présentes dans les chaînes du polymère<sup>103,110</sup>. En conditions inertes ceci entraîne des réticulations entre les diverses espèces radicalaires, le désordre dans le matériau s'en trouve donc augmenté. Ce phénomène est particulièrement vrai dans le cas des fullerènes, où une photo-excitation permet au phénomène de dimérisation de s'étendre dans le matériau et mène à terme à une diminution du transport de charges<sup>111</sup>. Malgré les dégradations subies par les couches d'interfaces organiques et l'altération des performances qui peuvent en découler, si la dégradation de ces couches transporteuses de charges reste maîtrisée, les cellules solaires pérovskites peuvent démontrer des performances stables sous illumination pendant plusieurs dizaines voire milliers d'heures<sup>112,113</sup>.

Les couches transporteuses de charges ne sont cependant pas les seules couches impactées par l'effet de l'éclairement, les métaux composant les électrodes peuvent également subir des altérations sous l'effet de l'illumination. Ce phénomène a entre autre été reporté et décrit par Domanski et al. Ils ont en effet pu démontrer que sous illumination des quantités importantes d'or en provenance de l'électrode migraient dans la couche active en pérovskite, par diffusion à travers la couche de transport de trous en Spiro-OMeTAD<sup>107</sup>, ce phénomène entraînant des pertes de performances ( $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$  et FF) importantes et irréversibles. Le problème a néanmoins pu être résolu par l'intercalation d'une fine couche de chrome entre l'électrode d'or et la couche transporteuse de trous (Fig.19).

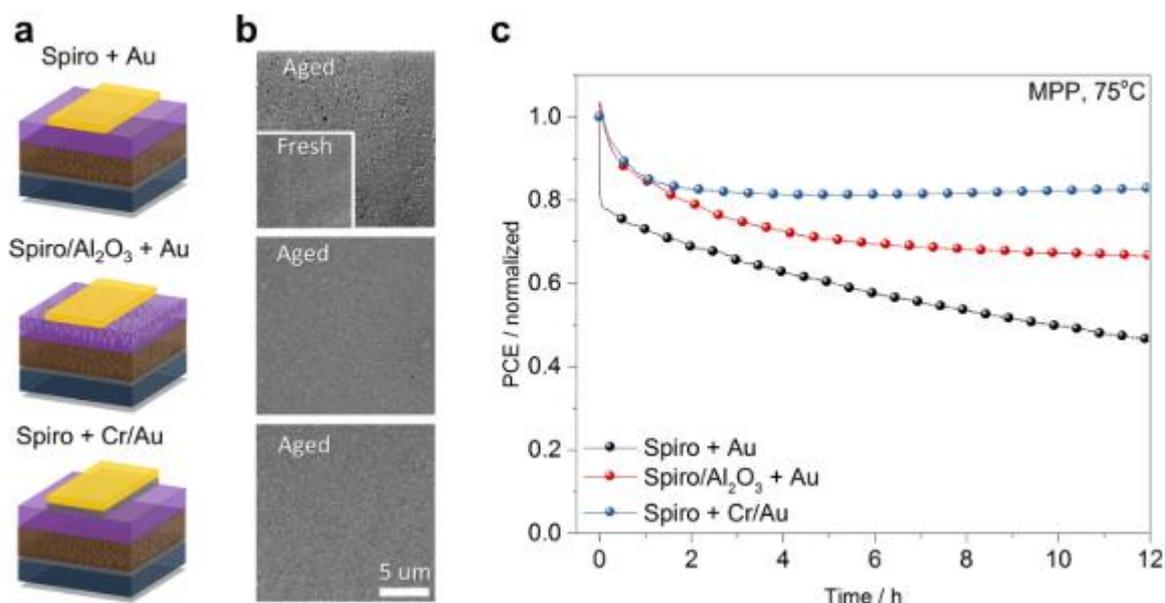


Figure 19: a) Schémas des différentes architectures utilisées ; b) Observations MEB des électrodes en or ; c) Résultats du suivi au MPP des trois échantillons différents, sous 1 soleil et en atmosphère inerte.<sup>107</sup>

Les défis qui se présentent au développement des cellules solaires sont nombreux et la stabilité de cette technologie en est le principal. Toujours est-il que la vitesse de développement de cette technologie est exponentielle, et ce depuis 2009. L'utilisation de formulations de pérovskites incluant plusieurs cations et anions est une des avancées les plus marquantes en ce sens. L'ingénierie des méthodes de dépôt et le choix des couches transporteuses de charges le sont également.

L'élément clé pour l'amélioration de la stabilité réside cependant dans la compréhension des phénomènes de dégradation se produisant dans les cellules solaires pérovskites, via l'utilisation et la combinaison de différents moyens de caractérisation, permettant la compréhension des mécanismes de dégradation et donc des moyens efficaces de lutter contre ces derniers.

### 3- Impact de l'oxygène

L'éclairement impacte fortement la stabilité des cellules solaires, mais son influence est encore plus marquée lorsqu'il est combiné à l'effet de l'oxygène notamment. L'oxydation des cellules solaires pérovskites sera donc discutée dans cette partie.

#### a- Impact de l'oxygène sur la couche active

Il a été démontré que les cellules pérovskites étaient relativement stables en présence d'oxygène dans le noir<sup>5,102</sup>. Cependant il est apparu que l'effet combiné de l'oxygène et de l'illumination est délétère pour les dispositifs. Le mécanisme de photo dégradation en présence d'oxygène a été

étudié par le groupe de Haque et al. entre autres. Ils ont pu démontrer que la diffusion d'oxygène moléculaire dans une couche active de MAPbI<sub>3</sub> est immédiate après exposition à un rayonnement UV, l'oxygène étant adsorbé par les lacunes de l'iode. Une fois adsorbé, l'oxygène permet de piéger les électrons dans la bande de conduction de la pérovskite, entraînant la formation d'un super oxyde O<sub>2</sub><sup>-</sup>. Ce dernier va ensuite pouvoir initier des réactions rédox entraînant la déprotonation du cation organique de la pérovskite. Pour contrer ce problème, il suffit en théorie de contrôler des lacunes d'iode dans le matériau <sup>114</sup>. Cependant l'utilisation d'un cation moins réactif que le méthylammonium permet également d'améliorer la stabilité de la pérovskite en présence d'oxygène, sous illumination.

#### b- Impact de l'oxygène sur les couches transporteuses de charges

Les couches transporteuses de charges sont également extrêmement sensibles à la présence d'oxygène. En effet la grande majorité des cellules solaires pérovskite sont composées d'au moins une couche transporteuse de charges de type organique (polymères ou petites molécules). La plupart de ces matériaux peuvent s'oxyder facilement en présence d'oxygène <sup>110,115</sup>. La dégradation de ces couches impacte principalement la mobilité des porteurs de charges et non pas leur génération. Dans certains cas une exposition à l'oxygène permet même un dopage d'une des couches transporteuses de charges. Ce genre d'effet a été démontré comme étant bénéfique pour des matériaux tels que le PTAA par exemple : une oxydation du polymère engendre des trous au niveau de l'orbitale moléculaire occupée la plus élevée et permet ainsi une amélioration de la conductivité des charges <sup>79,116</sup>.

Les couches transporteuses de charges à base d'oxyde sont elles aussi sensibles à l'oxygène, spécialement lorsque ce dernier est combiné à une exposition aux rayons UV. En effet les oxydes métalliques peuvent catalyser les réactions d'oxydations des matériaux en contact, ce phénomène étant particulièrement vérifié pour le TiO<sub>2</sub>. En effet l'oxygène peut être facilement adsorbé par les lacunes présentes dans le dioxyde de titane où un super oxyde peut ensuite être formé. La diffusion de ce super oxyde dans les matériaux en contact avec la couche entraîne par la suite la dégradation de la cellule (Fig. 20) <sup>58</sup> :



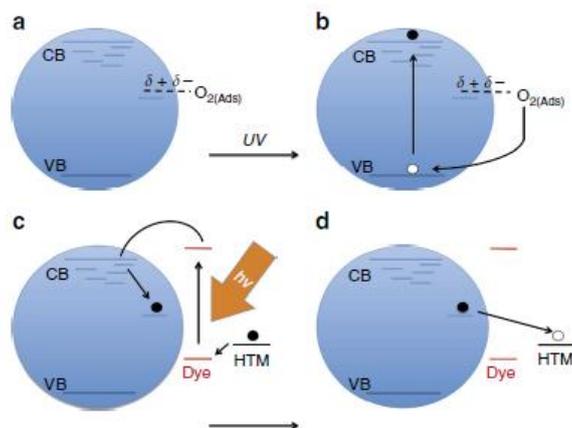


Figure 20: Mécanisme de dégradation lié au  $\text{TiO}_2$  et à l'oxygène, sous illumination <sup>58</sup>.

L'effet de l'oxygène combiné à celui du rayonnement UV impacte donc particulièrement la stabilité des cellules solaires pérovskites.

#### 4- Impact de l'humidité

L'humidité est un des facteurs de dégradation impactant le plus la durabilité des cellules solaires pérovskites. Cette partie est par conséquent consacrée à l'effet de l'humidité sur les dispositifs.

##### a- Impact de l'humidité sur le film pérovskite

Les premières études s'intéressant à l'impact de l'humidité sur la stabilité des cellules solaires pérovskites ont largement démontré l'impact négatif de l'eau sur le matériau  $\text{MAPbI}_3$ , qui subit une dégradation sévère menant à la formation de  $\text{PbI}_2$  et  $\text{MAI}$ . Ce phénomène entraîne une perte d'absorption optique et une augmentation de recombinaisons électrons-trous, menant à une chute drastique des performances. Cependant de nombreuses études attestent des effets ambivalents de  $\text{H}_2\text{O}$  sur les pérovskites. En effet un article de Zhou et al. publié en 2014 a permis de démontrer l'impact positif de la présence d'eau durant le recuit de la couche pérovskite <sup>117</sup>.

Malgré ce caractère ambivalent, la dégradation de la pérovskite en présence d'humidité semble majoritaire. Un mécanisme de dégradation a été identifié, il se décompose selon le schéma présenté en figure 21 :

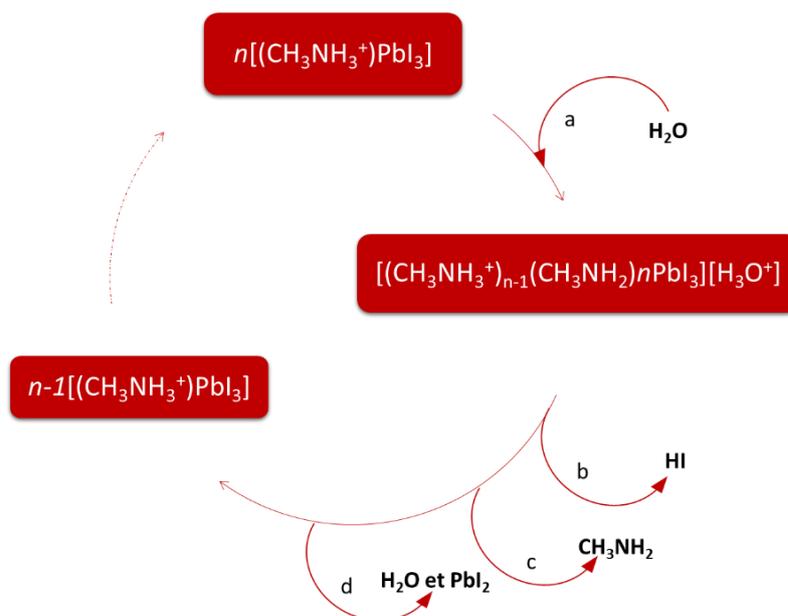


Figure 21: Proposition de mécanisme de dégradation de la pérovskite en présence d'eau <sup>118</sup>

Ainsi dans un premier temps les molécules d'eau pénètrent dans la structure pérovskite et forment des phases intermédiaires mono et di hydratées (a). Les structures hydratées peuvent par la suite se reconverter complètement en pérovskite originale après 48h d'exposition à l'air sec <sup>119</sup>. Cependant la ségrégation de phase des cristaux d'iodure de plomb et l'association formée de ces domaines limitent la réversibilité sur le long terme. En effet si la pénétration des molécules d'eau dans la structure progresse, ces dernières forment des liaisons hydrogènes avec les cations organiques <sup>120</sup>, ce qui affaiblit les liaisons entre le cation et les octaèdres  $\text{PbI}_6$  de la pérovskite. Ce faisant la déprotonation du cation organique s'en trouve facilitée. De plus les molécules d'eau peuvent également protoner l'iodure, créant ainsi de l'acide iodhydrique volatil (b) <sup>118</sup>. Les produits de dégradation issus de ces réactions de protonation-déprotonation sont de la methyl amine (c) et de l'iodure de plomb (d).

Il existe cependant des alternatives efficaces pour rendre la pérovskite plus résistante à l'effet de l'humidité. En effet la substitution sur le site de l'anion halogéné permet de lutter efficacement contre la dégradation. Il a été prouvé par Noh et al. que l'introduction d'une fraction de brome dans  $\text{MAPbI}_3$  permet l'obtention de meilleures performances et d'une stabilité à l'humidité améliorée <sup>30</sup>. Ce phénomène est expliqué par le fait que la substitution de l'iode par du brome, dont le rayon atomique est plus petit, permet un rétrécissement de la maille cristalline, résultant en une structure cubique plus stable. Le rétrécissement du réseau facilite un renforcement de la liaison cation organique – octaèdre plomb halogène et réduit ainsi la perméabilité de l'eau à travers la structure pérovskite <sup>121</sup>.

De même la substitution sur le site du cation organique par d'autres cations mène également à la stabilisation du matériau vis-à-vis de l'humidité en favorisant la structure cubique de la maille. De plus le moment dipolaire de FA est dix fois plus faible que celui de MA<sup>118</sup>, les liaisons hydrogènes sont donc d'autant plus faibles ce qui permet de minimiser la déprotonation du cation. Ainsi substituer une partie des cations MA<sup>+</sup> par FA<sup>+</sup> permet de minimiser la labilité du cation organique.

La couche active de pérovskite étant un film poly cristallin, l'infiltration de l'eau dans le film pérovskite se fait majoritairement à travers les joints de grains. Plusieurs groupes ont démontré que les défauts présents aux joints de grain facilitent la progression des molécules d'eau dans la pérovskite, menant à terme à une dégradation irréversible du matériau (figure 22).

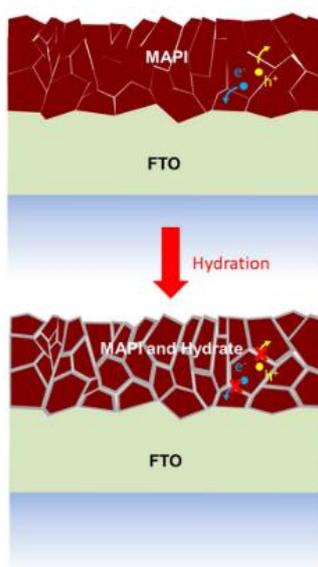


Figure 22: Effet de l'eau sur MAPbI<sub>3</sub><sup>119</sup>

Ainsi Wang et al. ont constaté qu'une couche pérovskite possédant de gros grains (678 nm) est moins dégradée qu'une couche de même épaisseur possédant des grains plus petits (297 nm), la couche ayant les plus gros grains ne s'étant ainsi dégradée que de 15% contre 95% pour l'autre couche après 7h à 85% HR<sup>122</sup>. Ce phénomène est expliqué en partie par le fait que la couche de pérovskite ayant les plus gros grains possède un ratio surface/volume moindre et donc moins de défauts également, réduisant ainsi les surfaces permettant la pénétration de l'eau.

Par conséquent une méthode efficace pour lutter contre l'infiltration de l'eau dans la couche active est de passiver la surface de la pérovskite. Il est également possible de rajouter une couche de protection entre la pérovskite et la couche d'interface. L'épaisseur de cette protection doit cependant être soigneusement contrôlée : si la couche est trop épaisse les charges seront mal transportées jusqu'aux électrodes et si elle est trop fine elle ne jouera pas suffisamment son rôle de

protection vis-à-vis de l'humidité. Certains travaux ont montré l'utilité en tant que couche protectrice de composés possédant des groupements thiols<sup>123</sup> ou bien des groupements fluorés<sup>124</sup>.

Cependant la couche active n'est pas la seule à être affectée par l'humidité, en effet les autres couches d'interfaces subissent elles aussi l'impact néfaste de l'humidité.

#### b- Impact de l'humidité sur les cellules solaires pérovskites

Dans une architecture « standard » de cellules pérovskites NIP, la couche N est en TiO<sub>2</sub> et la couche P en spiro-OMeTAD. Cette dernière en particulier est très souvent combinée à des additifs à base de sels de lithium, qui possèdent des propriétés hygroscopiques, la dégradation de la pérovskite peut donc arriver en moins de 48h si une température élevée est ajoutée aux conditions de vieillissement<sup>102</sup>. Une des solutions est donc d'utiliser des couches de transport hydrophobes, ce qu'ont fait Choi et al, puisqu'ils ont employé une ETL à base de SnO<sub>2</sub> modifié par un zwitterion (3-(1-pyridinio)-1-propanesulfonate) et une HTL sans dopant. Une stabilité et des performances remarquables à 85°C/85% HR<sup>125</sup> ont pu être obtenues grâce à cette architecture de cellules solaires. Après 140h dans ces conditions, les cellules non encapsulées ont perdu seulement 7% de leur performances initiales<sup>125</sup>. Cette stabilité exceptionnelle est en partie expliquée par le fait que la modification de l'ETL a permis une passivation des lacunes d'iode. De plus l'utilisation d'une HTL sans dopant permet là aussi d'améliorer la stabilité des cellules solaires<sup>126</sup>. L'impact des dopants sur la stabilité des dispositifs sera discuté plus en détails dans un autre chapitre.

Le matériau composant l'électrode est également sensible à l'humidité. Les matériaux utilisés doivent donc être résistants à l'humidité, hydrophobes et non corrosifs afin de prévenir l'infiltration d'humidité dans la cellule solaire. Certains métaux tels que l'or ou l'argent sont très largement utilisés mais induisent cependant des dégradations dans la cellule solaire. Ainsi, Han et al. ont démontré la formation de AgI dans des échantillons possédant une électrode d'argent après 500 h de vieillissement à 85°C/50% HR/1000 W.cm<sup>-2</sup><sup>127</sup>. Il est donc tout aussi important d'améliorer la stabilité du matériau composant l'électrode. Parmi les potentiels candidats de matériaux hydrophobes pour les électrodes, deux familles principales ressortent. La première concerne les matériaux à base de carbone et la deuxième les oxydes métalliques. De ce fait de nombreux groupes ont démontré que les cellules pérovskite possédant une électrode en carbone présentaient des résultats de stabilité exceptionnels<sup>128</sup>.

Le moyen le plus simple d'empêcher la pénétration de l'eau dans une cellule solaire reste malgré tout l'encapsulation.

### III- Méthodes de caractérisation des cellules solaires pérovskite

Plusieurs techniques de caractérisation sont utilisées pour étudier les cellules solaires pérovskites, nous les avons divisées en deux grandes catégories que nous allons expliciter : les techniques de caractérisation de la couche pérovskite seule et les techniques de caractérisation de la cellule solaire entière.

#### 1- Caractérisation de la couche active de pérovskite

##### a- Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X permet d'analyser la structure des matériaux cristallins en se basant sur le principe de diffraction d'une onde électromagnétique <sup>129</sup>. A l'aide de la loi de Bragg, il est ensuite possible d'analyser les pics présents sur le diffractogramme :

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

d : distance interréticulaire

$\theta$  : demi-angle de déviation

n : ordre de diffraction

$\lambda$  : longueur d'onde des rayons X

Dans le cas des pérovskites hybrides, cette technique est très largement voire systématiquement employée. Son efficacité est certaine, elle permet une identification rapide des phases cristallines de pérovskite présentes dans le matériau. Il est également possible de visualiser la présence de produits de dégradation cristallisés tels que le  $\text{PbI}_2$  (Fig 23 <sup>130</sup>).

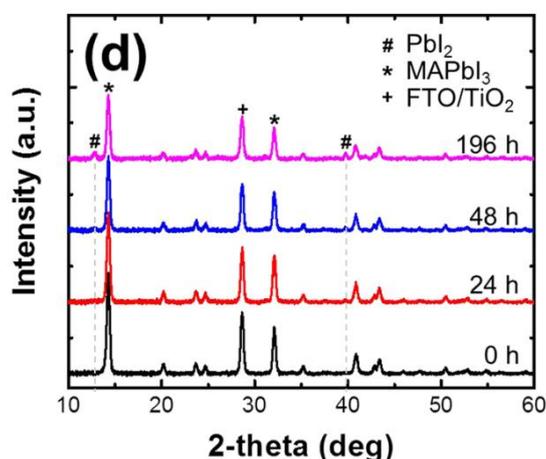


Figure 23: Diffractogrammes de  $\text{MAPbI}_3$ , avec présence de  $\text{PbI}_2$  comme produit de dégradation <sup>130</sup>.

La diffraction des rayons X sur couches minces est particulièrement utile pour le suivi de la dégradation de la couche pérovskite, il est ainsi possible de définir des marqueurs de dégradation, tel que la proportion de  $\text{PbI}_2$  cristallin présent dans la couche active. La technique de diffraction des rayons X sur couches minces est différente de la technique sur poudre usuellement employée, seules les familles de plans parallèles au substrat peuvent être en condition de diffraction.

Cette technique présente cependant certains désavantages puisqu'elle ne permet de sonder que les phases cristallines du matériau, il est donc nécessaire de la coupler à d'autres caractérisations afin de pouvoir complètement sonder un échantillon.

#### b- Spectroscopie d'absorption UV-Visible

La spectroscopie d'absorption ultraviolet-visible (UV-Visible) permet de mesurer l'absorbance d'un échantillon dans une certaine gamme de longueurs d'onde, comprises entre 200 nm et 1200 nm. Elle permet notamment d'étudier le comportement d'un matériau lorsqu'il est traversé par un rayonnement électromagnétique et d'en déduire les transitions électroniques affectées par ce même rayonnement.

Dans le cas des pérovskites, cette technique est utilisée pour identifier les transitions optiques associées aux pérovskites et autres composés de dégradation ou composés résiduels ( $\text{PbI}_2$  par exemple) et étudier l'évolution de l'absorbance au cours du temps. Cette technique, tout comme la diffraction des rayons X, est très répandue pour l'analyse des films pérovskites, du fait de sa rapidité et simplicité.

La spectroscopie d'absorption UV-Visible permet notamment dans le cas des pérovskites l'observation de la transition liée à la bande interdite (autour de 765 nm généralement pour  $\text{MAPbI}_3$ ). Cette technique permet également l'obtention d'un diagramme de Tauc. Le calcul de la valeur de la bande interdite est donc effectué à partir de ce genre de diagramme, le matériau pérovskite étant considéré comme un matériau semi-conducteur à bande interdite directe<sup>25</sup>.

La figure 24<sup>131</sup> présente les spectres d'absorption UV-visible de films de pérovskite vieillissés dans différentes conditions et l'impact du vieillissement sur l'absorbance du matériau.

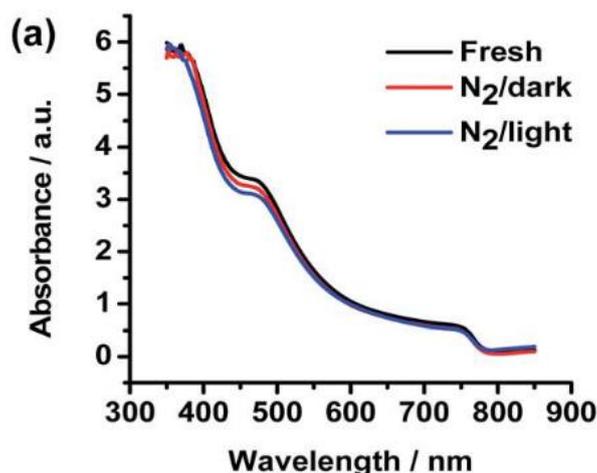


Figure 24: Spectres d'absorption UV-vis de films de  $\text{MAPbI}_3$  dégradés pendant 24h dans le noir ou sous illumination<sup>131</sup>

Il est ainsi assez simple de suivre l'évolution de l'absorbance de la couche active ainsi que la valeur de la bande interdite de cette dernière. De plus contrairement à la diffraction des rayons X, cette technique ne rend compte que des propriétés optiques du matériau dans sa globalité (domaines cristallins et amorphes). Elle est très souvent couplée à de la spectroscopie de photoluminescence, puisque ce sont les mêmes transitions électroniques qui sont concernées.

#### c- Spectroscopie de photoluminescence

La photoluminescence est une forme de luminescence dans laquelle l'excitation est faite par un photon. Dans le cas des semi-conducteurs, les photons incidents doivent avoir une énergie supérieure à celle de la bande interdite du matériau semi-conducteur. Le photon est absorbé par le matériau ce qui mène à la formation d'électrons dans la bande de conduction et de trous dans la bande de valence. Lorsqu'un électron dans un état excité se recombine avec un trou, cette recombinaison conduit à l'émission d'un photon (transition radiative). C'est l'énergie de ce photon qui est mesurée afin de construire le spectre de photoluminescence.

La transition de la bande interdite de la pérovskite se situant vers 765 nm, la longueur d'onde d'excitation doit se situer à une énergie supérieure afin de pouvoir observer la bande de photoluminescence propre à la pérovskite (les photons émis par le matériau sont d'énergie inférieure ou égale à celle des photons absorbés). De plus la longueur d'onde d'excitation doit se situer assez loin de la transition à 765 nm afin d'éviter de détecter le signal d'excitation qui masquerait la raie d'émission de la pérovskite. Typiquement, une longueur d'onde d'excitation située entre 400 et 600 nm semble optimale pour observer la raie d'émission de la pérovskite. La figure 25 présente les spectres de photoluminescence d'un film pérovskite<sup>50</sup>.

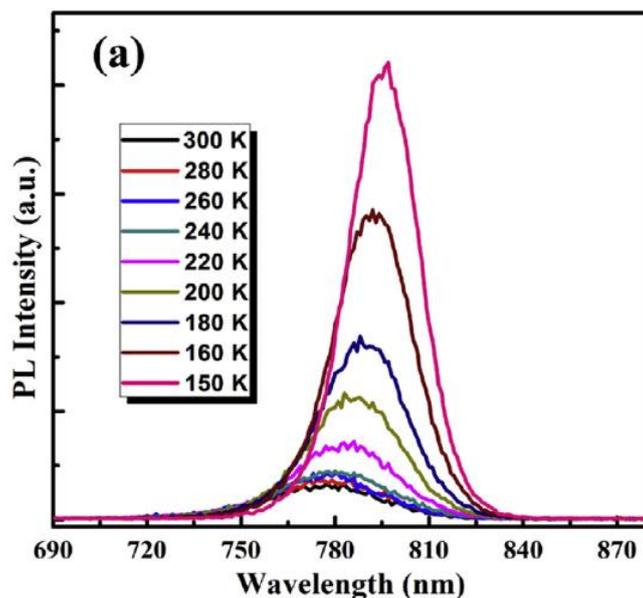


Figure 25: Spectres de photoluminescence de MAPbI<sub>3</sub> en fonction de la température (excitation à 467 nm) <sup>132</sup>

Plusieurs éléments peuvent être extraits des spectres de photoluminescence, il est notamment possible de suivre l'évolution du taux de recombinaisons (radiatives principalement) ayant lieu dans le matériau (dans le volume ou en surface) et aux interfaces. De plus il est également possible de suivre l'évolution de la valeur de la bande interdite grâce à la position du pic de photoluminescence. La largeur à mi-hauteur de ce même pic renseigne également sur l'évolution de la taille des grains de pérovskite <sup>133</sup>. Cette technique, bien que complémentaire à l'absorption UV-visible, est moins fréquemment utilisée, l'interprétation des spectres n'étant pas toujours évidente au vu du nombre de couches et d'interfaces impliquées dans une cellule solaire.

#### d- Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge est une technique de spectroscopie proche de la technique de spectroscopie UV-Visible, c'est-à-dire que l'on mesure la quantité de lumière absorbée par l'échantillon en fonction de la longueur d'onde. Elle met en jeu les transitions vibrationnelles et rotationnelles des molécules. La liaison chimique subit un changement de moment dipolaire lors de son interaction avec le rayonnement, les liaisons ne subissant pas de variation du moment dipolaire ne sont donc pas actives en infrarouge (ex : molécules homonucléaires) <sup>134</sup>.

Dans le cas des pérovskites, plusieurs méthodes existent pour mesurer leur spectre infrarouge, la plupart des études présentent cependant des mesures en transmission <sup>10,135</sup>. En effet la difficulté de cette technique réside dans la mise en œuvre de l'échantillon à analyser selon la quantité de matière à disposition. L'acquisition d'un spectre par mesure de réflexion ne peut se faire sur les films

pérovskites car ces derniers sont beaucoup trop fins (quelques centaines de nanomètres). Pour les mesures par transmission, l'utilisation de pastilles de bromure de potassium (KBr) se trouve être une des techniques les plus efficaces pour obtenir un spectre de bonne qualité.

La spectroscopie infrarouge permet d'identifier la composition chimique de la pérovskite, ainsi que d'éventuels produits de dégradation tels que le  $\text{PbI}_2$  ou la méthyl amine. Le cation de méthyl ammonium notamment donne un signal en spectroscopie infrarouge. Cette technique permet donc de sonder principalement l'environnement du cation organique de la pérovskite. La dégradation de la couche active peut donc être suivie par cette technique, comme l'illustre la figure 26 (dépôt de la couche pérovskite sur un substrat de silicium)<sup>135</sup>.

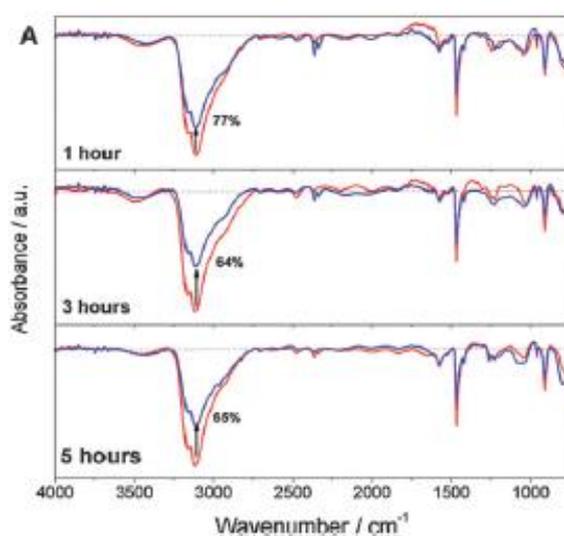


Figure 26: Spectres FTIR de pérovskite sur films de  $\text{TiO}_2$  avant (rouge) et après (bleu) exposition à l'humidité pendant quelques heures<sup>135</sup>

Cette caractérisation n'est pas très répandue pour l'analyse des films pérovskites car elle nécessite une mise en œuvre particulière (pastilles KBr) des échantillons à analyser. Elle apporte cependant des informations pertinentes qui, lorsqu'elles sont couplées avec d'autres informations issues de DRX par exemple, permettent une bonne analyse du matériau et de son comportement en vieillissement.

## 2- Caractérisation des cellules solaires pérovskites

Les techniques évoquées jusqu'à présent sont exclusivement réalisées sur la couche active de pérovskite, elles ne donnent pas d'information sur l'état complet de la cellule solaire. La partie qui suit présente les techniques de caractérisation de la cellule solaire complète.

a- Courbes courant-potentiel

Une courbe JV d'une cellule solaire est la superposition de la courbe de la cellule dans le noir (diode) avec la courbe sous illumination illustrant le courant photo-généré.

- Tension de circuit ouvert ( $V_{oc}$ )

La tension de circuit ouvert correspond à la tension maximale que peut délivrer la cellule solaire, à courant nul. Cette tension est représentée dans la Figure 27a.

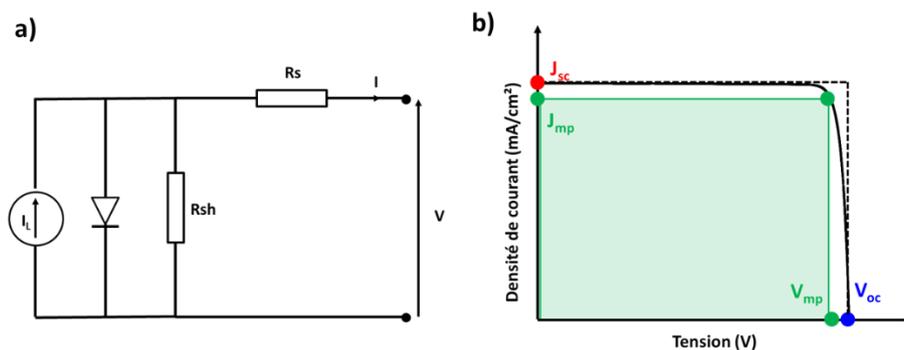


Figure 27: a) Circuit équivalent d'une cellule solaire sous illumination; b) Paramètres de la cellule solaire

L'équation permettant d'obtenir une expression de la  $V_{oc}$  correspond à l'équation de la diode pour un courant nul :

$$V_{oc} = \frac{nkT}{q} \ln\left(\frac{I_L}{I_0} + 1\right)$$

Cette expression permet d'illustrer la dépendance de la tension de circuit ouvert vis-à-vis du courant de saturation et du courant généré sous l'illumination, sachant que le courant de saturation est lui-même dépendant des recombinaisons ayant lieu dans la cellule. Donc la tension de circuit ouvert permet de donner une information sur les recombinaisons ayant lieu dans le dispositif illuminé.

- Courant de court-circuit ( $I_{sc}$ )

Le courant de court-circuit correspond au courant maximal délivré par la cellule lorsque la tension aux bornes de cette dernière est nulle, c'est-à-dire lorsqu'elle est en court-circuit. Ce courant est représenté sur la Figure 27b.

Ce courant est très dépendant de la surface impliquée dans la génération de ce courant, donc de la surface de la cellule contribuant réellement à l'effet photovoltaïque. Afin de comparer les performances de dispositifs différents, il est donc préférable de parler de densité de courant

(usuellement en mA/cm<sup>2</sup>) afin de s'affranchir des effets de taille des cellules solaires. La communauté parle alors de densité de courant de court-circuit ( $J_{sc}$ ).

De plus la  $J_{sc}$  est également fortement dépendante du nombre de photons incidents ainsi que de leur répartition dans la gamme du spectre, c'est pourquoi là aussi des standards d'éclairement sont utilisés afin de comparer les performances des cellules solaires. Les propriétés optiques de la cellule jouent elles aussi un rôle majeur dans la valeur de la  $J_{sc}$ , en effet le courant est fortement dépendant de l'épaisseur de la couche active du dispositif.

- *Facteur de forme et rendement*

La tension de circuit-ouvert et le courant de court-circuit sont respectivement la tension et le courant maximum que délivre la cellule. Cependant lorsque le dispositif est à l'un de ces deux points, la puissance est nulle. Afin de rendre compte de la puissance maximale que peut délivrer la cellule, il est nécessaire de faire intervenir le facteur de forme (FF). Ce dernier est défini comme étant le rapport entre la puissance maximale de la cellule sur le produit de la  $J_{sc}$  et de la  $V_{oc}$ . Il est possible de représenter graphiquement le facteur de forme, il correspond à l'aire du plus grand rectangle sous la courbe JV, il est décrit sur la Figure 27b.

$$\text{Facteur de Forme (\%)} = \frac{P_{max}}{J_{sc} * V_{oc}} * 100 = \frac{V_{mp} * J_{mp}}{J_{sc} * V_{oc}} * 100$$

$V_{mp}$  = tension au point de puissance maximale ;  $J_{mp}$  = densité de courant au point de puissance maximale

Le rendement d'une cellule solaire est quant à lui exprimé selon les trois paramètres cités précédemment :  $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$  et FF. Ce rendement de conversion (PCE) est défini comme étant le rapport de la puissance électrique délivrée par la cellule solaire sur la puissance incidente délivrée le soleil. La formule du PCE est donc exprimée de la manière suivante :

$$PCE (\%) = \frac{P_{max}}{P_{source}} * 100 = \frac{J_{sc} * V_{oc} * FF}{P_{source}}$$

Le PCE permet donc de rendre compte de la performance globale d'une cellule solaire. Il est donc essentiel de mesurer une cellule solaire dans des conditions standards définies et usitées par toute la communauté photovoltaïque. Pour cela un éclairage standardisé est utilisé : lampe xénon délivrant un spectre AM 1.5.

#### b- Mesure d'efficacité quantique

Cette technique rend compte de la quantité de courant qu'une cellule solaire peut produire lorsqu'elle est irradiée par un photon de longueur d'onde spécifique. Il convient de distinguer deux

types de mesures d'efficacité quantique : interne et externe. L'efficacité quantique externe représente le ratio entre le nombre de charges collectées par la cellule sur le nombre de photons d'énergie spécifique émis par la source de rayonnement. L'efficacité quantique interne représente le ratio entre le nombre de charges collectées par la cellule et le nombre de photons émis par la source et absorbés par la cellule. Dans notre cas, nous allons nous intéresser exclusivement à l'efficacité quantique externe.

Cette technique est généralement couplée aux spectroscopies d'absorption UV-visible et de photoluminescence, puisqu'elle permet de rendre compte des propriétés d'absorption et transfert de charges de la cellule. Elle est fréquemment utilisée dans le domaine des cellules solaires pérovskites, et est souvent directement corrélée aux performances photovoltaïques de la cellule, comme l'illustre la figure 28<sup>136</sup>.

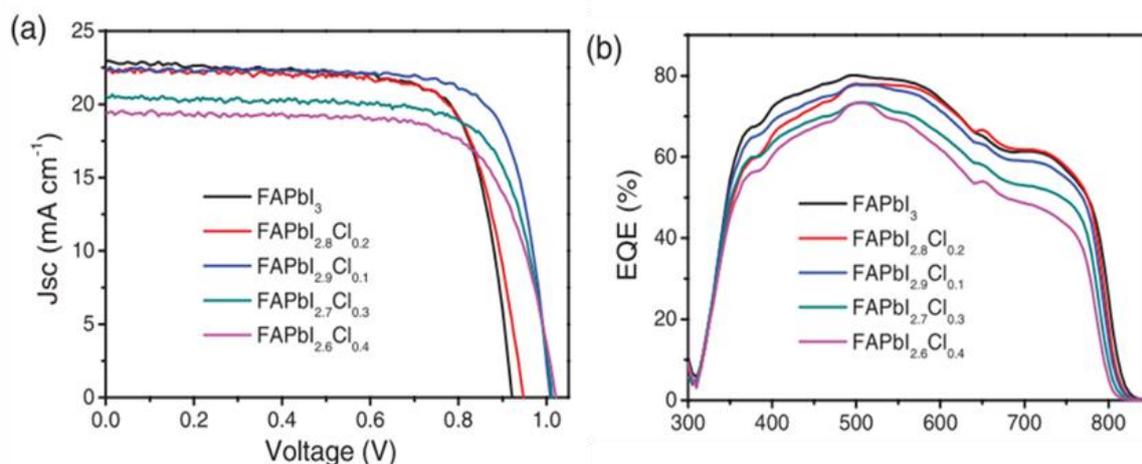


Figure 28: a) Courbes courant potentiel de cellules pérovskites de différentes composition; b) Courbes d'efficacité quantique externe correspondantes<sup>136</sup>

La figure 27 montre que la mesure d'efficacité quantique est bien corrélée au courant de court-circuit de la cellule solaire, la courbe ayant le rendement le plus faible possède également le courant de court-circuit le plus faible.

Tout comme la spectroscopie d'absorption UV-visible et les mesures de performances, cette technique de caractérisation est très souvent utilisée pour suivre le comportement en vieillissement des cellules solaires pérovskite.

#### c- Imagerie de photoluminescence

L'imagerie de photoluminescence est une technique de caractérisation d'imagerie utilisée pour étudier spatialement les facteurs limitant l'efficacité des cellules solaires. La photoluminescence de l'échantillon est mesurée sur toute sa surface et permet d'obtenir une image rendant compte de

l'homogénéité de l'intensité de PL sur toute la cellule. Cette technique présente plusieurs avantages comme la rapidité de la mesure (de l'ordre de quelques secondes) et la non destruction de la cellule (aucun branchement aux électrodes n'est nécessaire) donc les échantillons dégradés (par exemple, ceux pour lesquels les courbes JV seraient non mesurables) peuvent continuer d'être caractérisés.

L'inconvénient de cette caractérisation vient du fait qu'il est impossible de distinguer, à intensité comparable, si un décalage de la longueur d'onde a eu lieu. Afin de pouvoir sélectionner au mieux la gamme de longueur d'onde participant à l'émission observée, des filtres optiques sont utilisés et combinés. Il est ainsi possible d'observer une émission comprise entre 650 nm et 800 nm en utilisant des filtres spécifiques. La figure 29 présente un exemple d'image de photoluminescence de cellule solaire pérovskite <sup>137</sup>.

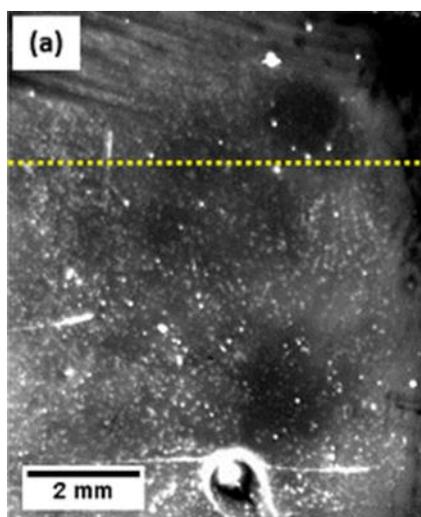


Figure 29: Image de photoluminescence d'une cellule pérovskite <sup>137</sup>

L'imagerie de photoluminescence permet de rendre compte de l'impact du processus de fabrication voire d'encapsulation sur les échantillons et des mécanismes de dégradation ayant lieu au sein de la cellule <sup>138,139</sup>.

Cependant, l'application de cette technique aux cellules de la troisième génération est encore limitée. Mais la méthode est en pleine expansion dans la communauté scientifique, et plusieurs articles font état de l'utilisation de cette technique <sup>137,140</sup>. L'interprétation des images est cependant compliquée lorsque des effets transitoires sont présents et affectent le signal de photoluminescence, comme la migration des halogènes dans la couche pérovskite <sup>141</sup>.

## d- Light Beam Induced Current (LBIC)

La technique de LBIC (mesure de courant induit par un faisceau lumineux) est une méthode permettant d'effectuer une cartographie des performances électriques de la cellule solaire. Cette méthode consiste en la mesure du courant de court-circuit local de l'échantillon. Cette caractérisation permet de sonder le mécanisme photovoltaïque entier : de l'absorption des photons jusqu'à l'extraction des charges.

Cette technique permet de rendre compte de l'état global des performances de la cellule. La figure 30 présente la cartographie en courant de court-circuit d'une cellule pérovskite.

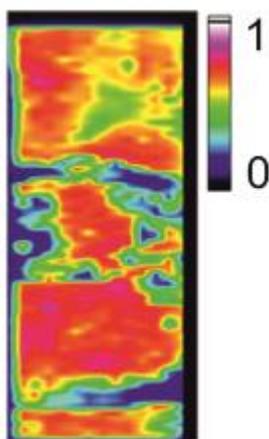


Figure 30: Image de LBIC normalisée d'une cellule solaire pérovskite<sup>142</sup>

Cette technique de caractérisation reste assez peu utilisée dans le domaine des cellules solaires pérovskite<sup>143,144</sup> car l'acquisition d'une image peut être très longue, selon la taille du faisceau laser.

## Conclusion

Dans ce premier chapitre un état de l'art sur les cellules solaires pérovskite a été présenté, allant de leur composition, des mécanismes de dégradation recensés et connus dans la littérature jusqu'à une présentation des techniques de caractérisation utilisées dans le domaine.

Dans une première partie, le matériau pérovskite a été présenté de manière détaillée, allant de ses propriétés électriques, optiques et cristallographiques jusqu'aux différentes compositions existantes. La combinaison de ses différentes propriétés fait de la pérovskite hybride un matériau remarquable pour l'application photovoltaïque.

Dans un second temps, les principaux mécanismes de dégradation liés à la température, l'humidité, l'oxygène et l'illumination ont été exposés. Ils ont été classés en deux catégories, intrinsèque et extrinsèque et leur impact sur la couche active et sur les couches d'interfaces ont clairement été mis en évidence.

Dans la dernière partie de ce chapitre, quelques techniques d'analyse des cellules solaires pérovskites ont été présentées. Leur principe a été brièvement évoqué ainsi que leur intérêt pour les pérovskites. Ces outils ont été classés en deux grandes familles, ceux permettant une analyse seule de la couche active pérovskite et ceux permettant une analyse complète de la cellule solaire.

## Références Bibliographiques

- (1) British Petroleum Company (BP). *BP Statistical Review of World Energy*; 2019. <https://doi.org/10.2307/3324639>.
- (2) IEA. Renewables: IEA report <https://www.iea.org/topics/renewables/>.
- (3) IEA. World Energy outlook 2018: Electricity <https://www.iea.org/weo2018/electricity/>.
- (4) National Renewable Energy Laboratory (NREL). *Best Research-Cell Efficiencies*; 2019.
- (5) Kim, H. S.; Lee, C. R.; Im, J. H.; Lee, K. B.; Moehl, T.; Marchioro, A.; Moon, S. J.; Humphry-Baker, R.; Yum, J. H.; Moser, J. E.; et al. Lead Iodide Perovskite Sensitized All-Solid-State Submicron Thin Film Mesoscopic Solar Cell with Efficiency Exceeding 9%. *Sci. Rep.* **2012**, *2*, 1–7. <https://doi.org/10.1038/srep00591>.
- (6) A. Kojima; K. Teshima; Y. Shirai; T. Miyasaka. Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (17), 6050–6051. <https://doi.org/Doi.10.1021/Ja809598r>.
- (7) Lee, M. M.; Teuscher, J.; Miyasaka, T.; Murakami, T. N.; Snaith, H. J. Efficient Hybrid Solar Cells Based on Meso-Superstructured Organometal Halide Perovskites. *Sci. Reports* **2012**, *338* (6107), 643–647. <https://doi.org/10.1126/science.1228604>.
- (8) Snaith, H. J. Perovskites: The Emergence of a New Era for Low-Cost, High-Efficiency Solar Cells. *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4* (21), 3623–3630. <https://doi.org/10.1021/jz4020162>.
- (9) Tidhar, Y.; Edri, E.; Weissman, H.; Zohar, D.; Hodes, G.; Cahen, D.; Rybtchinski, B.; Kirmayer, S. Crystallization of Methyl Ammonium Lead Halide Perovskites: Implications for Photovoltaic Applications. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (38), 13249–13256. <https://doi.org/10.1021/ja505556s>.
- (10) Glaser, T.; Müller, C.; Sendner, M.; Krekeler, C.; Semonin, O. E.; Hull, T. D.; Yaffe, O.; Owen, J. S.; Kowalsky, W.; Pucci, A.; et al. Infrared Spectroscopic Study of Vibrational Modes in Methylammonium Lead Halide Perovskites. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6* (15), 2913–2918. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.5b01309>.
- (11) Eperon, G. E.; Stranks, S. D.; Menelaou, C.; Johnston, M. B.; Herz, L. M.; Snaith, H. J. Formamidinium Lead Trihalide: A Broadly Tunable Perovskite for Efficient Planar Heterojunction Solar Cells. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7* (3), 982–988. <https://doi.org/10.1039/c3ee43822h>.
- (12) Yang, W. S.; Park, B.-W.; Jung, E. H.; Jeon, N. J.; Kim, Y. C.; Lee, D. U.; Seo, J.; Sik, S. S.; Kim, E. K.; Noh, J. H.; et al. Iodide Management in Formamidinium-Lead-Halide-Based Perovskite Layers for Efficient Solar Cells. *Science (80-. )*. **2017**, *356* (6345), 1376–1379.
- (13) Lee, J.; Kim, D.; Kim, H.; Seo, S.; Cho, S. M.; Park, N. Formamidinium and Cesium Hybridization for Photo- and Moisture-Stable Perovskite Solar Cell. *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5* (20). <https://doi.org/10.1002/aenm.201501310>.
- (14) Choi, H.; Jeong, J.; Kim, H. B.; Kim, S.; Walker, B.; Kim, G. H.; Kim, J. Y. Cesium-Doped Methylammonium Lead Iodide Perovskite Light Absorber for Hybrid Solar Cells. *Nano Energy* **2014**, *7*, 80–85. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2014.04.017>.
- (15) Saliba, M.; Matsui, T.; Seo, J. Y.; Domanski, K.; Correa-Baena, J. P.; Nazeeruddin, M. K.; Zakeeruddin, S. M.; Tress, W.; Abate, A.; Hagfeldt, A.; et al. Cesium-Containing Triple Cation

- Perovskite Solar Cells: Improved Stability, Reproducibility and High Efficiency. *Energy Environ. Sci.* **2016**, *9* (6), 1989–1997. <https://doi.org/10.1039/c5ee03874j>.
- (16) Mitzi, D. B. Synthesis, Crystal Structure, and Optical and Thermal Properties of (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>MI<sub>4</sub> (M = Ge, Sn, Pb). *Chem. Mater.* **1996**, *8* (3), 791–800. <https://doi.org/10.1021/cm9505097>.
- (17) Edri, E.; Kirmayer, S.; Cahen, D.; Hodes, G. High Open-Circuit Voltage Solar Cells Based on Organic-Inorganic Lead Bromide Perovskite. *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4* (6), 897–902. <https://doi.org/10.1021/jz400348q>.
- (18) Goldschmidt, V. M. Die Gesetze Der Krystallochemie. *Naturwissenschaften* **2005**, *14* (21), 477–485. <https://doi.org/10.1007/bf01507527>.
- (19) Green, M. A.; Ho-Baillie, A.; Snaith, H. J. The Emergence of Perovskite Solar Cells. *Nat. Photonics* **2014**, *8* (7), 506–514. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2014.134>.
- (20) Li, C.; Lu, X.; Ding, W.; Feng, L.; Gao, Y.; Guo, Z. Formability of ABX<sub>3</sub> (X = F, Cl, Br, I) Halide Perovskites. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* **2008**, *64* (6), 702–707. <https://doi.org/10.1107/S0108768108032734>.
- (21) Li, C.; Soh, K. C. K.; Wu, P. Formability of ABO<sub>3</sub> Perovskites. *J. Alloys Compd.* **2004**, *372* (1–2), 40–48. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2003.10.017>.
- (22) McKinnon, N. K.; Reeves, D. C.; Akabas, M. H. 5-HT<sub>3</sub> Receptor Ion Size Selectivity Is a Property of the Transmembrane Channel, Not the Cytoplasmic Vestibule Portals. *J. Gen. Physiol.* **2011**, *138* (4), 453–466. <https://doi.org/10.1085/jgp.201110686>.
- (23) Poglitsch, A.; Weber, D. Dynamic Disorder in Methylammoniumtrihalogenoplumbates (II) Observed by Millimeter-Wave Spectroscopy. *J. Chem. Phys.* **1987**, *87* (11), 6373–6378. <https://doi.org/10.1063/1.453467>.
- (24) Hutter, E. M.; Gélvez-Rueda, M. C.; Osharov, A.; Bulović, V.; Grozema, F. C.; Stranks, S. D.; Savenije, T. J. Direct-Indirect Character of the Bandgap in Methylammonium Lead Iodide Perovskite. *Nat. Mater.* **2017**, *16* (1), 115–120. <https://doi.org/10.1038/nmat4765>.
- (25) Sarritzu, V.; Sestu, N.; Marongiu, D.; Chang, X.; Wang, Q.; Masi, S.; Colella, S.; Rizzo, A.; Gocalinska, A.; Pelucchi, E.; et al. Direct or Indirect Bandgap in Hybrid Lead Halide Perovskites? *Adv. Opt. Mater.* **2018**, *6* (10), 1–8. <https://doi.org/10.1002/adom.201701254>.
- (26) Wang, T.; Daiber, B.; Frost, J. M.; Mann, S. A.; Garnett, E. C.; Walsh, A.; Ehrler, B. Indirect to Direct Bandgap Transition in Methylammonium Lead Halide Perovskite. *Energy Environ. Sci.* **2017**, *10* (2), 509–515. <https://doi.org/10.1039/c6ee03474h>.
- (27) De Wolf, S.; Holovsky, J.; Moon, S. J.; Löper, P.; Niesen, B.; Ledinsky, M.; Haug, F. J.; Yum, J. H.; Ballif, C. Organometallic Halide Perovskites: Sharp Optical Absorption Edge and Its Relation to Photovoltaic Performance. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5* (6), 1035–1039. <https://doi.org/10.1021/jz500279b>.
- (28) Leguy, A. M. A.; Azarhoosh, P.; Alonso, M. I.; Campoy-Quiles, M.; Weber, O. J.; Yao, J.; Bryant, D.; Weller, M. T.; Nelson, J.; Walsh, A.; et al. Experimental and Theoretical Optical Properties of Methylammonium Lead Halide Perovskites. *Nanoscale* **2016**, *8* (12), 6317–6327. <https://doi.org/10.1039/c5nr05435d>.
- (29) Chang, Y. H.; Park, C. H. First-Principles Study of the Structural and the Electronic Properties of The. **2004**, *44* (4), 889–893.
- (30) Noh, J. H.; Im, S. H.; Heo, J. H.; Mandal, T. N.; Sang Il Seok. Chemical Management for Colorful,

- Efficient, and Stable Inorganic– Organic Hybrid Nanostructured Solar Cells Jun. *Nano Lett.* **2013**, September-September. <https://doi.org/10.1021/nl400349b>.
- (31) Chopra, K. L.; Paulson, P. D.; Dutta, V. Thin-Film Solar Cells: An Overview. *Prog. Photovolt Res. Appl* **2004**, *8* (12), 69–92. [https://doi.org/10.1016/0960-1481\(96\)88881-1](https://doi.org/10.1016/0960-1481(96)88881-1).
- (32) D’Innocenzo, V.; Grancini, G.; Alcocer, M. J. P.; Kandada, A. R. S.; Stranks, S. D.; Lee, M. M.; Lanzani, G.; Snaith, H. J.; Petrozza, A. Excitons versus Free Charges in Organo-Lead Tri-Halide Perovskites. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 1–6. <https://doi.org/10.1038/ncomms4586>.
- (33) Motta, C.; El-Mellouhi, F.; Sanvito, S. Charge Carrier Mobility in Hybrid Halide Perovskites. *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 1–8. <https://doi.org/10.1038/srep12746>.
- (34) Mandoc, M. M.; Koster, L. J. A.; Blom, P. W. M. Optimum Charge Carrier Mobility in Organic Solar Cells. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90* (13), 1–4. <https://doi.org/10.1063/1.2711534>.
- (35) Stranks, S. D.; Eperon, G. E.; Grancini, G.; Menelaou, C.; Alcocer, M. J. P.; Leijtens, T.; Herz, L. M.; Petrozza, A.; Snaith, H. J. Electron-Hole Diffusion Lengths Exceeding 1 Micrometer in an Organometal Trihalide Perovskite Absorber. *Sci. Reports* **2013**, *342* (October), 341–344. <https://doi.org/10.1126/science.1243982>.
- (36) Herz, L. M.; Snaith, H. J.; Eperon, G. E.; Wehrenfennig, C.; Johnston, M. B. High Charge Carrier Mobilities and Lifetimes in Organolead Trihalide Perovskites. *Adv. Mater.* **2013**, *26* (10), 1584–1589. <https://doi.org/10.1002/adma.201305172>.
- (37) Hoke, E. T.; Slotcavage, D. J.; Dohner, E. R.; Bowring, A. R.; Karunadasa, H. I.; McGehee, M. D. Reversible Photo-Induced Trap Formation in Mixed-Halide Hybrid Perovskites for Photovoltaics. *Chem. Sci.* **2015**, *6* (1), 613–617. <https://doi.org/10.1039/c4sc03141e>.
- (38) Colella, S.; Mosconi, E.; Pellegrino, G.; Alberti, A.; Guerra, V. L. P.; Masi, S.; Listorti, A.; Rizzo, A.; Condorelli, G. G.; De Angelis, F.; et al. Elusive Presence of Chloride in Mixed Halide Perovskite Solar Cells. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5* (20), 3532–3538. <https://doi.org/10.1021/jz501869f>.
- (39) Shen, D.; Yu, X.; Cai, X.; Peng, M.; Ma, Y.; Su, X.; Xiao, L.; Zou, D. Understanding the Solvent-Assisted Crystallization Mechanism Inherent in Efficient Organic-Inorganic Halide Perovskite Solar Cells. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2* (48), 20454–20461. <https://doi.org/10.1039/c4ta05635c>.
- (40) Gao, P.; Graetzel, M.; Nazeeruddin, M. K. Organohalide Lead Perovskites for Photovoltaic Applications. *Energy Environ. Sci.* **2014**, No. 7, 2448–2463. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.5b02893>.
- (41) Chueh, C. C.; Li, C. Z.; Jen, A. K. Y. Recent Progress and Perspective in Solution-Processed Interfacial Materials for Efficient and Stable Polymer and Organometal Perovskite Solar Cells. *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8* (4), 1160–1189. <https://doi.org/10.1039/c4ee03824j>.
- (42) Matsui, T.; Yokoyama, T.; Negami, T.; Sekiguchi, T.; Saliba, M.; Grätzel, M.; Segawa, H. Effect of Rubidium for Thermal Stability of Triple-Cation Perovskite Solar Cells. *Chem. Lett.* **2018**, cl.180211. <https://doi.org/10.1246/cl.180211>.
- (43) Saliba, M.; Matsui, T.; Domansk, K.; Seo, J.-Y.; Ummadisingu, A.; Zakeeruddin, S. M.; Correa-Baena, J.-P.; Tress, W. R.; Abate, A.; Hagfeldt, A.; et al. Incorporation of Rubidium Cations into Perovskite Solar Cells Improves Photovoltaic Performance. *Sci. Reports* **2016**, *354* (6309), 206–209. <https://doi.org/10.1126/science.aah5557>.
- (44) Pellet, N.; Gao, P.; Gregori, G.; Yang, T. Y.; Nazeeruddin, M. K.; Maier, J.; Grätzel, M. Mixed-

- Organic-Cation Perovskite Photovoltaics for Enhanced Solar-Light Harvesting. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2014**, *53* (12), 3151–3157. <https://doi.org/10.1002/anie.201309361>.
- (45) Yi, C.; Luo, J.; Meloni, S.; Boziki, A.; Ashari-Astani, N.; Grätzel, C.; Zakeeruddin, S. M.; Röthlisberger, U.; Grätzel, M. Entropic Stabilization of Mixed A-Cation ABX<sub>3</sub>metal Halide Perovskites for High Performance Perovskite Solar Cells. *Energy Environ. Sci.* **2016**, *9* (2), 656–662. <https://doi.org/10.1039/c5ee03255e>.
- (46) McMeekin, D. P.; Sadoughi, G.; Rehman, W.; Eperon, G. E.; Saliba, M.; Horantner, M. T.; Haghighirad, A.; Sakai, N.; Korte, L.; Rech, B.; et al. A Mixed-Cation Lead Mixed-Halide Perovskite: The Ideal Absorber for Tandem Solar Cells. *Science (80-. )*. **2016**, *351* (6269), accepted. <https://doi.org/10.1126/science.aad5845>.
- (47) Burschka, J.; Pellet, N.; Moon, S. J.; Humphry-Baker, R.; Gao, P.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. Sequential Deposition as a Route to High-Performance Perovskite-Sensitized Solar Cells. *Nature* **2013**, *499* (7458), 316–319. <https://doi.org/10.1038/nature12340>.
- (48) Li, J.; Yao, J.; Xia, H.; Sun, W.; Liu, J.; Peng, L. Transparent Conducting Oxide Free Backside Illuminated Perovskite Solar Cells. *Appl. Phys. Lett.* **2015**, *107* (1). <https://doi.org/10.1063/1.4926363>.
- (49) Liu, M.; Johnston, M. B.; Snaith, H. J. Efficient Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells by Vapour Deposition. *Nature* **2013**, *501* (7467), 395–398. <https://doi.org/10.1038/nature12509>.
- (50) Jain, S. M.; Philippe, B.; Johansson, E. M. J.; Park, B. W.; Rensmo, H.; Edvinsson, T.; Boschloo, G. Vapor Phase Conversion of PbI<sub>2</sub> to CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>: Spectroscopic Evidence for Formation of an Intermediate Phase. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4* (7), 2630–2642. <https://doi.org/10.1039/c5ta08745g>.
- (51) Chen, Q.; Zhou, H.; Hong, Z.; Luo, S.; Duan, H. S.; Wang, H. H.; Liu, Y.; Li, G.; Yang, Y. Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells via Vapor-Assisted Solution Process. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (2), 622–625. <https://doi.org/10.1021/ja411509g>.
- (52) Deng, Y.; Peng, E.; Shao, Y.; Xiao, Z.; Dong, Q.; Huang, J. Scalable Fabrication of Efficient Organolead Trihalide Perovskite Solar Cells with Doctor-Bladed Active Layers. *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8* (5), 1544–1550. <https://doi.org/10.1039/c4ee03907f>.
- (53) Cotella, G.; Baker, J.; Worsley, D.; De Rossi, F.; Pleydell-Pearce, C.; Carnie, M.; Watson, T. One-Step Deposition by Slot-Die Coating of Mixed Lead Halide Perovskite for Photovoltaic Applications. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2017**, *159*, 362–369. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2016.09.013>.
- (54) Wang, Y.; Wu, J.; Zhang, P.; Liu, D.; Zhang, T.; Ji, L.; Gu, X.; David Chen, Z.; Li, S. Stitching Triple Cation Perovskite by a Mixed Anti-Solvent Process for High Performance Perovskite Solar Cells. *Nano Energy* **2017**, *39* (July), 616–625. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.07.046>.
- (55) Ke, W.; Fang, G.; Wang, J.; Qin, P.; Tao, H.; Lei, H.; Liu, Q.; Dai, X.; Zhao, X. Perovskite Solar Cell with an Efficient TiO<sub>2</sub> Compact Film. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6* (18), 15959–15965. <https://doi.org/10.1021/am503728d>.
- (56) Bai, Y.; Mora-Seró, I.; De Angelis, F.; Bisquert, J.; Wang, P. Titanium Dioxide Nanomaterials for Photovoltaic Applications. *Chem. Rev.* **2014**, *114* (19), 10095–10130. <https://doi.org/10.1021/cr400606n>.
- (57) Yang, H.-Y.; Rho, W.-Y.; Lee, S.; Kim, S.; Hahn, Y.-B. TiO<sub>2</sub> Nanoparticles/Nanotubes for Efficient Light Harvesting in Perovskite Solar Cells. *Nanomaterials* **2019**, *9* (3), 326. <https://doi.org/10.3390/nano9030326>.

- (58) Leijtens, T.; Eperon, G. E.; Pathak, S.; Abate, A.; Lee, M. M.; Snaith, H. J. Overcoming Ultraviolet Light Instability of Sensitized TiO<sub>2</sub> with Meso-Superstructured Organometal Tri-Halide Perovskite Solar Cells. *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 1–8. <https://doi.org/10.1038/ncomms3885>.
- (59) Salim, T.; Sun, S.; Abe, Y.; Krishna, A.; Grimsdale, A. C.; Lam, Y. M. Perovskite-Based Solar Cells: Impact of Morphology and Device Architecture on Device Performance. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3* (17), 8943–8969. <https://doi.org/10.1039/c4ta05226a>.
- (60) Huang, J.; Yin, Z.; Zheng, Q. Applications of ZnO in Organic and Hybrid Solar Cells. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4* (10), 3861–3877. <https://doi.org/10.1039/c1ee01873f>.
- (61) Liu, D.; Kelly, T. L. Perovskite Solar Cells with a Planar Heterojunction Structure Prepared Using Room-Temperature Solution Processing Techniques. *Nat. Photonics* **2014**, *8* (2), 133–138. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2013.342>.
- (62) Mahmood, K.; Swain, B. S.; Amassian, A. 16.1% Efficient Hysteresis-Free Mesoporous Perovskite Solar Cells Based on Synergistically Improved ZnO Nanorod Arrays. *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5* (17), 1–11. <https://doi.org/10.1002/aenm.201500568>.
- (63) Kosmulski, M. PH-Dependent Surface Charging and Points of Zero Charge. IV. Update and New Approach. *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, *337* (2), 439–448. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.04.072>.
- (64) Kleinschmidt, A. T.; Root, S. E.; Lipomi, D. J. Poly(3-Hexylthiophene) (P3HT): Fruit Fly or Outlier in Organic Solar Cell Research? *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5* (23), 11396–11400. <https://doi.org/10.1039/c6ta08317j>.
- (65) Zhu, Z.; Bai, Y.; Liu, X.; Chueh, C.-C.; Yang, S.; Jen, A. K.-Y. Enhanced Efficiency and Stability of Inverted Perovskite Solar Cells Using Highly Crystalline SnO<sub>2</sub> Nanocrystals as the Robust Electron-Transporting Layer. *Adv. Mater.* **2016**, *28* (30), 6478–6484. <https://doi.org/10.1002/adma.201600619>.
- (66) Anaraki, E. H.; Kermanpur, A.; Steier, L.; Domanski, K.; Matsui, T.; Tress, W.; Saliba, M.; Abate, A.; Grätzel, M.; Hagfeldt, A.; et al. Highly Efficient and Stable Planar Perovskite Solar Cells by Solution-Processed Tin Oxide. *Energy Environ. Sci.* **2016**, *9* (10), 3128–3134. <https://doi.org/10.1039/c6ee02390h>.
- (67) Docampo, P.; Ball, J. M.; Darwich, M.; Eperon, G. E.; Snaith, H. J. Efficient Organometal Trihalide Perovskite Planar-Heterojunction Solar Cells on Flexible Polymer Substrates. *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 1–6. <https://doi.org/10.1038/ncomms3761>.
- (68) Wu, W. Q.; Chen, D.; Caruso, R. A.; Cheng, Y. B. Recent Progress in Hybrid Perovskite Solar Cells Based on N-Type Materials. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5* (21), 10092–10109. <https://doi.org/10.1039/c7ta02376f>.
- (69) Burschka, J.; Dualeh, A.; Kessler, F.; Baranoff, E.; Cevey-Ha, N. L.; Yi, C.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. Tris(2-(1 H -Pyrazol-1-Yl)Pyridine)Cobalt(III) as p-Type Dopant for Organic Semiconductors and Its Application in Highly Efficient Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (45), 18042–18045. <https://doi.org/10.1021/ja207367t>.
- (70) Fabregat-Santiago, F.; Bisquert, J.; Cevey, L.; Chen, P.; Wang, M.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M. Electron Transport and Recombination in Solid-State Dye Solar Cell with Spiro-OMeTAD as Hole Conductor. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (2), 558–562. <https://doi.org/10.1021/ja805850q>.
- (71) Wang, S.; Huang, Z.; Wang, X.; Li, Y.; Günther, M.; Valenzuela, S.; Parikh, P.; Cabrerros, A.;

- Xiong, W.; Meng, Y. S. Unveiling the Role of TBP-LiTFSI Complexes in Perovskite Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, No. 140, 16720–16730. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b09809>.
- (72) Wang, S.; Sina, M.; Parikh, P.; Uekert, T.; Shahbazian, B.; Devaraj, A.; Meng, Y. S. Role of 4-Tert-Butylpyridine as a Hole Transport Layer Morphological Controller in Perovskite Solar Cells. *Nano Lett.* **2016**, *16* (9), 5594–5600. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b02158>.
- (73) Dang, M. T.; Hirsch, L.; Wantz, G. P3HT:PCBM, Best Seller in Polymer Photovoltaic Research. *Adv. Mater.* **2011**, *23* (31), 3597–3602. <https://doi.org/10.1002/adma.201100792>.
- (74) Xiao, J.; Shi, J.; Liu, H.; Xu, Y.; Lv, S.; Luo, Y.; Li, D.; Meng, Q.; Li, Y. Efficient CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> Perovskite Solar Cells Based on Graphdiyne (GD)-Modified P3HT Hole-Transporting Material. *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5* (8), 1–7. <https://doi.org/10.1002/aenm.201401943>.
- (75) Bi, D.; Boschloo, G.; Schwarzmüller, S.; Yang, L.; Johansson, E. M. J.; Hagfeldt, A. Efficient and Stable CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>-Sensitized ZnO Nanorod Array Solid-State Solar Cells. *Nanoscale* **2013**, *5* (23), 11686–11691. <https://doi.org/10.1039/c3nr01542d>.
- (76) Jung, E. H.; Jeon, N. J.; Park, E. Y.; Moon, C. S.; Shin, T. J.; Yang, T.-Y.; Noh, J. H.; Seo, J. Efficient, Stable and Scalable Perovskite Solar Cells Using Poly(3-Hexylthiophene). *Nature* **2019**, *567* (7749), 511–515. <https://doi.org/10.1038/s41586-019-1036-3>.
- (77) Bakr, Z. H.; Wali, Q.; Fakharuddin, A.; Schmidt-Mende, L.; Brown, T. M.; Jose, R. Advances in Hole Transport Materials Engineering for Stable and Efficient Perovskite Solar Cells. *Nano Energy* **2017**, *34* (November 2016), 271–305. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.02.025>.
- (78) Namkoong, G.; Boland, P.; Lee, K.; Dean, J. Design of Organic Tandem Solar Cells Using PCPDTBT: PC61 BM and P3HT: PC71BM. *J. Appl. Phys.* **2010**, *107* (12). <https://doi.org/10.1063/1.3448271>.
- (79) Heo, J. H.; Im, S. H.; Noh, J. H.; Mandal, T. N.; Lim, C. S.; Chang, J. A.; Lee, Y. H.; Kim, H. J.; Sarkar, A.; Nazeeruddin, M. K.; et al. Efficient Inorganic–Organic Hybrid Heterojunction Solar Cells Containing Perovskite Compound and Polymeric Hole Conductors. *Nat. Photonics* **2013**, *7* (6), 486–491. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2013.80>.
- (80) Kim, C.; Ryu, S.; Seo, J.; Seok, S. I. II; Yang, W. S.; Noh, J. H.; Jeon, N. J.; Kim, Y. C.; Ryu, S.; Seo, J.; et al. High-Performance Photovoltaic Perovskite Layers Fabricated through Intramolecular Exchange. *Science (80-. )*. **2015**, *348* (May), 1–12. <https://doi.org/10.1126/science.aaa9272>.
- (81) Jiang, X.; Yu, Z.; Zhang, Y.; Lai, J.; Li, J.; Gurzadyan, G. G.; Yang, X.; Sun, L. High-Performance Regular Perovskite Solar Cells Employing Low-Cost Poly(Ethylenedioxythiophene) as a Hole-Transporting Material. *Nature* **2017**, *7* (January), 1–9. <https://doi.org/10.1038/srep42564>.
- (82) Jørgensen, M.; Norrman, K.; Krebs, F. C. Stability/Degradation of Polymer Solar Cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2008**, *92* (7), 686–714. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2008.01.005>.
- (83) Yambem, S. D.; Liao, K. S.; Alley, N. J.; Curran, S. A. Stable Organic Photovoltaics Using Ag Thin Film Anodes. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22* (14), 6894–6898. <https://doi.org/10.1039/c2jm15670a>.
- (84) Zhang, Y.; Hu, X.; Chen, L.; Huang, Z.; Fu, Q.; Liu, Y.; Zhang, L.; Chen, Y. Flexible, Hole Transporting Layer-Free and Stable CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>/PC61BM Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells. *Org. Electron. physics, Mater. Appl.* **2016**, *30*, 281–288. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2016.01.002>.
- (85) National Renewable Energy Laboratory (NREL). National Renewable Energy Labs (NREL) Best Research-Cell Efficiencies Chart. **2019**.
- (86) Commission électrotechnique internationale. *Norme Internationale CEI 61215*; 2005.

- (87) Reese, M. O.; Gevorgyan, S. A.; Jørgensen, M.; Bundgaard, E.; Kurtz, S. R.; Ginley, D. S.; Olson, D. C.; Lloyd, M. T.; Morvillo, P.; Katz, E. A.; et al. Consensus Stability Testing Protocols for Organic Photovoltaic Materials and Devices. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2011**, *95* (5), 1253–1267. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2011.01.036>.
- (88) Matteocci, F.; Cinà, L.; Lamanna, E.; Cacovich, S.; Divitini, G.; Midgley, P. A.; Ducati, C.; Di Carlo, A. Encapsulation for Long-Term Stability Enhancement of Perovskite Solar Cells. *Nano Energy* **2016**, *30* (July), 162–172. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.09.041>.
- (89) Weerasinghe, H. C.; Dkhissi, Y.; Scully, A. D.; Caruso, R. A.; Cheng, Y. B. Encapsulation for Improving the Lifetime of Flexible Perovskite Solar Cells. *Nano Energy* **2015**, *18*, 118–125. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2015.10.006>.
- (90) Cheacharoen, R.; Rolston, N.; Harwood, D.; Bush, K. A.; Dauskardt, R. H.; McGehee, M. D. Design and Understanding of Encapsulated Perovskite Solar Cells to Withstand Temperature Cycling. *Energy Environ. Sci.* **2018**, *11* (1), 144–150. <https://doi.org/10.1039/c7ee02564e>.
- (91) E. Klampaftis; Richards, B. S. Improvement in Multi-Crystalline Silicon Solar Cell Efficiency via Addition of Luminescent Material to EVA Encapsulation Layer. *Prog. Photovoltaics* **2013**, No. October 2011, 156–172. <https://doi.org/10.1002/pip>.
- (92) Singh, P.; Ravindra, N. M. Temperature Dependence of Solar Cell Performance - An Analysis. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2012**, *101* (June 2012), 36–45. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2012.02.019>.
- (93) Dualeh, A.; Gao, P.; Seok, S. II; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. Thermal Behavior of Methylammonium Lead-Trihalide Perovskite Photovoltaic Light Harvesters. *Chem. Mater.* **2014**, *26* (21), 6160–6164. <https://doi.org/10.1021/cm502468k>.
- (94) Stone, K. H.; Gold-Parker, A.; Pool, V. L.; Unger, E. L.; Bowring, A. R.; McGehee, M. D.; Toney, M. F.; Tassone, C. J. Transformation from Crystalline Precursor to Perovskite in PbCl<sub>2</sub>-Derived MAPbI<sub>3</sub>. *Nat. Commun.* **2018**, *9* (1). <https://doi.org/10.1038/s41467-018-05937-4>.
- (95) Yu, H.; Wang, F.; Xie, F.; Li, W.; Chen, J.; Zhao, N. The Role of Chlorine in the Formation Process of “CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>-XCl<sub>x</sub>” Perovskite. *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24* (45), 7102–7108. <https://doi.org/10.1002/adfm.201401872>.
- (96) Conings, B.; Drijkoningen, J.; Gauquelin, N.; Babayigit, A.; D’Haen, J.; D’Olieslaeger, L.; Ethirajan, A.; Verbeeck, J.; Manca, J.; Mosconi, E.; et al. Intrinsic Thermal Instability of Methylammonium Lead Trihalide Perovskite. *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5* (15), 1–8. <https://doi.org/10.1002/aenm.201500477>.
- (97) Charles, B.; Dillon, J.; Weber, O. J.; Islam, M. S.; Weller, M. T. Understanding the Stability of Mixed A-Cation Lead Iodide Perovskites. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5* (43), 22495–22499. <https://doi.org/10.1039/c7ta08617b>.
- (98) Wang, Y.; Zhang, T.; Kan, M.; Zhao, Y. Bifunctional Stabilization of All-Inorganic  $\alpha$ -CsPbI<sub>3</sub> Perovskite for 17% Efficiency Photovoltaics. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140* (39), 12345–12348. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b07927>.
- (99) Boyd, C. C.; Cheacharoen, R.; Leijtens, T.; McGehee, M. D. Understanding Degradation Mechanisms and Improving Stability of Perovskite Photovoltaics. *Chem. Rev.* **2019**, *119* (5), 3418–3451. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00336>.
- (100) Jeon, N. J.; Noh, J. H.; Yang, W. S.; Kim, Y. C.; Ryu, S.; Seo, J.; Seok, S. II. Compositional Engineering of Perovskite Materials for High-Performance Solar Cells. *Nature* **2015**, *517* (7535), 476–480. <https://doi.org/10.1038/nature14133>.

- (101) Li, Z.; Yang, M.; Park, J. S.; Wei, S. H.; Berry, J. J.; Zhu, K. Stabilizing Perovskite Structures by Tuning Tolerance Factor: Formation of Formamidinium and Cesium Lead Iodide Solid-State Alloys. *Chem. Mater.* **2016**, *28* (1), 284–292. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b04107>.
- (102) Habisreutinger, S. N.; Leijtens, T.; Eperon, G. E.; Stranks, S. D.; Nicholas, R. J.; Snaith, H. J. Carbon Nanotube/Polymer Composites as a Highly Stable Hole Collection Layer in Perovskite Solar Cells. *Nano Lett.* **2014**, *14* (10), 5561–5568. <https://doi.org/10.1021/nl501982b>.
- (103) Jørgensen, M.; Norrman, K.; Gevorgyan, S. A.; Tromholt, T.; Andreasen, B.; Krebs, F. C. Stability of Polymer Solar Cells. *Adv. Mater.* **2012**, *24* (5), 580–612. <https://doi.org/10.1002/adma.201104187>.
- (104) Malinauskas, T.; Tomkute-Luksiene, D.; Sens, R.; Daskeviciene, M.; Send, R.; Wonneberger, H.; Jankauskas, V.; Bruder, I.; Getautis, V. Enhancing Thermal Stability and Lifetime of Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells via Molecular Engineering of the Hole-Transporting Material Spiro-OMeTAD. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7* (21), 11107–11116. <https://doi.org/10.1021/am5090385>.
- (105) Hawash, Z.; Ono, L. K.; Raga, S. R.; Lee, M. V.; Qi, Y. Air-Exposure Induced Dopant Redistribution and Energy Level Shifts in Spin-Coated Spiro-Meotad Films. *Chem. Mater.* **2015**, *27* (2), 562–569. <https://doi.org/10.1021/cm504022q>.
- (106) Yang, J.; Siempelkamp, B. D.; Mosconi, E.; De Angelis, F.; Kelly, T. L. Origin of the Thermal Instability in CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> Thin Films Deposited on ZnO. *Chem. Mater.* **2015**, *27* (12), 4229–4236. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b01598>.
- (107) Domanski, K.; Correa-Baena, J. P.; Mine, N.; Nazeeruddin, M. K.; Abate, A.; Saliba, M.; Tress, W.; Hagfeldt, A.; Grätzel, M. Not All That Glitters Is Gold: Metal-Migration-Induced Degradation in Perovskite Solar Cells. *ACS Nano* **2016**, *10* (6), 6306–6314. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.6b02613>.
- (108) Barker, A. J.; Sadhanala, A.; Deschler, F.; Gandini, M.; Senanayak, S. P.; Pearce, P. M.; Mosconi, E.; Pearson, A. J.; Wu, Y.; Srimath Kandada, A. R.; et al. Defect-Assisted Photoinduced Halide Segregation in Mixed-Halide Perovskite Thin Films. *ACS Energy Lett.* **2017**, *2* (6), 1416–1424. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.7b00282>.
- (109) Bischak, C. G.; Hetherington, C. L.; Wu, H.; Aloni, S.; Ogletree, D. F.; Limmer, D. T.; Ginsberg, N. S. Origin of Reversible Photoinduced Phase Separation in Hybrid Perovskites. *Nano Lett.* **2017**, *17* (2), 1028–1033. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b04453>.
- (110) Mateker, W. R.; McGehee, M. D. Progress in Understanding Degradation Mechanisms and Improving Stability in Organic Photovoltaics. *Adv. Mater.* **2017**, *29* (10). <https://doi.org/10.1002/adma.201603940>.
- (111) Hoke, E. T.; Sachs-Quintana, I. T.; Lloyd, M. T.; Kauvar, I.; Mateker, W. R.; Nardes, A. M.; Peters, C. H.; Kopidakis, N.; McGehee, M. D. The Role of Electron Affinity in Determining Whether Fullerenes Catalyze or Inhibit Photooxidation of Polymers for Solar Cells. *Adv. Energy Mater.* **2012**, *2* (11), 1351–1357. <https://doi.org/10.1002/aenm.201200169>.
- (112) Roose, B.; Baena, J. P. C.; Gödel, K. C.; Graetzel, M.; Hagfeldt, A.; Steiner, U.; Abate, A. Mesoporous SnO<sub>2</sub> electron Selective Contact Enables UV-Stable Perovskite Solar Cells. *Nano Energy* **2016**, *30* (October), 517–522. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.10.055>.
- (113) Duong, T.; Wu, Y. L.; Shen, H.; Peng, J.; Zhao, S.; Wu, N.; Lockrey, M.; White, T.; Weber, K.; Catchpole, K. Light and Elevated Temperature Induced Degradation (LeTID) in Perovskite Solar

- Cells and Development of Stable Semi-Transparent Cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2018**, *188* (August), 27–36. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2018.08.017>.
- (114) Saidaminov, M. I.; Kim, J.; Jain, A.; Quintero-Bermudez, R.; Tan, H.; Long, G.; Tan, F.; Johnston, A.; Zhao, Y.; Voznyy, O.; et al. Suppression of Atomic Vacancies via Incorporation of Isovalent Small Ions to Increase the Stability of Halide Perovskite Solar Cells in Ambient Air. *Nat. Energy* **2018**, *3* (8), 648–654. <https://doi.org/10.1038/s41560-018-0192-2>.
- (115) Abate, A.; Leijtens, T.; Pathak, S.; Teuscher, J.; Avolio, R.; Errico, M. E.; Kirkpatrick, J.; Ball, J. M.; Docampo, P.; McPherson, I.; et al. Lithium Salts as “Redox Active” p-Type Dopants for Organic Semiconductors and Their Impact in Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15* (7), 2572–2579. <https://doi.org/10.1039/c2cp44397j>.
- (116) Cappel, U. B.; Daeneke, T.; Bach, U. Oxygen-Induced Doping of Spiro-MeOTAD in Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells and Its Impact on Device Performance. *Nano Lett.* **2012**, *12* (9), 4925–4931. <https://doi.org/10.1021/nl302509q>.
- (117) Zhou, H.; Qi, C.; Li, G.; Luo, S.; Song, T.; Duan, H.-S.; Hong, Z.; You, J.; Liu, Y.; Yang, Y. Interface Engineering of Highly Efficient Perovskite Solar Cells. *Sci. Reports* **2014**, *345* (6196), 542–546.
- (118) Frost, J. M.; Butler, K. T.; Brivio, F.; Hendon, C. H.; van Schilfgaarde, M.; Walsh, A. Atomistic Origins of High-Performance in Hybrid Halide Perovskite Solar Cells. *Nano Lett.* **2014**, *14* (5), 2584–2590. <https://doi.org/10.1021/nl500390f>.
- (119) Leguy, A. M. A.; Hu, Y.; Campoy-Quiles, M.; Alonso, M. I.; Weber, O. J.; Azarhoosh, P.; van Schilfgaarde, M.; Weller, M. T.; Bein, T.; Nelson, J.; et al. Reversible Hydration of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> in Films, Single Crystals, and Solar Cells. *Chem. Mater.* **2015**, *27* (9), 3397–3407. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b00660>.
- (120) Christians, J. A.; Miranda Herrera, P. A.; Kamat, P. V. Transformation of the Excited State and Photovoltaic Efficiency of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> Perovskite upon Controlled Exposure to Humidified Air. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (4), 1530–1538. <https://doi.org/10.1021/ja511132a>.
- (121) El-Mellouhi, F.; Marzouk, A.; Bentría, E. T.; Rashkeev, S. N.; Kais, S.; Alharbi, F. H. Hydrogen Bonding and Stability of Hybrid Organic–Inorganic Perovskites. *ChemSusChem* **2016**, *9* (18), 2648–2655. <https://doi.org/10.1002/cssc.201600864>.
- (122) Wang, Q.; Chen, B.; Liu, Y.; Deng, Y.; Bai, Y.; Dong, Q.; Huang, J. Scaling Behavior of Moisture-Induced Grain Degradation in Polycrystalline Hybrid Perovskite Thin Films. *Energy Environ. Sci.* **2017**, *10* (2), 516–522. <https://doi.org/10.1039/c6ee02941h>.
- (123) Cao, J.; Yin, J.; Yuan, S.; Zhao, Y.; Li, J.; Zheng, N. Thiols as Interfacial Modifiers to Enhance the Performance and Stability of Perovskite Solar Cells. *Nanoscale* **2015**, *7*, 9443–9447. <https://doi.org/10.1039/c5nr01820j>.
- (124) Bella, F.; Griffini, G.; Saracco, G.; Grätzel, M.; Hagfeldt, A.; Turri, S.; Gerbaldi, C. Improving Efficiency and Stability of Perovskite Solar Cells with Photocurable Fluoropolymers. *Sci. Reports* **2016**, *354* (6309), 203–206.
- (125) Choi, K.; Lee, J.; Kim, H. II; Park, C. W.; Kim, G. W.; Choi, H.; Park, S.; Park, S. A.; Park, T. Thermally Stable, Planar Hybrid Perovskite Solar Cells with High Efficiency. *Energy Environ. Sci.* **2018**, *11* (11), 3238–3247. <https://doi.org/10.1039/c8ee02242a>.
- (126) Magomedov, A.; Kasparavičius, E.; Rakstys, K.; Paek, S.; Gasilova, N.; Genevičius, K.; Juška, G.; Malinauskas, T.; Nazeeruddin, M. K.; Getautis, V. Pyridination of Hole Transporting Material in Perovskite Solar Cells Questions the Long-Term Stability. *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6* (33), 8874–8878. <https://doi.org/10.1039/c8tc02242a>.

- (127) Han, Y.; Meyer, S.; Dkhissi, Y.; Weber, K.; Pringle, J. M.; Bach, U.; Spiccia, L.; Cheng, Y. B. Degradation Observations of Encapsulated Planar CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> Perovskite Solar Cells at High Temperatures and Humidity. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3* (15), 8139–8147. <https://doi.org/10.1039/c5ta00358j>.
- (128) Hu, Y.; Si, S.; Mei, A.; Rong, Y.; Liu, H.; Li, X.; Han, H. Stable Large-Area (10 × 10 Cm<sup>2</sup>) Printable Mesoscopic Perovskite Module Exceeding 10% Efficiency. *Sol. RRL* **2017**, *1* (2), 1600019. <https://doi.org/10.1002/solr.201600019>.
- (129) Gravereau, P. *Introduction à La Pratique de La Diffraction Des Rayons X Par Les Poudres*; 2012.
- (130) Kim, S.; Bae, S.; Lee, S. W.; Cho, K.; Lee, K. D.; Kim, H.; Park, S.; Kwon, G.; Ahn, S. W.; Lee, H. M.; et al. Relationship between Ion Migration and Interfacial Degradation of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> Perovskite Solar Cells under Thermal Conditions. *Sci. Rep.* **2017**, *7* (1), 1–9. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-00866-6>.
- (131) Tang, X.; Brandl, M.; May, B.; Levchuk, I.; Hou, Y.; Richter, M.; Chen, H.; Chen, S.; Kahmann, S.; Osvet, A.; et al. Photoinduced Degradation of Methylammonium Lead Triiodide Perovskite Semiconductors. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4* (41), 15896–15903. <https://doi.org/10.1039/c6ta06497c>.
- (132) Sun, X. G.; Shi, Z. F.; Li, Y.; Lei, L. Z.; Li, S.; Wu, D.; Xu, T. T.; Tian, Y. T.; Li, X. J. Effect of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>I Concentration on the Physical Properties of Solution-Processed Organometal Halide Perovskite CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>. *J. Alloys Compd.* **2017**, *706*, 274–279. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.02.256>.
- (133) Nie, W.; Tsai, H.; Asadpour, R.; Blancon, J.-C.; Neukirch, A. J.; Gupta, G.; Crochet, J. J.; Chhowalla, M.; Tretiak, S.; Alam, M. A.; et al. High-Efficiency Solution-Processed Perovskite Solar Cells with Millimeter-Scale Grains. *Sci. (80-. )* **2015**, *347* (6221), 522–525. <https://doi.org/10/f8mk9g>.
- (134) Lau, W. S. *Infrared Characterization for Microelectronics*, World Scie.; 1999.
- (135) Idígoras, J.; Todinova, A.; Sánchez-Valencia, J. R.; Barranco, A.; Borrás, A.; Anta, J. A. The Interaction between Hybrid Organic–Inorganic Halide Perovskite and Selective Contacts in Perovskite Solar Cells: An Infrared Spectroscopy Study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18* (19), 13583–13590. <https://doi.org/10.1039/C6CP01265E>.
- (136) Mu, C.; Pan, J.; Feng, S.; Li, Q.; Xu, D. Quantitative Doping of Chlorine in Formamidinium Lead Trihalide (FAPbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub>) for Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells. *Adv. Energy Mater.* **2017**, *7* (6), 1601297. <https://doi.org/10.1002/aenm.201601297>.
- (137) Hameiri, Z.; Soufiani, A. M.; Juhl, M. K.; Jiang, L.; Huang, F.; Cheng, Y.-B.; Kampwerth, H.; Weber, J. W.; Green, M. A.; Trupke, T. Photoluminescence and Electroluminescence Imaging of Perovskite Solar Cells. *Prog. Photovoltaics* **2015**, No. 23, 1697–1705. <https://doi.org/10.1002/pip>.
- (138) Seeland, M.; Rsch, R.; Hoppe, H. Luminescence Imaging of Polymer Solar Cells: Visualization of Progressing Degradation. *J. Appl. Phys.* **2011**, *109* (6). <https://doi.org/10.1063/1.3553864>.
- (139) Jeranko, T.; Tributsch, H.; Sariciftci, N. S.; Hummelen, J. C. Patterns of Efficiency and Degradation of Composite Polymer Solar Cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2004**, *83* (2–3), 247–262. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2004.02.028>.
- (140) El-Hajje, G.; Momblona, C.; Gil-Escrig, L.; Ávila, J.; Guillemot, T.; Guillemoles, J. F.; Sessolo, M.; Bolink, H. J.; Lombez, L. Quantification of Spatial Inhomogeneity in Perovskite Solar Cells by Hyperspectral Luminescence Imaging. *Energy Environ. Sci.* **2016**, *9* (7), 2286–2294.

<https://doi.org/10.1039/c6ee00462h>.

- (141) DeQuilettes, D. W.; Zhang, W.; Burlakov, V. M.; Graham, D. J.; Leijtens, T.; Osherov, A.; Bulović, V.; Snaith, H. J.; Ginger, D. S.; Stranks, S. D. Photo-Induced Halide Redistribution in Organic-Inorganic Perovskite Films. *Nat. Commun.* **2016**, *7* (May). <https://doi.org/10.1038/ncomms11683>.
- (142) Razza, S.; Di Giacomo, F.; Matteocci, F.; Cinà, L.; Palma, A. L.; Casaluci, S.; Cameron, P.; D'Epifanio, A.; Licocchia, S.; Reale, A.; et al. Perovskite Solar Cells and Large Area Modules (100 Cm<sup>2</sup>) Based on an Air Flow-Assisted Pbl<sub>2</sub>blade Coating Deposition Process. *J. Power Sources* **2015**, *277*, 286–291. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.12.008>.
- (143) Razza, S.; Di Giacomo, F.; Matteocci, F.; Cinà, L.; Palma, A. L.; Casaluci, S.; Cameron, P.; D'Epifanio, A.; Licocchia, S.; Reale, A.; et al. Perovskite Solar Cells and Large Area Modules (100 Cm<sup>2</sup>) Based on an Air Flow-Assisted Pbl<sub>2</sub> Blade Coating Deposition Process. *J. Power Sources* **2015**, *277*, 286–291. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.12.008>.
- (144) Li, Z.; Klein, T. R.; Kim, D. H.; Yang, M.; Berry, J. J.; Van Hest, M. F. A. M.; Zhu, K. Scalable Fabrication of Perovskite Solar Cells. *Nat. Rev. Mater.* **2018**, *3*, 1–20. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2018.17>.



# Chapitre II –

## Optimization of chloride / iodide ratio for low temperature processing of AZO-based $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ perovskite solar devices

La première étape de l'optimisation de notre cellule solaire consiste en l'élaboration d'une couche active efficace sur une couche de transport d'AZO, déposée à partir d'une solution colloïdales de nanoparticules par un procédé compatible basse température et substrats flexibles. Il a été mentionné que la  $\text{MAPbI}_3$  est généralement réalisée à partir d'un mélange de précurseurs iodés et chlorés. L'impact des proportions de ces derniers influence fortement les performances PV de la cellule solaire, par conséquent une étude de l'impact du ratio iode/chlore dans la formulation de la couche pérovskite a été réalisée dans ce chapitre.

## Abstract

Organic-inorganic lead halide perovskites are an ideal and competitive candidate in the photovoltaic field because of their well-adapted opto-electronic properties. Currently, one of the most studied perovskites is methylammonium lead halides, the halides being a mixture of iodide and chloride ( $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ ). This perovskite is of particular interest because of its potential to form preferential crystalline orientations and ability to showcase improved performances through the addition of chloride in the formation of the perovskite. The material can be fabricated by various synthesis methods involving different precursors. As of date, the main challenge posed by the technology is succeeding in synthesizing perovskite devices by low temperature processes in order to develop flexible technologies. As a result, nanoparticle deposition from colloidal suspension and low temperature curing are attractive methods for the design of these perovskite devices. Here, solar cells based on aluminium doped zinc oxide (AZO) electron transport layer were fabricated using a low temperature compatible process. In order to optimize the performances of perovskite deposited on an AZO layer, we present a careful study of the influence of the introduced chloride proportion. An optimal chloride ratio, different from the one generally observed in literature has been here determined and correlated with the chloride behaviour inside the perovskite layer.

## Introduction

The field of photovoltaics has indubitably been affected in the past years by the third generation of photovoltaics based on perovskite solar cells (PSC). PSCs have shown very promising results, with performance levels close to 24%<sup>1</sup> being recorded in these devices in the past few years. Their performance can be attributed to their ideal properties such as long carrier diffusion length<sup>2</sup> and the weak binding energy of its excitons<sup>3</sup>. Despite their high potential, PV performances of PSCs are extremely dependent on their chosen architecture and the materials used as charge extraction layers. In the most widely used architectures, the perovskite layer is sandwiched between an electron transport layer and a hole transport layer (ETL and HTL respectively), which are generally TiO<sub>2</sub> for the ETL and 2,2',7,7'-tetrakis-(N,N-di-4-methoxyphenylamino)-9,9'-spirobifluorene (Spiro-OMeTAD) for the HTL<sup>4,5</sup>. The mesoporous form of TiO<sub>2</sub> is the most commonly used to reach performance levels greater than 20%<sup>6,7</sup>. However, this form is not compatible with a flexible application and thus alternatives based on low temperature processes such as nanoparticle deposition from colloidal suspension should have to be considered. In particular, several studies have been conducted concerning the usage of metal oxides, specifically ZnO in PSCs which has shown acceptable performance levels of around 15%<sup>8,9</sup>. However, due to its poor stability<sup>10</sup>, studies have shifted their attention instead to Aluminum doped ZnO (AZO)<sup>11-13</sup>, which possesses a more stable interface with perovskite<sup>14</sup> and allows for a shift in energy of the Fermi level in the direction of the conduction band ultimately reducing the work function<sup>15</sup>. Aluminum doping increases carrier concentration and electron mobility, improving the conductivity of the material. Thus, AZO has superior optical and electrical properties compared to that of TiO<sub>2</sub><sup>16</sup>. Although AZO is sparsely studied<sup>13,16</sup>, recent articles concerning its application have demonstrated its advantages and potential for high performances<sup>17</sup>.

One of the primary objectives of this study is to develop a low-temperature manufacturing process fully adaptable to flexible substrates of perovskite solar cells. In doing so, the study has been limited to the most well-known and studied perovskite form, the so-called MAPbI<sub>3</sub> (MA = methylammonium CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>). Although alternative structures with different combinations of organic cations, metallic cations and halogenated anions that provide

optimum performance<sup>18,19</sup> and better stability are used today, the first worthy performances in the field have been obtained with this formulation<sup>4</sup>. The coating process of this perovskite layer can be effectuated using a "one-step" method ensuring a good crystallization of the layer<sup>20</sup>, and thus making it easier to scale up the process. A literature survey suggests that MAPbI<sub>3</sub> perovskites contain a certain fraction of chloride and thus should actually be denoted as MAPbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub>. Indeed, it has been clearly demonstrated in literature that the usage of chlorinated precursors can considerably improve performance levels of these PSCs, by improving the overall crystallinity of the active layer<sup>21-23</sup>. Several explanations for this phenomenon have been proposed in the scientific community, mainly attributing this phenomenon to the passivating role of PbCl<sub>2</sub>. The latter may allow for defect passivation at the grain boundaries of the perovskite, thus limiting the recombination rate<sup>24-26</sup>. Furthermore, the addition of chloride in the formulation of PSCs gives improved electronic properties due to the nature of the layer on which the perovskite is deposited. In the case of perovskite deposition on a TiO<sub>2</sub> surface, favourable chloride-titanium interactions occur at the interface resulting in a curvature of the conduction band, and allowing for better charge collection<sup>27,28</sup>. This indicates a dependency of the perovskite microstructure on the nature of the ETL.

As our study concerns PSCs based on AZO, determining the amount and form of the added chloride and the influence of the precursors used in perovskite crystallization and in device performance is essential. According to literature, the addition of chloride can be achieved through two components: PbCl<sub>2</sub>, MAI or a combination of both<sup>29</sup>. Each has a different role in the formation process of the perovskite. The use of MAI induces a slower conversion of the perovskite film through the introduction of a MA<sup>+</sup> rich environment<sup>30</sup>, also favouring the growth of crystalline domains during the annealing step as well<sup>31</sup>. From using PbCl<sub>2</sub>, nucleation seeds are formed, which induces a modification of the nucleation process and therefore an alteration to the growth kinetics of the crystallite<sup>30,32</sup>. In many papers, the combination of the two types of precursors (PbCl<sub>2</sub> + MAI), typically in a molar ratio of 1:3 has been used on a TiO<sub>2</sub> layer<sup>24,26,28,32-34</sup>. The MAI excess can provide an environment rich in MA<sup>+</sup> cations, while PbCl<sub>2</sub> improves the quality of the crystalline structure. The pathways for the loss of excess MA<sup>+</sup> are considered to be due to the volatilization of MAI<sup>29</sup>, which is formed in situ during the perovskite formation process. The use of chlorinated precursors

has one drawback however: there is a risk for the formation of a purely chlorinated perovskite phase,  $\text{MAPbCl}_3$ <sup>22,35,36</sup>, which can be detrimental if present in large amounts, because of its unappropriated bandgap which is too high in energy<sup>35</sup>.

As the nature of the ETL influences the perovskite microstructure, the aim of our study is to optimize  $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  perovskite formulation on the AZO layer by manipulating the  $\text{PbCl}_2$  : MAI ratio. This is a novel study because most research presented in published literature concerns perovskite layer optimization on a  $\text{TiO}_2$ -based ETL. A comprehensive study on the impact of chloride in perovskite microstructure and performance was able to be conducted by using a full set of characterization tools (XRD, UV-Vis, PL, and FTIR) correlated with the evaluation of the photovoltaic parameters. An optimal formulation specific to AZO substrates was determined in order to maximize the PV performance. The effect of chloride and methylamine in excess on the perovskite structure will also be clearly identified and discussed in this study.

Results and discussions:

In order to study the impact of the amount of chloride on the perovskite microstructure, six different formulations were investigated: two “pure” perovskite formulations (leading to MAPbI<sub>3</sub> and MAPbCl<sub>3</sub>) as well as four other formulations based on variable MAI : PbCl<sub>2</sub> ratios. In addition to the 3:1 ratio which is the most commonly-used in literature <sup>26,27,30,37</sup>, the ratios 5:1, 4:1, and 2:1 were also scouted. The details of the different perovskite formulations are shown in Table 1. The table additionally specifies the chloride ratio introduced in the precursor solution, which is incorporated in all of the graphs in this paper.

Table 1: Composition of studied perovskite precursor’s solutions and corresponding JV performances in AZO-based realized solar cells.

Acronym	MAPbCl <sub>3</sub>	PK 2-1	PK 3-1	PK 4-1	PK 5-1	MAPbI <sub>3</sub>
Precursor molar ratio	1 MAI:1 PbCl <sub>2</sub>	2 MAI:1 PbCl <sub>2</sub>	3 MAI:1 PbCl <sub>2</sub>	4 MAI:1 PbCl <sub>2</sub>	5 MAI:1 PbCl <sub>2</sub>	1 MAI:1 PbI <sub>2</sub>
Chloride % among introduced halogens Cl / (Cl + I)	100%	50%	40%	33%	28%	0%
MA excess (%)	0%	50%	67%	75%	80%	0%
Voc (mV)	Not measurable	414 ± 45	951 ± 12	920 ± 27	638 ± 100	Not measurable
Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	Not measurable	10.9 ± 1.2	11 ± 2.5	13 ± 3	2.2 ± 1.7	Not measurable
FF (%)	Not measurable	35 ± 2	58 ± 12	61 ± 5	89 ± 35	Not measurable
PCE (%)	Not measurable	1.6 ± 0.3	5.7 ± 0.8	7.2 ± 1.5	1.5 ± 1.6	Not measurable

In order to effectuate the characterization of the perovskites, two types of samples were necessary: half-cells and complete cells, as shown in Fig.1. The half-cell structure enables intrinsic characterization of the PK layer by UV-Visible absorption (UV-Vis), infrared spectroscopy (IR), X-ray diffraction (XRD) and photoluminescence (PL). For complete solar cells, a P layer based on poly (3-hexyl thiophene) P3HT was selected to obtain the presented NIP architecture. The latter possesses well-known morphology and adequate optoelectronic properties <sup>38</sup>.

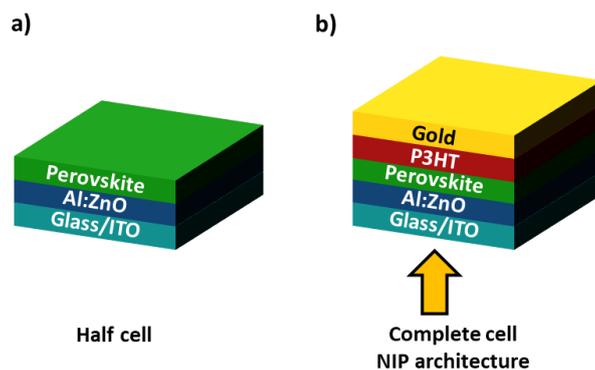


Figure 1: a) Half cells architecture b) Complete PV cells architecture

The differently synthesized perovskites were first tested in a solar cell configuration, according to a process detailed in the experimental section. All cells were made using the same method (in particular, the same annealing time). They have the same architecture and a similar perovskite layer thickness close to 300 nm. The performance results will thus essentially be related to the composition of the perovskite layer. The obtained photovoltaic parameters are presented in Table 1 and the corresponding J-V curves are displayed in Fig S1.

Before presenting our results, it should be noted that only few studies concern AZO implementation in NIP perovskites solar cells. Most studies involving AZO concern PIN structures, where AZO is the top layer<sup>12,39</sup>. Nevertheless, some studies describe photovoltaic devices with AZO as a bottom layer as well with performance levels ranging from 12% to 16% using mono or multi-cation perovskites<sup>16,40</sup>. These performances were obtained using architectures and processing methods far from present work. In reported devices, a thick and dense AZO layer was elaborated by sputtering, allowing this layer to play both the role of electrode and ETL. This method, which is incompatible with a low-temperature process is significantly different from the AZO nanoparticle deposition methodology investigated in this study. Consequently, the study conducted here is a real novelty.

As regards the studied architecture, all solar cells based on pure  $\text{MAPbCl}_3$  show a short-circuit or ohmic behaviour, see figure S1. Due to its optoelectronic properties, the chlorinated perovskite does not absorb in the visible range and is rather used in the photo-detectors field<sup>41</sup> because of its high bandgap ( $\sim 3$  eV) compared to the perovskite  $\text{MAPbI}_3$  ( $\sim 1.6$  eV). For cells based on pure  $\text{MAPbI}_3$ , the obtained performances are quite low (nearly demonstrating a short circuit) compared to values published in literature<sup>42</sup>. These reported

improved performance levels (PCE around 15%) are generally obtained for perovskite deposition using a "two steps" process and very different architectures<sup>35,43</sup>.

For cells based on  $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  (PK 2-1, PK 3-1, PK 4-1 and PK 5-1), the performances were found to be highly dependent on the MAI :  $\text{PbCl}_2$  ratio, with an optimal PCE of 7.2% obtained for the PK 4-1 formulation. Perovskites PK 2-1 and PK 5-1 display very low efficiencies, below 2%. This can be explained by very low values of open circuit tension ( $V_{oc}$ ) in the PK 2-1 formulation, whereas for the PK 5-1 formulation the limiting factor is the short circuit current ( $J_{sc}$ ). Even if it is known that MA excess can be eliminated through the MAI sublimation<sup>43</sup> (generated during the annealing step), PK 5-1 formulation contained too much MA and too little chloride for a possible transformation of all MA excess into MAI. A significant amount of MAI (not removable by annealing at 100 °C<sup>44</sup>) should thus be present. When this latter, being non-photoactive, is mixed with the perovskite, the active layer properties are degraded, which is the source of the relatively low value of  $J_{sc}$ . Regarding the PK 2-1 formulation, there is not enough iodine in the formulation to obtain a ratio of 3 iodine for 1 lead to form a perovskite with the  $\text{MAPbI}_3$  structure. This indicates that the latter certainly contains too many chloride atoms, which can affect the  $V_{oc}$ .

For PK 3-1 formulation, the efficiency (5.7%) is sizable but lower than that obtained for PK 4-1 (7.2%). Given the corresponding Pb : I ratio, the PK 3-1 formulation seems to be theoretically the most appropriate formulation to lead to a  $\text{MAPbI}_3$  perovskite structure (with a possible sublimation release of 2 MAI for 1  $\text{MAPbI}_3$ )<sup>45</sup>. In literature, this ratio is typically recommended and seems adequate for  $\text{TiO}_2$  substrates<sup>43,46</sup>. In the case of an AZO substrate, the results are here quite different and it seems that the N layer has an impact on the microstructure of the perovskite. Different parameters could be implied: the chemical nature of the N layer material, its surface state possibly modified by additional treatments, and the perovskite induced annealing time. Thus, adjusting the chloride ratio proves to be a means of optimization. In the following sections, we will try to evaluate the exact perovskite state in an AZO-based device according to the MAI :  $\text{PbCl}_2$  precursors ratio introduced.

As suggested in literature, PSC performances are directly related to perovskite crystallinity<sup>47</sup>, which can easily be evaluated by XRD analysis. A summary of analyses performed on half-cells is presented in Fig.2.

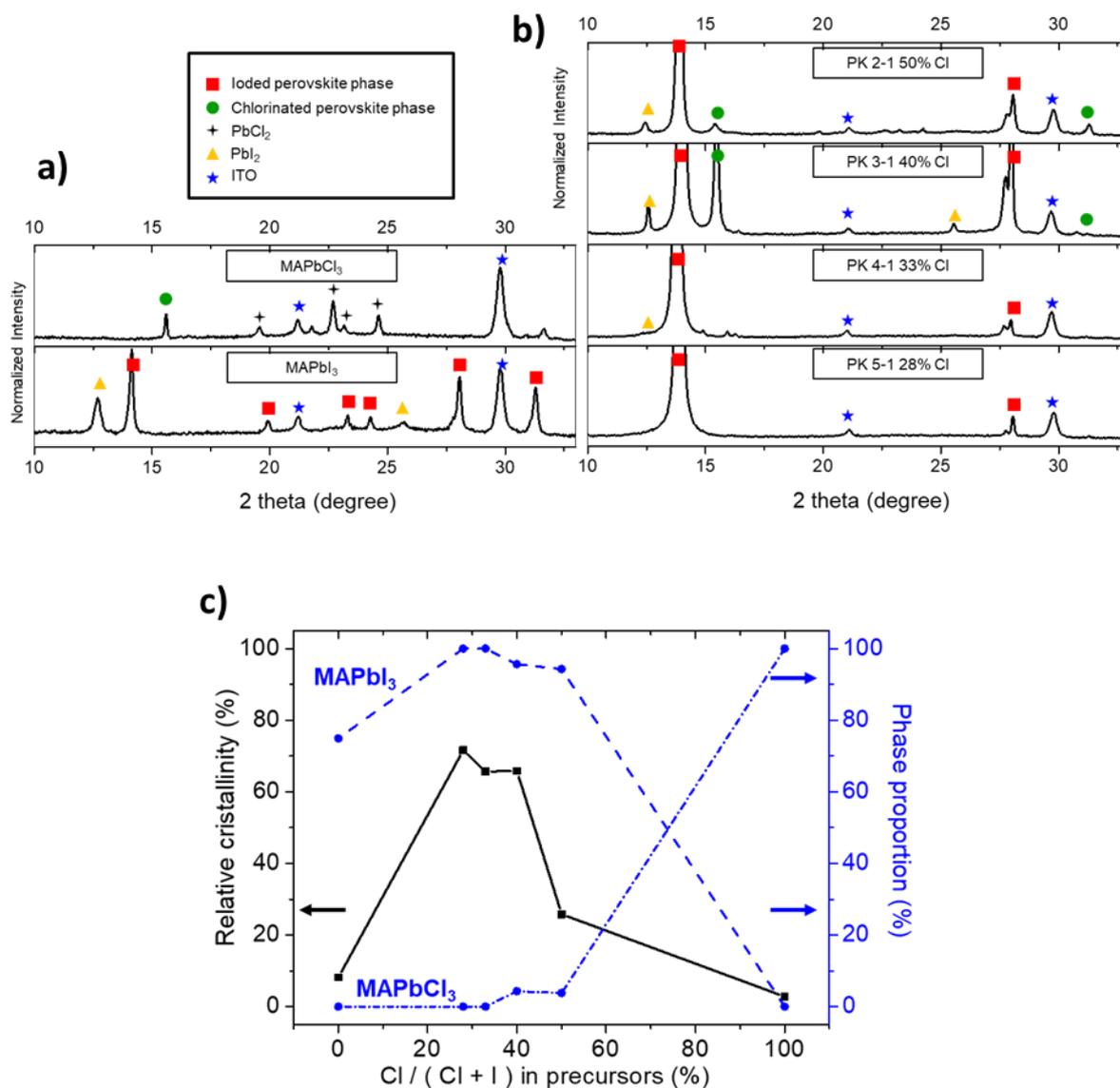


Figure 2: XRD diffractograms for a) pure MAPbCl<sub>3</sub> and MAPbI<sub>3</sub>, b) the perovskites obtained using different Cl/I ratio; c) Evolutions of both relative crystallinity and perovskite nature according to the introduced halogen proportion

The MAPbCl<sub>3</sub> perovskite demonstrated a cubic lattice crystal structure at room temperature, in accordance to literature <sup>48</sup>. A preferred (100) orientation is visible on the XRD diffractogram of MAPbCl<sub>3</sub> as also observed in literature <sup>49</sup>. The layer formed however is not optimal because traces of reagent such as PbCl<sub>2</sub> can be observed. The intensity of peaks characteristic of the perovskite phase is rather weak, indicating a low level of crystallinity (the peaks related to ITO have a similar intensity). For the so-called "pure" MAPbI<sub>3</sub> perovskite, the crystalline structure is tetragonal <sup>50</sup>. The two main crystalline orientations are (110) and (002). These are visible on the first order (14°): the two contributions are mixed in

the same peak, as generally observed in literature<sup>51</sup>. These orientations are also observed at the second order (220) and (004) close to (28 °)<sup>30</sup>. Other orientations are noticeable as well: (112) (20 °), (211) (23 °), (202) (24 °) and (114) (31 °)<sup>51</sup>. Some reagents are still present in the material, such as  $\text{PbI}_2$ , which indicates that as for  $\text{MAPbCl}_3$ , the formation reaction is not optimized. Indeed, in literature, a two-step process is generally applied for the non-chlorinated  $\text{MAPbI}_3$  formulation<sup>20,52</sup>.

For the other perovskites synthesized using a chlorinated precursor, a structure with the preferred crystalline orientation (110) is formed (see Figure 2b), which is in accordance with literature<sup>30,53,54</sup>. Two perovskite phases are noticed: the first is the expected  $\text{MAPbI}_3$  phase and the second the  $\text{MAPbCl}_3$  phase. The coexistence of these two phases is not surprising considering the nature of the precursors used and how the observed phenomena has already been noticed in literature on other substrates<sup>22,27,55</sup>. In our study, the relative intensity of the chlorinated perovskite phase is dependent on the MAI :  $\text{PbCl}_2$  introduced ratio. To quantify this result, the proportions of  $\text{MAPbI}_3$  and  $\text{MAPbCl}_3$  phases and the relative crystallinity of the perovskite material were determined for all samples (see SI for details on the calculation and figure 2c for their representation). First, we observe an increase of the  $\text{MAPbCl}_3$  phase for a chloride proportion introduced through the precursors' solution higher than 40%. As mentioned in literature<sup>26,35,56</sup>, for a low chloride content, chloride atoms can be inserted into the main perovskite phase ( $\text{MAPbI}_3$ ), allowing for a preferential crystalline orientation and an increase in grain size. For high contents, it is here apparent that the insertion is no longer possible and  $\text{MAPbCl}_3$  is formed, which is in agreement with literature<sup>27</sup>. Otherwise, the relative crystallinity is detected optimal between 25 and 40% of introduced chloride. With graph 2c, the optimal range could be thus highlighted if both parameters are taken into account, i.e. a highly crystalline layer combined with a low level of  $\text{MAPbCl}_3$  seems to be the best compromise. Therefore, the optimal chloride proportion is comprised between 33 and 40% (which corresponds to the PK 3-1 and 4-1 formulations). This is in agreement with the recorded PV performances as well, since PCE levels over 5% have been obtained for this range.

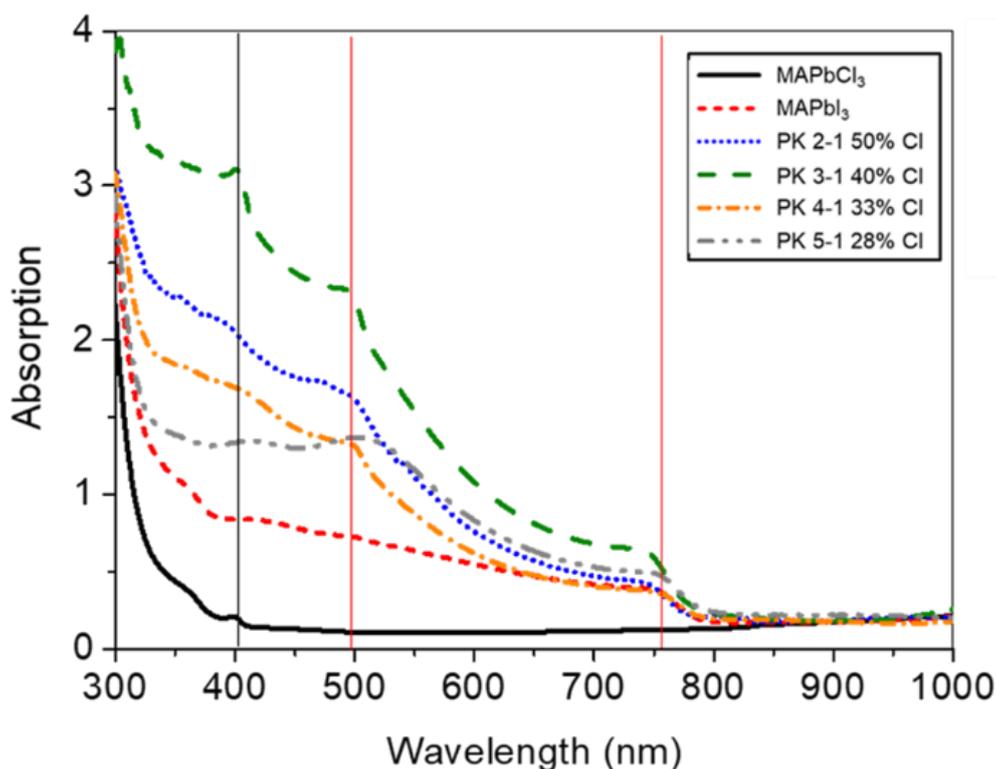


Figure 3: UV-visible absorption spectra of all fabricated perovskite films

The XRD results were then strengthened by UV-visible absorption analyses, see Figure 3. Three optical transitions were identified in  $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  materials (PK 2-1, PK 3-1, PK 4-1 and PK 5-1). By comparing the results to that of pure perovskite materials, each transition was able to be determined. The first transition at 765 nm (1.58 eV) is characteristic of the  $\text{MAPbI}_3$  perovskite and according to literature<sup>57</sup>, it corresponds to the difference between the maximum of the first valence band and the minimum of the conduction band, which is the optical bandgap. The second transition localized at 500 nm ( $\approx 2.2$  eV) corresponds to the lead-iodide octahedra<sup>58</sup> present in both the various perovskites and in  $\text{PbI}_2$ . Finally, the third optical transition visible at 400 nm ( $\approx 3.0$  eV) can be associated with the chlorinated perovskite phase<sup>49</sup>.

For all tested materials, few variations are observed in the onset of the first transition. Much larger variations are visible for the other two transitions however. The optical transition bandgap position located at about 2.2 eV (500 nm) is presented in Fig. 6a versus the introduced chloride proportion. An increase in the bandgap was first noticed, followed by a stabilization between 33 and 40% of chloride content, and then a decrease. In literature, a modification of this transition can be observed in the case of a non-stoichiometric

composition of the halogen-lead octahedra structure<sup>59</sup> or more convincing in the case of a chloride intercalation between units of octahedra  $\text{PbI}_6$  within perovskite<sup>37</sup>. In the case of a low chloride content, chloride intercalation within the  $\text{MAPbI}_3$  perovskite can possibly induce wider inclination angles between octahedral units, leading to a deformation of the electronic structure. Therefore, it can be here assumed that the energy level of this transition is directly related to the amount of chloride incorporated into the  $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  phase. Furthermore, the transition observed at 400 nm, in regards to the chlorinated phase, is evident for PK 2-1 and PK 3-1 formulations, which both present an important  $\text{MAPbCl}_3$  phase according to XRD results. These results support the proposed hypothesis that for a chloride introduced halogen proportion between 0 and 33%, chloride atoms can be inserted into the  $\text{MAPbI}_3$  phase, what increases the 500 nm optical bandgap value. Above this ratio, the formation of a pure chlorinated perovskite phase seems to be favored to the detriment of the chloride insertion. This phase is clearly observable in XRD and UV-Vis analyses and its formation also implies a slight fall of the 500 nm second optical bandgap.

The UV-visible absorption spectrophotometry having allowed an analysis of the lead-iodide octahedral environment, a combination with another technique allowing to probe the environment of the organic cation seems to be relevant. The complete observation of the lead-iodide, lead-chloride and cation environment bonds is possible using Raman spectroscopy in the 50 to 2000  $\text{cm}^{-1}$  range. However, in the case of perovskites, it is rather challenging to optimize the acquisition conditions in order to obtain a good signal-to-noise ratio while avoiding excessive solliciting of the sample<sup>60</sup>. An inappropriate use of the power laser can degrade the perovskite, which is additionally extremely sensitive to ambient conditions<sup>61</sup>. As such, this technique was not be used for our materials. Conversely, infrared spectroscopy sparsely used in the domain can be applied to perovskites and the 400 to 4000  $\text{cm}^{-1}$  range allows the study of the organic cation environment located at the center of the crystal lattice (CH, NH and CN bonds). The sample preparation methodology is detailed in the experimental part.

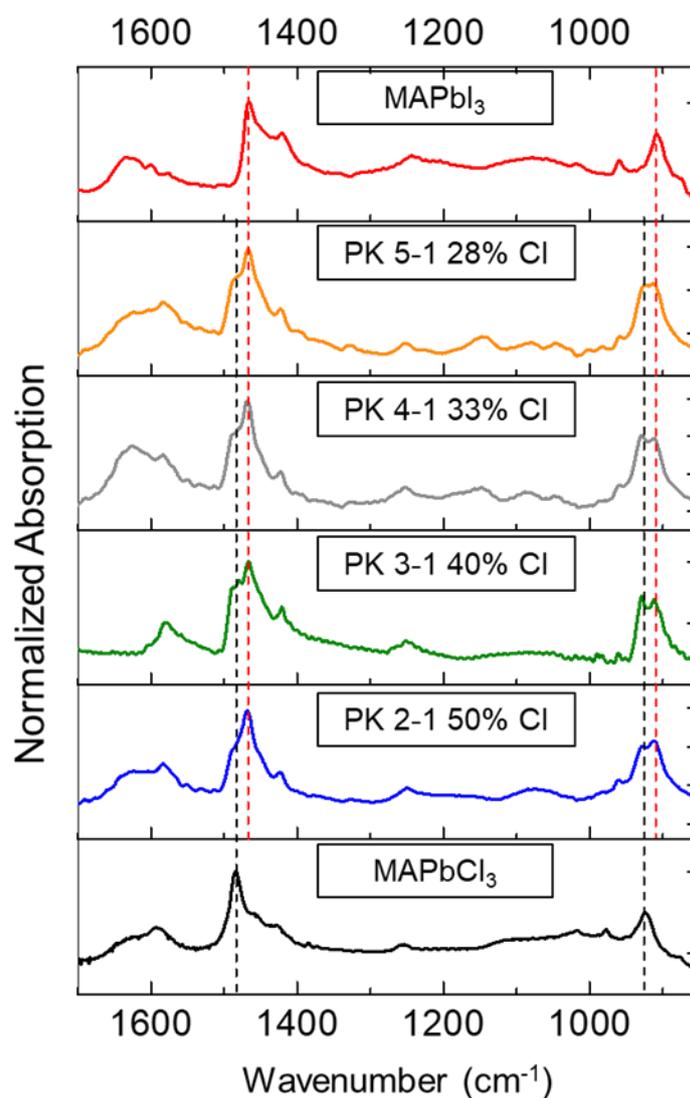


Figure 4: FTIR spectra of all fabricated perovskite materials (vertical dotted lines point out the difference between chlorinated and iodized perovskite materials)

Figure 4 shows the IR spectra in the most relevant range (between 900 and 1700  $\text{cm}^{-1}$ ) corresponding to band levels of the characteristic bonds present in the methylammonium cation environment of all studied perovskites in this paper. The most prevalent bands in the spectra correspond to the fundamental modes of the  $\text{MA}^+$  cation and its anharmonic contributions<sup>62</sup>. All bands in relation to the  $\text{NH}_3$  functional group are more intense than those in relation to the  $\text{CH}_3$  group. This is due to the location of the positive charge on the ammonium group which favours the variations of the dipole moments related to the vibrations of  $\text{NH}_3$ <sup>63</sup>. Referring to literature<sup>63–65</sup>, the characteristic bands of the vibration modes of  $\text{MAPbI}_3$  and  $\text{MAPbCl}_3$  could be assigned and were confirmed by the IR spectra of

the pure  $\text{MAPbI}_3$  and  $\text{MAPbCl}_3$  materials. To assess the presence of the initial reactants MAI and MAI in the perovskites, the IR spectra of the latter were also realized. From related spectra presented in Figure S2, it is evident that residues of the reactants are present however in very low quantities given the weak band intensities. A table outlining all peaks attributed to synthesized perovskites over the  $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$  range is presented in S3. A shift of  $10\text{ cm}^{-1}$  can be observed between the two different observed perovskites for the majority of these bands. A possible explanation is due to the more electronegative nature of chlorine compared to iodine, which increases the polarizability of the  $\text{MAPbI}_3$  perovskite and thus shifts the resonance vibration to a higher frequency<sup>64</sup>. The environment close to the organic cation, such as  $\text{Pb-X}_6$  octahedra, affect its modes of vibration. For the IR spectra of the perovskites  $\text{MAPbI}_x\text{Cl}_{1-x}$ , double peaks were observed for some bands, especially at  $910$  and  $930\text{ cm}^{-1}$  and at  $1467$  and  $1484\text{ cm}^{-1}$ . The latter are identified in figure 4 by black and red vertical dotted lines, corresponding to the  $\text{MAPbCl}_3$  and  $\text{MAPbI}_3$  phases respectively. The relative proportions of these two phases can be determined by deconvolution of the double peaks, and Figure 6a thus presents an estimation of the  $\text{MAPbCl}_3$  content within the perovskite material as a function of the introduced chloride content (here determined using the  $910/930\text{ cm}^{-1}$  peaks). The same estimation obtained from XRD analyses is also presented in the same figure for comparison. The same trend is observed for both analyses. A simple shift is observed most likely due to the fact that IR spectroscopy allows probing of all phases in both  $\text{MAPbCl}_3$  and  $\text{MAPbI}_3$  contrary to XRD, which probes only the crystalline phases. It clearly appears that the chlorinated perovskite phase is limited up to a chloride ratio of 33%, below the major phenomenon is an insertion of chloride atoms into the  $\text{Pb-I}_6$  octahedra (as denoted by the second transition increase).

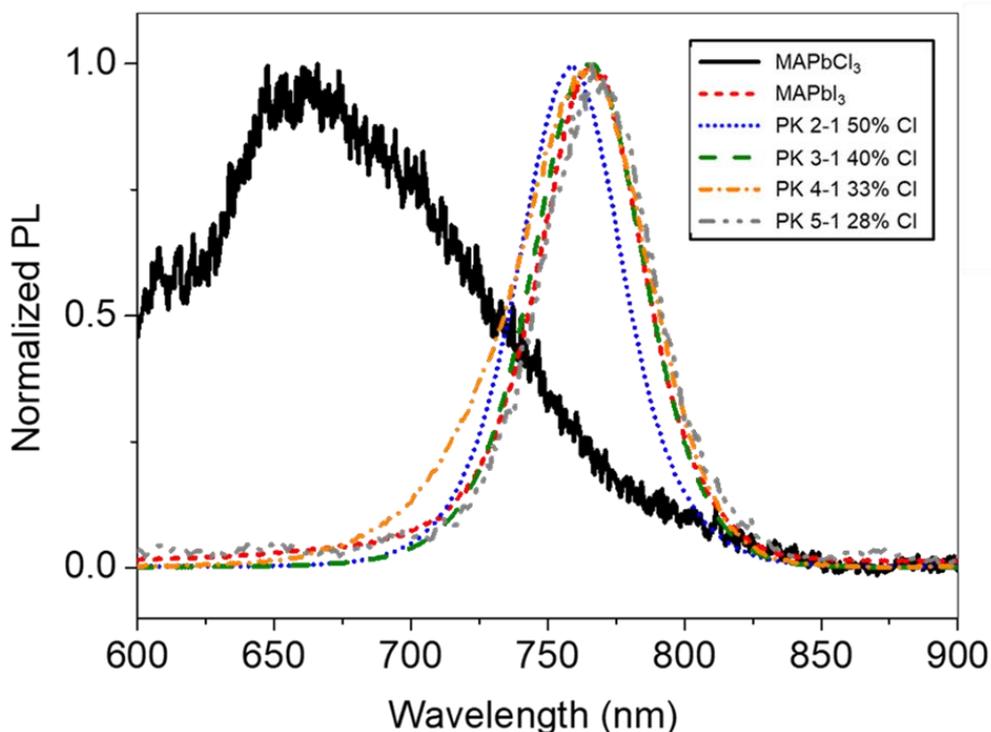


Figure 5: Normalized PL spectra of all synthesized perovskites (the analyses have been performed on half-cells and the excitation wavelength is 550 nm)

Finally, the optoelectronic properties of these perovskites were characterized by photoluminescence spectroscopy: the obtained spectra are shown in Figure 5. For the purely chlorinated perovskite, a slight emission centered at 670 nm was observed despite the imperceptible absorption of this material at the excitation wavelength, the value however corresponds to the emission reported in literature for  $\text{MAPbCl}_3$ <sup>37</sup>. For the mixed perovskites  $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ , it seems that PL analyses are more pertinent compared to UV-visible spectroscopy. Indeed, while there is no significant variation of the absorption optical bandgap at 765 nm, a shift of the fluorescence emission peak is observed. The emission peak is close to 765 nm, which is in accordance with the reported value in literature for the  $\text{MAPbI}_3$  phase<sup>57</sup>. For mixed perovskites, only the emission of the main phase ( $\text{MAPbI}_3$ ) can be observed. If a slight emission of the chlorinated phase would have been present, the latter should certainly be re-absorbed by  $\text{MAPbI}_3$ . The observed emission peak undergoes a blue shift for PK 2-1, which is in agreement with the ratio of chloride introduced. This suggests that the incorporation of chloride has an effect on the position of the conduction and valence bands. This shift cannot be due to the creation of additional defects which would induce a shift in the opposite direction instead<sup>24</sup>. A red shift is also observed for PK 5-

1 whose formulation is rich in MAI. A residual amount of MAI must therefore be present in this formulation, which generates defects thus inducing the slight red shift observed. The described evolution of PL maximum peak with the chloride content is illustrated in Figure 6b. The fluorescence intensity of the different synthesized perovskites was also studied (see figure 6b): it was observed that PK 4-1 and PK 5-1 have weak fluorescence. For the PK 4-1 formulation, this is compatible with its good PV performances and indicates good charge transferability. As regards PK 5-1, the already detected excess of MAI in the material leads to a low diluted fluorescence yield, thus inducing poor charge generation, clearly unfavorable for PV performances but not a priori incompatible with a good charge transferability. The PK 3-1 and PK 2-1 possess a very high fluorescence intensity, which signifies either a high level of defects inside the perovskite layer and/or a bad quenching at the N layer interface. This is most likely due to the non-negligible presence of the chlorinated perovskite phase (previously detected by XRD analyses) in these two formulations. In literature, the best performance levels are generally obtained for a PK 3-1 formulation (40% Cl)<sup>29,30,66</sup>, or even a PK 2-1 formation (50% Cl)<sup>37</sup> on a TiO<sub>2</sub> ETL. These results clearly emphasize the significance of the N-layer on the perovskite microstructure.

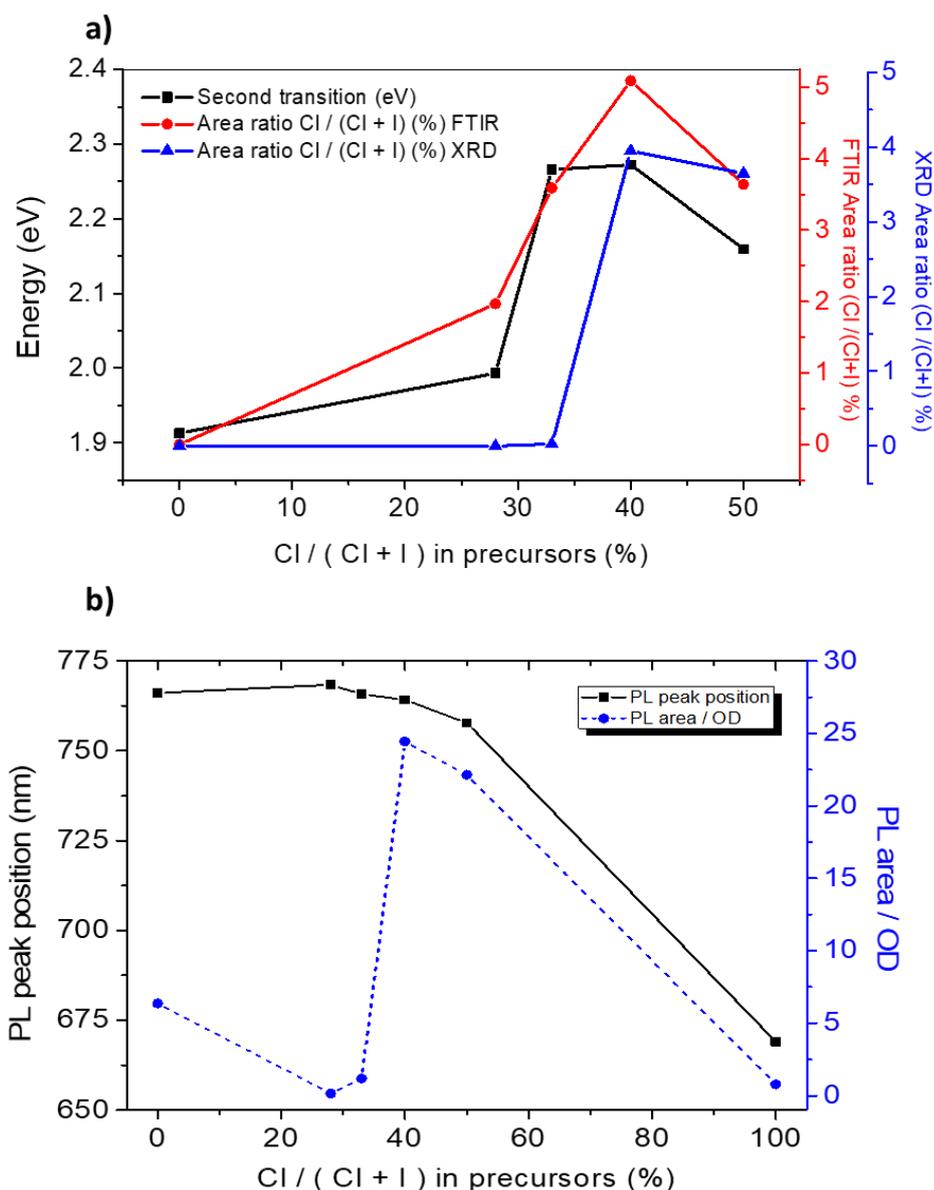


Figure 6: Evolution according to the introduced chloride proportion of a) the absorption second optical transition (left) and the chlorinated perovskite phase proportion (right: determined using either FTIR or XRD); b) the PL emission (left:  $\lambda_{em}$  max, right: peak area normalized by OD at  $\lambda_{ex}$ )

From the results and interpretations of the microstructural, physicochemical and physical analyses, the chloride addition mechanism in a  $\text{MAPbI}_3$  perovskite was able to be determined.

On AZO-based substrate, chloride is first incorporated into the  $\text{MAPbI}_3$  structure, up to an optimal chloride content in precursors between 33 and 40% (Fig. 6a). This range corresponds to the best PV performances obtained as well (Fig 7a). The inserted chloride atoms allow for a preferential crystal growth resulting in the formation of larger and more crystalline domains (Figure 2c) with higher mobility and longer charge carrier lifetime<sup>30</sup>. An additional

advantage mentioned in the literature is an improved interface between the perovskite and the charge transport layers from chloride adducts <sup>67</sup>. For an introduced chloride content superior to 40%, it seems that the chlorinated perovskite is preferentially formed. The presence of this phase appears unfavorable for the PV mechanism however, because it does not participate in effective photon collection <sup>49</sup> and induces a high rate of radiative recombination observable in PL (Fig 6b).

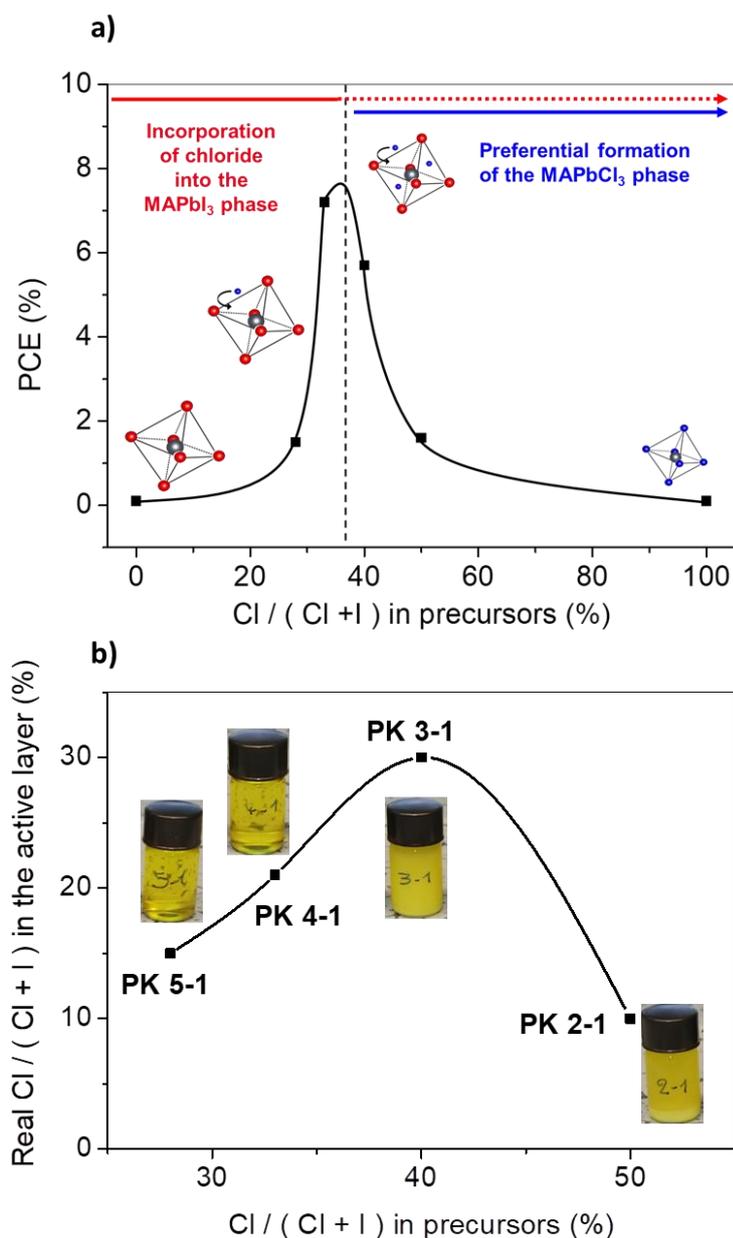


Figure 7: a) Evolution of PCE according to the introduced chloride proportion; b) Relation between perovskite films and precursors solutions halide compositions (photographs of solutions before filtration are also presented)

Consequently, it is decisive to optimize the chloride content in a MAPbI<sub>3</sub> perovskite for each type of device architecture in order to better control the microstructure and composition of

the perovskite layer and therefore the performance of the solar cells. However, this optimization cannot be performed without knowing the true amount of chloride present in the perovskite layer after both filtration of the precursors' solution (before the deposition of the layer) and after evaporation of some by-products (during the annealing step of the active layer, after the coating). To conclude the study, the final halides proportion (chloride and iodide) was quantified by potentiometric titration using a standard argentometry method. A similar method has already been used and validated by Li et al. on perovskites<sup>68</sup>. An example of typical obtained curve, as well as a summary of the determined volumes for the equivalences of each synthesized perovskite are presented in Fig S4. The chloride content in the perovskite materials is presented in Fig. 7b as a function of the chloride content introduced into the precursors solution, accompanied by a picture of the solutions.

It is important to note that both the PK 4-1 solution and PK 5-1 solution are very clear, but only PK 4-1 demonstrated the best performance levels. For PK 3-1, the solution was much more turbid, and the PK 2-1 solution being completely turbid along with an additional presence of a deposit at the bottom of the pillbox. The varying clarity of the different solutions is surprising as all solutions have the same amount of  $\text{PbCl}_2$ , and it was not expected that the more the introduced amount of MAI is high, the clearer the solution would be. It is known however that  $\text{PbCl}_2$  is poorly soluble in DMF but can form a soluble complex with MAI. During the filtration step before deposition, a certain amount of insoluble  $\text{PbCl}_2$  can therefore be eliminated (filter with pore diameter of 45  $\mu\text{m}$ ), the main part still present in solution being the complex formed between perovskite, DMF and an amorphous chlorinated phase<sup>69,70</sup>. It is therefore possible that during this step a portion of chloride is incorporated into  $\text{MAPbI}_3$  and subsequently forms  $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ . This intermediate may subsequently impose the chloride amounts incorporated within  $\text{MAPbI}_3$ . Among the different other present species,  $\text{MACl}$  is known to be formed during the perovskite deposition step and has the potential to partially sublime during annealing<sup>29</sup>. For the reasons stated, the chloride amount in the perovskite is lower than the level of chloride introduced with the precursors (see Fig 7b). PK 2-1 is very particular because despite the low chloride content in the final perovskite, it has both a significant level of  $\text{MAPbCl}_3$ , as well as evidence of chloride incorporation within the crystalline lattice of  $\text{MAPbI}_3$ . This supports the fact that the intermediate complex has a determining role.

## Conclusion:

The combination of appropriate and well-exploited characterizations have resulted in the understanding of the formation mechanism of the  $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  perovskite, occurring in solar cell based on AZO substrate. The main phase, involving  $\text{MAPbI}_3$ , contains chloride atoms incorporated within the crystal lattice, and the presence of an optimal rate corresponding to maximized PV performance has been demonstrated. The presence of chloride is necessary in the development of efficient solar cells, but only if incorporated in small amounts into  $\text{MAPbI}_3$ , the formation of a pure  $\text{MAPbCl}_3$  phase being detrimental. Solar cells with excessive chloride levels, leading to the formation of  $\text{MAPbCl}_3$ , lose efficiency.

In addition, it appears that the  $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  behaviour on AZO is different from what has been reported in literature for  $\text{TiO}_2$ . Thus, the formation process of perovskites is extremely dependent on the bottom layer used. It would be relevant to extend this study to other device architectures, as well as to study the impact of these perovskite compositions on the stability.

## Experimental Section:

*Preparation of perovskite precursors.*

All the solutions prepared and mentioned in this section were fabricated and stored in a nitrogen-filled glove box. Methylamine iodide ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ ) was purchased from Lumtech, with a 99.9% purity degree. The solvent used to dissolve the powder is anhydrous N,N-dimethylformamide (Sigma-Aldrich, degree of purity 99.8%) and the final concentration of the methylamine solution was 4.8 M. The perovskite precursors solutions with varying chloride ratios were prepared by mixing lead chloride (Sigma Aldrich, degree of purity 99.9%) with the freshly prepared methylamine solution and additional DMF, using the necessary molar ratio (see table 2). The solutions of pure perovskites were prepared by dissolving lead iodide (Sigma Aldrich, degree of purity 99.9%) with the methylamine iodide solution for  $\text{MAPbI}_3$ . For  $\text{MAPbCl}_3$ , lead chloride and methylamine chloride (Sigma Aldrich, purity degree of 98%) were dissolved in DMSO. The final solutions were then stirred at room temperature for three hours. In order to adapt all thicknesses at about 300 nm, it was necessary to adjust and reduce the concentrations of the solutions by adding DMF.

Tableau 2: Composition details of the precursors solutions without thickness optimization

	MAI (g)	MACl (g)	PbI <sub>2</sub> (g)	PbCl <sub>2</sub> (g)	DMF (mL)	DMSO (mL)
$\text{MAPbCl}_3$	-	0.150	-	0.618	-	2.5
$\text{MAPbI}_3$	0.463	-	1.024	-	2.037	-
PK 2-1	0.926	-	-	0.618	1.574	-
PK 3-1	1.389	-	-	0.618	1.111	-
PK 4-1	1.852	-	-	0.618	0.648	-
PK 5-1	2.310	-	-	0.618	0.184	-

*Fabrication of perovskite devices.*

Glass/ITO substrates were sequentially cleaned using acetone, 2-propanol and deionized water. Then an aluminum doped zinc oxide nanoparticles suspension (purchased from Avantama) was spin-coated at 1000 rpm for 1 min, then at 2000 rpm for 30 seconds and

annealed at 80°C for 1 min in order to form the ETL layer. This layer was then treated with 30 minutes of UV-Ozone. After the substrates were cooled down to room temperature, the perovskite precursor solution was filtered before use (45  $\mu\text{m}$ ) and spin-coated at 4000 rpm for 40 seconds. The substrates were then annealed at 100°C for one minute, followed by the spin-coating of the HTL: 15 mg/mL P3HT (poly(3-hexylthiophene)) (purchased from Sigma-Aldrich) in chlorobenzene at 1500 rpm for 40 seconds, then 2000 rpm for 30 seconds. Finally, gold electrodes were evaporated under vacuum at  $1.10^{-6}$  bar to complete the device fabrication.

### *Characterizations.*

Photocurrent density voltage (J-V) curves of solar cells were measured at 25°C under AM1.5G (100  $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) illumination with a Keithley model 2400 source meter. The active area of each PSC cell was 0.28  $\text{cm}^2$ . In order to eliminate artefacts due to differences in product batches and campaigns, all cells have been realized and measured within the same campaign. Bias scans were from 2.5 V to -0.2 V with a scan speed of 100  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

All X-Ray diffraction (INEL) patterns of the perovskite films were obtained using Co  $K\alpha$  radiation as the radiation source ( $\lambda = 1.788965 \text{ \AA}$ ) across a  $2\theta$  range of 0° to 90°. The results were converted with the Cu wavelength thanks to Bragg's law:  $\sin \theta_2 = (\lambda_2 / \lambda_1) \sin \theta_1$ . The calculation of the relative crystallinity and phases' proportion was conducted as follows:

- Normalization with ITO peak at 29.9°
- Extraction of amorphous contribution and fit of each peak with a Gaussian law from 0 to 33°

Absorption spectra were obtained by using a UV-visible spectrometer (Shimadzu UV-2600) and an integration sphere in order to take into account the light scattering of the sample. Tauc plot method was used to evaluate the direct optical transitions.

Photoluminescence spectra were measured using a fluorimeter (F-4500 Hitachi) at 550 nm excitation wavelength. Two filters were used: low pass (595 nm) in front of the excitation source and high pass (600 nm) in front of the emission source in order to eliminate measurement artifacts.

Infrared spectra were performed on a Spectrum One Perkin Elmer under a nitrogen flow and were obtained with KBr-Perovskite mix tablets.

*Potentiometric titration.*

Principle. The reaction of  $\text{AgNO}_3$  with  $\text{I}^-$  and  $\text{Cl}^-$  leads to the formation of silver iodide or silver chloride. The evolution of this reaction can be monitored with potentiometric measurements. Iodide will first react with  $\text{AgNO}_3$  and when all  $\text{I}^-$  present in the solution will have been consumed, the chloride will react with  $\text{AgNO}_3$ . Two different drops will appear on the curve, each of them corresponding to the consumption of a specific halide. The calculation of the ratio between the two equivalent volumes obtained allows an estimation of the chloride ratio inside the samples.

Solutions and samples preparation. All experiments were made in ultra-pure water. In order to adapt the  $\text{AgNO}_3$  concentration range, an estimation of the halogen content was made using the following approximations: density of the perovskite considered close to  $1 \text{ g/cm}^3$  and perovskite volume equal to the thickness of the layer multiplied by the surface area ( $250 \text{ nm} \times 17 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$ ). This allowed us to get an order of magnitude of the halogen concentration and the choice of the titrant solution concentration was then chosen accordingly ( $0.01 \text{ M}$ ). The chloride content being small and in order to shift its potentiometric end point and thus make the difference of iodide and chloride titrations well distinct, an additional controlled quantity of chloride was incorporated to the solution using a  $\text{NaCl}$  solution ( $0.001 \text{ M}$ ). The concentration of this solution was carefully chosen to get at least a  $0.5 \text{ mL}$  difference between the two-titration points, and its precise chloride content was first measured before being mixed with the samples solution.

Perovskite samples were fabricated with the varying precursors ratio previously mentioned. The exact same kind of samples were used for the titration than for other characterizations. Six substrates were dissolved for each titration experiment.

Electrodes. Two electrodes were used for this titration. The working electrode consisted in a silver wire and was dipping in the solution to titrate. The reference electrode was a  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  electrode ( $\text{KCl}$  saturated) and was combined to a salt bridge filled with a saturated  $\text{KNO}_3$  solution in order to avoid any interaction within the halogens present in the samples.

Experiment. After dissolution of the six substrates in  $25 \text{ mL}$  of ultra-pure water in which  $5 \text{ mL}$  of the  $\text{NaCl}$  solution was added, the electrodes were connected to a Biologic-SP300 potentiostat and the evolution of potential was recorded using EC-lab software. A controlled rate ( $200 \mu\text{L}/\text{min}$ ) of  $\text{AgNO}_3$  solution was then added in the reactional mixture.

Results analysis. The obtained results allowed the calculation of the iodide and chloride contents in the solution. The consumption volume of the  $\text{AgNO}_3$  by both halogens content is calculated as follows:

$$V_{\text{I}^-} = V_{\text{eq.1}}$$

$$V_{\text{Cl}^-} = V_{\text{eq.2}} - V_{\text{eq.1}} - V_{\text{Cl}^- \text{ from NaCl}}$$

With  $V_{\text{eq.2}}$  being the consumption volume of  $\text{AgNO}_3$  by all halides present,  $V_{\text{eq.1}}$  being the consumption volume of  $\text{AgNO}_3$  by  $\text{I}^-$ ,  $V_{\text{Cl}^- \text{ from NaCl}}$  being the consumption volume of  $\text{AgNO}_3$  by the content of  $\text{Cl}^-$  originated from incorporated  $\text{NaCl}$ .

The chloride contents (%) inside the perovskite materials were then calculated as following:

$$\text{chloride content (\%)} = V_{\text{Cl}^-} / (V_{\text{Cl}^-} + V_{\text{I}^-})$$

Supplementary Information

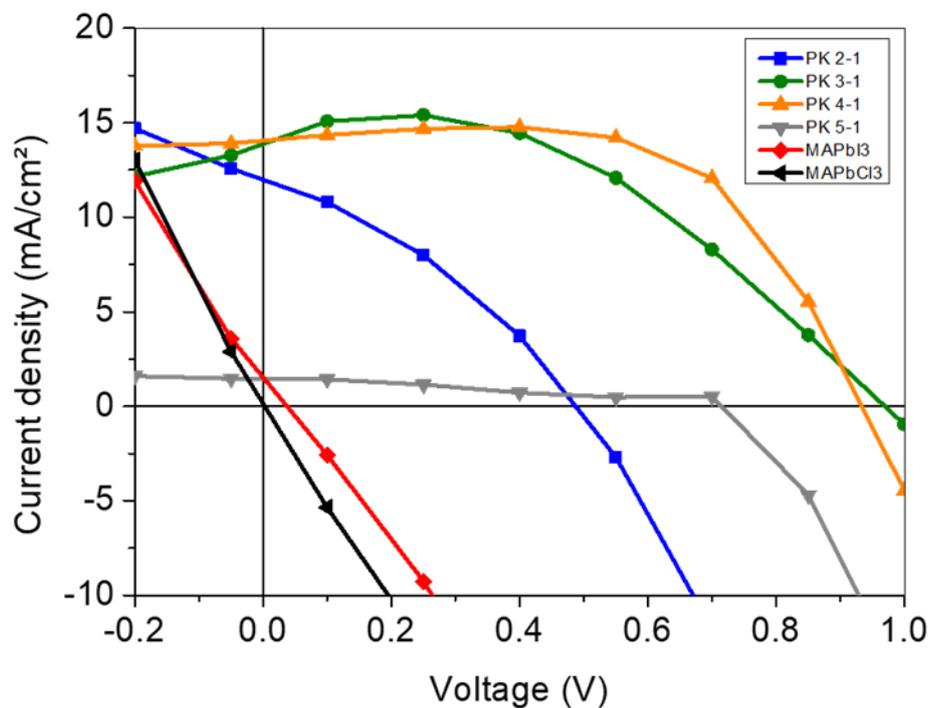


Figure S1: Representative JV curves of AZO-based PV cells realized using different perovskite precursor compositions.

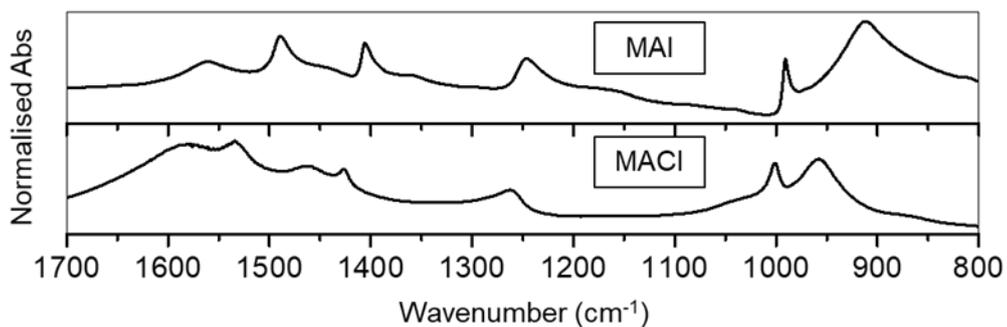
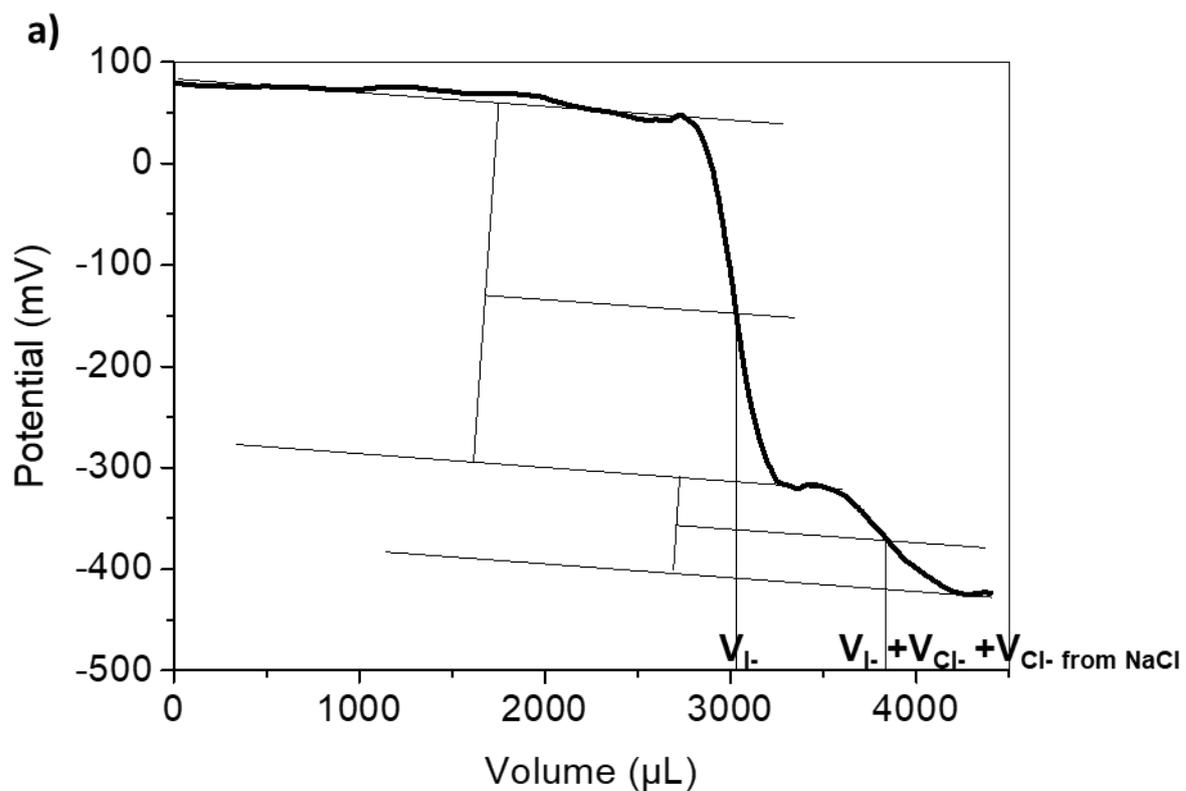


Figure S2: MACl and MAI FTIR spectra

Table S3 : Peaks assignments of IR spectra. All wavenumbers are given in  $\text{cm}^{-1}$ .

MAPbI <sub>3</sub>	MAPbCl <sub>3</sub>	Peak assignments
910	930	CH <sub>3</sub> - NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> rock $\nu_{12}$
960	977	C - N stretch $\nu_5$
1249	1255	CH <sub>3</sub> - NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> rock $\nu_{11}$
1385	Too weak	Sym. CH <sub>3</sub> bend $\nu_4$
1422	1431	Asym. CH <sub>3</sub> bend $\nu_{10}$
1467	1484	Sym. NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> bend $\nu_3$
1577	1594	Asym. NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> bend $\nu_9$
3127	3144	Sym NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> stretch $\nu_1$
3168	3198	Asym NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> stretch $\nu_7$



b)

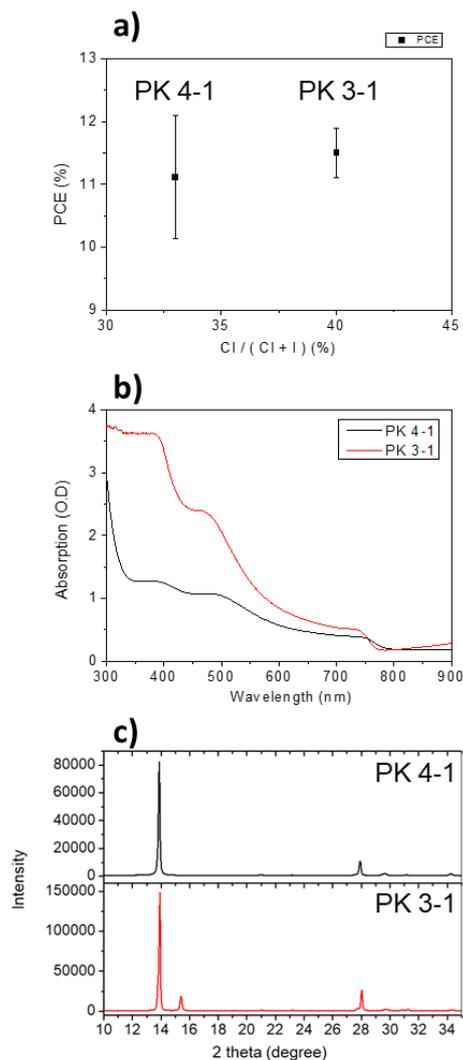
Sample	Incorporated chloride content (%)	$V_{I^-}/V_{Cl^-}$ ( $\mu\text{L}$ )	Real chloride content (%)
PK 2-1	50	3010 / 357	10
PK 3-1	40	1863 / 794	30
PK 4-1	33	2362 / 643	21
PK 5-1	28	2106 / 439	17

Figure S4 a) Typical potentiometric titration curve (example for PK 2-1);

b) Table for the calculation of equivalent volumes and chloride contents.

## Annex: Optimization of Cl/I ratio for SnO<sub>2</sub>-based MAPbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> perovskite solar devices

As regards similar SnO<sub>2</sub>-based devices, similar studies have been carried out to study the chloride impact. The results are presented in the figure below.



Annex figure: a) Efficiency of PSC with PK 3-1 and PK 4-1 on SnO<sub>2</sub> as an ETL;

b) UV-visible spectra of PK 3-1 and PK 4-1 on SnO<sub>2</sub> as an ETL; c) XRD of PK 3-1 and PK 4-1 on SnO<sub>2</sub> as an ETL

The efficiency of PK 3-1 (a) is close to the one of PK 4-1, but its standard deviation is better (almost 2% on PK 4-1 et 0.5% on PK 3-1). The absorption of PK 3-1 (b) stack is also better than the one on PK 4-1. The XRD results (c) of these two stacks show that PK 3-1 layer is more crystallized than PK 4-1 layer. In consequence, it seems undeniable that the 3-1 formulation seems to be here more optimal than the 4-1 one.

## References

- (1) National Renewable Energy Laboratory (NREL). *Best Research-Cell Efficiencies*; 2019.
- (2) Stranks, S. D.; Eperon, G. E.; Grancini, G.; Menelaou, C.; Alcocer, M. J. P.; Leijtens, T.; Herz, L. M.; Petrozza, A.; Snaith, H. J. Electron-Hole Diffusion Lengths Exceeding 1 Micrometer in an Organometal Trihalide Perovskite Absorber. *Sci. Reports* **2013**, *342* (October), 341–344. <https://doi.org/10.1126/science.1243982>.
- (3) Sum, T. C.; Mathews, N. Advancements in Perovskite Solar Cells: Photophysics behind the Photovoltaics. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7* (8), 2518–2534. <https://doi.org/10.1039/c4ee00673a>.
- (4) Kim, H. S.; Lee, C. R.; Im, J. H.; Lee, K. B.; Moehl, T.; Marchioro, A.; Moon, S. J.; Humphry-Baker, R.; Yum, J. H.; Moser, J. E.; et al. Lead Iodide Perovskite Sensitized All-Solid-State Submicron Thin Film Mesoscopic Solar Cell with Efficiency Exceeding 9%. *Sci. Rep.* **2012**, *2*, 1–7. <https://doi.org/10.1038/srep00591>.
- (5) Chen, Q.; Zhou, H.; Hong, Z.; Luo, S.; Duan, H. S.; Wang, H. H.; Liu, Y.; Li, G.; Yang, Y. Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells via Vapor-Assisted Solution Process. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (2), 622–625. <https://doi.org/10.1021/ja411509g>.
- (6) Tao, C.; Neutzner, S.; Colella, L.; Marras, S.; Srimath Kandada, A. R.; Gandini, M.; Bastiani, M. De; Pace, G.; Manna, L.; Caironi, M.; et al. 17.6% Stabilized Efficiency in Low-Temperature Processed Planar Perovskite Solar Cells. *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8* (8), 2365–2370. <https://doi.org/10.1039/c5ee01720c>.
- (7) Saliba, M.; Correa-Baena, J. P.; Wolff, C. M.; Stolterfoht, M.; Phung, N.; Albrecht, S.; Neher, D.; Abate, A. How to Make over 20% Efficient Perovskite Solar Cells in Regular (n-i-p) and Inverted (p-i-n) Architectures. *Chem. Mater.* **2018**, *30* (13), 4193–4201. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b00136>.
- (8) Liu, D.; Kelly, T. L. Perovskite Solar Cells with a Planar Heterojunction Structure Prepared Using Room-Temperature Solution Processing Techniques. *Nat. Photonics* **2014**, *8* (2), 133–138. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2013.342>.
- (9) Mahmood, K.; Swain, B. S.; Amassian, A. 16.1% Efficient Hysteresis-Free Mesostructured Perovskite Solar Cells Based on Synergistically Improved ZnO Nanorod Arrays. *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5* (17), 1–11. <https://doi.org/10.1002/aenm.201500568>.

- (10) Yang, J.; Siempelkamp, B. D.; Mosconi, E.; De Angelis, F.; Kelly, T. L. Origin of the Thermal Instability in CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> Thin Films Deposited on ZnO. *Chem. Mater.* **2015**, *27* (12), 4229–4236. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b01598>.
- (11) Seo, S.; Jeong, S.; Bae, C.; Park, N. G.; Shin, H. Perovskite Solar Cells with Inorganic Electron- and Hole-Transport Layers Exhibiting Long-Term (≈500 h) Stability at 85 °C under Continuous 1 Sun Illumination in Ambient Air. *Adv. Mater.* **2018**, *30* (29), 1–8. <https://doi.org/10.1002/adma.201801010>.
- (12) Baltakesmez, A.; Biber, M.; Tüzemen, S. Inverted Planar Perovskite Solar Cells Based on Al Doped ZnO Substrate. *J. Radiat. Res. Appl. Sci.* **2017**, *11* (2), 124–129. <https://doi.org/10.1016/j.jrras.2017.11.002>.
- (13) Tseng, Z. L.; Chiang, C. H.; Chang, S. H.; Wu, C. G. Surface Engineering of ZnO Electron Transporting Layer via Al Doping for High Efficiency Planar Perovskite Solar Cells. *Nano Energy* **2016**, *28*, 311–318. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.08.035>.
- (14) Chouhan, A. S.; Jasti, N. P.; Avasthi, S. Surface Modification of Aluminum Doped Zinc Oxide by Ozone-Gas Treatment for Perovskite Solar Cells, 2018, 1.
- (15) Wu, S. H.; Lin, M. Y.; Chang, S. H.; Tu, W. C.; Chu, C. W.; Chang, Y. C. A Design Based on a Charge-Transfer Bilayer as an Electron Transport Layer for Improving the Performance and Stability in Planar Perovskite Solar Cells. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122* (1), 236–244. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b11245>.
- (16) Zhao, X.; Shen, H.; Zhang, Y.; Li, X.; Zhao, X.; Tai, M.; Li, J.; Li, J.; Li, X.; Lin, H. Aluminum-Doped Zinc Oxide as Highly Stable Electron Collection Layer for Perovskite Solar Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8* (12), 7826–7833. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b00520>.
- (17) Dong, Q.; Ho, C. H. Y.; Yu, H.; Salehi, A.; So, F. Defect Passivation by Fullerene Derivative in Perovskite Solar Cells with Aluminum-Doped Zinc Oxide as Electron Transporting Layer. *Chem. Mater.* **2019**, [acs.chemmater.9b01292](https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b01292). <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b01292>.
- (18) Matsui, T.; Yokoyama, T.; Negami, T.; Sekiguchi, T.; Saliba, M.; Grätzel, M.; Segawa, H. Effect of Rubidium for Thermal Stability of Triple-Cation Perovskite Solar Cells. *Chem. Lett.* **2018**, cl.180211. <https://doi.org/10.1246/cl.180211>.
- (19) Saliba, M.; Matsui, T.; Seo, J. Y.; Domanski, K.; Correa-Baena, J. P.; Nazeeruddin, M. K.; Zakeeruddin, S. M.; Tress, W.; Abate, A.; Hagfeldt, A.; et al. Cesium-Containing Triple

- Cation Perovskite Solar Cells: Improved Stability, Reproducibility and High Efficiency. *Energy Environ. Sci.* **2016**, *9* (6), 1989–1997. <https://doi.org/10.1039/c5ee03874j>.
- (20) Xiao, M.; Huang, F.; Huang, W.; Dkhissi, Y.; Zhu, Y.; Etheridge, J.; Gray-Weale, A.; Bach, U.; Cheng, Y. B.; Spiccia, L. A Fast Deposition-Crystallization Procedure for Highly Efficient Lead Iodide Perovskite Thin-Film Solar Cells. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2014**, *53* (37), 9898–9903. <https://doi.org/10.1002/anie.201405334>.
- (21) Li, Z.; Kolodziej, C.; McCleese, C.; Wang, L.; Kovalsky, A.; Samia, A. C.; Zhao, Y.; Burda, C. Effect of Chloride Substitution on Interfacial Charge Transfer Processes in MAPbI<sub>3</sub> Perovskite Thin Film Solar Cells: Planar *versus* Mesoporous. *Nanoscale Adv.* **2019**. <https://doi.org/10.1039/C8NA00317C>.
- (22) Chen, S.; Yu, X.; Cai, X.; Peng, M.; Yan, K.; Dong, B.; Hu, H.; Chen, B.; Gao, X.; Zou, D. PbCl<sub>2</sub>-Assisted Film Formation for High-Efficiency Heterojunction Perovskite Solar Cells. *RSC Adv.* **2015**, *6* (1), 648–655. <https://doi.org/10.1039/c5ra23062d>.
- (23) Xie, F. X.; Su, H.; Mao, J.; Wong, K. S.; Choy, W. C. H. Evolution of Diffusion Length and Trap State Induced by Chloride in Perovskite Solar Cell. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120* (38), 21248–21253. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b06914>.
- (24) deQuilettes, D. W.; Vorpahl, S. M.; Stranks, S. D.; Nagaoka, H.; Eperon, G. E.; Ziffer, M. E.; Snaith, H. J.; Ginger, D. S. Impact of Micro Structure on Local Carrier Lifetime in Perovskite Solar Cells. *Sci. Reports* **2015**, *348* (6235). <https://doi.org/10.1088/1751-8113/44/8/085201>.
- (25) Fan, L.; Ding, Y.; Luo, J.; Shi, B.; Yao, X.; Wei, C.; Zhang, D.; Wang, G.; Sheng, Y.; Chen, Y.; et al. Elucidating the Role of Chlorine in Perovskite Solar Cells. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5* (16), 7423–7432. <https://doi.org/10.1039/c7ta00973a>.
- (26) Unger, E. L.; Bowring, A. R.; Tassone, C. J.; Pool, V. L.; Gold-Parker, A.; Cheacharoen, R.; Stone, K. H.; Hoke, E. T.; Toney, M. F.; McGehee, M. D. Chloride in Lead Chloride-Derived Organo-Metal Halides for Perovskite-Absorber Solar Cells. *Chem. Mater.* **2014**, *26* (24), 7158–7165. <https://doi.org/10.1021/cm503828b>.
- (27) Colella, S.; Mosconi, E.; Fedeli, P.; Listorti, A.; Gazza, F.; Orlandi, F.; Ferro, P.; Besagni, T.; Rizzo, A.; Calestani, G.; et al. MAPbI<sub>3</sub>-XCl<sub>x</sub> Mixed Halide Perovskite for Hybrid Solar Cells: The Role of Chloride as Dopant on the Transport and Structural Properties. *Chem. Mater.* **2013**, *25* (22), 4613–4618. <https://doi.org/10.1021/cm402919x>.
- (28) Colella, S.; Mosconi, E.; Pellegrino, G.; Alberti, A.; Guerra, V. L. P.; Masi, S.; Listorti, A.;

- Rizzo, A.; Condorelli, G. G.; De Angelis, F.; et al. Elusive Presence of Chloride in Mixed Halide Perovskite Solar Cells. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5* (20), 3532–3538. <https://doi.org/10.1021/jz501869f>.
- (29) Williams, S. T.; Zuo, F.; Chueh, C. C.; Liao, C. Y.; Liang, P. W.; Jen, A. K. Y. Role of Chloride in the Morphological Evolution of Organo-Lead Halide Perovskite Thin Films. *ACS Nano* **2014**, *8* (10), 10640–10654. <https://doi.org/10.1021/nn5041922>.
- (30) Wang, Q.; Lyu, M.; Zhang, M.; Yun, J.-H.; Chen, H.; Wang, L. Transition from the Tetragonal to Cubic Phase of Organohalide Perovskite: The Role of Chlorine in Crystal Formation of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> on TiO<sub>2</sub> Substrates. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6* (21), 4379–4384. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.5b01682>.
- (31) Yu, H.; Wang, F.; Xie, F.; Li, W.; Chen, J.; Zhao, N. The Role of Chlorine in the Formation Process of “CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>-XCl<sub>x</sub>” Perovskite. *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24* (45), 7102–7108. <https://doi.org/10.1002/adfm.201401872>.
- (32) Tidhar, Y.; Edri, E.; Weissman, H.; Zohar, D.; Hodes, G.; Cahen, D.; Rybtchinski, B.; Kirmayer, S. Crystallization of Methyl Ammonium Lead Halide Perovskites: Implications for Photovoltaic Applications. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (38), 13249–13256. <https://doi.org/10.1021/ja505556s>.
- (33) Eperon, G. E.; Burlakov, V. M.; Docampo, P.; Goriely, A.; Snaith, H. J. Morphological Control for High Performance, Solution-Processed Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24* (1), 151–157. <https://doi.org/10.1002/adfm.201302090>.
- (34) Stone, K. H.; Gold-Parker, A.; Pool, V. L.; Unger, E. L.; Bowring, A. R.; McGehee, M. D.; Toney, M. F.; Tassone, C. J. Transformation from Crystalline Precursor to Perovskite in PbCl<sub>2</sub>-Derived MAPbI<sub>3</sub>. *Nat. Commun.* **2018**, *9* (1). <https://doi.org/10.1038/s41467-018-05937-4>.
- (35) Xu, F.; Zhang, T.; Li, G.; Zhao, Y. Synergetic Effect of Chloride Doping and CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbCl<sub>3</sub> on CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>-xCl<sub>x</sub> Perovskite-Based Solar Cells. *ChemSusChem* **2017**, *10* (11), 2365–2369. <https://doi.org/10.1002/cssc.201700487>.
- (36) Raga, S. R.; Jung, M. C.; Lee, M. V.; Leyden, M. R.; Kato, Y.; Qi, Y. Influence of Air Annealing on High Efficiency Planar Structure Perovskite Solar Cells. *Chem. Mater.* **2015**, *27* (5), 1597–1603. <https://doi.org/10.1021/cm5041997>.
- (37) Park, B. wook; Zhang, X.; Johansson, E. M. J.; Hagfeldt, A.; Boschloo, G.; Seok, S. Il;

- Edvinsson, T. Analysis of Crystalline Phases and Integration Modelling of Charge Quenching Yields in Hybrid Lead Halide Perovskite Solar Cell Materials. *Nano Energy* **2017**, *40* (August), 596–606. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.08.055>.
- (38) Kleinschmidt, A. T.; Root, S. E.; Lipomi, D. J. Poly(3-Hexylthiophene) (P3HT): Fruit Fly or Outlier in Organic Solar Cell Research? *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5* (23), 11396–11400. <https://doi.org/10.1039/c6ta08317j>.
- (39) Dong, H.; Pang, S.; Zhang, Y.; Chen, D.; Zhu, W.; Xi, H.; Chang, J.; Zhang, J.; Zhang, C.; Hao, Y. Improving Electron Extraction Ability and Device Stability of Perovskite Solar Cells Using a Compatible PCBM/AZO Electron Transporting Bilayer. *Nanomaterials* **2018**, *8* (9), 720. <https://doi.org/10.3390/nano8090720>.
- (40) Uddin, A.; Mahmud, M. A.; Elumalai, N. K.; Wang, D.; Upama, M. B.; Wright, M.; Chan, K. H.; Haque, F.; Xu, C. Perovskite Solar Cells for Roll-to-Roll Fabrication. *Renew. Energy Environ. Sustain.* **2017**, *2*, 7. <https://doi.org/10.1051/rees/2017019>.
- (41) Wang, W.; Xu, H.; Cai, J.; Zhu, J.; Ni, C.; Hong, F.; Fang, Z.; Xu, F.; Cui, S.; Xu, R.; et al. Visible Blind Ultraviolet Photodetector Based on CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbCl<sub>3</sub> Thin Film. *Opt. Express* **2016**, *24* (8), 8411. <https://doi.org/10.1364/OE.24.008411>.
- (42) Ono, L. K.; Raga, S. R.; Remeika, M.; Winchester, A. J.; Gabe, A.; Qi, Y. Pinhole-Free Hole Transport Layers Significantly Improve the Stability of MAPbI<sub>3</sub>-Based Perovskite Solar Cells under Operating Conditions. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3* (30), 15451–15456. <https://doi.org/10.1039/C5TA03443D>.
- (43) Sun, Y.; Chen, H.; Zhang, T.; Wang, D. Chemical State of Chlorine in Perovskite Solar Cell and Its Effect on the Photovoltaic Performance. *J. Mater. Sci.* **2018**, *53* (19), 13976–13986. <https://doi.org/10.1007/s10853-018-2571-2>.
- (44) Wei-guang, D. E.; Chao-yu, C. P. *Perovskite Solar Cells: Principle, Materials And Devices*, World Scie.; 2017.
- (45) McLeod, J. A.; Wu, Z.; Sun, B.; Liu, L. The Influence of the I/Cl Ratio on the Performance of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>-XCl<sub>x</sub>-Based Solar Cells: Why Is CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>I : PbCl<sub>2</sub> = 3 : 1 the “Magic” Ratio? *Nanoscale* **2016**, *8* (12), 6361–6368. <https://doi.org/10.1039/c5nr06217a>.
- (46) Zhang, C.; Li, Z.; Liu, J.; Xin, Y.; Shao, Z.; Cui, G.; Pang, S. MAPbCl<sub>3</sub>-Mediated Decomposition Process to Tune Cl/PbI<sub>2</sub> Distribution in MAPbI<sub>3</sub> Films. *ACS Energy Lett.* **2018**, *3* (8), 1801–1807. <https://doi.org/10.1021/acsenerylett.8b00837>.

- (47) Liang, P. W.; Liao, C. Y.; Chueh, C. C.; Zuo, F.; Williams, S. T.; Xin, X. K.; Lin, J.; Jen, A. K. Y. Additive Enhanced Crystallization of Solution-Processed Perovskite for Highly Efficient Planar-Heterojunction Solar Cells. *Adv. Mater.* **2014**, *26* (22), 3748–3754. <https://doi.org/10.1002/adma.201400231>.
- (48) Poglitsch, A.; Weber, D. Dynamic Disorder in Methylammoniumtrihalogenoplumbates (II) Observed by Millimeter-Wave Spectroscopy. *J. Chem. Phys.* **1987**, *87* (11), 6373–6378. <https://doi.org/10.1063/1.453467>.
- (49) Maculan, G.; Sheikh, A. D.; Abdelhady, A. L.; Saidaminov, M. I.; Haque, M. A.; Murali, B.; Alarousu, E.; Mohammed, O. F.; Wu, T.; Bakr, O. M. CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbCl<sub>3</sub> Single Crystals: Inverse Temperature Crystallization and Visible-Blind UV-Photodetector. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6* (19), 3781–3786. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.5b01666>.
- (50) Baikie, T.; Fang, Y.; Kadro, J. M.; Schreyer, M.; Wei, F.; Mhaisalkar, S. G.; Graetzel, M.; White, T. J. Synthesis and Crystal Chemistry of the Hybrid Perovskite (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)PbI<sub>3</sub> for Solid-State Sensitised Solar Cell Applications. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1* (18), 5628. <https://doi.org/10.1039/c3ta10518k>.
- (51) Oku, T. Crystal Structures of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> and Related Perovskite Compounds Used for Solar Cells. In *Solar Cells - New Approaches and Reviews*; Kosyachenko, L. A., Ed.; InTech: Rijeka, 2015. <https://doi.org/10.5772/59284>.
- (52) Im, J. H.; Jang, I. H.; Pellet, N.; Grätzel, M.; Park, N. G. Growth of CH<sub>3</sub> NH<sub>3</sub> PbI<sub>3</sub> Cuboids with Controlled Size for High-Efficiency Perovskite Solar Cells. *Nat. Nanotechnol.* **2014**, *9* (11), 927–932. <https://doi.org/10.1038/nnano.2014.181>.
- (53) Pellegrino, G.; Colella, S.; Deretzis, I.; Condorelli, G. G.; Smecca, E.; Gigli, G.; La Magna, A.; Alberti, A. Texture of MAPbI<sub>3</sub> Layers Assisted by Chloride on Flat TiO<sub>2</sub> Substrates. *J. Phys. Chem. C* **2015**, 150807063606009. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b04496>.
- (54) Mosconi, E.; Ronca, E.; De Angelis, F. First-Principles Investigation of the TiO<sub>2</sub>/Organohalide Perovskites Interface: The Role of Interfacial Chlorine. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5* (15), 2619–2625. <https://doi.org/10.1021/jz501127k>.
- (55) Pham, N. D.; Tiong, V. T.; Chen, P.; Wang, L.; Wilson, G. J.; Bell, J.; Wang, H. Enhanced Perovskite Electronic Properties via a Modified Lead(II) Chloride Lewis Acid-Base Adduct and Their Effect in High-Efficiency Perovskite Solar Cells. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5* (10), 5195–5203. <https://doi.org/10.1039/c6ta11139d>.
- (56) Mosconi, E.; Amat, A.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M.; De Angelis, F. First-Principles

- Modeling of Mixed Halide Organometal Perovskites for Photovoltaic Applications. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117* (27), 13902–13913. <https://doi.org/10.1021/jp4048659>.
- (57) Xing, G.; Mathews, N.; Lim, S. S.; Lam, Y. M.; Mhaisalkar, S.; Sum, T. C. Long-Range Balanced Electron- and Hole-Transport Lengths in Organic-Inorganic CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>. *Sci. Reports* **2013**, *6960* (October), 498–500.
- (58) Park, B. W.; Philippe, B.; Gustafsson, T.; Sveinbjörnsson, K.; Hagfeldt, A.; Johansson, E. M. J.; Boschloo, G. Enhanced Crystallinity in Organic-Inorganic Lead Halide Perovskites on Mesoporous TiO<sub>2</sub> via Disorder-Order Phase Transition. *Chem. Mater.* **2014**, *26* (15), 4466–4471. <https://doi.org/10.1021/cm501541p>.
- (59) Park, B.; Zhang, X.; Johansson, E. M. J.; Hagfeldt, A.; Boschloo, G.; Seok, S. I.; Edvinsson, T. Analysis of Crystalline Phases and Integration Modelling of Charge Quenching Yields in Hybrid Lead Halide Perovskite Solar Cell Materials. *Nano Energy* **2017**, *40* (Supplement C), 596–606. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.08.055>.
- (60) Ledinský, M.; Löper, P.; Niesen, B.; Holovský, J.; Moon, S. J.; Yum, J. H.; De Wolf, S.; Fejfar, A.; Ballif, C. Raman Spectroscopy of Organic-Inorganic Halide Perovskites. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6* (3), 401–406. <https://doi.org/10.1021/jz5026323>.
- (61) Zhou, Y.; Garces, H. F.; Padture, N. P. Challenges in the Ambient Raman Spectroscopy Characterization of Methylammonium Lead Triiodide Perovskite Thin Films. *Front. Optoelectron.* **2016**, *9* (1), 81–86. <https://doi.org/10.1007/s12200-016-0573-8>.
- (62) Cabana, A.; Sandorfy, C. The Infrared Spectra of Solid Methylammonium Halides. *Spectrochim. Acta* **1962**, *18* (4), 843–861. [https://doi.org/10.1016/S0371-1951\(62\)80194-5](https://doi.org/10.1016/S0371-1951(62)80194-5).
- (63) Glaser, T.; Müller, C.; Sendner, M.; Krekeler, C.; Semonin, O. E.; Hull, T. D.; Yaffe, O.; Owen, J. S.; Kowalsky, W.; Pucci, A.; et al. Infrared Spectroscopic Study of Vibrational Modes in Methylammonium Lead Halide Perovskites. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6* (15), 2913–2918. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.5b01309>.
- (64) Idígoras, J.; Todinova, A.; Sánchez-Valencia, J. R.; Barranco, A.; Borrás, A.; Anta, J. A. The Interaction between Hybrid Organic–Inorganic Halide Perovskite and Selective Contacts in Perovskite Solar Cells: An Infrared Spectroscopy Study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18* (19), 13583–13590. <https://doi.org/10.1039/C6CP01265E>.
- (65) Pérez-Osorio, M. A.; Milot, R. L.; Filip, M. R.; Patel, J. B.; Herz, L. M.; Johnston, M. B.;

- Giustino, F. Vibrational Properties of the Organic-Inorganic Halide Perovskite CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> from Theory and Experiment: Factor Group Analysis, First-Principles Calculations, and Low-Temperature Infrared Spectra. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119* (46), 25703–25718. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b07432>.
- (66) Kumar, M. H.; Yantara, N.; Dharani, S.; Graetzel, M.; Boix, P. P.; Mathews, N. Flexible, Low-Temperature, Solution Processed ZnO-Based Perovskite Solid State Solar Cells. *Chem. Commun.* **2013**, *49* (94), 11089–11091. <https://doi.org/10.1039/c3cc46534a>.
- (67) Chen, Q.; Zhou, H.; Fang, Y.; Stieg, A. Z.; Song, T.-B.; Wang, H.-H.; Xu, X.; Liu, Y.; Lu, S.; You, J.; et al. The Optoelectronic Role of Chlorine in CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>(Cl)-Based Perovskite Solar Cells. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 7269. <https://doi.org/10.1038/ncomms8269>.
- (68) Li, Y.; Sun, W.; Yan, W.; Ye, S.; Peng, H.; Liu, Z.; Bian, Z.; Huang, C. High-Performance Planar Solar Cells Based On CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>-XCl<sub>x</sub> Perovskites with Determined Chlorine Mole Fraction. *Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25* (30), 4867–4873. <https://doi.org/10.1002/adfm.201501289>.
- (69) Nenon, D. P.; Christians, J. A.; Wheeler, L. M.; Blackburn, J. L.; Sanehira, E. M.; Dou, B.; Olsen, M. L.; Zhu, K.; Berry, J. J.; Luther, J. M. Structural and Chemical Evolution of Methylammonium Lead Halide Perovskites during Thermal Processing from Solution. *Energy Environ. Sci.* **2016**, *9* (6), 2072–2082. <https://doi.org/10.1039/c6ee01047d>.
- (70) Shen, D.; Yu, X.; Cai, X.; Peng, M.; Ma, Y.; Su, X.; Xiao, L.; Zou, D. Understanding the Solvent-Assisted Crystallization Mechanism Inherent in Efficient Organic-Inorganic Halide Perovskite Solar Cells. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2* (48), 20454–20461. <https://doi.org/10.1039/c4ta05635c>.



# Chapitre III –

## **Alternative electron transport layer based on Al-doped ZnO and SnO<sub>2</sub> for perovskite solar cells: impact on microstructure and stability**

Il a donc été vu que la microstructure de la couche pérovskite était impactée par la couche inférieure. Un ratio de précurseurs de 4:1 a été défini comme étant optimal sur une couche d'AZO, dans le cas d'une couche de SnO<sub>2</sub> le ratio 3 :1 est plus approprié (voire figure annexe page 93). L'ETL ayant un impact certain sur la pérovskite, des études de stabilité sur AZO et SnO<sub>2</sub> ont par la suite été conduites dans les conditions suivantes : dans le noir à 35°C en atmosphère inerte. Cependant le choix du ratio de précurseurs de la pérovskite pour ce test a été porté sur le 3 :1 afin de permettre une comparaison des deux architectures. De plus des rendements de l'ordre de 7% (après optimisation de l'épaisseur) ont par la suite pu être

obtenus avec la formulation PK 3-1 sur une couche d'AZO, permettant une comparaison réaliste des deux architectures.

## Abstract

The stability of perovskite solar cells (PSC) is currently a hot topic and the investigation as well as the understanding of the degradation mechanisms still remain unclear. We present the intrinsic degradation mechanisms of a traditional monocation perovskite into photovoltaic devices performed with various Electron Transport Layers (ETL). The monocation perovskite material is a Cl-doped  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  system, known to provide a favorable morphology leading to high efficiency. With the long-term view to develop low temperature processes for PSC, two emerging ETL compatible with  $\text{TiO}_2$  substitution were chosen in order to study both initial perovskite state and performance, along with their stability after ageing. Aluminum doped zinc oxide (AZO) and tin oxide ( $\text{SnO}_2$ ) were thus selected and placed as ETL in a planar NIP solar cell architecture, leading to different n-type substrates that can imply deviations in the formation and/or degradation of the perovskite layer. As a result, the overall performance and stability for designed devices were strongly impacted using AZO than  $\text{SnO}_2$ . A detailed investigation using complementary characterization techniques helped understanding the initial compositions and morphologies of the perovskite according to the ETL underlying layer used, and their unlike evolution during soft ageing conditions (inert atmosphere, dark,  $35^\circ\text{C}$ ). Infrared spectroscopy, X-ray diffraction, UV-visible absorption, photoluminescence, scanning electron microscopy and current-voltage characteristics brought a new understanding of the local degradation mechanisms and their consequences on the macroscopic functional properties of PSC devices. Two different degradation mechanisms specific to the ETL have been distinguished. The ETL nature controls the perovskite microstructure, and thereby the performance and the stability of the complete device.

## Introduction

Perovskite solar cells (PSC) represent the fastest growing concept in the photovoltaic field. They combine a versatile chemistry with low cost processability and high PV performances<sup>1-3</sup>. The optoelectronic properties of ABX<sub>3</sub> hybrid organic-inorganic perovskites allow a good tunability of the band gap. Several kinds of performing perovskites exist but MAPbI<sub>3</sub><sup>4,5</sup>, MAPbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub><sup>1,6</sup>, MAPbBr<sub>3</sub><sup>7,8</sup> are among the most investigated ones thanks to their broad absorption range and excellent charge mobility<sup>9</sup> (MA = methylammonium CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>). For photovoltaic (PV) applications, MAPbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> is one of the best option as it offers high performances in planar configuration made using spin-coating or co-evaporation<sup>10-12</sup>. One of the major factor for good performances of PSC is the control of the morphology and microstructure of the perovskite material<sup>13-15</sup>. Many authors concluded that MAPbI<sub>3</sub> perovskites need some chloride to optimize their morphology and performances<sup>16-19</sup>. Numerous studies focused on the effect of chloride on MAPbI<sub>3</sub> and its processing<sup>17,20</sup>, but very few researches considered the impact of the deposition substrate nature on both the microstructure and stability of the perovskite layer.

Despite the huge potential of these materials, the PV performances of PSC are extremely dependent on the chosen architecture and the materials used as charge extraction layers. In the most widespread architecture, planar or not, the perovskite layer is sandwiched between an electron transport layer (ETL) and a hole transport layer (HTL) which are generally TiO<sub>2</sub> and 2,2',7,7'-tetrakis(N,N-dimethoxyphenyl-amino)-9,9'-spirobifluorene (Spiro-OMeTAD) respectively<sup>21-23</sup>. However, TiO<sub>2</sub> is well known for its weak charge mobility and for its sensibility to UV by forming radical species which will be a potential degradation source for the perovskite material<sup>24,25</sup>. Other oxides exist as alternative ETL to TiO<sub>2</sub>, such as ZnO<sup>26,27</sup>, AZO<sup>28,29</sup> and SnO<sub>2</sub><sup>30-34</sup>, which present opto-electronic properties at least as good as that of TiO<sub>2</sub><sup>35,36</sup>. The work function values given on Fig 1.a for AZO (Al-doped ZnO) and SnO<sub>2</sub> are those determined by the selected supplier, in the case of TiO<sub>2</sub> a range is given corresponding to possible observed differences<sup>37-39</sup>.

Nano particles of ZnO in solution have been well studied in PSC and even allowed acceptable performances around 15% with low temperature processes <sup>28,29</sup>. Moreover, ZnO possess a superior electron mobility than TiO<sub>2</sub> <sup>40,41</sup>. Using doped ZnO also allows a shift of the Fermi level in the direction of the conduction band, which is more favorable for increasing the conductivity and reducing the work function <sup>42</sup>. Aluminum is very effective because of compatible ionic radii and excellent optical transmission performances. It increases the carriers' concentration and electron mobility, inducing a rise in the conductivity. Previous studies <sup>43,44</sup> even reports a better stability for MAPbI<sub>3</sub> or methylammonium containing double cation perovskite on AZO than on ZnO, and such results were explained by the higher isoelectric point of ZnO as compared to Al-doped ZnO (10.6 vs 8.6, as compared to methylammonium pKa of 10.6). Indeed, the interactions between metal oxide surfaces and a base may lead to acid-basic reactions, which depend on the surface isoelectric point. The higher the isoelectric point, the higher tendency to protonate. Al-doped ZnO (AZO) thus possesses excellent optical, electrical and stability properties.

Similarly, SnO<sub>2</sub> is interesting because of its excellent optical properties <sup>45</sup> and its good charge collection ability compared to TiO<sub>2</sub> <sup>46</sup>. The other remarkable feature of this oxide is its low-temperature processing ability (in the form of nanoparticles in solution) <sup>47</sup>. Some recent studies <sup>30,33,48-50</sup> show that using SnO<sub>2</sub> in PSC can allow excellent PV performances up to 20%. Roose et al. <sup>43</sup> have even demonstrated a better light soaking stability of the SnO<sub>2</sub> based PSC compared to TiO<sub>2</sub> ones.

In this article, we propose to measure the stability of PSCs made with AZO and SnO<sub>2</sub>. For this specific purpose, both complete devices as well as half-cells (Fig. 1) have been prepared. The structure of studied devices is the following: Glass/ITO/ETL/MAPbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub>/HTL/Gold. The chosen HTL is the poly(3-hexyl thiophene) P3HT, which has the benefits of being a polymer with well-known morphology, optoelectronic properties and stability <sup>43</sup>. The goal of our research is to track the intrinsic degradation of these N-I-P type solar cells, and to correlate it with the nature of ETL layers. As perovskite crystallization is highly dependent on the sublayer, a focus will be made on perovskite initial state as a function of ETL and along ageing. For this purpose,

presented systems have been aged in soft conditions: 35°C in dark and nitrogen atmosphere during 1000 hours. With complementary characterization tools (infrared spectroscopy, X-ray diffraction, UV-visible absorption, photoluminescence, scanning electron microscopy and current-voltage characteristics), a comprehensive understanding of the initial state of the perovskite layer microstructure and its evolution has been developed and correlated with devices PV performance and stability.

Results and discussions:

As shown in the literature <sup>13,51</sup>, the microstructure of perovskite is very sensitive to deposition conditions including annealing time. In the case of AZO, the kinetics of methylammonium lead iodide perovskite formation seems fast-acting as compared to the one on SnO<sub>2</sub>. Process optimizations has thus led to large difference in chosen annealing time of the perovskite layer: it has been lowered to 1 minute at 100 ° C on AZO, due to the risk to obtain a decomposed perovskite, while a 35 minutes annealing at the same temperature was necessary to be applied on SnO<sub>2</sub>.

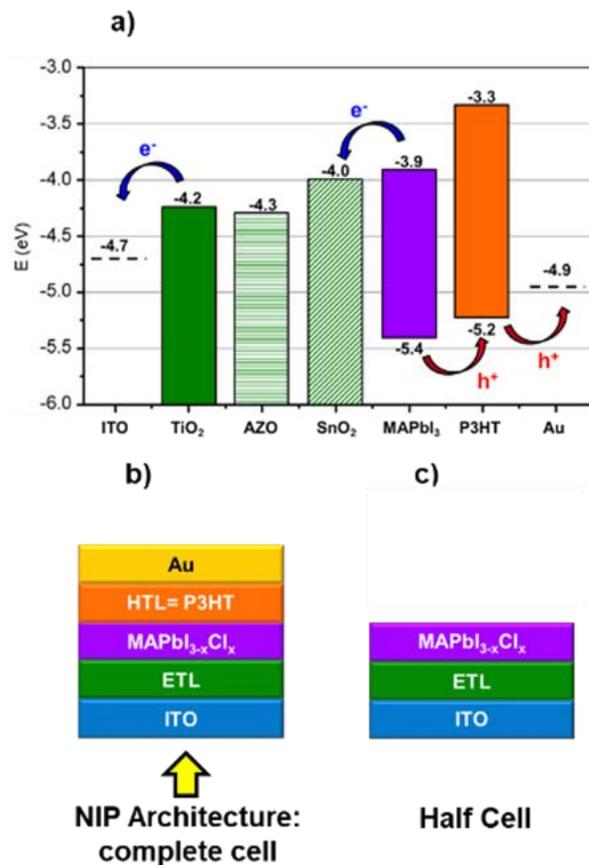


Figure 1. a) Energy level diagram of PSC constituting layers in NIP type solar cell architecture; b) Architecture of studied perovskite solar cells; c) Architecture of studied half-cells

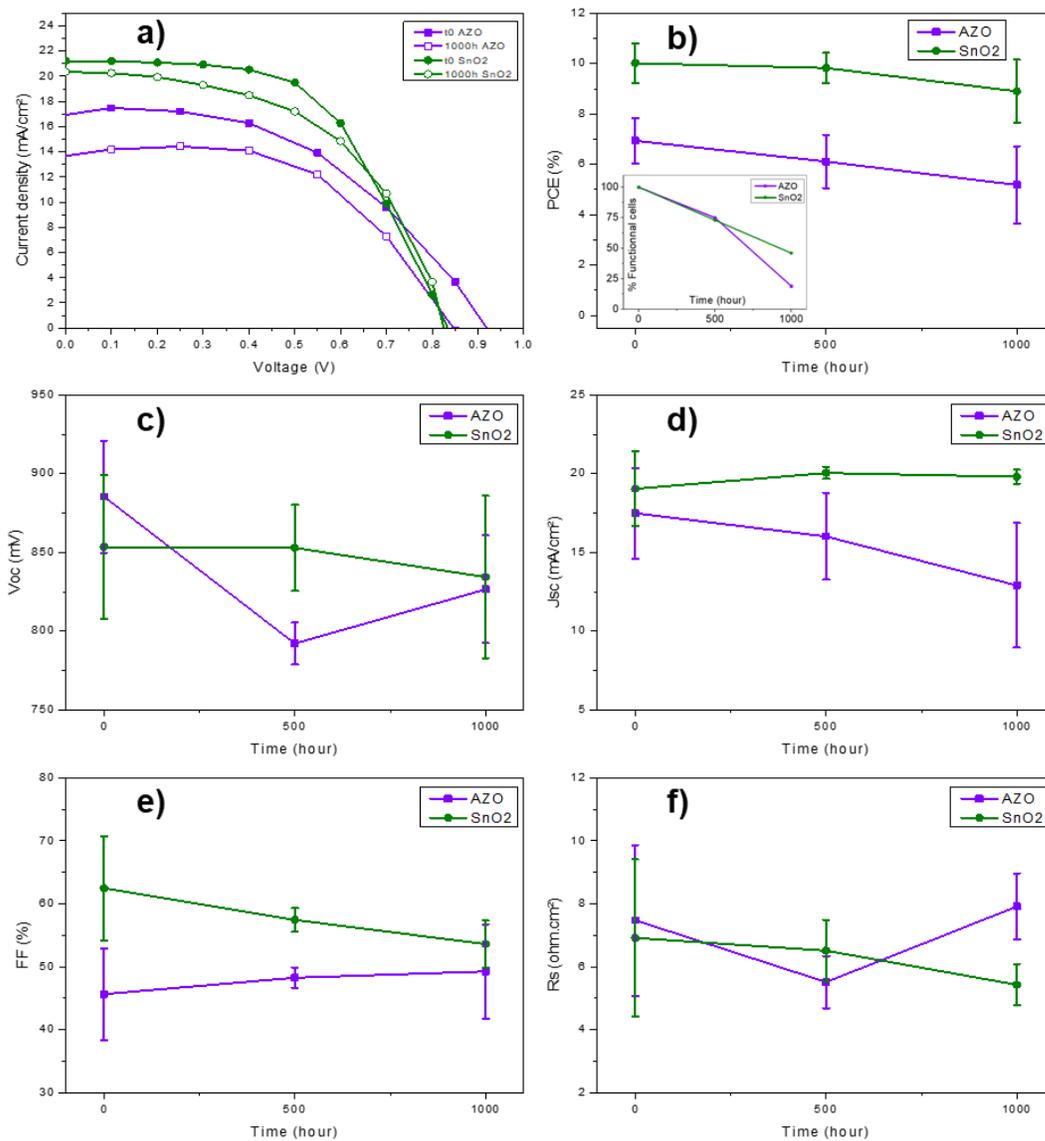


Figure 2. a) J-V curves for both architectures before and after 1000 h ageing; b) PCE (%) of functional cells and quantification (%) of remaining functional cells; c) Voc (mV), d) Jsc (mA.cm<sup>-2</sup>), e) FF (%) and f) Rs (ohm.cm<sup>2</sup>) parameters for both architectures during ageing campaigns

With these optimal conditions, obtained device performances are quite different for both systems. Figure 2 and Table S2 show that the power conversion efficiency (PCE) of cells based on SnO<sub>2</sub> reaches 10%, in contrast to the cells based on AZO, showing 7% efficiency. This is related to both fill factor (FF) and short circuit current ( $J_{sc}$ ) values that are lower in the case of AZO architecture. It should however be noted that the open circuit voltage ( $V_{oc}$ ) obtained with

AZO structure is better and approaching 900 mV. This latter result seems to be consistent with the literature <sup>52</sup> and can be explained by improved optoelectronic properties limiting recombination at the AZO / perovskite interface: the deeper conduction band of AZO compared to SnO<sub>2</sub> provides a larger potential for carrier extraction across the perovskite/ETL interface <sup>53</sup> in the case of AZO. Thus, if only taking into account energy levels, it would seem surprising to obtain such different PCE results in favor to the SnO<sub>2</sub>-architecture. Perovskite microstructure and morphology have to be considered to explain such efficiency results. Indeed, as already indicated by the very different annealing times necessary in both cases, the perovskite obtained for both architectures could be very different. Further characterizations performed on half-cells and presented in the next sections will explain such differences. However, for both studied ETL layers, PV performances are slightly lower compared to literature <sup>29,48</sup>. It should be mentioned that the literature used architectures are generally quite different: nature of the HTL material and most importantly the processing way to obtain AZO or SnO<sub>2</sub> ETL layers which is here a low temperature solution process compatible with flexible substrates.

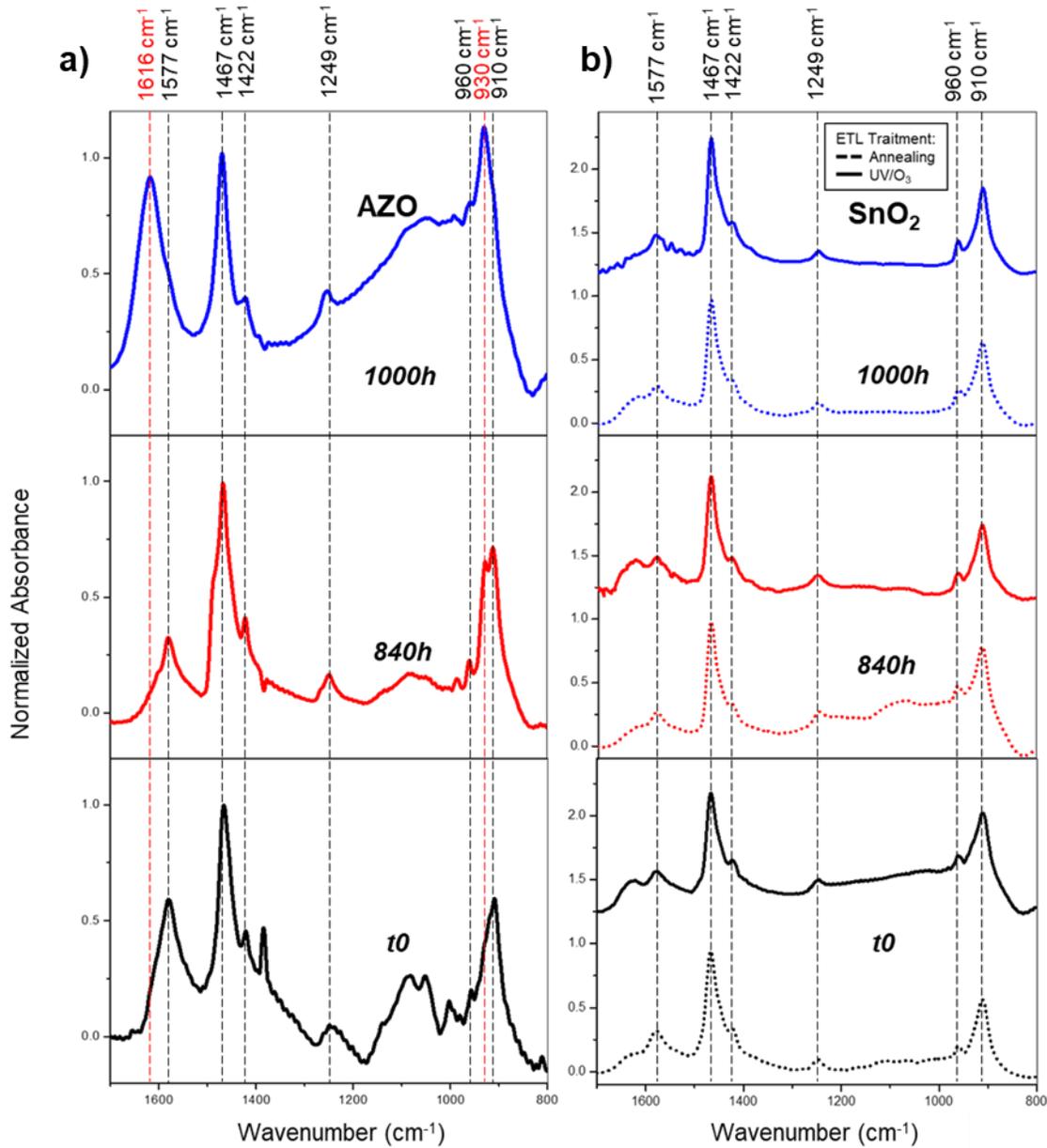


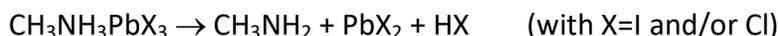
Figure 3. Time evolution of FTIR spectra: KBr pellets with scratched perovskite originating from (a) AZO half stacks, (b) SnO<sub>2</sub> half stacks (absorbance is presented normalized on the 1467 cm<sup>-1</sup> peak). The slight variations at 1630 cm<sup>-1</sup> and 1050 cm<sup>-1</sup> are purely due to the background of KBr pellets impurities, which is perceptible due to the low perovskite load.

After aging (Fig. 2), performance degradations are evidenced for both systems but the observed behavior is very different according to the chosen architecture. After aging during 1000 h at

35°C in the dark, the efficiency of the SnO<sub>2</sub>-based devices remains considerably higher (close to 9%) than those with AZO (about 5%), corresponding to a decrease of PV properties of respectively 12% and 25%. For AZO-based devices, all parameters are influenced by aging, indicating an overall degradation of the solar cell device and in particular a significant degradation of the perovskite layer leading to more than 80% of non-functional cells after 1000 h. SnO<sub>2</sub>-based solar cells are more stable. For these devices, only FF values are impacted. Series resistance does not seem affected, therefore, charge mobility may be suspected.

These first results showing the impact of the ETL on the PSC degradation are particularly innovative in the scientific community. To better understand the impact of the ETL's nature on the perovskite material initial state and stability, half cells samples composed of glass/ITO/ETL/MAPbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> were prepared and aged under the same conditions. A large series of characterizations has been used to analyze the prepared samples.

As shown in the literature<sup>54-56</sup>, only the environment of the methylammonium cation can be studied using IR spectroscopy. Both AZO and SnO<sub>2</sub> systems are presented in Fig. 3 on the most relevant range between 800-1700 cm<sup>-1</sup>. A full spectrum (400-4000 cm<sup>-1</sup>) can be found in Fig. S3, with complete bands attribution reported in Table S4. If deposited on AZO, perovskite leads to two bands at 930 and 1616 cm<sup>-1</sup> (red vertical lines in Fig. 3a). These signals are typical of methylamine<sup>57</sup>, which could be either a degradation product of the perovskite<sup>58,59</sup> or the deprotonated form of methylammonium starting compound. Pure methylamine is a volatile gas at ambient temperature. Nevertheless, when incorporated in a solution or film, its boiling temperature is much higher (for instance 48°C in commercial 40% aqueous solution), and thus methylamine could be observable using IR spectroscopy. In the case of perovskite on SnO<sub>2</sub> architecture, no methylamine is observed. Along ageing, no qualitative modification is observable using IR spectroscopy (Fig. 3b, solid line). Each band initially present remains after 1000 h and no additional band is noticeable. Consequently, the AZO-based perovskite seems to go through a significant degradation according to the following mechanism:



According to the literature<sup>60,61</sup>, this reaction could particularly be exacerbated in the presence of a superoxide, and in particular  $\text{OH}^-$  groups on surface. Our first hypothesis was that the perovskite degradation on AZO substrate could thus have been emphasized by the ultraviolet/ $\text{O}_3$  surface treatment (which was absolutely necessary to be applied on AZO in order to be able to deposit and elaborate the  $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  film), but this is obviously not the sole reason. Indeed, similar order of magnitude in performances loss have been reported in literature for a double cation perovskite using an AZO layer not subjected to any ultraviolet/ $\text{O}_3$  treatment<sup>62</sup>.

As the  $\text{SnO}_2$  underlayer does not need any UV/ $\text{O}_3$  treatment to enable the  $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  perovskite formation, a similar study was also conducted on  $\text{SnO}_2$  half cells but this time using a UV/ $\text{O}_3$  surface treatment. However, the UV/ $\text{O}_3$  treatment on  $\text{SnO}_2$  does not lead to methylamine (Fig. 3b, dotted line). No impact was observed either after 1000 h aging. In short, it is the chemical nature of the active layer primarily which controls the stability of the perovskite.

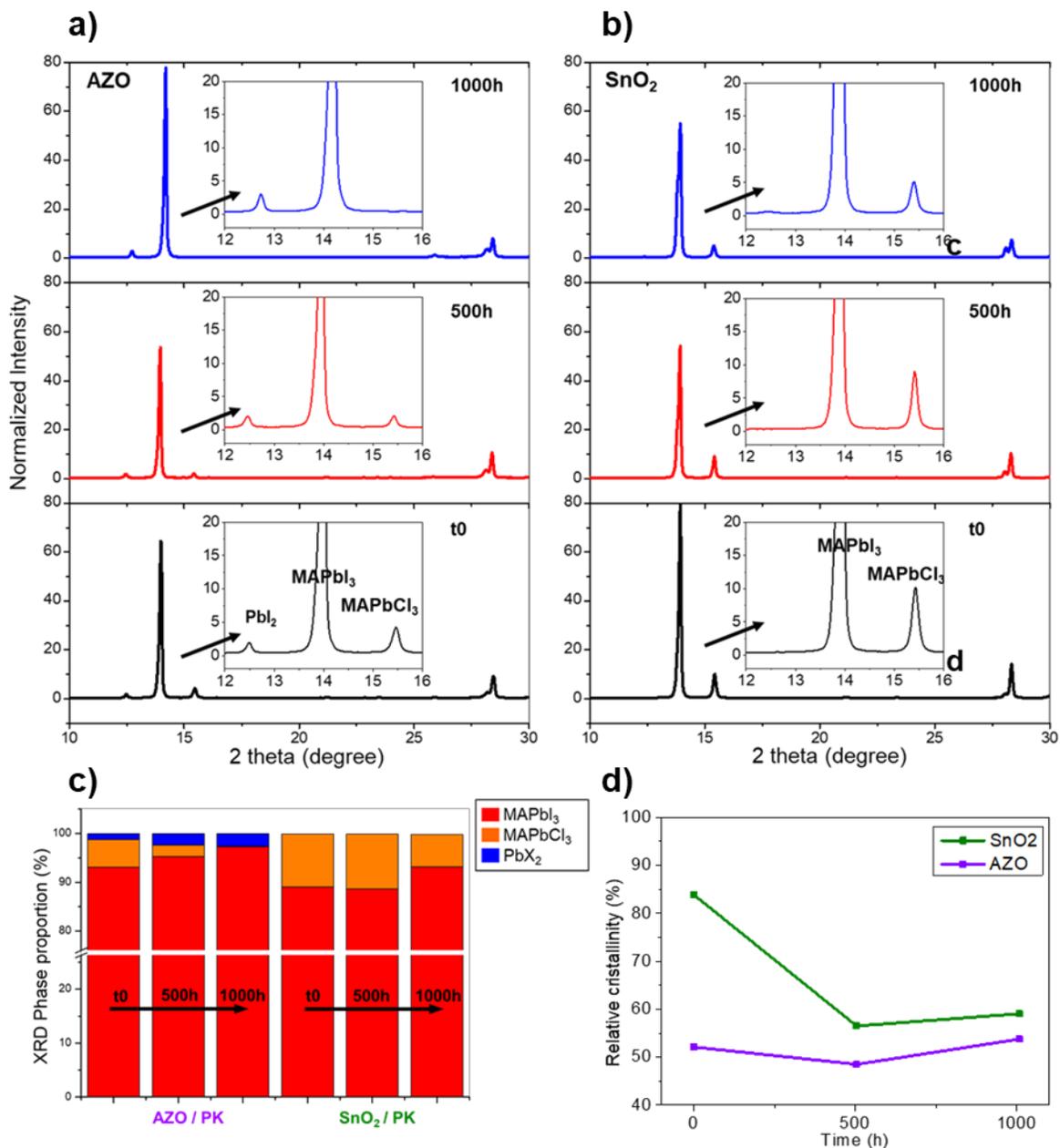


Figure 4. Time evolution of X-ray diffractograms of perovskite on a) AZO and b)  $SnO_2$  underlying layers; Time evolution of (c) the relative crystalline phases proportion and (d) the relative crystallinity of the perovskite layer on both  $SnO_2$  and AZO.

The microstructural evolution of the perovskite can also be tracked using X-ray diffraction. The diffractograms, obtained on half cells, are shown in Fig. 4a and 4b. The presence of two perovskite phases is visible on both samples: the expected  $MAPbI_3$  and another phase with low intensity: the  $MAPbCl_3$  (see Table S5 for complete XRD peaks attribution<sup>54</sup>). This result is not

surprising due to the precursors used for the processing of perovskite (3 eq. MAI and 1 eq.  $\text{PbCl}_2$ )<sup>13,18,63</sup>. A relatively quantitative analysis has been performed and is presented in Fig. 4c and 4d (see Experimental Section for details on procedure).

For the perovskite on AZO (Fig. 4a), the chlorinated  $\text{MAPbCl}_3$  phase is present at initial stage as well as  $\text{PbI}_2$  and/or  $\text{PbCl}_2$  which could either be little residual reactants or degradation products after the short required thermal annealing step (see S1). As shown in Figure 4c, an increase in the  $\text{PbI}_2$  level is also observable from 0 to 1000 h, and is in accordance with the degradation mechanism identified by IR spectroscopy. A more unreported phenomenon is the decrease of the chlorinated perovskite phase ratio during aging with a complete disappearance after 1000 h, which may correspond to the disappearance of a chlorinated intermediate phase along annealing. It should also be noticed that the  $\text{MAPbI}_3$  peak presents a little shift at 1000 h ( $+0.21^\circ$ ) and the relative crystallinity remains stable during aging (Fig. 4d). This seems to indicate an incorporation of a small quantity of chlorine within the iodide perovskite structure, conducting to a real  $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  phase ( $x \ll 1$ ) which does not consist in a simple mixture of  $\text{MAPbI}_3$  and  $\text{MAPbCl}_3$  perovskites<sup>64,65</sup>. The emergence of this new structure might help understand the slight increase in  $V_{oc}$  observed between 500 and 1000 h.

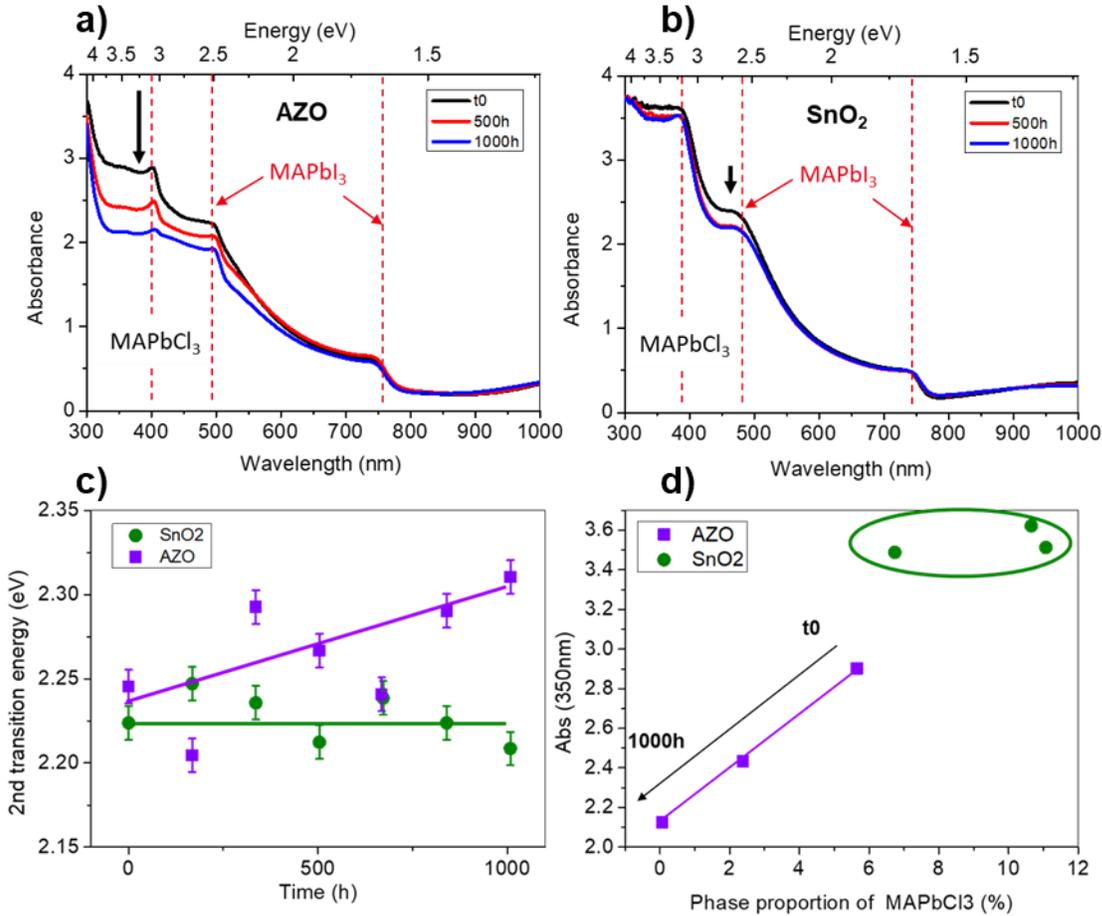


Figure 5: Time evolution of UV-visible absorption spectra of perovskite on a) AZO and b) SnO<sub>2</sub>; c) Time evolution of the 2nd perovskite transition energy at 500 nm for both architectures; d) Absorbance at 350 nm as a function of the crystalline MAPbCl<sub>3</sub> phase proportion (%) in the crystalline perovskite.

For the perovskite on SnO<sub>2</sub> (Fig. 4b), no degradation product was observable initially and neither after 1000h of aging (in particular no crystalline PbI<sub>2</sub>), which can be linked to the stable  $V_{oc}$  observed along ageing. However, as shown in Fig. 4c, the proportion of both the MAPbI<sub>3</sub> and MAPbCl<sub>3</sub> crystalline phase decrease with aging time. One should this time note a significant decrease in the relative crystallinity of this perovskite layer during aging (from 85% to 60% as shown on Fig. 4d), which could be partly related to a morphological evolution of the material into amorphous MAPbI<sub>3</sub> and MAPbCl<sub>3</sub>.

The study of the perovskite materials evolution on both architectures was completed using UV-visible and photoluminescence spectroscopy characterizations, respectively presented on Fig. 5

and 6.  $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  perovskites of AZO and  $\text{SnO}_2$  possess three transitions at 765, 500 and 400 nm observable on UV-visible spectra. The transition at 765 nm (1.58 eV) is associated with the optical bandgap of the  $\text{MAPbI}_3$  perovskite, which corresponds to the gap between the maximum of the first valence band and the minimum of the conduction band<sup>66</sup>. The second localized transition at 500 nm (2.2 eV) corresponds to the optical transition related to lead-iodine octahedra<sup>67</sup>. These are obviously present in the  $\text{MAPbI}_3$  perovskite but are also in the  $\text{PbI}_2$  degradation product. The analogous transition should also be observed regarding lead-chlorine octahedra but the corresponding localization (about 280 nm<sup>68</sup>) is hidden by the saturating substrate contribution. The third optical transition towards 400 nm (3.0 eV) can be associated with the optical bandgap of the chlorinated perovskite phase  $\text{MAPbCl}_3$ <sup>69</sup>.

For the perovskite deposited on AZO, absorption results are consistent with previous hypotheses formulated using IR and XRD observations. The disappearance of the chlorinated perovskite phase during aging is clearly visible on the transition at 400 nm. The other modification concerns the transition at 500 nm. This latter can be impacted by the lead-iodine octahedra quantity and nature which are present in the material. Thus, either the production of  $\text{PbI}_2$  coupled with  $\text{MAPbI}_3$  degradation or the chlorine insertion in the  $\text{MAPbI}_3$  phase can influence this transition. The decrease in absorbance of the transition at 500 nm can be explained by the degradation of  $\text{MAPbI}_3$  and its energy shift from 2.25 eV to 2.3 eV (see fig. 5 c.) after 1000h of ageing can be attributed to the process of chlorine insertion in the  $\text{MAPbI}_3$ . For perovskite deposited on  $\text{SnO}_2$ , a small but significant change in the optical properties is also observed during aging. This effect is observed for both 500 and 400 nm transitions, which can probably be related to the already detected amorphization of respectively  $\text{MAPbI}_3$  and  $\text{MAPbCl}_3$  phases.

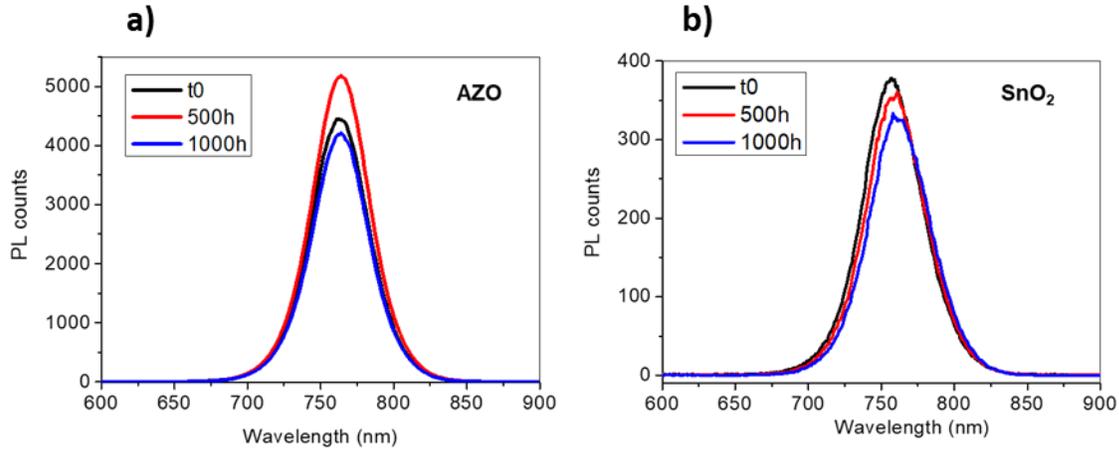


Figure 6: Time evolution of photoluminescence spectra for perovskite on (a) AZO and (b) SnO<sub>2</sub> (performed on half-cells using an excitation wavelength of 550 nm).

In order to go further, UV-visible absorption spectra have been plotted according to the Tauc representation, which makes possible to precisely evaluate transition energies<sup>70,71</sup> ( $\alpha$  absorption coefficient,  $h$  Planck constant,  $\nu$  wavenumber,  $E_g$  bandgap energy,  $A$  a constant):

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)$$

For both solar cell architectures, the evolution of the 2<sup>nd</sup> perovskite transition energy corresponding to the optical transition at 500 nm is presented as a function of aging time in Figure 5c. The level of this energy transition increases with the aging time for the perovskite deposited on AZO, whereas it is globally stable for the perovskite on SnO<sub>2</sub>. As previously mentioned, this transition is the signature of the PbI<sub>6</sub> octahedra present in the MAPbI<sub>3</sub> perovskite but also in the PbI<sub>2</sub> degradation product. A shift of this transition can moreover be correlated with a non-stoichiometric composition of lead-halogen octahedra. The work of Park et al.<sup>67,72</sup> even states that the variation of this transition can be related to the intercalation of chloride between the PbI<sub>6</sub> octahedral units that conducts the material to a more disordered inorganic structure with wider tilt angles between the octahedral units, and therefore leads to a distorted electronic structure. Higher the transition energy is, higher is the level of chlorine incorporated into the MAPbI<sub>3</sub> phase. Figure 5c thus clearly highlights the chlorine integration into the MAPbI<sub>3</sub> phase for AZO based cells, leading to a real mixed MAPbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> phase. Moreover, for the AZO architecture, it is obvious that the rate of chlorine incorporated into the

mixed  $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  phase increases with aging time. As presented in Figure 5d, the linear dependence of the AZO-based device absorbance at 350 nm as a function of the crystalline  $\text{MAPbCl}_3$  phase proportion in the crystalline perovskite tends towards an additional proof that all  $\text{MAPbCl}_3$  missing on X-ray diffractograms are involved in this incorporation mechanism and not in an amorphization mechanism for perovskite deposited on AZO. As regards perovskite deposited on  $\text{SnO}_2$ , both the stability of the 2<sup>nd</sup> transition energy and the non-correlated trend between absorbance at 350 nm and crystalline  $\text{MAPbCl}_3$  phase proportion in the crystalline perovskite unambiguously show that the  $\text{MAPbCl}_3$  phase is amorphized during aging. Indeed, for the  $\text{SnO}_2$  architecture, the Figure 4 d. highlights that aging induces an overall decline in the perovskite level of crystallinity. The chloride insertion process in  $\text{MAPbI}_3$  phase seems almost inexistent.

Steady-state photoluminescence emission spectra of half-cells are shown in Fig. 6. The observed PL signal is attributed to the major component, i.e. the  $\text{MAPbI}_3$  perovskite material and more precisely CB/VB recombination. One can clearly see that for AZO-based systems the signal is at least ten times more intense than for  $\text{SnO}_2$ -based systems. As reported in literature <sup>73</sup>, this could be explained by both the poor microstructure of the perovskite formed on AZO (small crystals and low crystallinity) and the probable degradation occurring at the interface between the n layer and the perovskite, all these phenomena leading to higher radiative recombination mechanisms. Upon aging, a significant variation was observed in the peak intensity for AZO-based half cells: first increasing and then decreasing. As the annealing time during the perovskite elaboration is very short (1 min), it may be possible that the DMF-induced  $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  complex is still present in the film <sup>74</sup> and the perovskite conversion still carries on until 500 hours. This could lead to a competition between the perovskite conversion and its degradation during the first stages of the aging test. Indeed after 500 h, the perovskite degradation seems dominant (observation of methylamine on IR spectra) and the material also undergoes an important chemical modification due to chlorine insertion into the iodide perovskite. According to the literature <sup>56</sup>, the chlorine insertion leads to a better PL quenching and can thus also participate to the PL decrease observed here. As regards  $\text{SnO}_2$ -based half-cells, the position of the photoluminescence peak is first blue-shifted at initial stage in

comparison with the one of AZO-based half-cells, and then red-shifted with aging time, moving close to AZO-based half-cells value. These position shifts seem to vary in accordance to observed initial and aged relative crystallinity. Indeed, given the previous XRD results highlighting a perovskite amorphization mechanism in this system, this should probably also lead to a reduction of the perovskite grain size during aging. A slight PL intensity decrease was also observed in SnO<sub>2</sub>-based systems in accordance with a small perovskite layer degradation.

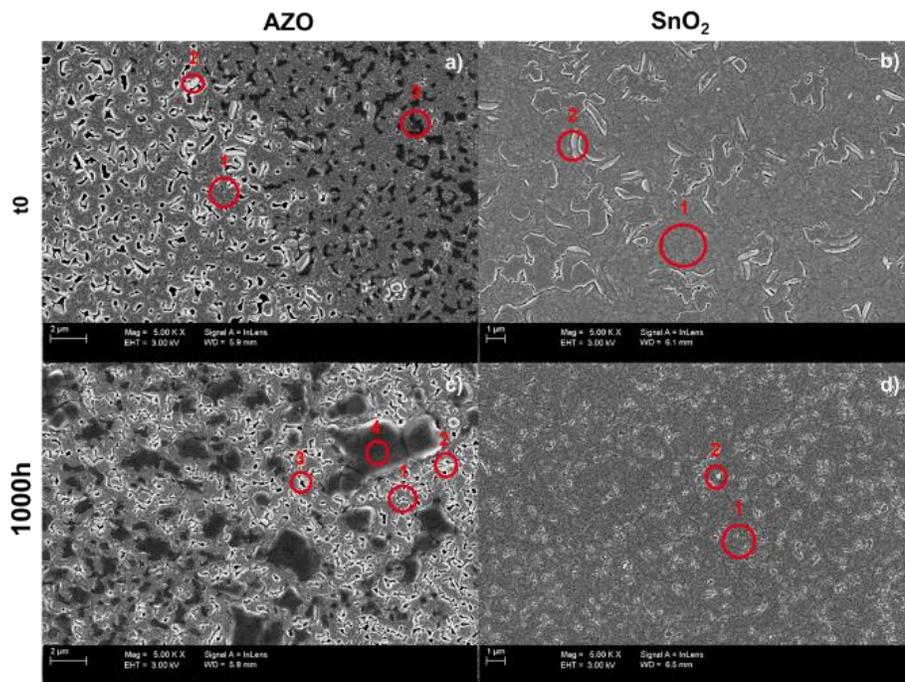


Figure 7: SEM top-view images at t0 of perovskite deposited on (a) AZO and (b) SnO<sub>2</sub>; SEM images at 1000 h of perovskite deposited on (c) AZO and (d) SnO<sub>2</sub> (red circles indicate domains scouted using EDS).

Fig. 7 a. and b. present SEM images of fresh perovskite layers deposited respectively on AZO and SnO<sub>2</sub>. The observed morphology is completely different according to the underlying layer used. In the case of AZO system, large porosities are initially present in the layer (red circle n°3). An analysis of the grayscale level using deconvolution (see S6 and S7) combined with EDS local spectra confirm the presence of three different phases. The main gray phase (n°1) corresponds to the MAPbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> perovskite as shown by EDS analysis presented in Fig. 8a. As revealed by X-ray diffractograms both MAPbI<sub>3</sub> and MAPbCl<sub>3</sub> perovskites are separately present. If ever a phase separation occurs, this should not be at a level observable using SEM analysis. The lighter

phase (n°2) corresponds to a perovskite phase slightly charged in  $\text{PbI}_2$  (more than phase n°1). This is in accordance with X ray diffractograms that revealed the  $\text{PbI}_2$  presence from starting stage. Indeed, the conversion and degradation both occur rapidly at annealing temperature for the perovskite deposited on AZO. Thus,  $\text{PbI}_2$  could either originate both from unreacted starting compounds or degradation products. The dark phase (n°3) could match with methylammonium chloride (MACl) inside porosities, these latter leading to more Zn and In detection by EDS. Indeed, according to EDS spectra, very few Pb and I are present leading place to C and Cl (see figure 8 b. and the detailed attribution presented in S8). The reason for MACl presence and related porosities originates from the recipe of the spin-coated perovskite solution used. As presented in introduction section, the deposited solution composition is optimized for perovskite crystals orientation and size using a large excess of methyl ammonium halide (2 excess eq. for 1 eq. of potential perovskite). Among possible resulting MAI and MACl species, MACl is known to act as intermediate and is then easily sublimated at temperatures close to  $100^\circ\text{C}$  during the annealing stage<sup>75</sup>. For AZO-systems, the annealing duration had to be chosen short (1 min) to avoid degradation on the contrary to  $\text{SnO}_2$ -systems, for which 35 min are needed to obtain the perovskite conversion (see S1). It seems thus reasonable to think that a large quantity of MACl could always be present in the active layer of AZO-based architectures.

After 1000 h aging, the three phases are still present and the occurrence of a new type of cluster (red circle n°4 on Fig. 7c) emerged in large proportion. A schematic representation of the corresponding perovskite states can be viewed on Figure 9a. EDS analyses proved that the composition of phases 1, 2 and 3 were identical to those reported at  $t_0$ . Concerning the new dark-gray phase (n°4), its composition is very rich in Cl and low in C (see figures 8b and S8). Thus, its nature is very different from the other dark phase (n°3). As observed using IR spectroscopy, the perovskite layer is subject to a strong degradation with methylamine production at 1000 h aging. This phenomenon is undoubtedly accompanied by the release of by-products such as  $\text{PbX}_2$  and HX, which is in accordance with the observed EDS spectrum.

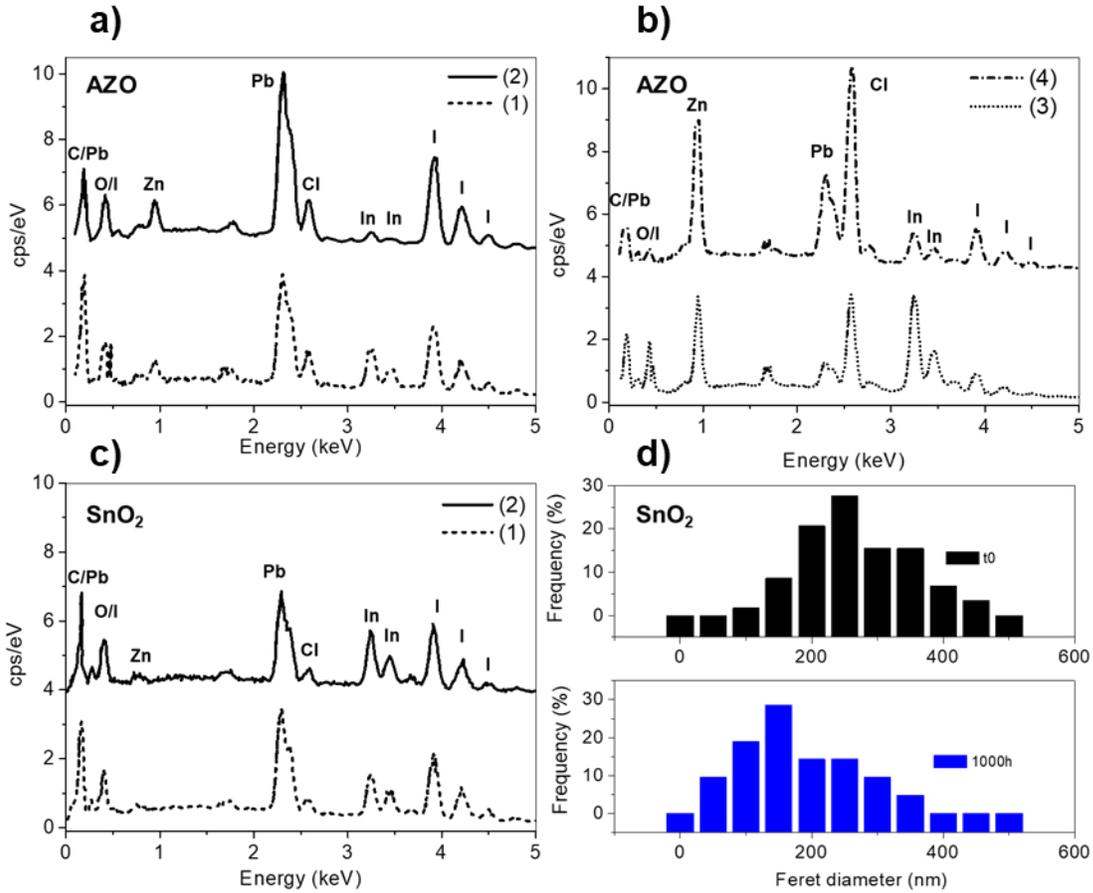


Figure 8. EDS spectra observed using AZO architecture for (a)  $n^{\circ}1$  and  $n^{\circ}2$  phases and (b)  $n^{\circ}3$  and  $n^{\circ}4$  phases. (c) EDS spectra of  $n^{\circ}1$  and  $n^{\circ}2$  phases observed for  $\text{SnO}_2$  architecture; (d) Evolution of the particles size distribution with aging time determined on SEM images of the perovskite layer in the  $\text{SnO}_2$  system.

Regarding the  $\text{SnO}_2$ -based system, SEM images reveal two different contrasts (see Fig. 7 b, 7d and S6). Nevertheless, EDS analyses did not allow the detection of obvious difference in composition (see Fig. 8 c). It thus seems that the observed contrast could originate from either crystals topography or a thin surface segregation. Even if an evolution of the contrast homogeneity is observed by SEM after aging, again no change was observed on the chemical composition scouted by EDS. This is in accordance with the IR, XRD and UV-visible previous results. As illustrated in Figure 9b, the appearance of more voids between crystal boundaries was however observed, explaining the decline in performance during aging. Indeed, if the level of voids does not seem to have a strong impact on series resistance, it could play a role in the

observed fill factor loss. In addition, a noticeable reduction in grain size is visible on SEM images. The analysis of particles size (Fig. 8d) confirmed the grain size reduction during aging. Taken together with the strong decrease in crystallinity highlighted by XRD, both observations therefore tend to prove the time-induced amorphization of the perovskite layer in the  $\text{SnO}_2$ -based system.

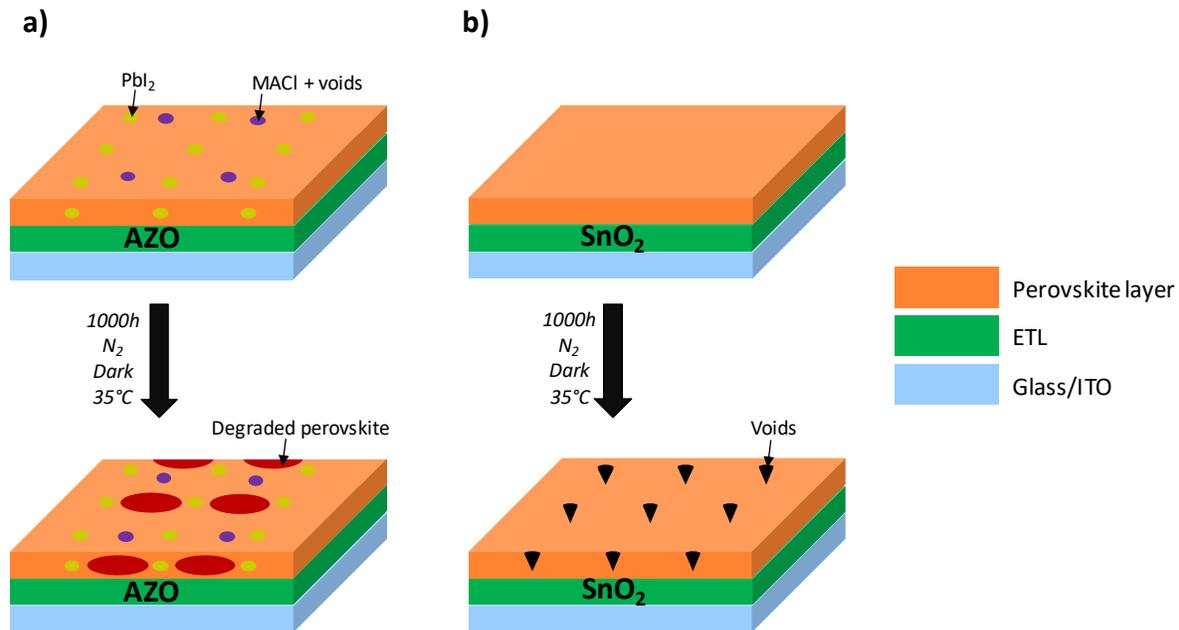


Figure 9: Schematic representation of the different identified phases inside the perovskite layer, according to both ETL nature and aging.

## Conclusion:

In this paper, the microstructural and morphological states of the active layer of a perovskite solar cell were studied according to the nature of the ETL layer. These latter were related to PSC photovoltaic properties. Perovskite layers were spin-coated either on AZO or  $\text{SnO}_2$ , and two different behaviors were identified for both initial and aged materials. Concerning initial perovskite materials, the underlying ETL nature implies a strong difference in their conversion quality and the related presence of by-products, giving advantage to  $\text{SnO}_2$ -based systems. For AZO-based architecture, it then appears that a chloride insertion from the  $\text{MAPbCl}_3$  phase into

the MAPbI<sub>3</sub> phase takes place upon aging, coupled with a strong global degradation. For SnO<sub>2</sub>-based architecture, no phenomenon of chloride incorporation has been detected, neither strong chemical evolution. It is rather a decrease in the grain size of the MAPbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> perovskite coupled with its amorphization over time. The difference in behavior between both architectures can be explained by the combination of the ETL materials nature (probably both chemical structure and surface quality) and their specific induced perovskite annealing duration. As regards photovoltaic performance stability, even if AZO-based architecture could be considered interesting due to the conservation of 75% of initial performances after 1000 h aging, SnO<sub>2</sub>-based architecture seems more promising with only 11% efficiency loss and a higher PCE after 1000 h aging. It would now be of interest to reproduce this study on perovskite solar cell based on TiO<sub>2</sub>, to also identify the degradation mechanisms on the most common perovskite.

## Experimental section:

The preparation of perovskite solutions, solar cells devices fabrication and their photovoltaic characterization were carried out in a glove box containing less than 1 ppm oxygen and moisture.

*Preparation of MAPbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> perovskite precursors.* A methylammonium iodide solution (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>I) with a concentration of 4.8 M was prepared by dissolution of MAI (powder purchased from Lumtech, purity 99.9%) in anhydrous N,N-dimethylformamide (DMF, Sigma-Aldrich, purity degree of 99.8%). A PbCl<sub>2</sub> solution with concentration of 0.89 M was prepared by dissolving PbCl<sub>2</sub> (Sigma Aldrich, purity degree of 99.9%) in DMF. Then, the perovskite solution was prepared by mixing the two above prepared solutions in order to obtain a MAI: PbCl<sub>2</sub> molar ratio equal to 3:1.

*Fabrication of NIP perovskite devices.* The architecture of the perovskite solar cells studied in this article is NIP-type: glass / ITO / AZO or SnO<sub>2</sub> / MAPbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> / P3HT / Au (see Fig. 1). Half-cells were also considered in this article with the following stack: glass / ITO / AZO or SnO<sub>2</sub> / MAPbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub>. Pre-patterned glass / ITO substrates (17x25 mm<sup>2</sup>) with a sheet resistance of 7 Ω/sq were sequentially ultrasonicated and cleaned using acetone, 2-propanol and deionized water. Substrates were then dried: first using a nitrogen flow and then in an oven at 100°C during 30 min. As regards the ETL layer, two different protocols were used according to the oxide nature. For AZO: an aluminum doped zinc oxide solution (purchased from Avantama, 2.5% wt in 2-propanol) was spin-coated during 1 min at 1000 rpm, followed by 30 s at 2000 rpm, before to be annealed 1 min at 80°C on a hot plate. Substrates were cooled down to room temperature and then a UV/O<sub>3</sub> treatment was applied during 30 minutes using a Jelight UVO Cleaner (Model 42-220). For SnO<sub>2</sub>: a tin oxide solution (purchased from Avantama, 2.5%wt in mixture of butanols) was spin-coated during 40 s at 4000 rpm before to be annealed 20 min at 220°C. After both ETL layer deposition, the perovskite precursor solution (filtered through a 0.45 mm PTFE filter) was immediately spin-coated using a SUSS Microtech spin-coater during 40 s at 4000 rpm, and then submitted to an annealing step allowing the perovskite formation: 1 min at

100°C for AZO-architecture and 35 min at 100°C for SnO<sub>2</sub>-architecture. The obtained active layers possess a final thickness in the range of 250 nm (measured using a Alpha-Step D-500 stylus profiler). This step was followed by the spin-coating of the HTL layer using a 15 mg/mL solution of P3HT (purchased from Sigma-Aldrich) in chlorobenzene and the following program: 40 s at 1500 rpm followed by 30 s at 2000 rpm. Finally, gold electrodes were deposited using Joule effect evaporation in vacuum chamber at 1.10<sup>-6</sup> bar to complete the device fabrication. Two cells of about 0.28 cm<sup>2</sup> active area were obtained on each substrate.

*Ageing conditions.* Cells and half-cells were aged under an inert atmosphere at 35°C in the dark. For this purpose, the samples were sealed in the glove box using waterproof, airtight and opaque bags (metal bag dry packs from W Tech) before to be stored in an oven at 35°C for 1000 h. Throughout aging, cell performance measurements as well as physicochemical, optical, microstructural and morphological characterizations were performed. For this purpose, some sealed bags were opened in the glove box and then resealed before to go on with the aging campaign.

*Thin films characterizations. FTIR spectroscopy.* Samples were prepared using about 3-5 mg of perovskite removed from half-cells by scratching, and then mixed with KBr to produce transparent tablets using a hydraulic press. Infrared spectra were then recorded at room temperature under a steam of nitrogen using a Perkin Elmer-Spotlight 400 spectrometer in transmission mode (400-4000 cm<sup>-1</sup> range, 1 cm<sup>-1</sup> resolution, and collection of 64 scans). Baselines were leveled at 0 for 4000 cm<sup>-1</sup> signal, and spectra were normalized at 1 for the 1467 cm<sup>-1</sup> band.

*UV-Visible spectroscopy.* UV-Visible absorption spectra of perovskite were recorded in the 200-1000 nm range using a Shimadzu UV-2600 spectrometer with an integrating sphere on solid samples (half-cells presented in Fig. 1c).

*Photoluminescence spectroscopy.* Photoluminescence spectra were acquired over the 500-900 nm range using half-cells on a Hitachi F-4500 fluorescence spectrophotometer with a 550 nm excitation wavelength. Two filters were used: a 575 nm low-pass in front of the excitation source and a 600 nm high-pass in front of the source of emission in order to suppress any

artifact coming from the spectrophotometer. Chosen measurements conditions were: range 500-900 nm, scan rate = 1200 nm/min, excitation slit 10 nm, emission slit 20 nm.

*X-Ray diffraction.* The XRD patterns of perovskite materials were collected using half-cells. They were obtained in Bragg-Brentano geometry from a Cobalt source (INEL XRG3000 generator,  $\lambda = 1.788965 \text{ \AA}$ ) from 0 to 90° using a curved detector (CPS 120 INEL). In this paper, the diffractograms were converted using Copper wavelength and are presented in Cu equivalent values. To assess the relative crystallinity and perovskite phases proportion, intensities in all diffractograms were corrected according to the following method, over the 0-30° range: normalization according to the ITO peak at 30.4° (layers thicknesses were taken into account) amorphous hump subtraction and peak fitting by a Gaussian curve. This method does not give absolute quantification of crystallinity and phase proportion but relative figures to describe perovskite layer.

*EDS-SEM.* A field emission scanning electron microscope (Ultra 55 Zeiss) was used to acquire SEM images of the perovskite layer surface. The half-cells samples were metallized with a carbon layer of about 5 nm thick, and were then observed using a secondary electron detector. Image analyses and phases proportion calculations were realized with ImageJ software. Energy Dispersive X-ray spectra (SDD (BRUKER AXS-30 mm<sup>2</sup>) detector) were then measured on the indicated spots (red circles).

*J(V) measurement.* A standard simulated AM1.5G irradiation system (100 mWcm<sup>-2</sup>, 25°C) with a xenon-lamp based solar simulator (Oriel SP94043A from Newport) was used for solar cell tests. The photocurrent density-voltage (J-V characteristics) measurements of the devices were recorded using a Keithley model 2400 Source Measure Unit and an Agilent 34970A multiplexer switch. A bias potential scan from +2.5 V to -0.2 V was applied with a scan speed of 100 mV.s<sup>-1</sup>. The fill-factor (FF), short circuit current ( $J_{sc}$ ), open circuit voltage ( $V_{oc}$ ), power conversion efficiency (PCE), and series resistance ( $R_s$ ) (calculated at  $V_{oc} + 0.5V$ ) were then deduced from J-V measurements.

## Supplementary Information

Table S1: Photographs of substrates showing the influence of the annealing time (100°C) for the perovskite layer formation and decomposition depending on the ETL underlying layer used (AZO or SnO<sub>2</sub>) – red squares indicate chosen optimized conditions

	10s	1min	10min	35min	60min
AZO					
SnO <sub>2</sub>					

Table S2: PV parameters for both architectures during aging tests.

	Time (hour)	Voc (mV)	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	FF (%)	PCE (%)	Rs (ohm.cm <sup>2</sup> )
AZO	0	885 ± 36	17.4 ± 2.9	46 ± 7	6.9 ± 0.9	7.4 ± 2.4
	500	792 ± 13	16 ± 2.8	48 ± 2	6.1 ± 1.1	5.5 ± 0.8
	1000	826 ± 34	12.9 ± 4.0	49 ± 7	5.2 ± 1.5	7.9 ± 1.1
SnO <sub>2</sub>	0	853 ± 46	19 ± 2.4	62 ± 8	10 ± 0.8	6.9 ± 2.5
	500	853 ± 27	20 ± 0.4	57 ± 2	9.8 ± 0.6	6.5 ± 1.0
	1000	834 ± 52	19.8 ± 0.5	53 ± 4	8.9 ± 1.3	5.4 ± 0.7

Fig. S3: Full range FTIR spectrum of a MAPb<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> layer (on SnO<sub>2</sub>) with bands attribution identification

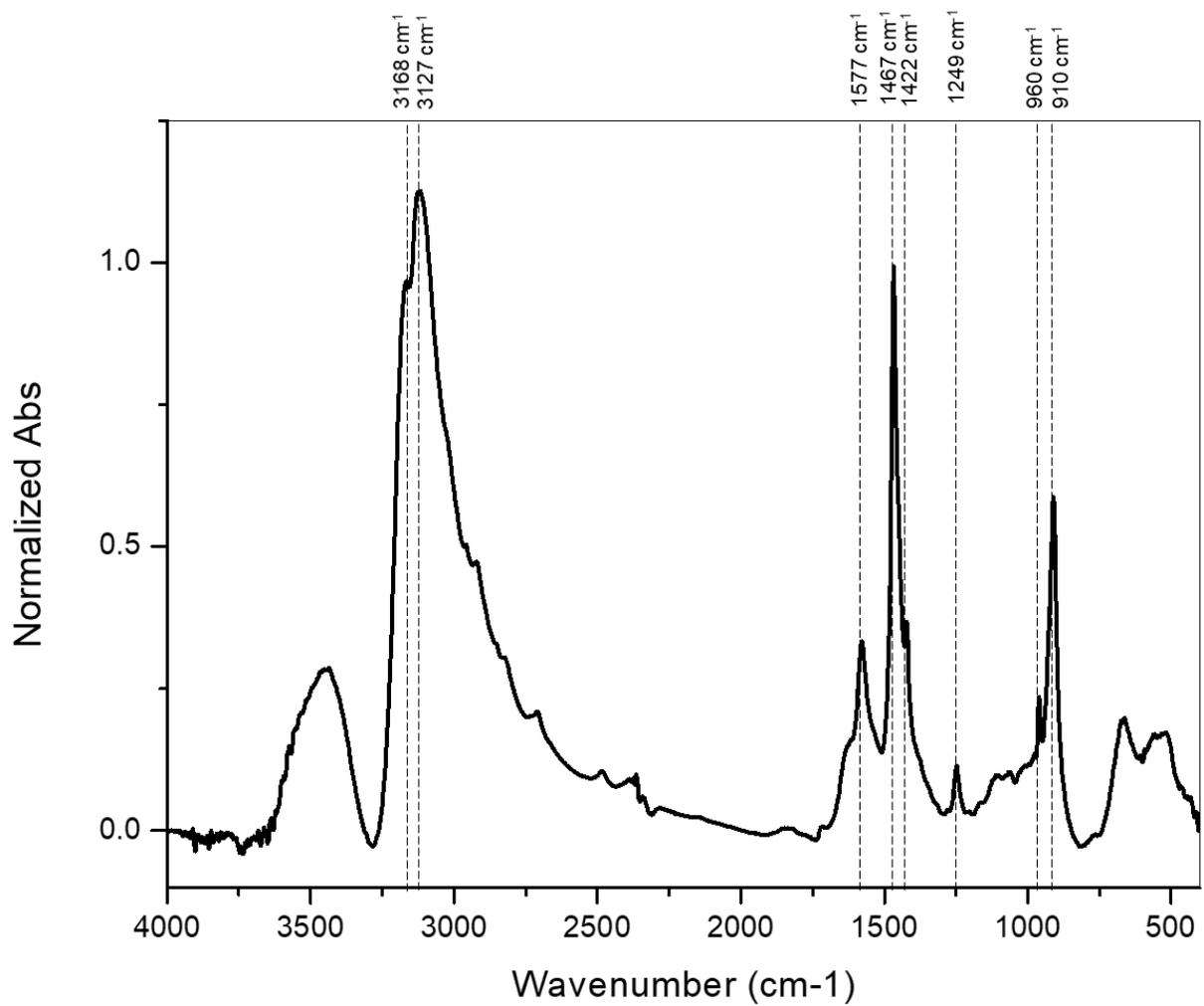


Table S4: Assignment of MAPb<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> FTIR vibration bands.

Wavenumbers (cm <sup>-1</sup> )	Peaks assignment
910	CH <sub>3</sub> - NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> rock ν <sub>12</sub>
960	C - N stretch ν <sub>5</sub>
1249	CH <sub>3</sub> - NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> rock ν <sub>11</sub>
1376	Sym. CH <sub>3</sub> bend ν <sub>4</sub>
1422	Asym. CH <sub>3</sub> bend ν <sub>10</sub>
1467	Sym. NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> bend ν <sub>3</sub>
1577	Asym. NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> bend ν <sub>9</sub>
3127	Sym NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> stretch ν <sub>1</sub>
3168	Asym NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> stretch ν <sub>7</sub>

Table S5: XRD peaks assignment (according Cu source equivalent values).

Material	Orientation	Position (°)
PbI <sub>2</sub>		12.46
MAPbI <sub>3</sub>	(110) (002)	13.94
MAPbCl <sub>3</sub>	(100)	15.46
ITO		21.30
PbCl <sub>2</sub>		23.47
PbI <sub>2</sub>		25.89
MAPbI <sub>3</sub>	(220) (004)	28.19 ; 28.39
ITO		30.24
MAPbCl <sub>3</sub>	(200)	31.86

Fig S6: Evolution with time of the grayscale distribution of SEM images on both (a) AZO and (b) SnO<sub>2</sub> systems.

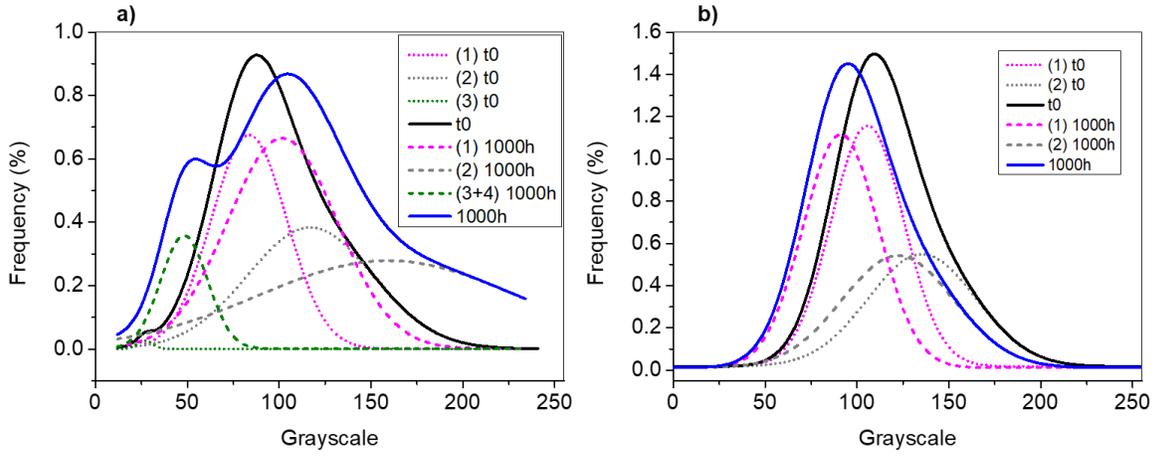
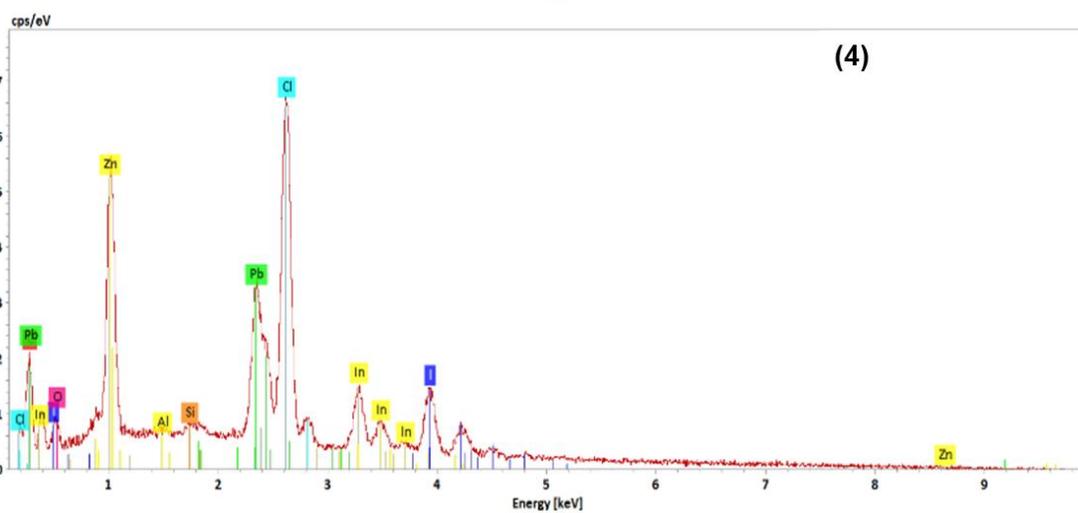
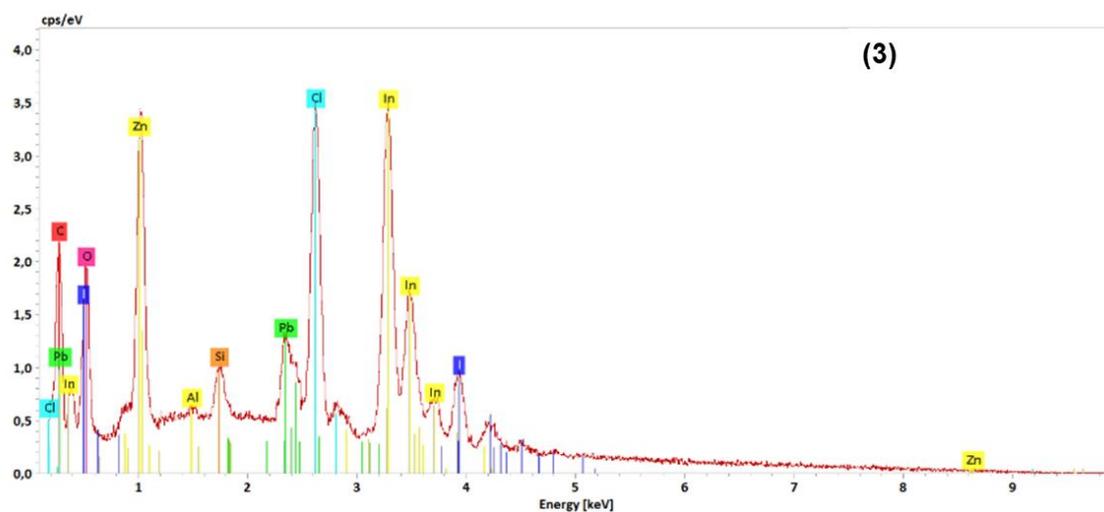


Table S7: Repartition of the different identified phases depending on both aging time and ETL layer nature, determined according to the surface grayscale analysis of SEM images (in S6) and EDS analyses

		(1) MAPbI <sub>3-x</sub> Cl <sub>x</sub>	(2) MAPbI <sub>3-x</sub> Cl <sub>x</sub> + PbI <sub>2</sub>	(3) MACl + porosity	(4) PbX <sub>2</sub> + porosity
AZO	t <sub>0</sub>	52 %	46 %	2 %	
	1000h	45 %	45 %	10 %	
SnO <sub>2</sub>	t <sub>0</sub>	100%			
	1000h	100%			

Fig S8: Raw EDS spectra with precise attributions for phases (3) and (4)



## References

- (1) Lee, M. M.; Teuscher, J.; Miyasaka, T.; Murakami, T. N.; Snaith, H. J. Efficient Hybrid Solar Cells Based on Meso-Superstructured Organometal Halide Perovskites. *Sci. Reports* **2012**, *338* (6107), 643–647. <https://doi.org/10.1126/science.1228604>.
- (2) Burschka, J.; Pellet, N.; Moon, S. J.; Humphry-Baker, R.; Gao, P.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. Sequential Deposition as a Route to High-Performance Perovskite-Sensitized Solar Cells. *Nature* **2013**, *499* (7458), 316–319. <https://doi.org/10.1038/nature12340>.
- (3) Huanping Zhou; Qi, C.; Li, G.; Luo, S.; Song, T.; Duan, H.-S.; Hong, Z.; You, J.; Liu, Y.; Yang Yang. Interface Engineering of Highly Efficient Perovskite Solar Cells. *Sci. Reports* **2014**, *345* (6196), 542–546.
- (4) Etgar, L.; Gao, P.; Xue, Z.; Peng, Q.; Chandiran, A. K.; Liu, B.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. Mesoscopic CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> Heterojunction Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (42), 17396–17399. <https://doi.org/10.1021/ja307789s>.
- (5) Malinkiewicz, O.; Yella, A.; Lee, Y. H.; Espallargas, G. M.; Graetzel, M.; Nazeeruddin, M. K.; Bolink, H. J. Perovskite Solar Cells Employing Organic Charge-Transport Layers. *Nat. Photonics* **2014**, *8* (2), 128–132. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2013.341>.
- (6) Ball, J. M.; Lee, M. M.; Hey, A.; Snaith, H. J. Low-Temperature Processed Meso-Superstructured to Thin-Film Perovskite Solar Cells. *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6* (6), 1739–1743. <https://doi.org/10.1039/c3ee40810h>.
- (7) Jeon, N. J.; Noh, J. H.; Yang, W. S.; Kim, Y. C.; Ryu, S.; Seo, J.; Seok, S. Il. Compositional Engineering of Perovskite Materials for High-Performance Solar Cells. *Nature* **2015**, *517* (7535), 476–480. <https://doi.org/10.1038/nature14133>.
- (8) Edri, E.; Kirmayer, S.; Kulbak, M.; Hodes, G.; Cahen, D. Chloride Inclusion and Hole Transport Material Doping to Improve Methyl Ammonium Lead Bromide Perovskite-Based High Open-Circuit Voltage Solar Cells. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5* (3), 429–433. <https://doi.org/10.1021/jz402706q>.
- (9) Wang, Q.; Lyu, M.; Zhang, M.; Yun, J.-H.; Chen, H.; Wang, L. Transition from the Tetragonal to Cubic Phase of Organohalide Perovskite: The Role of Chlorine in Crystal

- Formation of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> on TiO<sub>2</sub> Substrates. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6* (21), 4379–4384. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.5b01682>.
- (10) Liu, M.; Johnston, M. B.; Snaith, H. J. Efficient Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells by Vapour Deposition. *Nature* **2013**, *501* (7467), 395–398. <https://doi.org/10.1038/nature12509>.
- (11) Liang, P. W.; Liao, C. Y.; Chueh, C. C.; Zuo, F.; Williams, S. T.; Xin, X. K.; Lin, J.; Jen, A. K. Y. Additive Enhanced Crystallization of Solution-Processed Perovskite for Highly Efficient Planar-Heterojunction Solar Cells. *Adv. Mater.* **2014**, *26* (22), 3748–3754. <https://doi.org/10.1002/adma.201400231>.
- (12) You, J.; Hong, Z.; Yang, Y. M.; Chen, Q.; Cai, M.; Song, T.; Chen, C. Perovskite Solar Cells with High Efficiency and Flexibility. *ACS Nano* **2014**, No. 2, 1674–1680.
- (13) Eperon, G. E.; Burlakov, V. M.; Docampo, P.; Goriely, A.; Snaith, H. J. Morphological Control for High Performance, Solution-Processed Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24* (1), 151–157. <https://doi.org/10.1002/adfm.201302090>.
- (14) Dualeh, A.; Tétreault, N.; Moehl, T.; Gao, P.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. Effect of Annealing Temperature on Film Morphology of Organic-Inorganic Hybrid Perovskite Solid-State Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24* (21), 3250–3258. <https://doi.org/10.1002/adfm.201304022>.
- (15) Saliba, M.; Tan, K. W.; Sai, H.; Moore, D. T.; Scott, T.; Zhang, W.; Estroff, L. A.; Wiesner, U.; Snaith, H. J. Influence of Thermal Processing Protocol upon the Crystallization and Photovoltaic Performance of Organic-Inorganic Lead Trihalide Perovskites. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118* (30), 17171–17177. <https://doi.org/10.1021/jp500717w>.
- (16) Tidhar, Y.; Edri, E.; Weissman, H.; Zohar, D.; Hodes, G.; Cahen, D.; Rybtchinski, B.; Kirmayer, S. Crystallization of Methyl Ammonium Lead Halide Perovskites: Implications for Photovoltaic Applications. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (38), 13249–13256. <https://doi.org/10.1021/ja505556s>.
- (17) Colella, S.; Mosconi, E.; Pellegrino, G.; Alberti, A.; Guerra, V. L. P.; Masi, S.; Listorti, A.; Rizzo, A.; Condorelli, G. G.; De Angelis, F.; et al. Elusive Presence of Chloride in Mixed

- Halide Perovskite Solar Cells. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5* (20), 3532–3538. <https://doi.org/10.1021/jz501869f>.
- (18) Colella, S.; Mosconi, E.; Fedeli, P.; Listorti, A.; Gazza, F.; Orlandi, F.; Ferro, P.; Besagni, T.; Rizzo, A.; Calestani, G.; et al. MAPbI<sub>3</sub>-XCl<sub>x</sub> Mixed Halide Perovskite for Hybrid Solar Cells: The Role of Chloride as Dopant on the Transport and Structural Properties. *Chem. Mater.* **2013**, *25* (22), 4613–4618. <https://doi.org/10.1021/cm402919x>.
- (19) Xie, F. X.; Su, H.; Mao, J.; Wong, K. S.; Choy, W. C. H. Evolution of Diffusion Length and Trap State Induced by Chloride in Perovskite Solar Cell. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120* (38), 21248–21253. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b06914>.
- (20) Yantara, N.; Yanan, F.; Shi, C.; Dewi, H. A.; Boix, P. P.; Mhaisalkar, S. G.; Mathews, N. Unravelling the Effects of Cl Addition in Single Step CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> Perovskite Solar Cells. *Chem. Mater.* **2015**, *27* (7), 2309–2314. <https://doi.org/10.1021/cm502710r>.
- (21) Chen, Q.; Zhou, H.; Hong, Z.; Luo, S.; Duan, H. S.; Wang, H. H.; Liu, Y.; Li, G.; Yang, Y. Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells via Vapor-Assisted Solution Process. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (2), 622–625. <https://doi.org/10.1021/ja411509g>.
- (22) Kim, H. S.; Lee, C. R.; Im, J. H.; Lee, K. B.; Moehl, T.; Marchioro, A.; Moon, S. J.; Humphry-Baker, R.; Yum, J. H.; Moser, J. E.; et al. Lead Iodide Perovskite Sensitized All-Solid-State Submicron Thin Film Mesoscopic Solar Cell with Efficiency Exceeding 9%. *Sci. Rep.* **2012**, *2*, 1–7. <https://doi.org/10.1038/srep00591>.
- (23) Okada, W.; Suga, T.; Oyaizu, K.; Segawa, H.; Nishide, H. Perovskite/TiO<sub>2</sub> Interface Passivation Using Poly(Vinylcarbazole) and Fullerene for the Photovoltaic Conversion Efficiency of 21%. *ACS Appl. Energy Mater.* **2019**, *2* (4), 2848–2853. <https://doi.org/10.1021/acsaem.9b00162>.
- (24) Leijtens, T.; Eperon, G. E.; Pathak, S.; Abate, A.; Lee, M. M.; Snaith, H. J. Overcoming Ultraviolet Light Instability of Sensitized TiO<sub>2</sub> with Meso-Superstructured Organometal Tri-Halide Perovskite Solar Cells. *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 1–8. <https://doi.org/10.1038/ncomms3885>.
- (25) Salim, T.; Sun, S.; Abe, Y.; Krishna, A.; Grimsdale, A. C.; Lam, Y. M. Perovskite-Based Solar Cells: Impact of Morphology and Device Architecture on Device Performance. *J. Mater.*

- Chem. A* **2015**, *3* (17), 8943–8969. <https://doi.org/10.1039/c4ta05226a>.
- (26) Kumar, M. H.; Yantara, N.; Dharani, S.; Graetzel, M.; Boix, P. P.; Mathews, N. Flexible, Low-Temperature, Solution Processed ZnO-Based Perovskite Solid State Solar Cells. *Chem. Commun.* **2013**, *49* (94), 11089–11091. <https://doi.org/10.1039/c3cc46534a>.
- (27) Bi, D.; Boschloo, G.; Schwarzmüller, S.; Yang, L.; Johansson, E. M. J.; Hagfeldt, A. Efficient and Stable CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>-Sensitized ZnO Nanorod Array Solid-State Solar Cells. *Nanoscale* **2013**, *5* (23), 11686–11691. <https://doi.org/10.1039/c3nr01542d>.
- (28) Liu, D.; Kelly, T. L. Perovskite Solar Cells with a Planar Heterojunction Structure Prepared Using Room-Temperature Solution Processing Techniques. *Nat. Photonics* **2014**, *8* (2), 133–138. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2013.342>.
- (29) Mahmood, K.; Swain, B. S.; Amassian, A. 16.1% Efficient Hysteresis-Free Mesoporous Perovskite Solar Cells Based on Synergistically Improved ZnO Nanorod Arrays. *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5* (17), 1–11. <https://doi.org/10.1002/aenm.201500568>.
- (30) Dong, Q.; Shi, Y.; Wang, K.; Li, Y.; Wang, S.; Zhang, H.; Xing, Y.; Du, Y.; Bai, X.; Ma, T. Insight into Perovskite Solar Cells Based on SnO<sub>2</sub> Compact Electron-Selective Layer. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119* (19), 10212–10217. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b00541>.
- (31) Zhu, Z.; Zheng, X.; Bai, Y.; Zhang, T.; Wang, Z.; Xiao, S.; Yang, S. Mesoporous SnO<sub>2</sub> Single Crystals as an Effective Electron Collector for Perovskite Solar Cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17* (28), 18265–18268. <https://doi.org/10.1039/c5cp01534k>.
- (32) Correa Baena, J. P.; Steier, L.; Tress, W.; Saliba, M.; Neutzner, S.; Matsui, T.; Giordano, F.; Jacobsson, T. J.; Srimath Kandada, A. R.; Zakeeruddin, S. M.; et al. Highly Efficient Planar Perovskite Solar Cells through Band Alignment Engineering. *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8* (10), 2928–2934. <https://doi.org/10.1039/c5ee02608c>.
- (33) Xu, X.; Xu, Z.; Tang, J.; Zhang, X.; Zhang, L.; Wu, J.; Lan, Z. High-Performance Planar Perovskite Solar Cells Based on Low-Temperature Solution-Processed Well-Crystalline SnO<sub>2</sub> Nanorods Electron-Transporting Layers. *Chem. Eng. J.* **2018**, *351* (June), 391–398. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.06.124>.
- (34) Yun, A. J.; Kim, J.; Hwang, T.; Park, B. Origins of Efficient Perovskite Solar Cells with Low-Temperature Processed SnO<sub>2</sub> Electron Transport Layer. *ACS Appl. Energy Mater.* **2019**,

- 2, 3554–3560. <https://doi.org/10.1021/acsaem.9b00293>.
- (35) Ding, B.; Huang, S. Y.; Chu, Q. Q.; Li, Y.; Li, C. X.; Li, C. J.; Yang, G. J. Low-Temperature SnO<sub>2</sub>-Modified TiO<sub>2</sub> Yields Record Efficiency for Normal Planar Perovskite Solar Modules. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6* (22), 10233–10242. <https://doi.org/10.1039/c8ta01192c>.
- (36) Tavakoli, M. M.; Tavakoli, R.; Yadav, P.; Kong, J. A Graphene/ZnO Electron Transfer Layer Together with Perovskite Passivation Enables Highly Efficient and Stable Perovskite Solar Cells. *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7* (2), 679–686. <https://doi.org/10.1039/c8ta10857a>.
- (37) Kumar, A. Effects of Annealed Temperature on the Properties of TiO<sub>2</sub> Thin Films. *AIP Conf. Proc.* **2016**, *1731* (May 2016), 2–5. <https://doi.org/10.1063/1.4947718>.
- (38) Zhu, G.; Su, F.; Lv, T.; Pan, L.; Sun, Z. Au Nanoparticles as Interfacial Layer for CdS Quantum Dot-Sensitized Solar Cells. *Nanoscale Res. Lett.* **2010**, *5* (11), 1749–1754. <https://doi.org/10.1007/s11671-010-9705-z>.
- (39) Chen, L.-C. Dye-Sensitized Solar Cells with Graphene Electron Extraction Layer Lung-Chien. *Intech open* **2015**, *2*, 26. <https://doi.org/10.5772/32009>.
- (40) Yang, G.; Tao, H.; Qin, P.; Ke, W.; Fang, G. Recent Progress in Electron Transport Layers for Efficient Perovskite Solar Cells. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4* (11), 3970–3990. <https://doi.org/10.1039/c5ta09011c>.
- (41) Zhang, Q.; Dandeneau, C. S.; Zhou, X.; Cao, C. ZnO Nanostructures for Dye-Sensitized Solar Cells. *Adv. Mater.* **2009**, *21* (41), 4087–4108. <https://doi.org/10.1002/adma.200803827>.
- (42) Wu, S. H.; Lin, M. Y.; Chang, S. H.; Tu, W. C.; Chu, C. W.; Chang, Y. C. A Design Based on a Charge-Transfer Bilayer as an Electron Transport Layer for Improving the Performance and Stability in Planar Perovskite Solar Cells. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122* (1), 236–244. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b11245>.
- (43) Kleinschmidt, A. T.; Root, S. E.; Lipomi, D. J. Poly(3-Hexylthiophene) (P3HT): Fruit Fly or Outlier in Organic Solar Cell Research? *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5* (23), 11396–11400. <https://doi.org/10.1039/c6ta08317j>.
- (44) Kosmulski, M. PH-Dependent Surface Charging and Points of Zero Charge. IV. Update and New Approach. *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, *337* (2), 439–448.

- <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.04.072>.
- (45) Snaith, H. J.; Ducati, C. SnO<sub>2</sub>-Based Dye-Sensitized Hybrid Solar Cells Exhibiting near Unity Absorbed Photon-to-Electron Conversion Efficiency. *Nano Lett.* **2010**, *10* (4), 1259–1265. <https://doi.org/10.1021/nl903809r>.
- (46) Wang, X. F.; Wang, L.; Tamai, N.; Kitao, O.; Tamiaki, H.; Sasaki, S. I. Development of Solar Cells Based on Synthetic Near-Infrared Absorbing Purpurins: Observation of Multiple Electron Injection Pathways at Cyclic Tetrapyrrole-Semiconductor Interface. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115* (49), 24394–24402. <https://doi.org/10.1021/jp206206x>.
- (47) Wu, W. Q.; Chen, D.; Caruso, R. A.; Cheng, Y. B. Recent Progress in Hybrid Perovskite Solar Cells Based on N-Type Materials. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5* (21), 10092–10109. <https://doi.org/10.1039/c7ta02376f>.
- (48) Roose, B.; Baena, J. P. C.; Gödel, K. C.; Graetzel, M.; Hagfeldt, A.; Steiner, U.; Abate, A. Mesoporous SnO<sub>2</sub> electron Selective Contact Enables UV-Stable Perovskite Solar Cells. *Nano Energy* **2016**, *30* (October), 517–522. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.10.055>.
- (49) Liu, K.; Chen, S.; Wu, J.; Zhang, H.; Qin, M.; Lu, X.; Tu, Y.; Meng, Q.; Zhan, X. Fullerene Derivative Anchored SnO<sub>2</sub> for High-Performance Perovskite Solar Cells. *Energy Environ. Sci.* **2018**, *11*, 3463–3471. <https://doi.org/10.1039/C8EE02172D>.
- (50) Song, J.; Zhang, W.; Wang, D.; Deng, K.; Wu, J.; Lan, Z. Colloidal Synthesis of Y-Doped SnO<sub>2</sub> Nanocrystals for Efficient and Slight Hysteresis Planar Perovskite Solar Cells. *Sol. Energy* **2019**, *185* (March), 508–515. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2019.04.084>.
- (51) Raga, S. R.; Jung, M. C.; Lee, M. V.; Leyden, M. R.; Kato, Y.; Qi, Y. Influence of Air Annealing on High Efficiency Planar Structure Perovskite Solar Cells. *Chem. Mater.* **2015**, *27* (5), 1597–1603. <https://doi.org/10.1021/cm5041997>.
- (52) Dong, J.; Zhao, Y.; Shi, J.; Wei, H.; Xiao, J.; Xu, X.; Luo, J.; Xu, J.; Li, D.; Luo, Y.; et al. Impressive Enhancement in the Cell Performance of ZnO Nanorod-Based Perovskite Solar Cells with Al-Doped ZnO Interfacial Modification. *Chem. Commun.* **2014**, *50* (87), 13381–13384. <https://doi.org/10.1039/c4cc04908j>.
- (53) Wang, J. T. W.; Ball, J. M.; Barea, E. M.; Abate, A.; Alexander-Webber, J. A.; Huang, J.;

- Saliba, M.; Mora-Sero, I.; Bisquert, J.; Snaith, H. J.; et al. Low-Temperature Processed Electron Collection Layers of Graphene/TiO<sub>2</sub>nanocomposites in Thin Film Perovskite Solar Cells. *Nano Lett.* **2014**, *14* (2), 724–730. <https://doi.org/10.1021/nl403997a>.
- (54) Glaser, T.; Müller, C.; Sendner, M.; Krekeler, C.; Semonin, O. E.; Hull, T. D.; Yaffe, O.; Owen, J. S.; Kowalsky, W.; Pucci, A.; et al. Infrared Spectroscopic Study of Vibrational Modes in Methylammonium Lead Halide Perovskites. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6* (15), 2913–2918. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.5b01309>.
- (55) Idígoras, J.; Todinova, A.; Sánchez-Valencia, J. R.; Barranco, A.; Borrás, A.; Anta, J. A. The Interaction between Hybrid Organic–Inorganic Halide Perovskite and Selective Contacts in Perovskite Solar Cells: An Infrared Spectroscopy Study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18* (19), 13583–13590. <https://doi.org/10.1039/C6CP01265E>.
- (56) Pérez-Osorio, M. A.; Milot, R. L.; Filip, M. R.; Patel, J. B.; Herz, L. M.; Johnston, M. B.; Giustino, F. Vibrational Properties of the Organic-Inorganic Halide Perovskite CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> from Theory and Experiment: Factor Group Analysis, First-Principles Calculations, and Low-Temperature Infrared Spectra. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119* (46), 25703–25718. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b07432>.
- (57) Gray, A. P.; Lord, R. C. Rotation-Vibration Spectra of Methyl Amine and Its Deuterium Derivatives. *J. Chem. Phys.* **1957**, *26* (3), 690–705. <https://doi.org/10.1063/1.1743369>.
- (58) Niu, G.; Guo, X.; Wang, L. Review of Recent Progress in Chemical Stability of Perovskite Solar Cells. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3* (17), 8970–8980. <https://doi.org/10.1039/c4ta04994b>.
- (59) Han, Y.; Meyer, S.; Dkhissi, Y.; Weber, K.; Pringle, J. M.; Bach, U.; Spiccia, L.; Cheng, Y. B. Degradation Observations of Encapsulated Planar CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> Perovskite Solar Cells at High Temperatures and Humidity. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3* (15), 8139–8147. <https://doi.org/10.1039/c5ta00358j>.
- (60) Zhao, X.; Shen, H.; Zhang, Y.; Li, X.; Zhao, X.; Tai, M.; Li, J.; Li, J.; Li, X.; Lin, H. Aluminum-Doped Zinc Oxide as Highly Stable Electron Collection Layer for Perovskite Solar Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8* (12), 7826–7833. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b00520>.

- (61) Aristidou, N.; Sanchez-Molina, I.; Chotchuangchutchaval, T.; Brown, M.; Martinez, L.; Rath, T.; Haque, S. A. The Role of Oxygen in the Degradation of Methylammonium Lead Trihalide Perovskite Photoactive Layers. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2015**, *54* (28), 8208–8212. <https://doi.org/10.1002/anie.201503153>.
- (62) Mahmud, M. A.; Elumalai, N. K.; Upama, M. B.; Wang, D.; Wright, M.; Sun, T.; Xu, C.; Haque, F.; Uddin, A. Simultaneous Enhancement in Stability and Efficiency of Low-Temperature Processed Perovskite Solar Cells. *RSC Adv.* **2016**, *6* (89), 86108–86125. <https://doi.org/10.1039/c6ra14186b>.
- (63) Tombe, S.; Adam, G.; Heilbrunner, H.; Yumusak, C.; Apaydin, D. H.; Hailegnaw, B.; Ulbricht, C.; Arendse, C. J.; Langhals, H.; Iwuohaa, E.; et al. The Influence of Perovskite Precursor Composition on the Morphology and Photovoltaic Performance of Mixed Halide MAPbI<sub>3</sub>-XCl<sub>x</sub>solar Cells. *Sol. Energy* **2018**, *163* (November 2017), 215–223. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2018.01.083>.
- (64) Sun, Y.; Chen, H.; Zhang, T.; Wang, D. Chemical State of Chlorine in Perovskite Solar Cell and Its Effect on the Photovoltaic Performance. *J. Mater. Sci.* **2018**, *53* (19), 13976–13986. <https://doi.org/10.1007/s10853-018-2571-2>.
- (65) Zhang, C.; Li, Z.; Liu, J.; Xin, Y.; Shao, Z.; Cui, G.; Pang, S. MAPbCl<sub>3</sub>-Mediated Decomposition Process to Tune Cl/PbI<sub>2</sub> Distribution in MAPbI<sub>3</sub> Films. *ACS Energy Lett.* **2018**, *3* (8), 1801–1807. <https://doi.org/10.1021/acseenergylett.8b00837>.
- (66) Xing, G.; Mathews, N.; Lim, S. S.; Lam, Y. M.; Mhaisalkar, S.; Sum, T. C. Long-Range Balanced Electron- and Hole-Transport Lengths in Organic-Inorganic CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>. **2013**, *6960* (October), 498–500.
- (67) Park, B. W.; Philippe, B.; Gustafsson, T.; Sveinbjörnsson, K.; Hagfeldt, A.; Johansson, E. M. J.; Boschloo, G. Enhanced Crystallinity in Organic-Inorganic Lead Halide Perovskites on Mesoporous TiO<sub>2</sub> via Disorder-Order Phase Transition. *Chem. Mater.* **2014**, *26* (15), 4466–4471. <https://doi.org/10.1021/cm501541p>.
- (68) Wu, N.; Shi, C.; Ying, C.; Zhang, J.; Wang, M. PbCl<sub>2</sub>: A New Precursor Solution for Efficient Planar Perovskite Solar Cell by Vapor-Assisted Solution Process. *Appl. Surf. Sci.* **2015**, *357*, 2372–2377. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.09.254>.

- (69) Maculan, G.; Sheikh, A. D.; Abdelhady, A. L.; Saidaminov, M. I.; Haque, M. A.; Murali, B.; Alarousu, E.; Mohammed, O. F.; Wu, T.; Bakr, O. M. CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbCl<sub>3</sub> Single Crystals: Inverse Temperature Crystallization and Visible-Blind UV-Photodetector. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6* (19), 3781–3786. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.5b01666>.
- (70) Eperon, G. E.; Stranks, S. D.; Menelaou, C.; Johnston, M. B.; Herz, L. M.; Snaith, H. J. Formamidinium Lead Trihalide: A Broadly Tunable Perovskite for Efficient Planar Heterojunction Solar Cells. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7* (3), 982–988. <https://doi.org/10.1039/c3ee43822h>.
- (71) Tauc, J.; Grigorovici, R.; Vancu, A. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium. *phys. stat. sol.* **1966**, *15*, 627–637. <https://doi.org/10.1002/9781118437865.ch16>.
- (72) Park, B.-W.; Zhang, X.; Johansson, E. M. J.; Hagfeldt, A.; Boschloo, G.; Seok, S. II; Edvinsson, T. Analysis of Crystalline Phases and Integration Modelling of Charge Quenching Yields in Hybrid Lead Halide Perovskite Solar Cell Materials. *Nano Energy* **2017**, *40*, 596–606. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.08.055>.
- (73) Albero, J.; García, H. Luminescence Control in Hybrid Perovskites and Their Applications. *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5* (17), 4098–4110. <https://doi.org/10.1039/c7tc00714k>.
- (74) Shen, D.; Yu, X.; Cai, X.; Peng, M.; Ma, Y.; Su, X.; Xiao, L.; Zou, D. Understanding the Solvent-Assisted Crystallization Mechanism Inherent in Efficient Organic-Inorganic Halide Perovskite Solar Cells. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2* (48), 20454–20461. <https://doi.org/10.1039/c4ta05635c>.
- (75) Stone, K. H.; Gold-Parker, A.; Pool, V. L.; Unger, E. L.; Bowring, A. R.; McGehee, M. D.; Toney, M. F.; Tassone, C. J. Transformation from Crystalline Precursor to Perovskite in PbCl<sub>2</sub>-Derived MAPbI<sub>3</sub>. *Nat. Commun.* **2018**, *9* (1). <https://doi.org/10.1038/s41467-018-05937-4>.



# Chapitre IV –

## Hole transporting layer in perovskite solar cells: a study of interfacial influence in device stability

Les résultats du chapitre III ont clairement démontré la meilleure stabilité des cellules solaires à base de SnO<sub>2</sub>. Le choix de l'ETL s'est donc porté sur le dioxyde d'étain pour la suite des études. L'empilement a donc été optimisé en termes de stabilité et de performances jusqu'à la couche active. Quid de l'HTL ? Ce chapitre présente une étude du vieillissement de la couche transporteuse de trous avec la cellule pérovskite, les mêmes conditions de vieillissement que dans le chapitre III ont été utilisées. Une étude précise de l'impact de l'HTL, plus spécifiquement PTAA versus P3HT, a été réalisée et est présentée dans ce chapitre.

## Abstract

In the field of photovoltaics, perovskite solar cells have attracted great interest due to their high efficiency combined with potential low cost and good versatility. As of present, the main issue at stake is in regards to the intrinsic stability of these cells. There is a critical need for a better understanding behind the degradation mechanisms that take place in these cells and develop mitigation strategies. The presented work focuses on the stability of planar NIP MAPbI<sub>3</sub> perovskite solar cells and their respective HTLs. A study focused on PTAA as the HTL has been conducted and degradation mechanisms were identified at the perovskite-PTAA interface. The results of these tests clearly show the major role of HTL materials in the stability of the complete device. Indeed, a degradation mechanism was identified at the Perovskite-PTAA interface. Infrared spectroscopy, combined with other characterization tools, demonstrate the significance of the role of interfaces on performance and stability of these cells, leading to a better understanding of complete device behavior both before and after aging.

## Introduction

Perovskite solar cells (PSC) are a revolutionary newcomer in the field of thin film photovoltaic research. Over the course of a decade, PSC power conversion efficiencies (PCEs) have risen at a staggering rate, rising from 6% to more than 24%<sup>1</sup>. Perovskite materials are ideal for photovoltaic applications due to their broad absorption, tuneable bandgap, long charge carrier lifetimes which result in long diffusion lengths<sup>2-4</sup>, and high charge mobility<sup>5</sup>. Among existing perovskites, the  $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  mono-cation formulation (MA = methylammonium  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ ) is the most extensively studied perovskite<sup>6-10</sup> and has demonstrated impressive performances. It has been found that photovoltaic efficiencies are largely dependent on the composition of the active layer; however, this is not the governing factor for achieving performance efficiency and stability. Another crucial factor for performance efficiency is the composition of interface layers enabling for charge extraction and transport to the electrodes.

In classical NIP architectures, the most prevalent ETL (electron transport layer) material has consistently been  $\text{TiO}_2$ , which demonstrates efficiency yields of above 20%<sup>11-13</sup>. However, this oxide possesses well-known disadvantages such as UV sensitivity and low charge mobility<sup>14</sup>. As such, an alternative candidate has been gaining attention as a viable ETL material within the PSC community<sup>15,16</sup>:  $\text{SnO}_2$  has proven to have superior qualities to that of  $\text{TiO}_2$ , including higher electron mobility, better transmittance, lower reflectance, better UV stability, and a higher charge-collecting capacity than  $\text{TiO}_2$ <sup>17</sup>. For the HTL (hole transport layer), a small organic molecule named (2,2',7,7'-tetrakis[N,N-di(4-methoxyphenyl)amino]-9,9'-spirobifluorene) - Spiro OMeTAD is the most commonly accepted and utilized material. Although its HOMO level is compatible with that of the perovskite layer (-5.2eV)<sup>18</sup>, its hole mobility ( $\sim 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )<sup>19</sup> is limited without the use of dopants such as 4-tert-butylpyridine (tBP) with bis (trifluoromethane) sulfonimide lithium salt (LiTFSI). Dopants as such help to increase Spiro OMeTAD mobility by  $10^1$  to  $10^2$  times<sup>19</sup>, obtaining performance levels of around 18-20%<sup>20</sup>. However, the use of dopants leads to several issues concerning the stability of solar cells. The hygroscopic nature of the LiTFSI salt facilitates the penetration of moisture into the device and induces an overall degradation of the perovskite layer.

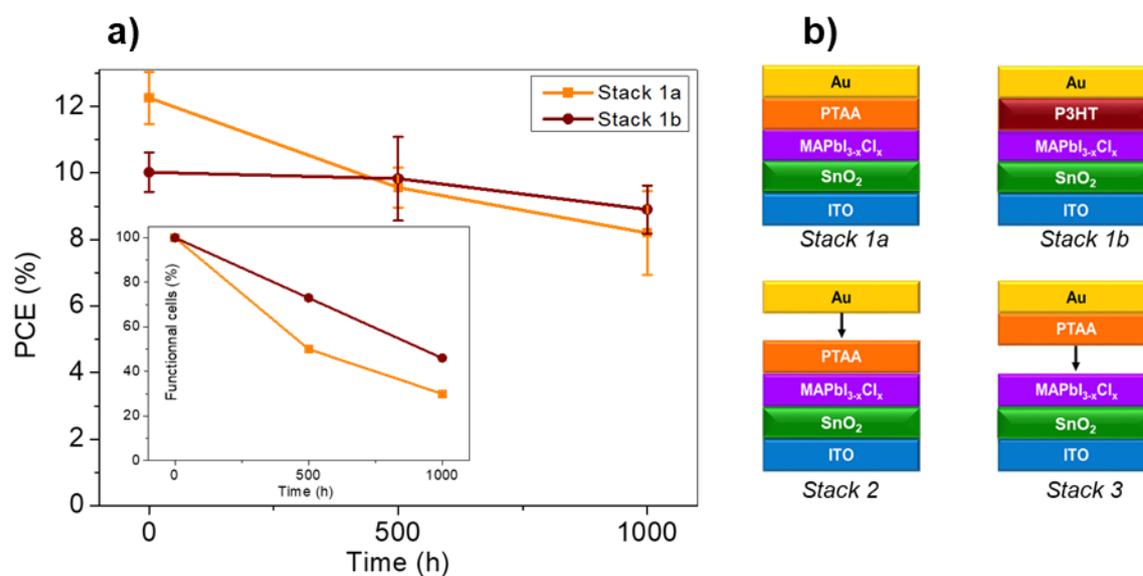
Therefore, the PSC community is in agreement to find a replacement material for Spiro-OMeTAD in order to produce cells that are both efficient and durable.

In regards to deciding on a suitable HTL material, several essential criteria must be taken into account. As its name suggests, the main parameter is its ability to extract holes and block electrons from the perovskite active layer, guiding or preventing their respective transfer to the electrode<sup>21</sup>. This property is intrinsically related to the HOMO value of the HTL, which must be close enough to the energy level of the active layer to allow for an efficient transfer of the holes. Additionally, the hole mobility in the HTL must be relatively high to reduce losses during charge transportation to the contact electrode. Finally, this layer should exhibit resistance to external damage factors (temperature, humidity, oxygen, illumination). A current alternative to doped Spiro-OMeTAD is the undoped PTAA polymer<sup>22</sup>, i.e. poly [bis (4-phenyl) (2,4,6-trimethylphenyl) amine]. Its charge mobility in its pristine form is high ( $\sim 10^{-2}$ - $10^{-3}$  cm<sup>2</sup>.V<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> according to the supplier record<sup>23</sup>), and it demonstrates similar photovoltaic performances<sup>22</sup>. PTAA is an even more promising candidate compared to other polymeric materials because it is able to have strong chemical interactions with the perovskite<sup>25</sup>. Additionally, PTAA can act as a barrier against moisture penetrating the perovskite layer<sup>26</sup>, and is known to prevent gold diffusion from occurring from the electrode to the perovskite in increasing temperatures<sup>27</sup>. Likewise, PTAA also possesses good transparency properties compatible to that of tandem solar cells. These phenomenal properties thus make PTAA an ideal candidate for HTL applications.

The main flaw of PSC devices is their potential for instability. As of date, there have been no reports evaluating the stability of SnO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub>/PTAA, a simple architecture. Before considering any other optimization studies or technological developments, its stability in mild conditions (35 °C in the dark under an inert atmosphere) was first evaluated. The time evolution of the photovoltaic behavior of this device was compared to that of a previously studied device with a similar architecture using poly (3-hexylthiophene-2,5-diyl) (P3HT) as the HTL (cf Chapter II). A novel degradation mechanism of the cell, and more specifically at the perovskite-PTAA interface, was identified and correlated to the aging durability of PSC devices. Various characterizations (UV-visible absorption, photoluminescence, X-ray diffraction, infrared spectroscopy and optical microscopy) were conducted to understand and formulate the final mechanism.

Results and discussions:

Figure 1a illustrates the power conversion efficiency (PCE) evolution as a function of time for ITO/SnO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub>/HTL/Au devices using either PTAA or P3HT as the HTL (see architectures presented in Figure 1b and detailed PV parameters in S1). The chosen perovskite material was synthesized from a CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>I:PbCl<sub>2</sub> blend following the widely-known and accepted optimized ratio of 3:1<sup>28</sup>. At its initial state, performances were comparable with values published in literature obtained using similar undoped polymers as the HTL. The obtained J<sub>sc</sub> values were even found to be enhanced compared to reported equivalent TiO<sub>2</sub>-based devices<sup>25</sup>. In our case, the use of PTAA increased PV performances about 1.5%, compared to when P3HT was used. The main impacting factor was the low open-circuit voltage (V<sub>oc</sub>) obtained with a P3HT-based architecture (cf Chapter III): 850 mV versus 898 mV for a PTAA-based architecture. As reported in literature, the HOMO levels of both polymers are quite similar;<sup>29,30</sup> however, additional non-radiative recombinations are known to act at the perovskite/P3HT interface<sup>31</sup>, thus lowering the Voc. Consequently, P3HT is not an ideal candidate in regards to this matter, but its PSC devices are known for their stability<sup>32,33</sup> which allowed us to effectively compare it to PTAA to conduct a stability study of PTAA-based devices.



*Figure 1: a) PCE (%) of functional cells and quantification (%) of remaining functional cells during aging for complete PSC devices using either PTAA or P3HT as the HTL; b) Architecture of the different stacks studied in this paper.*

As shown in Figure 1, both cells (stack 1a and 1b) were aged for 1000 hours in order to compare the HTL impact on stability (35 °C / dark / nitrogen). A sharp drop in mean performances (approximately 2.75 times) of the PV cells based on PTAA versus P3HT based cells is observed during aging. Furthermore, a drastic level of completely non-functional cells was observed for PTAA-based devices: a 70% death rate after 1000 hours compared to a 55% death rate of P3HT-devices (cf fig. 1a). Another important observation is that an increasing ease in top electrode delamination was observed during aging only for PTAA-devices (whereas perovskite remained on the underlying substrate), therefore instability of one or both interfaces in which PTAA is involved, or bulk PTAA (only 30 nm thick), was suspected.

To investigate the stability of interfaces involving PTAA, two other stack configurations presented in Figure 1b were also aged in the same conditions. Stack 2 consisted of a Glass / ITO / SnO<sub>2</sub> / PK / PTAA architecture. After aging, the gold electrode was added in order to evaluate the device performances. Stack 3 composed of a Glass / ITO / SnO<sub>2</sub> / PK layered architecture. Likewise, PTAA and the gold layers were added to this stack after aging. The PV performances and parameters of these devices are presented in Table 1, comparing the initial and aged values of the entire devices (stack 1a). Corresponding J-V curves are reported in S2.

*Table 1: PV parameters at t<sub>0</sub> and after 500 hrs. of aging in the different stack configurations (The PTAA and gold layers for stacks 2 and 3 were added after aging to reach the same final configuration as stack 1a).*

PTAA devices	Voc (mV)	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	FF (%)	PCE (%)	Rs (ohm.cm <sup>2</sup> )
<b>t<sub>0</sub></b>	898 ± 2.6	21.6 ± 0.2	63.2 ± 2.7	<b>12.2 ± 0.4</b>	4.65 ± 0.6
<b>500h Stack 1a</b>	886 ± 13	20.0 ± 1.0	53.8 ± 4.6	<b>9.6 ± 1.3</b>	6.5 ± 1.0
<b>500h Stack 2</b>	691 ± 83	18.5 ± 0.4	36.6 ± 5.3	<b>4.7 ± 1.3</b>	9.98 ± 0.8
<b>500h Stack 3</b>	890 ± 1.9	20.9 ± 1.0	59.6 ± 5.1	<b>11.1 ± 1.5</b>	5.2 ± 1.1

The aging results of stacks 1a, 2 and 3 give insight to the origin of the observed performance loss. First, performance levels for stack 3 after 500 hrs of aging proved to be quite stable. These cells were aged without the PTAA and gold layers, and the results obtained effectively confirmed the stability of the perovskite material. On the other hand, cell performances for stack 2 (aged without the gold electrode) were strongly impacted after 500 hrs of aging:  $R_s$  doubled and  $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$ , FF parameters all fell sharply, notably  $V_{oc}$  which lost about 200 mV. This test highlights a potential incompatibility between the perovskite and PTAA, and a degradation of either one of these two layers at their interfaces.

After 1000 hrs of aging, all stack 2 cells became short-circuited in contrast to the aged stack 1a cells for which 30% of the cells were still viable after the aging test. Additionally, the performance levels of stack 1a were not as strongly impacted as those of stack 2. Because of the inert aging conditions (absence of oxygen and humidity), it cannot be concluded that the gold electrode protects the cell. Thus, there is little doubt that the main material being impacted by aging is PTAA or its interfaces, and that it cannot endure further stress brought by high vacuum conditions during an a posteriori metallic electrode deposition. Therefore, the damage effects are less evident when electrode deposition is carried out prior to aging.

In the following sections, we will identify the location of the damage and degradation mechanisms involved. In order to achieve this, the perovskite XRD microstructure and its UV-visible optical properties were recorded (see Figure 2).

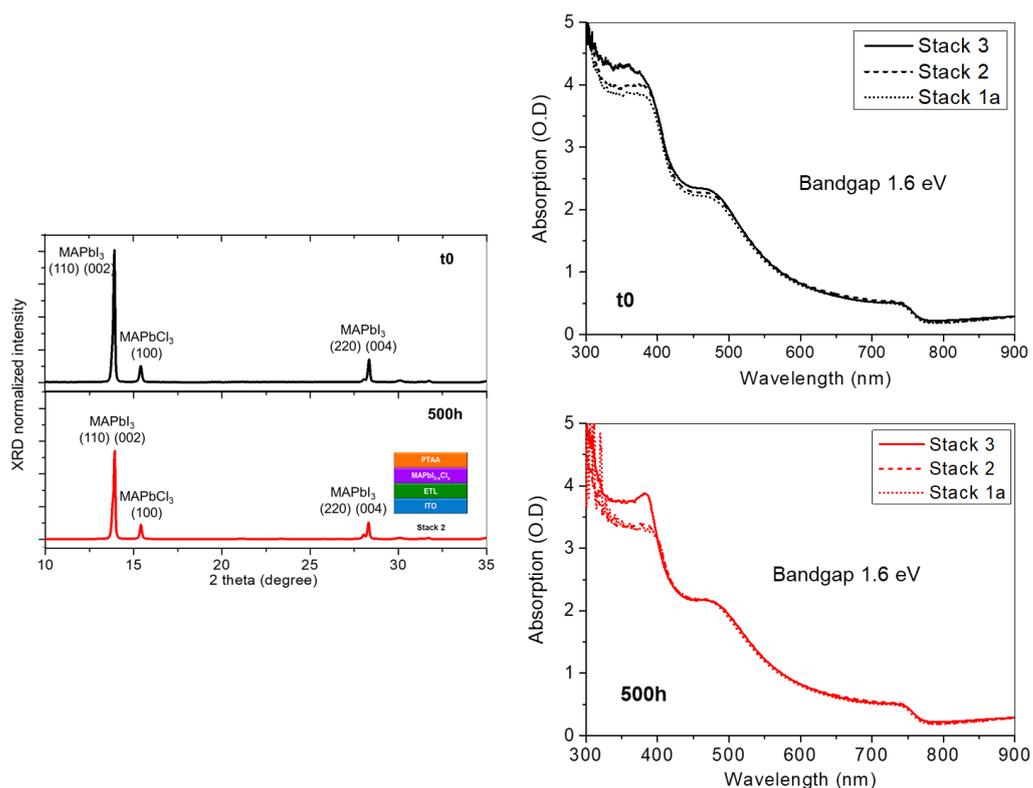


Figure 2: a) XRD diffractograms at  $t_0$  and after 500 hrs of aging in both stack 2 configurations; UV-vis absorption spectra of the different stacks b) at  $t_0$  and c) at 500h (for stack 1a, the spectrometer signal was oriented outside the gold electrode).

As shown in Fig. 2a, X-ray diffractograms are representative of the expected composition of the perovskite<sup>34</sup>. No major difference is observed in the diffractograms carried out on stack 2 after aging. There is however a slight decrease in intensity in the  $13.94^\circ$  MAPbI<sub>3</sub> perovskite peak, indicating amorphization of this layer with aging. This phenomenon has also previously been reported on devices similar to stack 1b (cf Chapter III), but this was proven to have minor impacts on the overall performance of associated PSC cells. As shown in Fig. 2b and 2c, the nature of the stack (1a, 2 or 3) also gives insignificant influence on the UV-visible absorption of the perovskite film. In addition, the applied aging conditions have a very minimal impact on the absorption pattern. The perovskite bandgap is maintained (1.6 eV), and the overall perovskite absorption characteristics are quite similar to the initial state. Only a slight reduction of the optical density is observed (1% at 500 nm, and 3% at 725 nm), which is consistent with the slight amorphization observed by XRD.

The presented set of results (PCE, XRD, UV-visible absorption) demonstrate the stability of the perovskite layer and also of the interface with SnO<sub>2</sub>. Thus, it can be concluded that both the performance loss and decrease in the number of surviving cells after aging is due to the

PTAA layer. Unfortunately, previous X-ray diffractograms and UV-visible absorption spectra performed on devices containing the PTAA layer give no further data of the isolated PTAA. Indeed, PTAA is not observable using XRD (thin film and possible uncrystallised polymer: only  $T_g$  can be observed before polymer degradation, see DSC thermogram in S3) and its absorption band (between 350-400 nm) is affected by the saturation of the instrument detectors from the superposition of the perovskite absorption band in this range.

In order to specifically study PTAA related interfaces, photoluminescence spectroscopy analyses were also performed on the different stacks in both the initial and aged states (represented in Figure 3a and 3b). The observed PL signal corresponds to the major component, i.e. the  $\text{MAPbI}_3$  perovskite material and more precisely the CB/VB recombination phase. In the initial state, it is clear that both PTAA and Au layers are functional. This is demonstrated by the quenched luminescence intensity (88 %) of stack 3 when PTAA is added, i.e. the stack 2 configuration. This indicates that the PTAA layer allows for a good extraction of charges generated in the perovskite. When the gold electrode was added (stack 1a), the luminescence was almost fully quenched.

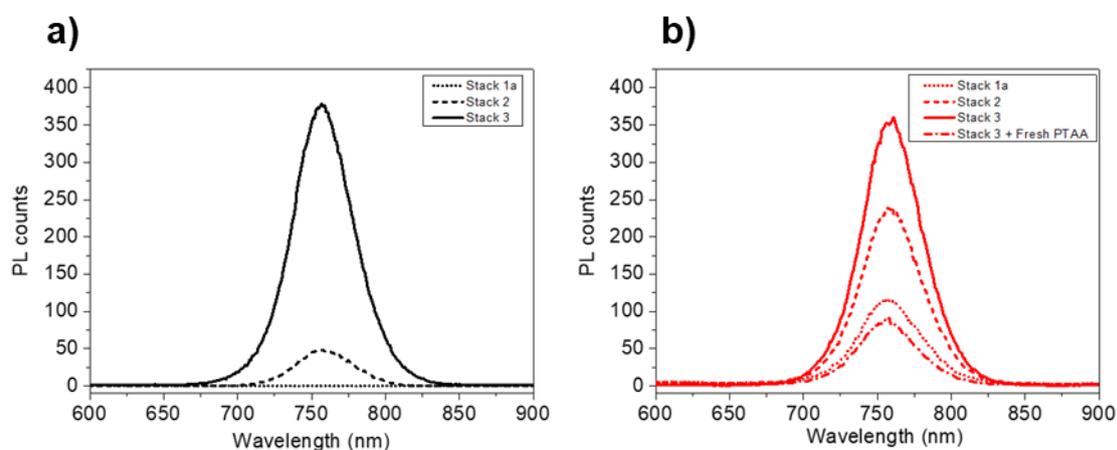


Figure 3: Photoluminescence spectra of the different stacks at a) initial state ( $t_0$ ); b) after 500h hrs of aging.

After 500 hrs of aging, the intensities of all PL spectra exhibited some change. First, a small decrease in intensity (5%) of stack 3 is noticeable due to a slight degradation of the perovskite layer. In regards to stack 2, the previously observed effective quenching with the additional PTAA layer is less prominent, quenching was at 33% versus 88%. Similarly, the amount of quenching due to the gold layer in stack 1a was minimal compared to the final quenching value in the complete devices that were aged. Contrarily, when a fresh PTAA layer

was spin-coated onto the aged stack 3, it demonstrated the expected amount of quenching (see Fig. 3 b). Indeed, PL counts at maximum peak decreases from 350 to 75 against 250, which is close to value obtained for stack 1a. Thus, we can confirm and precise our previous hypothesis that a deterioration of either PTAA and/or its interfaces upon aging is responsible for the lack of stability of the studied ITO/SnO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub>/PTAA/Au devices. As measured Voc values are not as strongly impacted in stack 1a configurations than in stack 2 configurations, we can draw the conclusion that the chemistry and related energy levels of PTAA are not significantly impacted, but instead that the small degradation levels simply imply a weakness in the perovskite/PTAA interface, resulting in a lower charge extraction capacity. This assumption is in agreement with the observation of an appreciable S-Shape on J-V curves corresponding to aged stack 2 devices (Fig. S2).

To address this issue, a stability study was conducted on the PTAA polymer alone using similar soft aging ambient conditions. To the best of our knowledge, no publication mentions the stability of PTAA at ambient temperatures. Only a few publications were found relating either its thermo-oxidation at temperature above 65°C<sup>35</sup>, or its degradation when subjected to a UV-ozone light<sup>36</sup>. This degradation was due to the high energy of the UV light used (648kJ/mol for 184.9 nm)<sup>37</sup>, which is high enough to break all PTAA bonds (C-C: 347 kJ/mol, C-N: 305 kJ/mol, C=C: 611 kJ/mol)<sup>38</sup>.

First, PTAA films were isolated and aged under the same conditions to that of the PSC devices (same thickness, temperature and atmosphere). In order to detect any possible chemical degradation, UV-visible and infrared spectroscopy analyses were conducted at different aging times (0; 500h; 1000h). As shown on figures 3a and 3b respectively, both optical properties and chemical structure of PTAA are not affected during aging. Although UV-visible absorption is commonly used to study the degradation of materials, it can only reveal an approximate level of degradation<sup>39,40</sup>. However, IR spectroscopy is known to be a much more sensitive technique. Accordingly, it can be concluded that any degradation that occurs in the PTAA can be attributed to the external aging smooth conditions. It is equally important to keep in mind any possible interactions with the surrounding layers that may occur and their potential to release chemically active by-products.

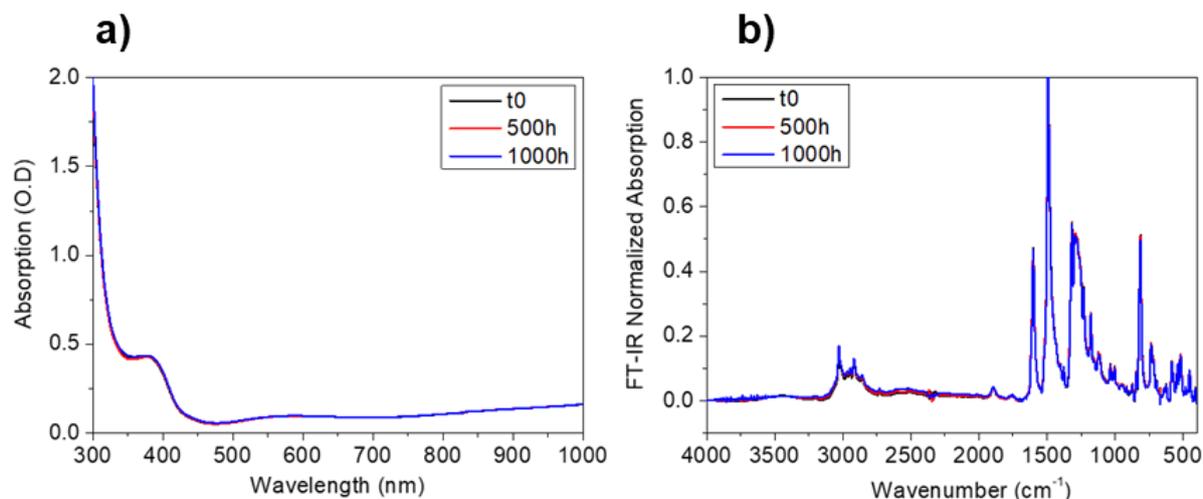
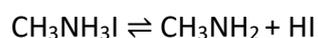


Figure 4: Characterizations of PTAA films aged alone in same conditions than PSC devices a) UV-visible absorption; b) Transmission-FTIR spectra normalized to 1 (pellets realized using several scratched PTAA films mixed with KBr).

As selected aging conditions do not affect PTAA when it is aged alone, it is wise to investigate the effect of the surrounding layers. When working with the optimized perovskite formulation, a 3:1 ratio of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  and  $\text{PbCl}_2$ , it is clear that  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  is introduced in excess. The benefits of this formulation are proven in literature<sup>7,34</sup> by a clear gain in PV performances and stability due to a set of optimized factors such as grain size, crystallinity, and passivation of defects. If it is assumed that the majority of extra ions combines into the  $\text{MACl}$  form and are eliminated by sublimation during the perovskite annealing process, a certain amount of non-sublimable MAI could however remain in the active layer. The presence of the latter is expected to be equal to the observed presence of  $\text{MAPbCl}_3$  (Figure 2a), and can also be produced during an eventual undetectable  $\text{MAPbI}_3$  degradation. According to literature,<sup>41</sup> methylamine ( $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ) and hydroiodic acid (HI) may be then produced during aging and/or during the annealing process by the following reaction:



To test the potential impact of these by-products that can easily migrate into the PTAA layer, a small amount of PTAA powder (about 5 mg) was exposed during six hours to one drop of either  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  or HI solutions before to be dried under vacuum. As presented in Figure 5, strong chemical changes due to HI exposure are visible in the IR spectrograph.

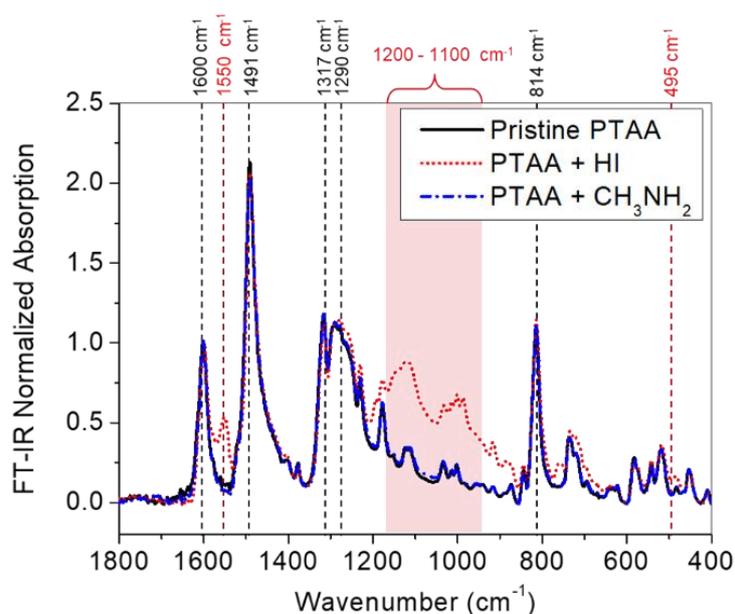
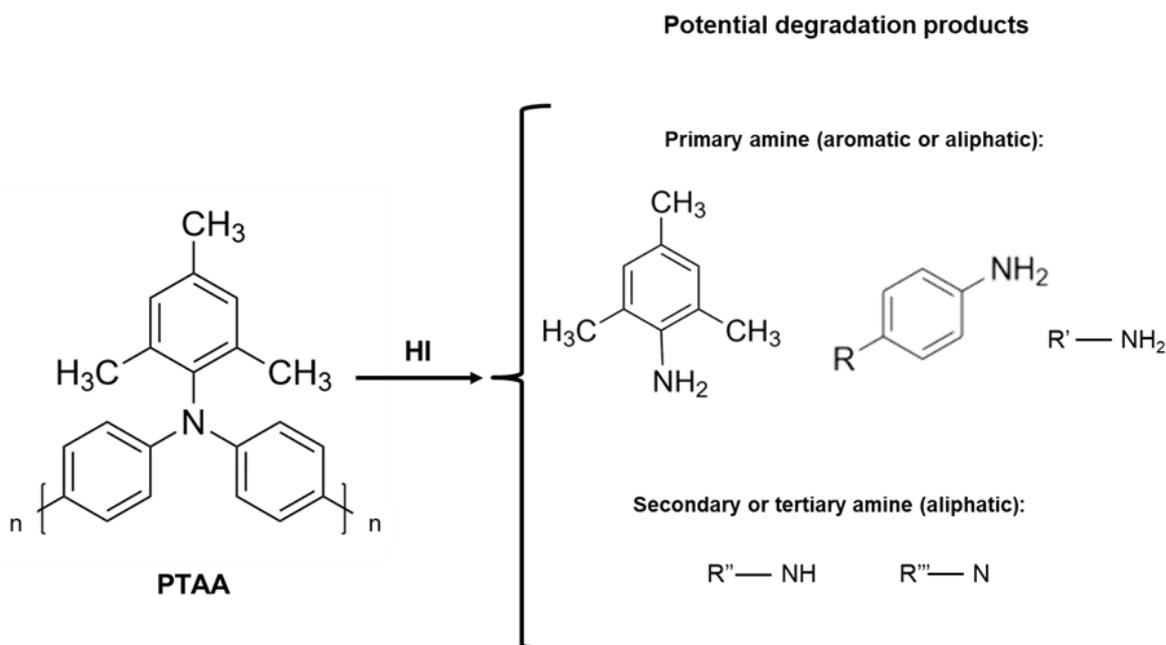


Figure 5: Transmission-FTIR spectra of PTAA powder exposed to HI and  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  (Presented absorbance have been normalized according to the  $1600\text{ cm}^{-1}$  band, corresponding to the C=C group).

Before analyzing the changes in the PTAA chemical structure, we will first identify all pristine PTAA fingerprint peaks (recall the chemical structure in Scheme 1). The signal located at  $3028\text{ cm}^{-1}$  is associated with the aromatic =C-H elongation, and the peak at  $2917\text{ cm}^{-1}$  corresponds to the asymmetric elongation of  $\text{CH}_3$  groups. The band at  $1600\text{ cm}^{-1}$  relates to the elongation of C=C groups, while the peak at  $1491\text{ cm}^{-1}$  corresponds to the elongations of the aromatic ring<sup>42</sup>. The peak at  $1317\text{ cm}^{-1}$  and the cluster of oscillations located at  $1290\text{ cm}^{-1}$  are associated with the aromatic C-N chemical group<sup>35</sup>. Finally, the line appearing at  $814\text{ cm}^{-1}$  is associated with the aromatic C-H bending mode<sup>35</sup>.

After HI treatment, the emergence of several supplementary signals corresponding to different amine configurations<sup>43</sup> are observed in Figure 5: a primary amine (aliphatic or aromatic, it is not possible to distinguish) at  $1550\text{ cm}^{-1}$  (N-H bending); primary, secondary, or even tertiary aliphatic amine derivatives inside the  $1100\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$  broad bands (C-N stretching) and a halide product composed of C-I bonds (C-I stretching) at  $495\text{ cm}^{-1}$ . Thus, from the IR results it is possible to pinpoint the exact occurrence of PTAA degradation and an idea of the PTAA degradation by-products when the latter is aged in the presence of a perovskite material. The hydroiodic acid media will most likely react by protonation of the amine producing an intermediate ammonium iodide salt and the eventual production of halide-carbon products (with either a aromatic or aliphatic structure) and different amines

(primary and secondary). Then, different reactions seems to occur like ring opening and N-ring link cleavage. The potential obtained products are illustrated in Scheme 1.



*Scheme 1: Chemical structure of the PTAA polymer and its potential degradation products in the presence of HI (R moieties represent unknown possible aliphatic structures).*

The aforementioned degradation mechanism should act at a rudimentary level in the complete PSC device due to the extremely low levels of HI produced according to the smooth conditions studied. Nevertheless, a moderate chemical modification of PTAA structure implies numerous non negligible consequences: a modification of Voc due to changes in the HTL energy levels, a decrease in the conductivity of the HTL due to the breaking up of the polymer backbone (affecting the transfer of charges and the Jsc), and a decrease of mechanical robustness for both the HTL layer and its interfaces. The latter could be responsible for a large number of non-functional cells or large losses in Jsc during aging for stack 1a configurations due to a decrease of charge collection efficiencies. It also provides insight to stack 2 results. Certainly, the lack of mechanical resistance of PTAA can induce tearing of the HTL layer, which will be emphasized during the high vacuum condition needed for a posteriori metallic electrode deposition. This will thus lead to direct contact between the perovskite layer and gold, resulting in the specific Voc and FF decreases and Rs increases observed for the stack 2 configurations.

Unfortunately, both the amount of PTAA used in a PSC and its degradation levels were too small to be investigated using UV-visible or IR spectroscopies directly on a solar device. However, the PTAA degradation was observable using optical microscopy (OM) on a stack 2 device, see Figure 6. As illustrated by stack 3 configurations (Fig. 6a), the observed pattern is characteristic of the perovskite layer morphology. When the PTAA layer is added, either after (Fig. 6b) or before (Fig. 6c) aging, the OM images obtained are quite similar. Fig. 6d shows a clear degradation of PTAA aged in the presence of a perovskite by the appearance of light domains). The nature of the observed degradation is probably a combination of chemical and mechanical parameters.

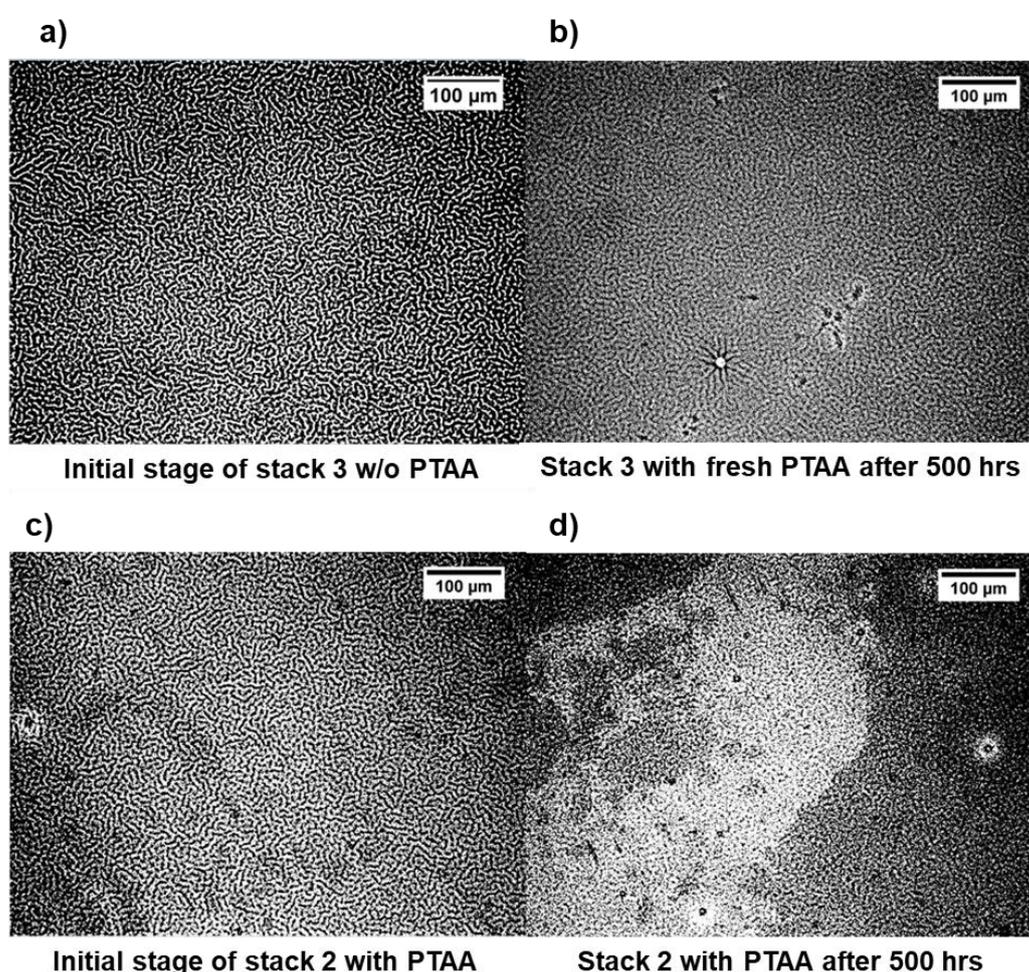


Figure 6: Optical microscopy (transmitted light) images for different stacks and aging configurations: a) Stack 3 without PTAA at the initial state; b) Stack 3 after 500 hrs with fresh PTAA; c) Stack 2 with PTAA at the initial stage; d) Stack 2 with PTAA after 500 hrs.

## Conclusions

This study highlights the inevitable damages waiting to occur in all iodine based perovskite solar cells. The primary reason for the perovskite/PTAA interface degradation is due to the HI acid that is produced during the perovskite aging. It should be taken into consideration that HI can also directly originate from a small quantity of MAI residues initially present in the perovskite material.

The impact of such products released by the perovskite layer during aging was able to be proved by a meticulous and organized approach in which several stacks composed of varying layers of a complete solar cell device were subjected to various aging tests. These tests were followed by several characterizations including UV-visible absorption, photoluminescence, X-ray diffraction, infrared spectroscopy and optical microscopy to affirm the hypothesis. HI by-product leads to PTAA cleavage, which might degrade its electrical properties, resulting in a drop of solar cell efficiency.

A lesson learnt from this work is that one should not only consider the perovskite material stability but also the interface layers when in interaction with perovskite. To fight against the observed degradation, inorganic HTL such as metal oxides could help. In addition, it seems also obvious to improve the stability of the perovskite layer using for instance mixed cations and mixed anions perovskites, while keeping in mind the necessary to limit the production of potential acid by-products.

## Experimental Section

The preparation of perovskite solutions, solar cells device fabrication and their photovoltaic characterization were carried out in a glove box containing less than 1ppm oxygen and moisture.

### *Materials.*

MAI and  $\text{PbCl}_2$  powders were purchased from Lumtech and Sigma-Aldrich respectively (both with purities of 99.9%).  $\text{SnO}_2$  was purchased from Avantama with a 2.5%wt solution in a mixture of butanols. PTAA powder was supplied by Merck and conducted GPC analysis gave:  $M_n = 12\,468$  g/mol,  $M_w = 26\,273$  g/mol,  $\bar{D} = 2.1$  (in eq. polystyrene). P3HT and anhydrous solvents (N,N-dimethylformamide, chlorobenzene) were provided from Sigma-Aldrich and used as received.

### *Preparation of $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ perovskite precursors.*

A methylamine iodide solution ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ ) with a concentration of 4.8 M and a  $\text{PbCl}_2$  solution with concentration of 0.89 M were prepared by dissolving MAI or  $\text{PbCl}_2$  in anhydrous N,N-dimethylformamide. The perovskite solution was prepared by mixing the two solutions above in order to obtain a MAI: $\text{PbCl}_2$  molar ratio equal to 3:1.

### *Fabrication of NIP perovskite devices.*

The architecture of the perovskite solar cells studied in this article was NIP composed of: glass / ITO /  $\text{SnO}_2$  /  $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  / HTL / Au (see Fig. 1). First, pre-patterned glass/ITO substrates ( $17 \times 25 \text{mm}^2$ ) with a sheet resistance of  $7 \, \Omega/\text{sq}$  were sequentially ultrasonicated and cleaned using acetone, 2-propanol and deionized water. Substrates were then dried: first using a nitrogen flow and then put in an oven at  $100^\circ\text{C}$  for 30min. Before the ETL deposition, 30 minutes of UV/ $\text{O}_3$  were performed on the ITO. For the  $\text{SnO}_2$  ETL layer, the tin oxide solution was spin-coated for 40 sec at 4000 rpm using a SUSS Microtech spin-coater before being annealed for 20 min at  $220^\circ\text{C}$ . The perovskite precursor solution (filtered through a 0.45 mm PTFE filter) was then immediately spin-coated for 40 sec at 4000 rpm, and then subjected to an annealing step for 35 min at  $100^\circ\text{C}$  allowing for the formulation of

the perovskite. The obtained active layer had a final thickness of about 250 nm (measured using an Alpha-Step D-500 stylus profiler). This step was followed by spin-coating of the HTL layer, PTAA or P3HT, depending on the stack being fabricated, 1a or 1b. For the PTAA HTL layer, a 15mg/mL solution of PTAA in chlorobenzene was deposited by spin-coating for 40 sec at 1500 rpm, followed by 30 sec at 2000 rpm. For the reference P3HT cells, a 15mg/mL solution of P3HT in chlorobenzene was deposited by the same methodology. Finally, gold electrodes were deposited using a Joule effect evaporation in a vacuum chamber at  $1.10^{-6}$  bar to complete the device fabrication. Two cells of about  $0.28 \text{ cm}^2$  active area were obtained for each substrate.

#### *Fabrication of PTAA films.*

The same solution employed for the devices was used for the fabrication of PTAA films on glass/ITO substrates. Spin-coating of the layer was carried out using the following parameters: 40 sec at 1500 rpm followed by 30 sec at 2000rpm. No annealing was required.

#### *Aging conditions.*

The different stacks were aged under an inert atmosphere at 35°C in the dark. For this purpose, the samples were sealed inside a glove box using waterproof, airtight and opaque bags (metal bag dry packs from W Tech) before being stored in an oven at 35°C for 1000 hrs. Throughout the aging, cell performance measurements, physico-chemical, optical, microstructural and morphological characterizations were performed. For PV measurement purpose only, some sealed bags were opened and then resealed again before the aging process (all steps were carried out inside a glove box). For all other characterizations, single use samples were utilized.

PTAA was exposed to hydroiodic acid (Alfa Aesar, 57% in aqueous solvent) for 6 hours and methyl amine (Sigma Aldrich, 33wt. % in absolute ethanol) for 6 hours.

#### *Thin films characterizations.*

*J(V) measurements.* A standard simulated AM1.5G irradiation system ( $100\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 25°C) with a xenon-lamp based solar simulator (Oriel SP94043A from Newport) was used for solar cell tests. The photocurrent density-voltage (J-V characteristics) measurements of the devices were recorded using a Keithley model 2400 Source Measure Unit and an Agilent

34970A multiplexer switch. A bias potential scan from +2.5 V to -0.2V was applied with a scan speed of  $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . The fill-factor (FF), short circuit current ( $J_{sc}$ ), open circuit voltage ( $V_{oc}$ ), power conversion efficiency (PCE), and series resistance ( $R_s$ ) (calculated at  $V_{oc} + 0.5\text{V}$ ) were then deduced from the J-V measurements.

*UV-Visible spectroscopy.* UV-Visible absorption spectra of the perovskites were recorded in the 200-1000 nm range using a Shimadzu UV-2600 spectrometer with an integrating sphere on solid samples (half-cells presented in Fig. 1b).

*Photoluminescence spectroscopy.* Photoluminescence spectra were acquired over the 500-900 nm range on a Hitachi F-4500 fluorescence spectrophotometer with a 550 nm excitation wavelength. Two filters were used: a 600 nm low-pass filter in front of the excitation source and a 595nm high-pass filter in front of the source of emission in order to suppress any irregularities that may come from the spectrophotometer. The measurement settings used were: a range from 500-900 nm, a scan rate = 1200 nm/min, excitation slit length of 10 nm, and an emission slit length of 20 nm.

*X-Ray diffraction.* The XRD patterns of perovskite materials were made using half-cells. They were obtained from the reflection generated from a Cobalt source (INEL XRG3000 generator,  $\lambda = 1.788965 \text{ \AA}$ ) from 0 to 90 ° using a curved detector (CPS 120 INEL). In this paper, the diffractograms were converted using a Copper wavelength and are presented in Cu equivalent values.

*FTIR spectroscopy.* Infrared spectra were recorded at room temperature with a continuous stream of nitrogen in the chamber using a Perkin Elmer-Spotlight 400 spectrometer. Samples (powder) were collected, crushed in a mortar and mixed with KBr before being pressed by a hydraulic press. All spectra were recorded on KBr pellets in the transmission mode (400-4000  $\text{cm}^{-1}$  range with  $1 \text{ cm}^{-1}$  resolution, and a collection of 64 scans).

*Optical microscopy.* The microscope images of the different stacks were taken in transmission mode by an optical microscope Leica DM LM with a 20x objective.

*Gel permeation chromatography.* GPC analyses were carried out using a triple detection chromatograph equipped with an Agilent 1200 Series Isocratic pump, three Wyatt detectors (Viscostar at 25°C, Optilab rEX at 658nm-25°C, Minidawn TREOS at 658nm-5.7°-90°-134.3°) and a two PLgel MIXED-D column set. Tetrahydrofuran at 25°C was used as the mobile phase at a flow rate of 0.7mL/min, and sample solutions were filtered through a 0.45µm PTFE filter. The number-average ( $M_n$ ), weight-average ( $M_w$ ) molecular weights and dispersities ( $\mathcal{D} = M_w/M_n$ ) are given in polystyrene equivalents (PS eq.).

*Differential Scanning Calorimetry.* DSC analyses of PTAA were performed under nitrogen flow with a heating and cooling rate of 50 °C min<sup>-1</sup> using a DSC 7 Perkin Elmer instrument.

Supporting Information

Table S1: PV parameters for Stack 1a and Stack 1b at the initial state and after 1000 hrs of aging.

	Voc (mV)	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	FF (%)	PCE (%)	Rs (ohm.cm <sup>2</sup> )
<b>Stack 1a</b>					
<b>t0</b>	898 ± 2.6	21.6 ± 0.2	63.2 ± 2.7	12.2 ± 0.4	4.65 ± 0.6
<b>1000h</b>	894 ± 7.83	19.95 ± 0.86	45.9 ± 8.20	8.20 ± 0.72	6.1 ± 0.6
<b>Stack 1b</b>					
<b>t0</b>	853 ± 46	19.0 ± 2.4	62 ± 8	10 ± 0.8	6.9 ± 2.5
<b>1000h</b>	834 ± 52	19.8 ± 0.5	53 ± 4	8.9 ± 1.3	5.4 ± 0.7

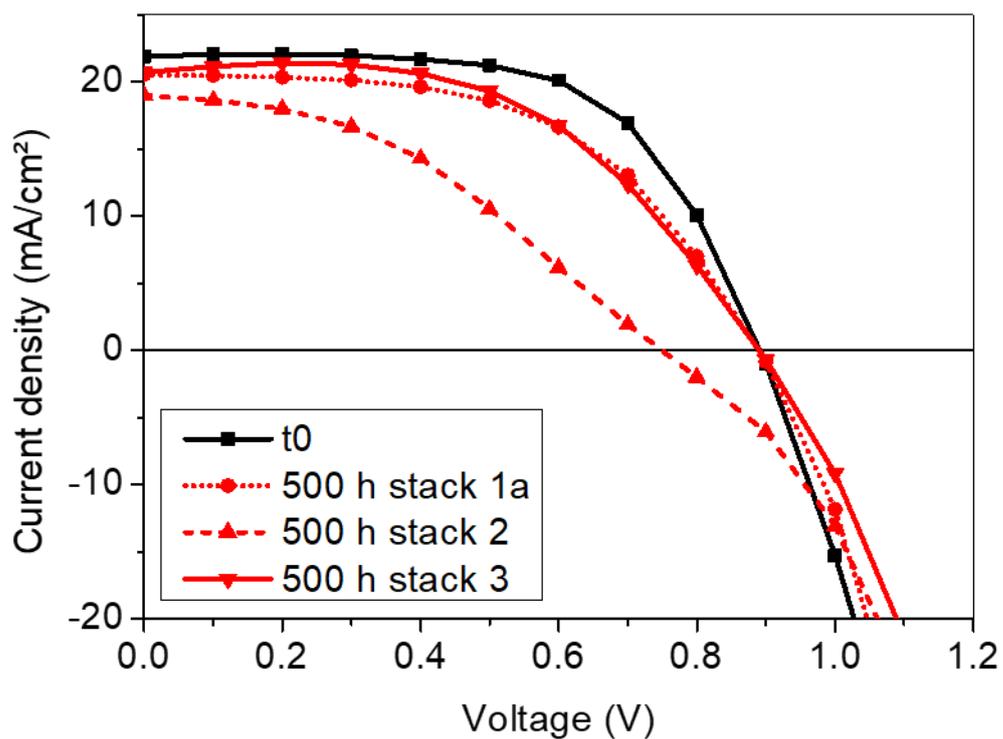


Figure S2: J-V curves for the three different stack configurations after 500 hrs of aging.

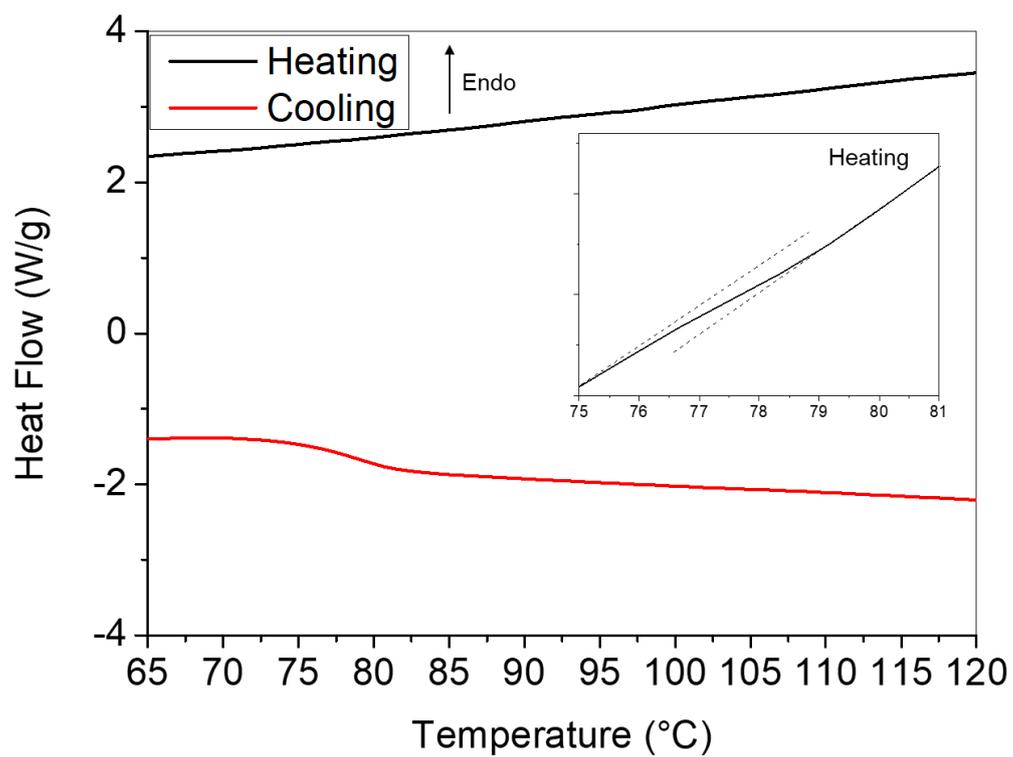


Figure S3: DSC of PTAA at 50°C/min

## References

- (1) National Renewable Energy Laboratory (NREL). *Best Research-Cell Efficiencies*; 2019.
- (2) Xing, G.; Mathews, N.; Lim, S. S.; Lam, Y. M.; Mhaisalkar, S.; Sum, T. C. Long-Range Balanced Electron- and Hole-Transport Lengths in Organic-Inorganic CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>. *Sci. Reports* **2013**, *6960* (October), 498–500.
- (3) Herz, L. M.; Snaith, H. J.; Eperon, G. E.; Wehrenfennig, C.; Johnston, M. B. High Charge Carrier Mobilities and Lifetimes in Organolead Trihalide Perovskites. *Adv. Mater.* **2013**, *26* (10), 1584–1589. <https://doi.org/10.1002/adma.201305172>.
- (4) Ponseca, C. S.; J Tom, S.; Abdellah, M.; Zheng, K.; Yartsev, A.; Wolf, J.-P.; Sundström, V.; Pascher, T.; Harlang, T.; Chabera, P.; et al. Organometal Halide Perovskite Solar Cell Materials Rationalized: Ultrafast Charge Generation, High and Microsecond-Long Balanced Mobilities, and Slow Recombination. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (14), 5189–5192. <https://doi.org/10.1021/ja412583t>.
- (5) Stoumpos, C. C.; Malliakas, C. D.; Kanatzidis, M. G. Semiconducting Tin and Lead Iodide Perovskites with Organic Cations: Phase Transitions, High Mobilities, and near-Infrared Photoluminescent Properties. *Inorg. Chem.* **2013**, *52* (15), 9019–9038. <https://doi.org/10.1021/ic401215x>.
- (6) deQuilettes, D. W.; Vorpahl, S. M.; Stranks, S. D.; Nagaoka, H.; Eperon, G. E.; Ziffer, M. E.; Snaith, H. J.; Ginger, D. S. Impact of Micro Structure on Local Carrier Lifetime in Perovskite Solar Cells. *Sci. Reports* **2015**, *348* (6235). <https://doi.org/10.1088/1751-8113/44/8/085201>.
- (7) Colella, S.; Mosconi, E.; Fedeli, P.; Listorti, A.; Gazza, F.; Orlandi, F.; Ferro, P.; Besagni, T.; Rizzo, A.; Calestani, G.; et al. MAPbI<sub>3</sub>-XCl<sub>x</sub> Mixed Halide Perovskite for Hybrid Solar Cells: The Role of Chloride as Dopant on the Transport and Structural Properties. *Chem. Mater.* **2013**, *25* (22), 4613–4618. <https://doi.org/10.1021/cm402919x>.
- (8) Park, B. wook; Zhang, X.; Johansson, E. M. J.; Hagfeldt, A.; Boschloo, G.; Seok, S. II; Edvinsson, T. Analysis of Crystalline Phases and Integration Modelling of Charge Quenching Yields in Hybrid Lead Halide Perovskite Solar Cell Materials. *Nano Energy* **2017**, *40* (August), 596–606. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.08.055>.
- (9) Sun, Y.; Chen, H.; Zhang, T.; Wang, D. Chemical State of Chlorine in Perovskite Solar Cell and Its Effect on the Photovoltaic Performance. *J. Mater. Sci.* **2018**, *53* (19),

- 13976–13986. <https://doi.org/10.1007/s10853-018-2571-2>.
- (10) Yu, H.; Wang, F.; Xie, F.; Li, W.; Chen, J.; Zhao, N. The Role of Chlorine in the Formation Process of “CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>-XCl<sub>x</sub>” Perovskite. *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24* (45), 7102–7108. <https://doi.org/10.1002/adfm.201401872>.
- (11) Saliba, M.; Matsui, T.; Domansk, K.; Seo, J.-Y.; Ummadisingu, A.; Zakeeruddin, S. M.; Correa-Baena, J.-P.; Tress, W. R.; Abate, A.; Hagfeldt, A.; et al. Incorporation of Rubidium Cations into Perovskite Solar Cells Improves Photovoltaic Performance. *Sci. Reports* **2016**, *354* (6309), 206–209. <https://doi.org/10.1126/science.aah5557>.
- (12) Saliba, M.; Correa-Baena, J. P.; Wolff, C. M.; Stolterfoht, M.; Phung, N.; Albrecht, S.; Neher, D.; Abate, A. How to Make over 20% Efficient Perovskite Solar Cells in Regular (n-i-p) and Inverted (p-i-n) Architectures. *Chem. Mater.* **2018**, *30* (13), 4193–4201. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b00136>.
- (13) Tan, H.; Jain, A.; Voznyy, O.; Lan, X.; Arquer, F. P. G. de; Fan, J. Z.; Quintero-Bermudez, R.; Yuan, M.; Zhang, B.; Zhao, Y.; et al. Efficient and Stable Solution-Processed Planar Perovskite Solar Cells via Contact Passivation. *Sci. Reports* **2017**, *355* (6326), 722–726. <https://doi.org/10.1126/science.aai9081>.
- (14) Leijtens, T.; Eperon, G. E.; Pathak, S.; Abate, A.; Lee, M. M.; Snaith, H. J. Overcoming Ultraviolet Light Instability of Sensitized TiO<sub>2</sub> with Meso-Superstructured Organometal Tri-Halide Perovskite Solar Cells. *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 1–8. <https://doi.org/10.1038/ncomms3885>.
- (15) Jiang, Q.; Zhang, X.; You, J. SnO<sub>2</sub>: A Wonderful Electron Transport Layer for Perovskite Solar Cells. *Small* **2018**, *14* (31), 1–14. <https://doi.org/10.1002/sml.201801154>.
- (16) Liu, D.; Wang, Y.; Xu, H.; Zheng, H.; Zhang, T.; Zhang, P.; Wang, F.; Wu, J.; Wang, Z.; Chen, Z.; et al. SnO<sub>2</sub> -Based Perovskite Solar Cells: Configuration Design and Performance Improvement. *Sol. RRL* **2019**, *3* (2), 1800292. <https://doi.org/10.1002/solr.201800292>.
- (17) Wang, X. F.; Wang, L.; Tamai, N.; Kitao, O.; Tamiaki, H.; Sasaki, S. I. Development of Solar Cells Based on Synthetic Near-Infrared Absorbing Purpurins: Observation of Multiple Electron Injection Pathways at Cyclic Tetrapyrrole-Semiconductor Interface. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115* (49), 24394–24402. <https://doi.org/10.1021/jp206206x>.
- (18) Bakr, Z. H.; Wali, Q.; Fakharuddin, A.; Schmidt-Mende, L.; Brown, T. M.; Jose, R. Advances in Hole Transport Materials Engineering for Stable and Efficient Perovskite

- Solar Cells. *Nano Energy* **2017**, *34* (November 2016), 271–305. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.02.025>.
- (19) Liu, J.; Wu, Y.; Qin, C.; Yang, X.; Yasuda, T.; Islam, A.; Zhang, K.; Peng, W.; Chen, W.; Han, L. A Dopant-Free Hole-Transporting Material for Efficient and Stable Perovskite Solar Cells. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7* (9), 2963–2967. <https://doi.org/10.1039/c4ee01589d>.
- (20) Huang, Z.; Wang, D.; Wang, S.; Zhang, T. Highly Efficient and Stable MAPbI<sub>3</sub> Perovskite Solar Cell Induced by Regulated Nucleation and Ostwald Recrystallization. *Materials (Basel)*. **2018**, *11* (5), 20–30. <https://doi.org/10.3390/ma11050778>.
- (21) Tress, W.; Marinova, N.; Inganäs, O.; Nazeeruddin, M. K.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M. The Role of the Hole-Transport Layer in Perovskite Solar Cells - Reducing Recombination and Increasing Absorption. *2014 IEEE 40th Photovolt. Spec. Conf. PVSC 2014* **2014**, 1563–1566. <https://doi.org/10.1109/PVSC.2014.6925216>.
- (22) Bi, D.; Boschloo, G.; Hagfeldt, A. High-Efficient Solid-State Perovskite Solar Cell Without Lithium Salt in the Hole Transport Material. *Nano* **2014**, *09* (05), 1440001. <https://doi.org/10.1142/s1793292014400013>.
- (23) Sigma-Aldrich. PTAA Technical Bulletin <https://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigmaaldrich/docs/Aldrich/Bulletin/702471bul.pdf>.
- (24) Xiao, Z.; Bi, C.; Shao, Y.; Huang, J.; Yuan, Y.; Wang, Q. Non-Wetting Surface-Driven High-Aspect-Ratio Crystalline Grain Growth for Efficient Hybrid Perovskite Solar Cells. *Nat. Commun.* **2015**, *6* (1), 1–7. <https://doi.org/10.1038/ncomms8747>.
- (25) Heo, J. H.; Im, S. H.; Noh, J. H.; Mandal, T. N.; Lim, C. S.; Chang, J. A.; Lee, Y. H.; Kim, H. J.; Sarkar, A.; Nazeeruddin, M. K.; et al. Efficient Inorganic-Organic Hybrid Heterojunction Solar Cells Containing Perovskite Compound and Polymeric Hole Conductors. *Nat. Photonics* **2013**, *7* (6), 486–491. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2013.80>.
- (26) Yang, J.; Siempelkamp, B. D.; Liu, D.; Kelly, T. L. Investigation of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> degradation Rates and Mechanisms in Controlled Humidity Environments Using in Situ Techniques. *ACS Nano* **2015**, *9* (2), 1955–1963. <https://doi.org/10.1021/nn506864k>.
- (27) Domanski, K.; Alharbi, E. A.; Hagfeldt, A.; Grätzel, M.; Tress, W. Systematic

- Investigation of the Impact of Operation Conditions on the Degradation Behaviour of Perovskite Solar Cells. *Nat. Energy* **2018**, *3* (1), 61–67. <https://doi.org/10.1038/s41560-017-0060-5>.
- (28) McLeod, J. A.; Wu, Z.; Sun, B.; Liu, L. The Influence of the I/Cl Ratio on the Performance of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>-XCl<sub>x</sub>-Based Solar Cells: Why Is CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>I : PbCl<sub>2</sub> = 3 : 1 the “Magic” Ratio? *Nanoscale* **2016**, *8* (12), 6361–6368. <https://doi.org/10.1039/c5nr06217a>.
- (29) Chueh, C. C.; Li, C. Z.; Jen, A. K. Y. Recent Progress and Perspective in Solution-Processed Interfacial Materials for Efficient and Stable Polymer and Organometal Perovskite Solar Cells. *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8* (4), 1160–1189. <https://doi.org/10.1039/c4ee03824j>.
- (30) Salim, T.; Sun, S.; Abe, Y.; Krishna, A.; Grimsdale, A. C.; Lam, Y. M. Perovskite-Based Solar Cells: Impact of Morphology and Device Architecture on Device Performance. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3* (17), 8943–8969. <https://doi.org/10.1039/c4ta05226a>.
- (31) Jung, E. H.; Jeon, N. J.; Park, E. Y.; Moon, C. S.; Shin, T. J.; Yang, T.-Y.; Noh, J. H.; Seo, J. Efficient, Stable and Scalable Perovskite Solar Cells Using Poly(3-Hexylthiophene). *Nature* **2019**, *567* (7749), 511–515. <https://doi.org/10.1038/s41586-019-1036-3>.
- (32) Zhang, Y.; Liu, W.; Tan, F.; Gu, Y. The Essential Role of the Poly(3-Hexylthiophene) Hole Transport Layer in Perovskite Solar Cells. *J. Power Sources* **2015**, *274*, 1224–1230. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.10.145>.
- (33) Di Giacomo, F.; Razza, S.; Matteocci, F.; D’Epifanio, A.; Licoccia, S.; Brown, T. M.; Di Carlo, A. High Efficiency CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> Perovskite Solar Cells with Poly(3-Hexylthiophene) Hole Transport Layer. *J. Power Sources* **2014**, *251*, 152–156. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.11.053>.
- (34) Chen, S.; Yu, X.; Cai, X.; Peng, M.; Yan, K.; Dong, B.; Hu, H.; Chen, B.; Gao, X.; Zou, D. PbCl<sub>2</sub>-Assisted Film Formation for High-Efficiency Heterojunction Perovskite Solar Cells. *RSC Adv.* **2015**, *6* (1), 648–655. <https://doi.org/10.1039/c5ra23062d>.
- (35) Sendner, M.; Trollmann, J.; Pucci, A. Dielectric Function and Degradation Process of Poly(Triarylamine) (PTAA). *Org. Electron.* **2014**, *15* (11), 2959–2963. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2014.08.037>.
- (36) Liu, X.; Cheng, Y.; Liu, C.; Zhang, T.; Zhang, N.; Zhang, S.; Chen, J.; Xu, Q.; Ouyang, J.; Gong, H. 20.7% Highly Reproducible Inverted Planar Perovskite Solar Cells with

- Enhanced Fill Factor and Eliminated Hysteresis. *Energy Environ. Sci.* **2019**, *12* (5), 1718–1718. <https://doi.org/10.1039/c9ee90024a>.
- (37) Wilkinson, P. G.; Andrew, K. L. Proposed Standard Wavelengths in the Vacuum Ultraviolet Spectra of Ge, Ne, C, Hg, and N<sup>+</sup>. *J. Opt. Soc. Am.* **1963**, *53* (6), 710. <https://doi.org/10.1364/josa.53.000710>.
- (38) David Lide. *Handbook of Chemistry and Physics*, 89th ed.; 2008.
- (39) Wang, J.; Wu, J.; Lu, L.; Ma, A. Q.; Hu, W. S.; Wu, W. P.; Wu, Y.; Sun, Y. C.; Singh, A.; Kumar, A. Two Chemically Stable Cd(II) Polymers as Fluorescent Sensor and Photocatalyst for Aromatic Dyes. *Polymers (Basel)*. **2018**, *10* (3). <https://doi.org/10.3390/polym10030274>.
- (40) Ohta, H.; Koizumi, H. Mechanisms of Photo-Induced Degradation of Polythiophene Derivatives: Re-Examination of the Role of Singlet Oxygen. *Polym. Bull.* **2017**, *74* (6), 2319–2330. <https://doi.org/10.1007/s00289-016-1837-6>.
- (41) Niu, G.; Guo, X.; Wang, L. Review of Recent Progress in Chemical Stability of Perovskite Solar Cells. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3* (17), 8970–8980. <https://doi.org/10.1039/c4ta04994b>.
- (42) Coates, J. Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach. *Encycl. Anal. Chem.* **2006**, 1–23. <https://doi.org/10.1002/9780470027318.a5606>.
- (43) Pavia, D. L.; Lampman, G. M.; Kriz, G. S.; Vyvyan, J. R. *Introduction to Spectroscopy, Fourth Edition*, Brooks/Cole; 2009.



# Chapitre V –

## Pérovskites double cations: étude de stabilité

La pérovskite  $\text{MAPbI}_3$  et ses interfaces ont été pleinement étudiées dans les trois chapitres précédents. Il a ainsi été vu que l'interface  $\text{SnO}_2/\text{MAPbI}_3$  était relativement stable, permettant une certaine stabilité sur 1000h (dans le noir à  $35^\circ\text{C}$ ). La formulation de la pérovskite a également été optimisée. Ensuite il a été vu que l'interface entre  $\text{MAPbI}_3/\text{PTAA}$  n'était pas stable dû à la formation d'acide hydroiodique dans la couche de pérovskite, entraînant une dégradation de l'HTL. Une solution efficace à ce problème réside donc dans une formulation plus optimale de la couche active. Pour cela une formulation de pérovskite dite « double cation » a été testée. Celle-ci devrait être plus stable et ainsi réduire la production de sous-produits acides. Des études de vieillissement ont été conduites sur des dispositifs à architecture similaire. Les conditions de vieillissement testées nous ont permis

de sonder la stabilité de cette nouvelle architecture à la température, l'air ainsi que l'humidité.

## Introduction

Comme nous avons pu le constater dans les chapitres précédents, avec les études de stabilité sur des dispositifs à base de  $\text{MAPbI}_3$ , et en accord avec la littérature, la durabilité des cellules solaires pérovskites fait débat, en particulier sous illumination, humidité, oxygène, et sous l'effet de la température.<sup>1</sup> Ceci constitue donc un axe de recherche crucial pour leur développement, sur lequel de plus en plus d'études sont publiées.

Les pérovskites photoactives et notamment la plus commune  $\text{MAPbI}_3$ , sont très sensibles à la température. Même si un recuit de la couche active est généralement effectué à des températures de l'ordre de  $100^\circ\text{C}$ <sup>2,3</sup>, il s'agit d'un traitement destiné à promouvoir la cristallisation de la pérovskite. Mais celle-ci peut subir ensuite des dégradations irréversibles lorsqu'elle est exposée sur le long terme à des températures de l'ordre de  $85^\circ\text{C}$ <sup>4</sup>. Cette température se situe dans la gamme de fonctionnement des cellules solaires, leur stabilité est donc impactée.

L'effet de l'air ambiant et particulièrement de l'oxygène, lorsqu'il est combiné à l'illumination, est également connu pour influencer la durabilité de la couche active en pérovskite. La formation d'un super oxyde ( $\text{O}_2^-$ ) à partir de l'oxygène présent dans l'air induit une réaction entre ce dernier et la partie organique ( $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ ) de la pérovskite<sup>5</sup>. Cette réaction entraîne la formation des produits de dégradation déjà mentionnés précédemment ( $\text{PbI}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ,  $\text{HI}$ , ...).

Par ailleurs, la sensibilité des pérovskites à l'humidité a largement été démontrée. De nombreux mécanismes de dégradation ont ainsi été mis en évidence pour expliquer le rôle de l'eau dans la décomposition de la couche pérovskite. Un des plus communs explicité dans la littérature correspond à la formation d'une phase hydratée de pérovskite dès les premiers temps d'exposition<sup>6</sup>. Celle-ci, étant instable à température ambiante, se décompose pour former différents produits de dégradation ( $\text{PbI}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ,  $\text{HI}$ , ...) <sup>7</sup>.

Ainsi, plusieurs articles s'accordent à démontrer la sensibilité de la pérovskite  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  (ou  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ ) vis-à-vis des conditions classiques de fonctionnement de cellules photovoltaïques<sup>6,8</sup> et à mettre en œuvre le développement d'une pérovskite plus stable. De très nombreuses études sont consacrées à cette problématique et la plupart d'entre elles utilisent un mélange de différents anions et cations pour améliorer la stabilité de la couche pérovskite<sup>9-11</sup>, en particulier la stabilité thermique.

Le mélange d'anions de type halogène a été décrit assez tôt dans la littérature (2013) par le groupe de Seok et al, où un mélange d'iode et de brome fut utilisé pour stabiliser le matériau :  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Br}_x$ <sup>12</sup>. La substitution de certains anions d'iode par du brome permet de rétrécir le réseau cristallin. En effet, la liaison Pb-Br est plus courte que la liaison Pb-I, ce qui entraîne une contraction de la maille cristalline menant à terme à favoriser la structure cubique de la pérovskite à température ambiante<sup>13,14</sup>. La détermination optimale du taux de brome à utiliser dans la formulation de la pérovskite a fait l'objet de plusieurs études<sup>12,15,16</sup>. Au vu des résultats obtenus dans ces dernières, le taux optimal de brome semble être proche de 20%, afin de garantir une bonne stabilité et des performances optimales. Concernant l'ajout de chlore dans les formulations de pérovskites mixtes, comme étudié précédemment, cet anion est plutôt employé dans les formulations de manière à obtenir<sup>17</sup> une meilleure morphologie de la couche pérovskite<sup>18</sup>, mais son rôle pour l'amélioration de la stabilité est moindre comparé à celui du brome<sup>19</sup>.

Compte tenu de notre architecture et des matériaux utilisés, un taux de 17% a été choisi comme étant le plus prometteur en termes de performances, la stabilité de l'empilement retenu faisant l'objet de ce chapitre.

La substitution de l'iode par le brome n'est pas la seule voie permettant une amélioration à la fois des performances mais aussi de la stabilité. En effet, le remplacement du méthyl ammonium (MAI) par un autre cation moins volatil permet également une meilleure stabilité du matériau. Un des candidats les plus connus, ayant un rayon ionique compatible avec la structure pérovskite, est le formamidinium (FAI)<sup>10,20-22</sup>. La pérovskite  $\text{FAPbI}_3$  est plus stable thermiquement puisqu'elle subit un changement de phase à 150°C, contre 54°C pour  $\text{MAPbI}_3$ <sup>23,24</sup>. Cependant  $\text{FAPbI}_3$  est structurellement instable du fait de son polymorphisme, c'est-à-dire que le matériau peut exister sous deux structures différentes à température

ambiante : une phase hexagonale jaune dite « delta » qui est photo inactive et une phase trigonale noire dite « alpha » qui est photo active <sup>25</sup>. Il existe plusieurs solutions pour stabiliser cette phase alpha : l'une d'elles consiste en l'ajout d'un cation supplémentaire permettant une stabilisation de la maille cristalline, il s'agit du césium. En effet il est possible d'adapter le facteur de tolérance de la structure pérovskite en utilisant un « alliage » composé de Cs et FA <sup>26</sup>. Ce mélange de cations permet la stabilisation de la phase alpha de la pérovskite, la transition de la phase alpha vers delta avec la température n'ayant pratiquement pas lieu avec cette composition <sup>26</sup>. Il convient cependant de rester prudent quant à la quantité de césium nécessaire à la stabilisation de la phase alpha. Plusieurs articles ont étudié l'impact du taux de césium dans la phase pérovskite (MAPbI<sub>3</sub> ou bien FAPbI<sub>3</sub>) <sup>22,26,27</sup>. Un taux trop important de césium mène en effet à la formation des phases delta (FAPbI<sub>3</sub> et CsPbI<sub>3</sub>) <sup>22</sup>. Il est donc apparu que le compromis optimal se situe vers 5% de césium incorporé dans la formulation <sup>10</sup>. Ce type de composition n'a pas seulement permis d'améliorer la stabilité sous illumination et en température des cellules solaires, elle a également permis une augmentation de leur rendement, qui se situe en moyenne à 20% après ajout de césium <sup>10</sup>.

Tous ces éléments nous ont donc guidés dans un choix semblant optimal de composition de pérovskite. La formule que nous avons utilisée lors de ces études de stabilité est la suivante : FA<sub>0.95</sub>Cs<sub>0.05</sub>Pb(I<sub>0.83</sub>Br<sub>0.17</sub>)<sub>3</sub>. A notre connaissance, aucun autre groupe n'utilise exactement les mêmes ratios, les quantités de césium des autres groupes étant généralement plus élevées (entre 10 et 20%) <sup>28,29</sup>. La couche active ainsi formée devrait être plus stable thermiquement que la MAPbI<sub>3</sub>. Les couches de transport de charges utilisées dans ces cellules sont composées de SnO<sub>2</sub> pour l'ETL et de PTAA dopé pour l'HTL. L'objectif de cette partie est donc d'étudier le vieillissement de dispositifs complets. Différentes conditions ont été testées : 85°C sous atmosphère inerte, 85°C sous air, 85°C/40%RH afin de décorrélérer les effets de la température, l'oxygène et la vapeur d'eau. Afin d'évaluer les mécanismes de dégradations, les propriétés de la pérovskite seront également étudiées, via le vieillissement de demi-cellules. Des méthodes de caractérisation par imagerie (LBIC, imagerie de photoluminescence et photographie) ont également été utilisées pour étudier plus localement les phénomènes de dégradation des cellules complètes.

## Définition de l'étude

Plusieurs campagnes de vieillissement ont été conduites afin d'étudier la stabilité de nos cellules pérovskites. Trois conditions de vieillissement ont été testées : la première appelée C1 dans la suite de ce chapitre, est 85°C dans le noir, à 0% RH et sous atmosphère inerte. La température de 85°C a été choisie pour être en accord avec les normes de vieillissement des modules photovoltaïques définies par la CEI <sup>30</sup>. La deuxième, nommée C2, est 85°C dans le noir, à 1% RH sous air. La dernière, nommée C3, est 85°C dans le noir, à 40% RH sous air. Les paramètres de ces vieillissements ont été choisis de manière à pouvoir observer et décorrélérer l'effet de la température, et de l'air plus ou moins chargé en humidité sur la dégradation. L'illumination est un paramètre qui ne sera pas étudié dans cette thèse, nous nous limiterons ici à l'effet de la température, oxygène et humidité. L'organisation des expériences est présenté en figure 1 :

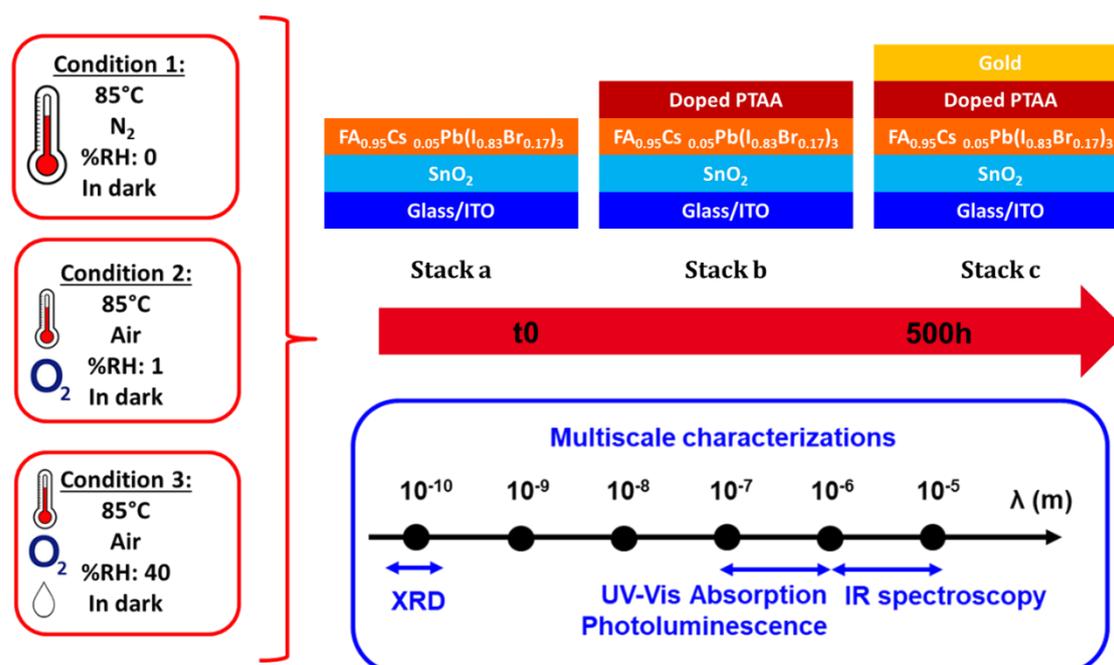


Figure 1: Tests de vieillissement réalisés

Trois différents empilements ont été utilisés pour cette expérience (Fig 1), de manière à identifier la/les couches ou interfaces responsables du vieillissement des cellules. Le premier, appelé stack a, est composé du substrat en verre/ITO, d'une couche de transport d'électrons en dioxyde d'étain ( $SnO_2$ ) et de la couche active en pérovskite. Le deuxième, appelé stack b, est composé des mêmes couches que le stack a auxquelles a été ajoutée une

couche de transport de trous à base de PTAA dopé. Finalement le dernier empilement, appelé stack c, est composé de la cellule entière, avec une électrode d'or. Les mesures des rendements photovoltaïques de ces trois empilements différents peuvent être réalisées tout au long des campagnes de vieillissement, par l'ajout d'une couche de PTAA et/ou d'or fraîches sur les empilements incomplets.

Il est important de noter que le PTAA employé est dopé. En effet les dopants permettent d'augmenter la conductivité du polymère et donc les performances de la cellule solaire en général <sup>31</sup>. Les dopants utilisés dans notre cas sont la 4-tert-butylpyridine (tBP) et le lithium bis- (trifluoromethane)sulfonimide (Li-TFSI), l'utilisation de ces derniers est extrêmement répandue dans la communauté <sup>32-34</sup>.

### I- Impact de la température : condition C1

Dans un premier temps seul l'effet de la température sera étudié, les résultats obtenus pour les autres conditions seront présentés par la suite.

a)

	Voc (mV)	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	FF (%)	PCE (%)
t0	1057 ± 12	23.0 ± 0.5	57 ± 3.1	<b>13.8 ± 1.0</b>
500h c1 stack a	933 ± 30	17.8 ± 0.3	59 ± 0.7	<b>9.9 ± 0.2</b>
500h c1 stack b	761 ± 28	11.4 ± 2.5	44 ± 9.3	<b>3.9 ± 1.7</b>
500h c1 stack c	990 ± 20	18.5 ± 0.2	57 ± 1.8	<b>10.4 ± 0.5</b>

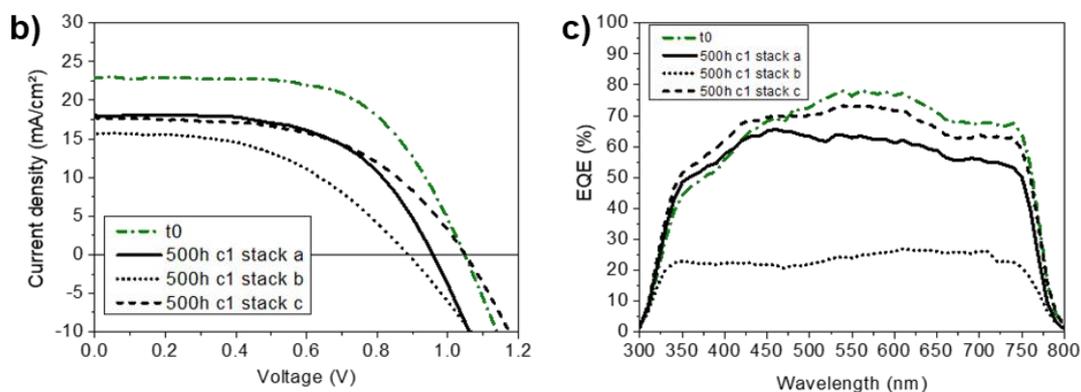


Figure 2: a) Paramètres PV ; b) Courbes JV des différents échantillons après 500 h de vieillissement et; c) Résultats d'EQE des différents échantillons avant et après 500 h de vieillissement sous la condition C1

Les courbes JV des cellules solaires vieilles 500 h à 85°C ainsi que les paramètres PV associés sont présentés en Figure 2a et 2b. Les rendements initiaux des cellules sont plutôt correctes (PCE = 13.8%) (Fig 2a). Les rendements des cellules sans dopants dans la couche HTL sont de l'ordre de 8%, l'effet des dopants est donc majeur sur les performances. Des rendements un peu plus élevés peuvent être obtenus avec ce genre de pérovskite double cation, mais des modifications supplémentaires au niveau des autres couches ont lieu. Typiquement pour l'ETL, le SnO<sub>2</sub> peut être combiné avec du PCBM, permettant des rendements de l'ordre de 17%<sup>11</sup>. Une pérovskite double anion (iodure bromure) donne des rendements similaires<sup>21</sup> (PCE à 14%) à ceux obtenus dans nos expériences, mais encore une fois les couches HTL et ETL sont différentes, ne permettant pas de comparaison directe et un positionnement quant à l'architecture exacte utilisée ici.

Après 500 h de vieillissement, les trois empilements ont des rendements bien différents. Le stack a, pour lequel une couche de PTAA et une électrode d'or ont été ajoutées pour la mesure, démontre une légère baisse du rendement après 500 h. Une perte de la Voc et de la Jsc est constatée, le stack a a donc subi une dégradation, non extrême, dans ces conditions de vieillissement. Les performances des cellules du stack b (empilement incluant le PTAA où une électrode d'or a été déposée pour la mesure) sont quant à elles nettement diminuées puisque le rendement après 500 h est de 3.9%. La Voc, la Jsc et le FF ont chuté de manière importante. Globalement, tous les paramètres photovoltaïques ont diminué, la cellule a subi une forte dégradation. Cela est étonnant au vu des résultats de performances du stack a. Il semble donc que le vieillissement du PTAA avec la couche pérovskite entraîne une dégradation plus marquée de la cellule. Pour le stack c, qui correspond aux cellules entières, les performances sont acceptables après 500 h à 85°C (PCE = 10.4%). Une légère perte de Jsc est à noter. La Voc et le FF ne semblent pas ou peu avoir été affectés. Le stack c est au final celui ayant subi le moins de dégradation, selon les performances observées ici. L'or semble donc contrer le vieillissement observé dans le cas du stack b.

Les résultats de mesure de l'efficacité quantique externe des cellules sont présentés en figure 2c. Les stacks a et c ont subi une baisse d'efficacité quantique de l'ordre de 20% et 10% respectivement, en cohérence avec les chutes de Jsc observées sur les courbes JV. Le stack b quant à lui a subi une baisse de 60% (cohérent avec la chute de Jsc également). Cette différence importante est en accord avec les rendements mesurés pour le stack b (Fig 2b).

Un problème soit d'absorption de photons soit de génération et/ou de transfert des charges semble donc avoir lieu dans le stack b, phénomène n'ayant apparemment pas lieu sur le stack c.

Ces résultats sont assez surprenants notamment pour le stack b qui présente des performances bien plus faibles que les autres et le stack c qui se trouve être l'empilement le plus stable. Le comportement des échantillons en stack b (chute importante du rendement par rapport aux autres empilements) semble être identique à celui observé sur le même type d'empilement (verre/ITO/ETL/Pérovskite/HTL) lors du chapitre précédent. Cela est étonnant au vu de la composition de cette nouvelle couche active, ne contenant pas d'excès important de précurseurs (notamment MAI) pouvant mener à la production d'acide hydroiodique (HI). De plus les observations réalisées sur les stacks b ne montrent qu'aucune délamination évidente (zones de couleur différente) ne semble avoir eu lieu, contrairement aux empilements similaires (verre/ITO/ETL/Pérovskite/HTL) étudiés dans le chapitre précédent. Le comportement des cellules du stack b, en termes de performances, est donc le même entre les cellules à base de  $\text{MAPbI}_3$  et celles à base de pérovskite double cation, cependant la source de la dégradation semble être différente. Afin de comprendre l'origine du problème, des caractérisations supplémentaires ont été réalisées.

Avant de s'intéresser plus en détail aux propriétés optiques des empilements, il est important de contrôler les éventuelles modifications de microstructure de la couche active. Par conséquent des analyses de diffraction des rayons X ont été réalisées sur les échantillons ayant subi le vieillissement, les résultats sont présentés en figure 3. Les diffractogrammes ont été réalisés sur les empilements exactement décrits dans la figure 3, aucune couche supplémentaire n'ayant été rajoutée sur le stack a et b, le stack c ayant été analysé en présence de l'électrode d'or (dont le pic de diffraction apparaît à  $38.4^\circ$ ). Le diffractogramme de l'état initial correspond à un empilement de type stack c, les résultats étant les mêmes à l'état initial pour les trois différents stacks

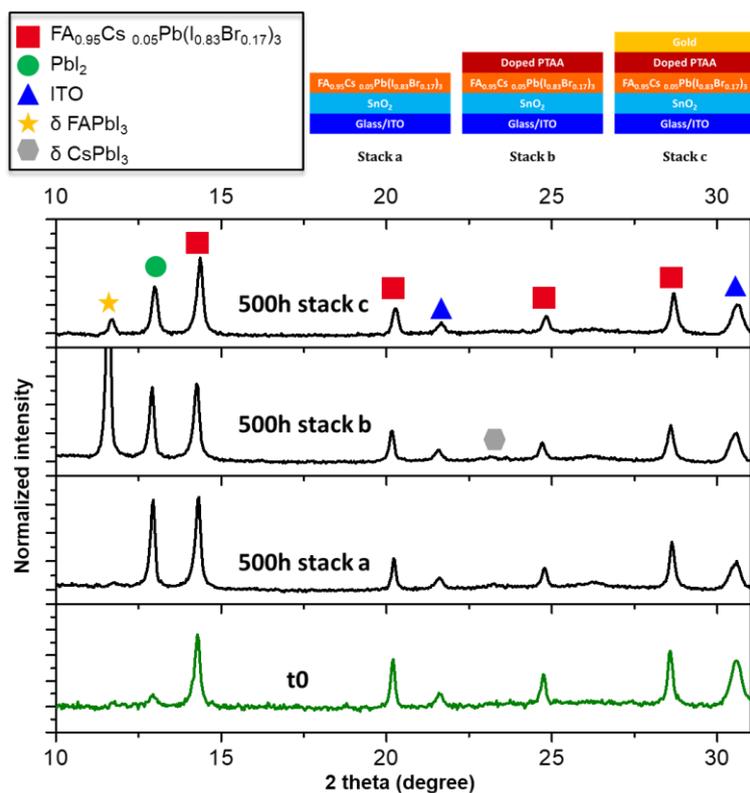


Figure 3: Diffractogrammes du stack c à l'état initial et des stacks a, b et c après 500 h de vieillissement à 85°C.

Initialement la couche active de pérovskite est essentiellement composée de la phase de pérovskite double cation (symboles carrés). Les raies situées à 14°, 20°, 24°, 28° correspondent donc à  $\text{FA}_{0.95}\text{Cs}_{0.05}\text{Pb}(\text{I}_{0.83}\text{Br}_{0.17})_3$ , attribuées à partir de l'article publié par Saliba et al.<sup>10</sup>. Des raies de moindre intensité sont présentes et attribuées à la couche d'ITO présente sur le substrat, à 21° et 31°. La raie à 12° est quant à elle associée à une phase de  $\text{PbI}_2$ . L'intensité et l'aire de cette dernière sont relativement faibles initialement, cette phase de  $\text{PbI}_2$  pouvant provenir majoritairement des produits de réaction initiaux. Après 500 h de vieillissement, on note une évolution de cette couche. Sur le stack a l'intensité et l'aire de la raie de  $\text{PbI}_2$  ont augmenté, signifiant qu'une dégradation de la couche a eu lieu<sup>35-37</sup>. Pour les stacks b et c, en plus de l'augmentation de l'intensité de la raie de  $\text{PbI}_2$ , d'autres raies sont apparues. Une raie à 11.5° apparaît après 500 h, ce dernier correspondant à la phase delta photo-inactive de la pérovskite  $\text{FAPbI}_3$ <sup>29</sup>. De plus, la raie située à 23° sur le diffractogramme du stack b peut être attribuée à la phase delta de  $\text{CsPbI}_3$ <sup>29,38</sup>. Il semble donc qu'une dégradation de la pérovskite  $\text{FA}_{0.95}\text{Cs}_{0.05}\text{Pb}(\text{I}_{0.83}\text{Br}_{0.17})_3$  ait lieu au cours du vieillissement, conduisant à la formation de  $\text{PbI}_2$ , de la phase delta de  $\text{FAPbI}_3$  et également delta  $\text{CsPbI}_3$  dans une moindre mesure. Cette dégradation est manifestement liée à la

présence de PTAA car ces derniers pics ne sont pas identifiables dans la configuration du stack a. Les proportions relatives de chaque phase ont été représentées en figure 4.

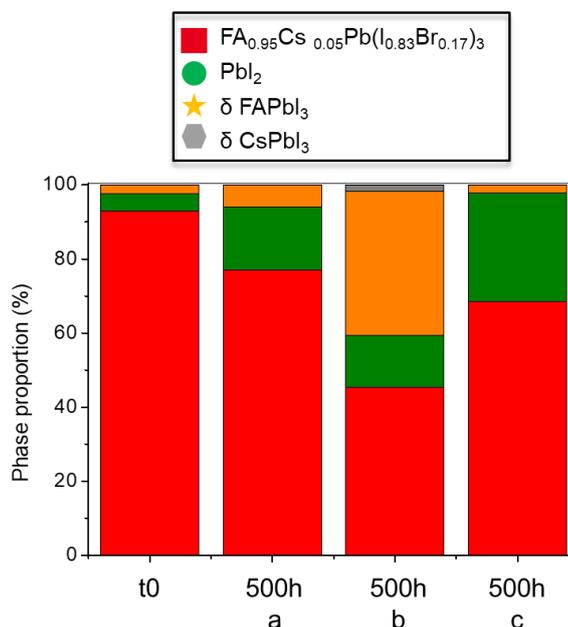


Figure 4: Evolution des proportions relatives des différentes phases sur les trois empilements après 500 h à 85°C.

Le stack c contient encore majoritairement la phase de pérovskite attendue, mais la proportion de PbI<sub>2</sub> a augmenté, tout comme la proportion de phase delta FAPbI<sub>3</sub>. Ce stack possède une composition plus proche du stack a que le stack b, les proportions en PbI<sub>2</sub> étant plus élevée que sur le stack a. Pour le stack b, plus de la moitié de FA<sub>0.95</sub>Cs<sub>0.05</sub>Pb(I<sub>0.83</sub>Br<sub>0.17</sub>)<sub>3</sub> a été dégradée ou bien convertie en une phase delta FAPbI<sub>3</sub>. La proportion de PbI<sub>2</sub> est également importante, mais ceci est valable pour les autres empilements, signifiant que les performances PV des cellules ne sont pas directement liées à la quantité de PbI<sub>2</sub>. L'élément distinguant clairement le stack b des deux autres stacks est la présence importante de phase delta FAPbI<sub>3</sub> et CsPbI<sub>3</sub>. Ces dernières ne possèdent pas des valeurs de bande interdite adaptées à l'application photovoltaïque (2.54 eV pour CsPbI<sub>3</sub><sup>39</sup> et environ 2.9 eV pour FAPbI<sub>3</sub><sup>26</sup>) et il n'est donc pas étonnant que ce soit cet empilement qui ait les performances les plus faibles.

L'autre élément notable est la bonne stabilité du stack c. En effet, il semblerait, d'après les résultats du diffractogramme, que la proportion des phases delta soit moins importante que sur le stack b pour cet empilement c et que cela ait une influence directe sur les performances. On note en effet des rendements légèrement plus élevés à 500 h pour le

stack c. La différence entre ces deux empilements provient seulement de la présence de l'électrode d'or sur l'empilement c. Il se peut donc que l'électrode entraîne un ralentissement de la dégradation.

Afin de vérifier cette hypothèse et comprendre les mécanismes en jeu, des analyses supplémentaires ont été conduites. Les propriétés optiques ont été examinées à l'aide de la spectroscopie d'absorption UV-visible et de photoluminescence, les résultats sont présentés en figure 5 et 6. Afin de réaliser ces caractérisation optoélectroniques sur le stack c, l'électrode d'or a été délaminiée à l'aide d'un scotch de Kapton juste avant l'analyse.

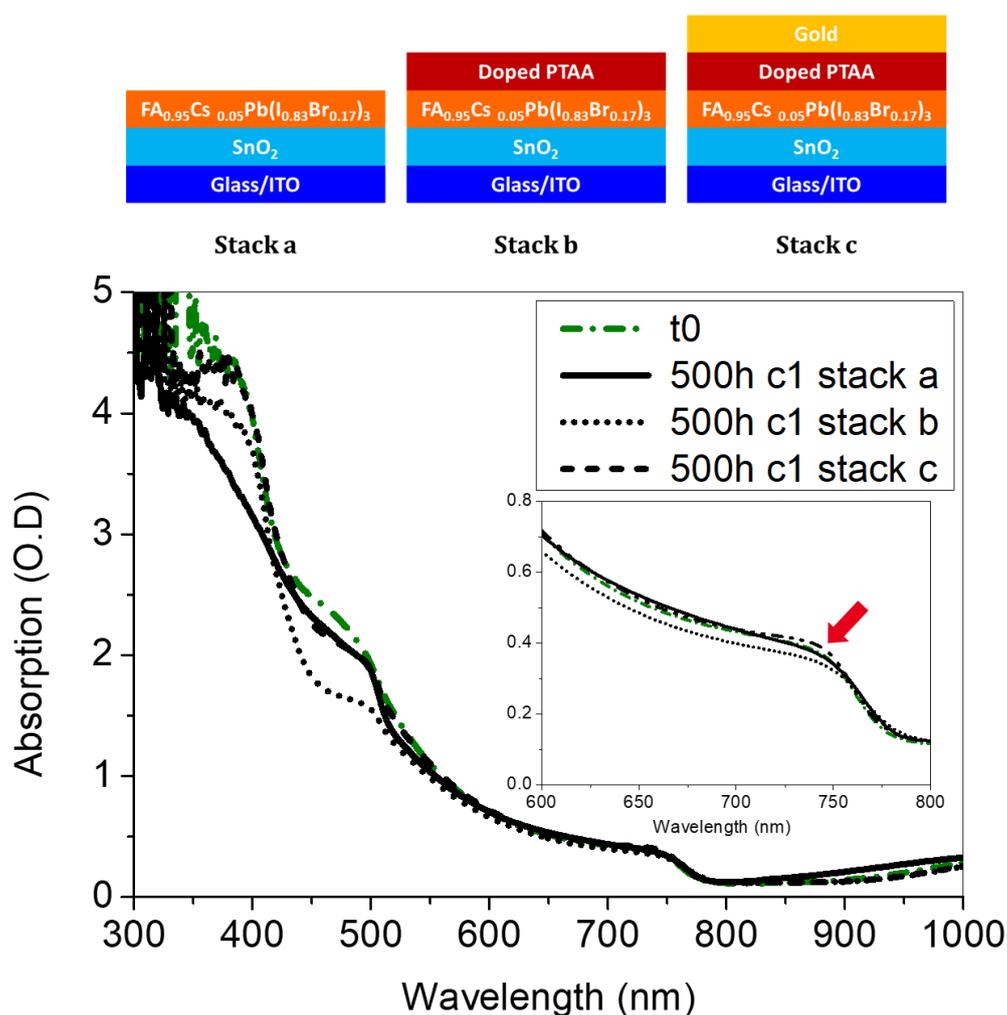


Figure 5: Spectres d'absorption UV-visible des différents empilements après 500 h de vieillissement à 85°C (l'or du stack c a été enlevé).

Le spectre de l'empilement (stack b) à l'état initial montre trois transitions différentes. La première située à 780 nm environ est associée au bandgap de la pérovskite, la seconde située vers 500 nm est associée aux octaèdres Pbl<sub>6</sub><sup>40</sup>, ces derniers sont présents dans

différents matériaux composant la couche active ( $\text{PbI}_2$ ,  $\text{FA}_{0.95}\text{Cs}_{0.05}\text{Pb}(\text{I}_{0.83}\text{Br}_{0.17})_3$ ,  $\text{FAPbI}_3$  et  $\text{CsPbI}_3$ ) donc il est difficile de décorrélérer les contributions de chacun. La dernière transition située à 400 nm semble associée à l'absorption de la couche de PTAA (cf Figure S23 en infos supp). Après 500 h de vieillissement, les bandgaps (780 nm) des deux empilements a et c ne varient pas (l'acquisition du spectre d'absorption du stack c après 500 h a été réalisé juste après avoir enlevé l'électrode d'or). Une légère baisse de l'absorption est constatée pour le stack b, la valeur de la bande interdite (déterminée par la méthode de Tauc pour un bandgap considéré direct) passant de 1.60 eV initialement à 1.58 eV après 500 h à 85°C. La zone située à 500 nm varie quant à elle de manière plus importante. Cette variation peut être liée à la présence importantes des phases delta  $\text{FAPbI}_3$  et  $\text{CsPbI}_3$  qui absorbent de manière moins intense dans cette zone <sup>26,27</sup>. La différence d'absorption dans la zone à 400 nm est essentiellement liée à la présence ou l'absence de PTAA sur les empilements (cf Figure S23 en infos supp). La dégradation de la couche active, sur le stack b essentiellement, est donc confirmée par la spectroscopie d'absorption UV-visible. Néanmoins la baisse d'absorbance de la couche active du stack b, spécialement dans la zone à 500 nm, après 500 h à 85°C ne suffit pas à expliquer une chute aussi importante d'efficacité quantique constatée dans la figure 2b.

Au vu des différentes caractérisations réalisées jusqu'à présent, il semblerait que la composition du stack b confirme bien un état plus avancé de dégradation (plus de produits de dégradation, DRX), comparé aux stacks a et c. Cela semble influencer directement sur les propriétés optiques de l'échantillon (EQE et Absorption UV-visible). La bonne stabilité du stack c est plus étonnante, vu que la dégradation du stack b semble provenir de la couche de PTAA. Afin de comprendre plus en détail l'origine de ce phénomène, de la spectroscopie de photoluminescence a été réalisée.

Afin de distinguer clairement la couche/interface impliquée dans la mauvaise collecte des charges, les différents empilements ont été étudiés par spectroscopie de photoluminescence, les résultats sont présentés en figure 6.

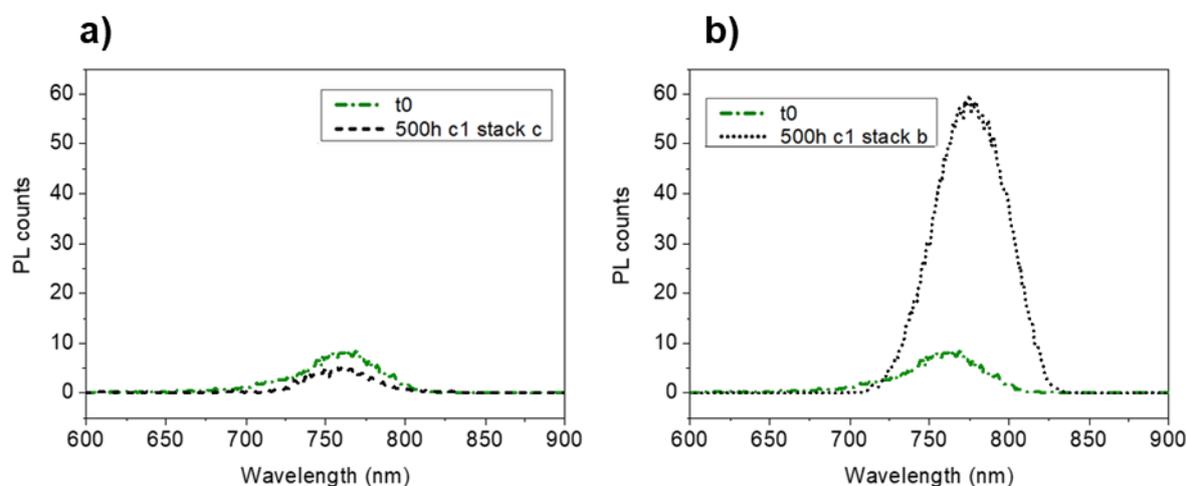


Figure 6: a) Spectres de photoluminescence de l'empilement c à l'état initial et après 500 h à 85°C (or enlevé); b) Spectres de photoluminescence de l'empilement b à l'état initial et après 500 h à 85°C

La figure 6a compare l'émission de photoluminescence du stack c à l'état initial et vieilli 500 h à 85°C : (l'électrode d'or a été enlevée afin de comparer le même type d'empilement). L'intensité du signal de PL est comparable pour les deux empilements, de même que le décalage est très faible entre les deux pics (763 nm → 761 nm). Il semble donc que dans le stack c, peu de recombinaisons radiatives aient lieu aussi bien à t0 que dans l'empilement qui a vieilli avec l'électrode d'or. Ainsi, la capacité des couches à extraire les charges ne semble pas avoir été altérée dans la cellule complète (stack c). Ceci prouve que les différences observées en DRX n'impactent pas les propriétés optiques (absorption conservée) ni de transfert de charge et que la fonctionnalité du PTAA n'est pas dégradée.

La figure 6b compare les spectres du stack b à l'état initial et après vieillissement pendant 500 h à 85°C. L'intensité de PL initiale est identique à celle du stack c sans or. Par contre, l'émission de photoluminescence est environ multipliée par 6 après vieillissement. De plus un décalage important de cette émission est à noter : de 763 nm à 775 nm. L'augmentation de l'intensité ainsi que le décalage du signal indiquent une augmentation du taux de recombinaisons radiatives. Les charges sont a priori mal conduites jusqu'aux interfaces et/ou mal extraites à celles-ci. Une passivation de la couche de PTAA ou de son interface avec la pérovskite pourrait également expliquer l'augmentation du signal <sup>41</sup> (les recombinaisons non radiatives ont diminué, augmentant le taux de recombinaisons radiatives), cependant une passivation de la couche ne permet pas d'expliquer les faibles rendements et les résultats d'efficacité quantique.

Cette mesure de photoluminescence est en accord avec les mesures J(V) et les résultats de diffraction des rayons X et d'absorption UV-visible. Ainsi la dégradation est plus importante dans le stack b. Dans le stack c, l'électrode d'or semble jouer un rôle protecteur soit de la pérovskite, soit du PTAA ou de leur interface.

Comme montré précédemment (voir résultats DRX de l'étude et chapitre 4), le PTAA et la pérovskite doubles cations pris séparément semblent relativement stables en température. Mais le PTAA utilisé ici (contrairement à celui utilisé dans le chapitre IV pour la pérovskite MAPbI<sub>3</sub>) contient deux types de dopants : la tBP et le LiTFSI. Le sel de lithium (LiTFSI) est utilisé pour améliorer les performances de la cellule. Le dopage de type P qu'il induit permet une amélioration de la conductivité <sup>42</sup>. Le rôle de la tBP est d'améliorer l'extraction des charges à l'interface pérovskite/HTL, en effet la tBP permet de contrôler la morphologie du PTAA en empêchant la séparation de phase entre le sel de lithium et le PTAA <sup>43</sup>.

Afin de vérifier l'impact des dopants, des analyses supplémentaires ont été réalisées. Les performances des cellules réalisées sans dopants sont faibles (PCE de l'ordre de 8%), leur utilisation est donc nécessaire pour garantir de meilleures performances. En ce qui concerne leur impact sur la stabilité des cellules, nous avons pu vérifier leur influence grâce à la DRX. Ainsi un échantillon stack b avec une couche de PTAA non dopée a été vieilli dans les mêmes conditions que l'échantillon possédant le dopage du PTAA. Les résultats obtenus sont présentés en figure 7.

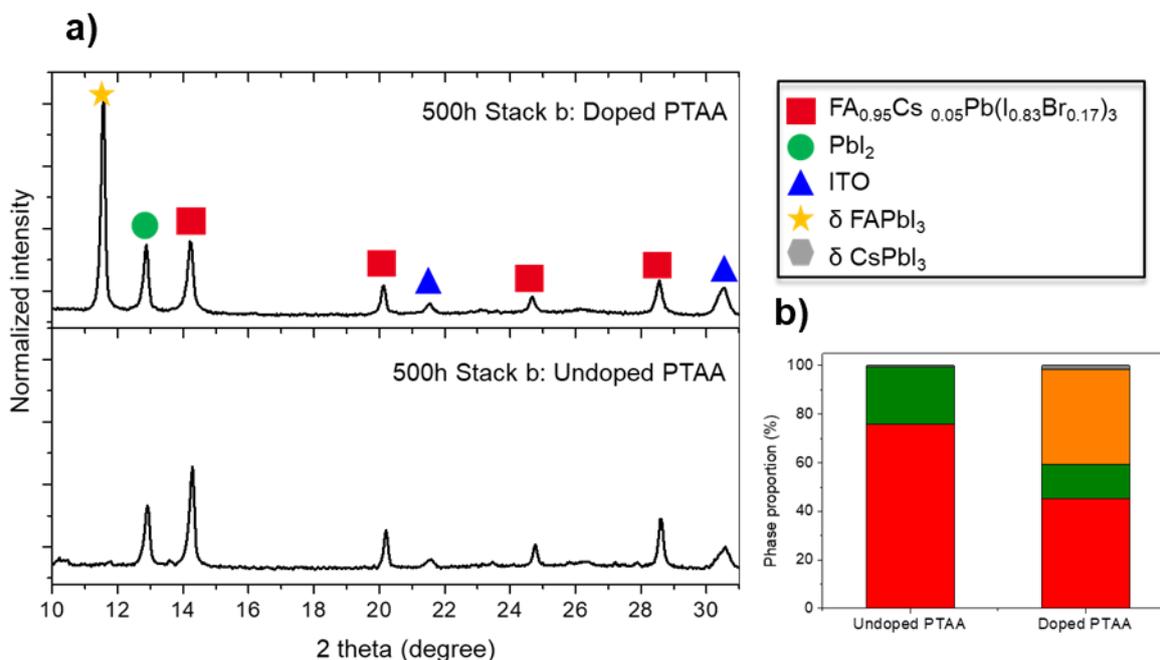


Figure 7: a) Diffractogrammes de stacks b vieillies 500 h à 85°C avec un PTAA dopé et un non dopé ; b) Proportions des phases pour les deux stacks b après 500 h de vieillissement à 85°C.

Comme mentionné précédemment, dans le cas du stack b avec PTAA dopé, la pérovskite présente tous les signes d'une dégradation avancée avec les phases suivantes: PbI<sub>2</sub>, delta FAPbI<sub>3</sub> et delta CsPbI<sub>3</sub>. En revanche pour le stack b avec PTAA non dopé, seule la raie correspondant au PbI<sub>2</sub> est présente. La répartition des différentes phases présentes dans la pérovskite est représentée en figure 7b. On peut voir qu'aucune phase delta FAPbI<sub>3</sub> n'a été formée dans la pérovskite du stack à base du PTAA non dopé. Il semble donc que la présence de tBP et LiTFSI ait clairement un impact sur la stabilité de ces cellules solaires, en favorisant la déconversion de la couche pérovskite.

En effet le sel de lithium présente des propriétés hygroscopiques<sup>42,44</sup> : ce dernier peut donc entraîner une adsorption de molécules d'eau dans la couche, ce qui peut conduire à une potentielle dégradation de la pérovskite. Cependant dans les conditions de vieillissement étudiées ici, l'humidité n'est pas présente (hormis l'humidité résiduelle adsorbée dans les couches). Par contre la tBP peut s'évaporer dans les conditions du vieillissement étudié (85°C)<sup>45</sup>. De plus la tBP selon la littérature semble être corrosive vis-à-vis de la couche pérovskite. En effet la tBP peut former un complexe avec PbI<sub>2</sub>, permettant de favoriser la réaction de dégradation de la pérovskite en déplaçant l'équilibre de cette réaction dans un sens défavorable<sup>46</sup>. La combinaison de ces effets dans la couche de PTAA peut donc entraîner une baisse de la stabilité des cellules solaires pérovskite. Un schéma, inspiré de la

référence de Wang et al <sup>42</sup> résumant les effets des dopants sur le PTAA et la pérovskite est présenté sur la figure 8 <sup>42</sup>.

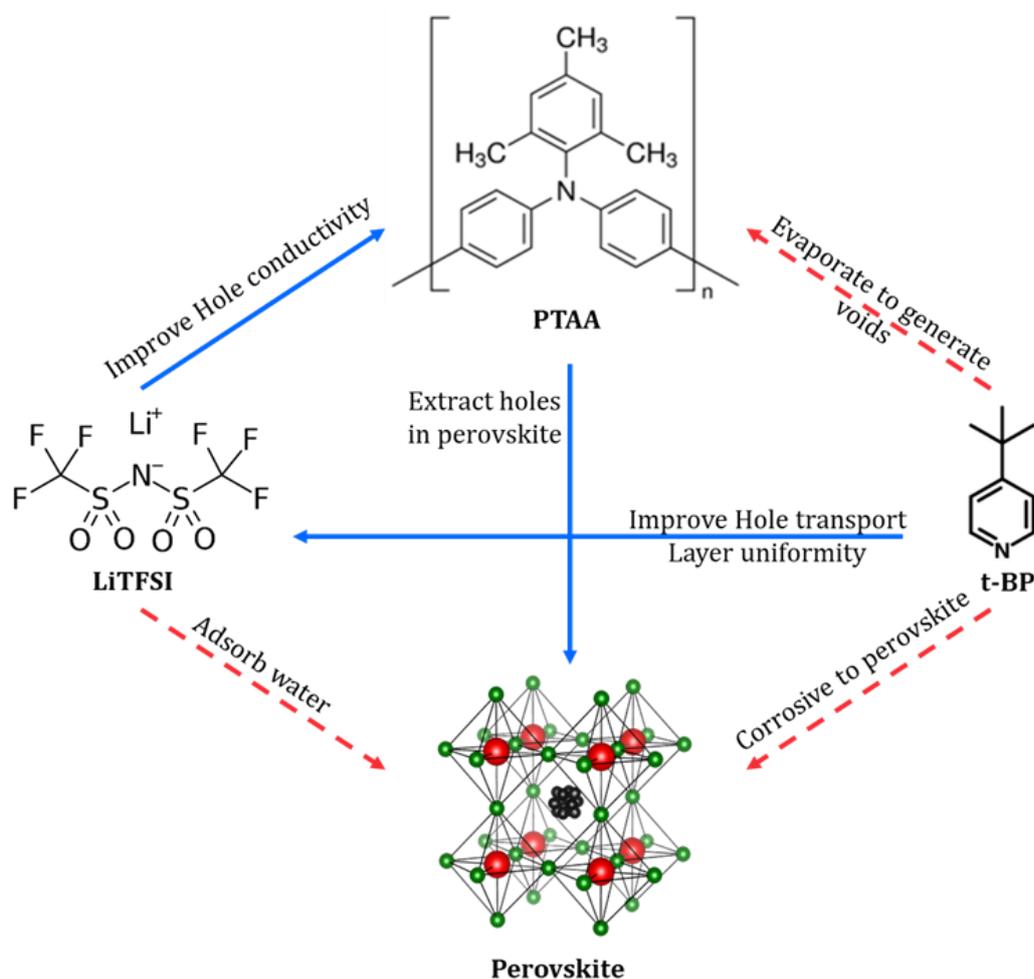


Figure 8: Schéma explicatifs des effets des dopants sur la pérovskite et le PTAA

Le stack b est moins stable que le stack a du fait de la présence des additifs dans la couche de PTAA qui migrent et/ou s'évaporent au cours du vieillissement et viennent à terme dégrader la couche pérovskite. Cette dégradation entraîne une modification de  $\text{FA}_{0.95}\text{Cs}_{0.05}\text{Pb}(\text{I}_{0.83}\text{Br}_{0.17})_3$  en phase delta  $\text{FAPbI}_3$  et delta  $\text{CsPbI}_3$ . Pour le stack c, i.e. les cellules complètes, ce phénomène devrait également se produire. Or toutes les caractérisations réalisées jusqu'à présent semblent prouver que l'évaporation de la tBP est limitée. Il semble donc que l'or ait un effet protecteur, permettant de retarder la dégradation de la pérovskite. Comme la condition étudiée se limite à l'effet de la température, on ne peut pas dire que l'or joue le rôle d'une couche barrière envers les espèces provenant du milieu extérieur, comme cela l'a déjà été mentionné dans la littérature <sup>28</sup>. L'or n'a pas pu isoler thermiquement les couches inférieures puisque sa conductivité thermique est élevée de

l'ordre de  $300 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ <sup>47</sup>. Cependant il a été prouvé que la pyridine (présente dans la tBP) pouvait former un complexe avec des nanoparticules d'or<sup>48</sup>, le site de l'azote étant particulièrement réactif. De plus il semblerait également que l'ajout de substituants en position 4 du cycle de pyridine permette d'augmenter l'énergie de la liaison entre l'atome d'azote et l'or dans le complexe<sup>48</sup>. La tBP possède en position 4 un groupement butyl, ce qui la rend donc particulièrement réactive pour la formation du complexe. Comme explicité dans la littérature<sup>49,50</sup>, il semble donc qu'un complexe puisse être formé à l'interface PTAA/or, qui entraînerait une interaction préférentielle de la tBP et limiterait sa diffusion dans la couche pérovskite.

L'influence certaine des dopants sur la stabilité thermique de l'HTL a déjà été citée dans la littérature, notamment sur la spiro OMeTAD où la tBP et le sel de lithium induisent une diminution de la température de transition de phase (de  $75^\circ\text{C}$  à  $50^\circ\text{C}$  avec ajout de dopants)<sup>51</sup>. Afin d'étudier l'influence des dopants sur la stabilité thermique de l'HTL, des analyses DSC ont été réalisées sur les deux PTAA employés, le dopé et le non dopé. Les résultats sont présentés en figure 9.

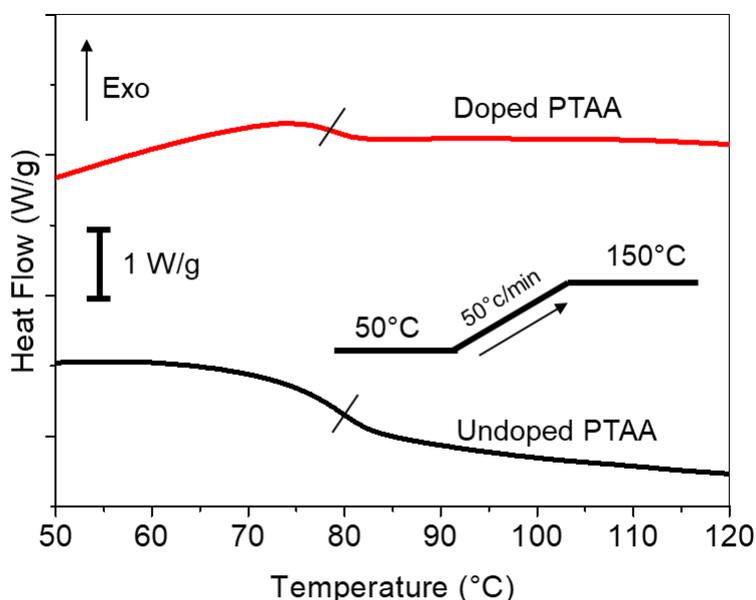


Figure 9: Thermogramme des deux PTAA, dopé et non dopé

Entre  $75^\circ\text{C}$  et  $80^\circ\text{C}$ , on peut observer la transition vitreuse du PTAA. Même si le dopage a peu d'influence sur ce paramètre, ce résultat paraît assez étonnant pour une autre raison : la valeur de la température de transition vitreuse. Cette température dans le cas du PTAA est

usuellement indiquée comme proche de 100°C<sup>52,53</sup>, les masses molaires n'étant pas mentionnées. Ainsi lors des tests de vieillissements, la couche de PTAA employée ici se trouve dans un état caoutchoutique ( $M_n = 6\,657$  g/mol,  $M_w = 10\,383$  g/mol,  $D = 1.6$  (in eq. polystyrène)). Les chaînes du polymère étant plus mobiles, la couche HTL est donc plus perméable. La sensibilité thermique du polymère employé a donc pu faciliter la diffusion/évaporation de tBP et LiTFSI. Ainsi l'origine des dégradations observées provient essentiellement de la présence des dopants employés dans la couche de PTAA.

Conclusion :

Les mécanismes de dégradation identifiés sur les différents empilements sont récapitulés en figure 10. Sur le stack a, une très légère (cf DRX) déconversion de la phase pérovskite active vers la phase photo inactive est constatée (alpha vers delta), de plus la quantité de  $PbI_2$  a également un peu augmenté. Cette évolution est purement due à un effet thermique. Sur le stack b, la présence de la couche PTAA accélère la dégradation des cellules, probablement du fait du tBP utilisé dans cette couche HTL (tBP + LiTFSI). Ce dernier migre et/ou s'évapore au cours du vieillissement, de manière facilitée par la valeur de la température lors du vieillissement, qui fait passer le PTAA au-dessus de sa  $T_g$ . A terme les cellules solaires sont donc dégradées du fait de la présence de ces dopants. Pour finir sur le stack c, la dégradation constatée sur le stack b est ralentie du fait de la présence de l'électrode d'or. Cette fine couche métallique empêche l'évaporation de la tBP grâce à la formation probable d'un complexe entre l'or et la pyridine permettant sûrement un confinement de la dégradation (donc peu de phase delta formée).

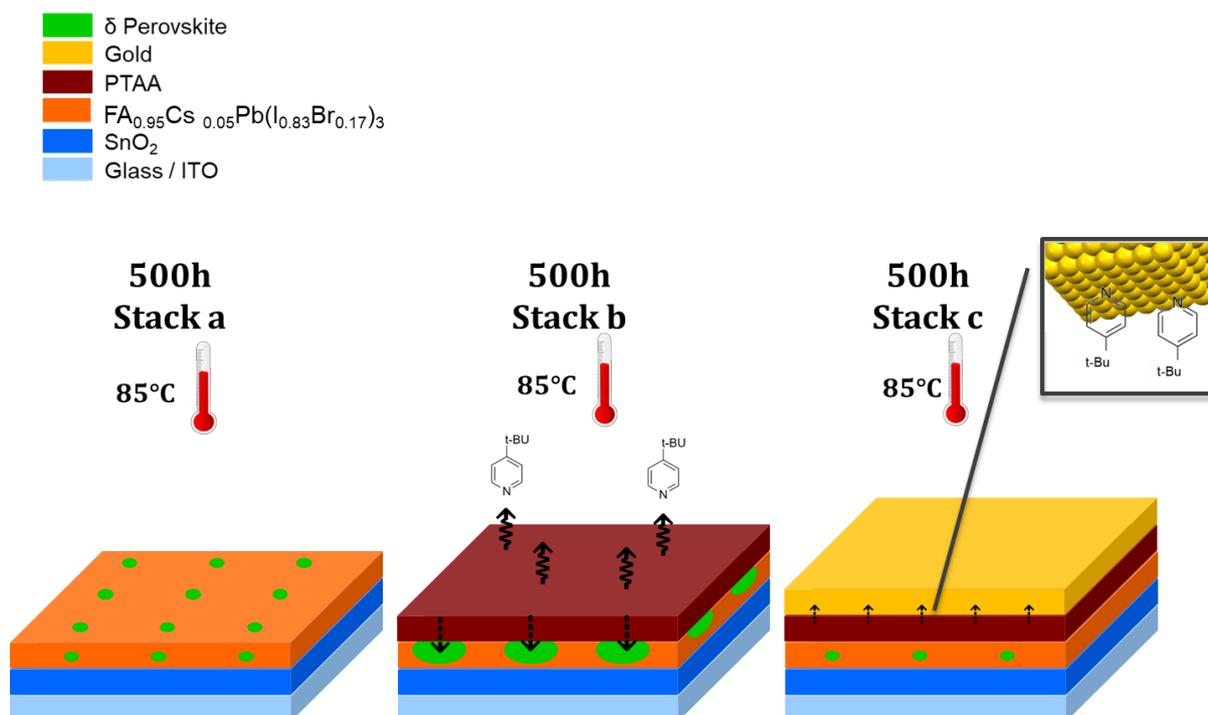


Figure 10: Schéma récapitulatif des phénomènes de dégradation observés dans les différents empilements.

L'utilisation d'un mélange d'anions et cations pour la pérovskite a permis d'améliorer la stabilité thermique de la couche active. Cependant le vieillissement de cette même couche dans des empilements différents a démontré l'instabilité de certaines interfaces présentes dans les cellules solaires. Ainsi la présence de dopants (tBP et LiTFSI) dans la couche transporteuse de trous entraîne une dégradation à 85°C en atmosphère inerte.

Il est important de mentionner que le ratio utilisé pour ces deux additifs ne semble pas être optimal. En effet, Wang et al ont démontré récemment que le ratio molaire 6 :1 (tBP :LiTFSI), qui est le plus couramment employé <sup>40,42,54</sup>, n'est pas optimal en terme de performances et stabilité <sup>42</sup>. Il semble que le ratio molaire 4 :1 soit plus adapté du fait de la formation d'un complexe entre la tBP et le sel de lithium, nécessitant 4 équivalents de tBP par mole de Li, le ratio 6 :1 entraîne donc un excès de tBP. Leurs cellules contenant le ratio 4 :1 ont ainsi pu démontrer des performances PV et une stabilité améliorées en conditions ambiantes (baisse de 20% des performances avec ratio 4 :1 à 700h contre 400h seulement pour le ratio 6 :1). L'optimisation du ratio de dopant semble donc être une bonne alternative pour l'amélioration des performances et de la stabilité. Il est également possible d'utiliser un PTAA dont la Tg serait plus haute, cela pourrait garantir de meilleures performances en termes de stabilité.

Une alternative consisterait en l'utilisation de dopants différents, n'ayant pas d'impact sur la stabilité de la couche pérovskite. Il est intéressant de noter que de plus en plus de groupes effectuent des recherches allant dans ce sens.

## II- Impact de l'oxygène et de l'humidité : comparaison des conditions C1, C2 et C3

La partie précédente de ce chapitre a permis de démontrer l'impact de la température sur la stabilité des cellules solaires. Nous proposons dans la suite de ce chapitre d'étudier les effets combinés de la température (85°C) et de la présence d'oxygène et l'humidité (1% HR vs 40% HR) (C2 et C3).

La comparaison des performances JV est présentée en figure 11 a. Il est clair que l'ajout de l'oxygène et de l'humidité est nuisible pour les rendements des cellules solaires pérovskites. La présence d'oxygène et de peu d'humidité (C2) est cependant moins impactant que la présence combinée d'un fort taux d'humidité et d'oxygène (C3). Ainsi les cellules issues de la condition C2 présentent un rendement plus faible que celle de la condition C1 du fait d'une chute prononcée de la Voc (perte d'environ 100 mV par rapport aux performances initiales) et de la Jsc (perte d'environ 6 mA/cm<sup>2</sup>). Le FF quant à lui ne semble pas avoir été affecté outre mesure par le vieillissement. Pour la condition C3, malgré une baisse du rendement (en comparaison de C1 et C2) due à l'ajout combiné de l'air ambiant et de la forte humidité, les performances restent bonnes pour un système non encapsulé exposé directement aux conditions de vieillissement. En effet pratiquement 50% du PCE (5.5%) est conservé 500 h après exposition à 85°C et 40% RH en atmosphère ambiante. Cela a le mérite d'être bien meilleur que certains systèmes de la littérature exposés à des taux d'humidité comparables au nôtre (30 – 50 % HR) dans le noir à température ambiante (perte de 60% des performances après 7 jours)<sup>55,56</sup>, voire même exposés à des taux d'humidité inférieurs (20% HR, perte de 50% des performances après 14 jours)<sup>57</sup>. Dans notre cas les cellules ont perdu 200 mV de Voc, 10 mA/cm<sup>2</sup> de Jsc et 10% de FF au bout de trois semaines.

L'impact de l'oxygène et de l'humidité est clairement visible sur les courbes JV de la figure 11b. L'ajout de chaque paramètre entraîne une chute des performances après 500 h de

vieillessement. Comme mentionné précédemment dans ce chapitre, l'oxygène et l'humidité ont des effets néfastes sur les rendements des cellules.

Les résultats d'efficacité quantique externe (Fig. 11c) illustrent également la dégradation qui a eu lieu dans les échantillons exposés à C1, C2 et C3.

a)

	Voc (mV)	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	FF (%)	PCE (%)	Rs (ohm.cm <sup>2</sup> )
t0	1056 ± 12.4	22.9 ± 0.5	57 ± 3.1	13.8 ± 1.0	11.7 ± 3.0
500h C1	989 ± 20	18.5 ± 0.2	56 ± 1.8	10.3 ± 0.5	13.0 ± 6.5
500h C2	936 ± 53	15. ± 1.2	61 ± 5.0	8.6 ± 1.5	12.7 ± 3.9
500h C3	872 ± 33	12.5 ± 2.1	49 ± 11	5.5 ± 2.3	19 ± 11

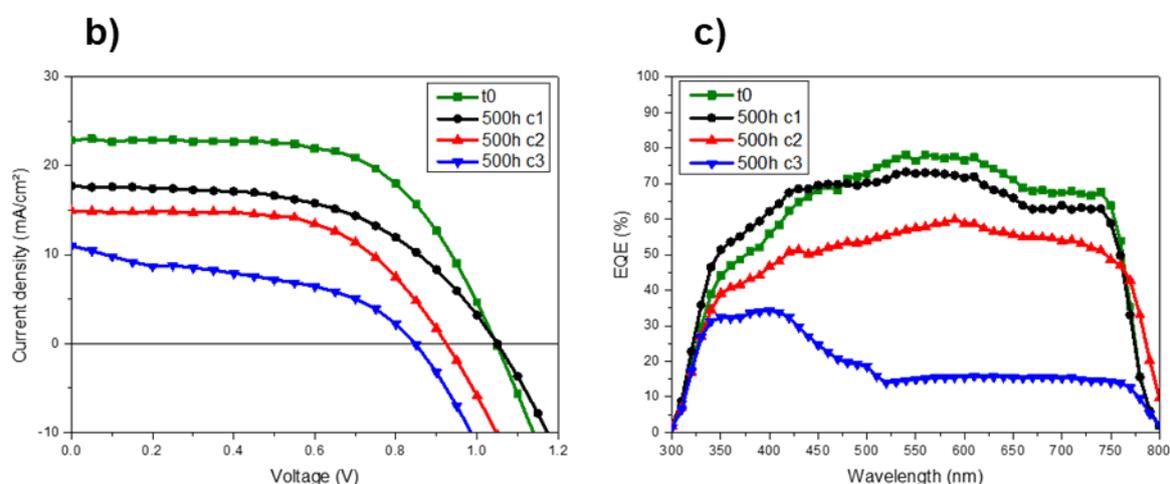


Figure 11: a) Courbes JV pour les échantillons exposés à C1, C2 et C3 ; b) Efficacité quantiques des échantillons exposés 500 h à C1, C2 et C3 ; c) Paramètres PV des échantillons exposés 500 h à C1, C2 et C3

L'efficacité quantique des cellules exposées à la condition C1 a déjà été présentée dans le paragraphe précédent, il convient cependant de rappeler qu'une baisse de l'ordre de 10% a été constatée dans la gamme de 500 nm à 800 nm. De plus une augmentation de l'efficacité quantique est constatée entre 300 et 450 nm. Les photons de cette énergie sont principalement absorbés par la couche SnO<sub>2</sub> et la zone de la couche de pérovskite en contact avec le SnO<sub>2</sub><sup>58</sup>. Une augmentation de l'efficacité quantique dans cette zone peut potentiellement être liée à un dopage à l'oxygène de la couche de SnO<sub>2</sub><sup>59</sup> ou un meilleur transfert de charge à l'interface Pérovskite/ETL

Concernant les cellules exposées à la condition C2, l'efficacité quantique a diminué d'environ 20% sur toute la gamme présentée (300 nm – 800 nm), en accord avec la baisse du PCE observée. La zone entre 300 nm et 450 nm présente cependant une forme différente, cohérente avec l'hypothèse du dopage à l'oxygène de la couche de dioxyde d'étain / d'une interface ETL/Pérovskite préservée, l'oxygène étant présent tout au long de ce test de vieillissement (C2 air ambiant).

L'efficacité quantique des cellules exposées à la condition C3 a également baissé (60% environ). La chute est plus prononcée dans la gamme comprise entre 500 nm et 800 nm, elle est moins importante dans la zone entre 300 nm et 450 nm. La baisse moins prononcée dans la zone 450 – 300 nm peut être liée au PTAA. La couche pérovskite n'absorbant plus beaucoup, il est possible que des photons soient absorbés par l'HTL, le PTAA peut donc potentiellement fluorescer<sup>60</sup>, les photons réémis être absorbés par la couche active et ainsi recontribuer au mécanisme PV.

Les résultats de mesure d'efficacité quantique sont en accord avec les courbes JV, les cellules solaires les plus dégradées sont celles exposées à la condition C3. Malgré cela, les performances obtenues restent remarquables.

Des caractérisations d'imagerie ont été utilisées dans cette étude afin de comparer l'homogénéité des dégradations entre les trois conditions différentes. Le LBIC (Light beam induced Current) a notamment été utilisé pour évaluer le courant de court-circuit des cellules après vieillissement. Cette technique n'est pas très répandue pour l'évaluation des performances des cellules solaires pérovskites, mais quelques articles évoquent malgré tout la technique<sup>61,62</sup>. Les résultats des images de LBIC sont présentés en figure 12 (a,b,c et d).

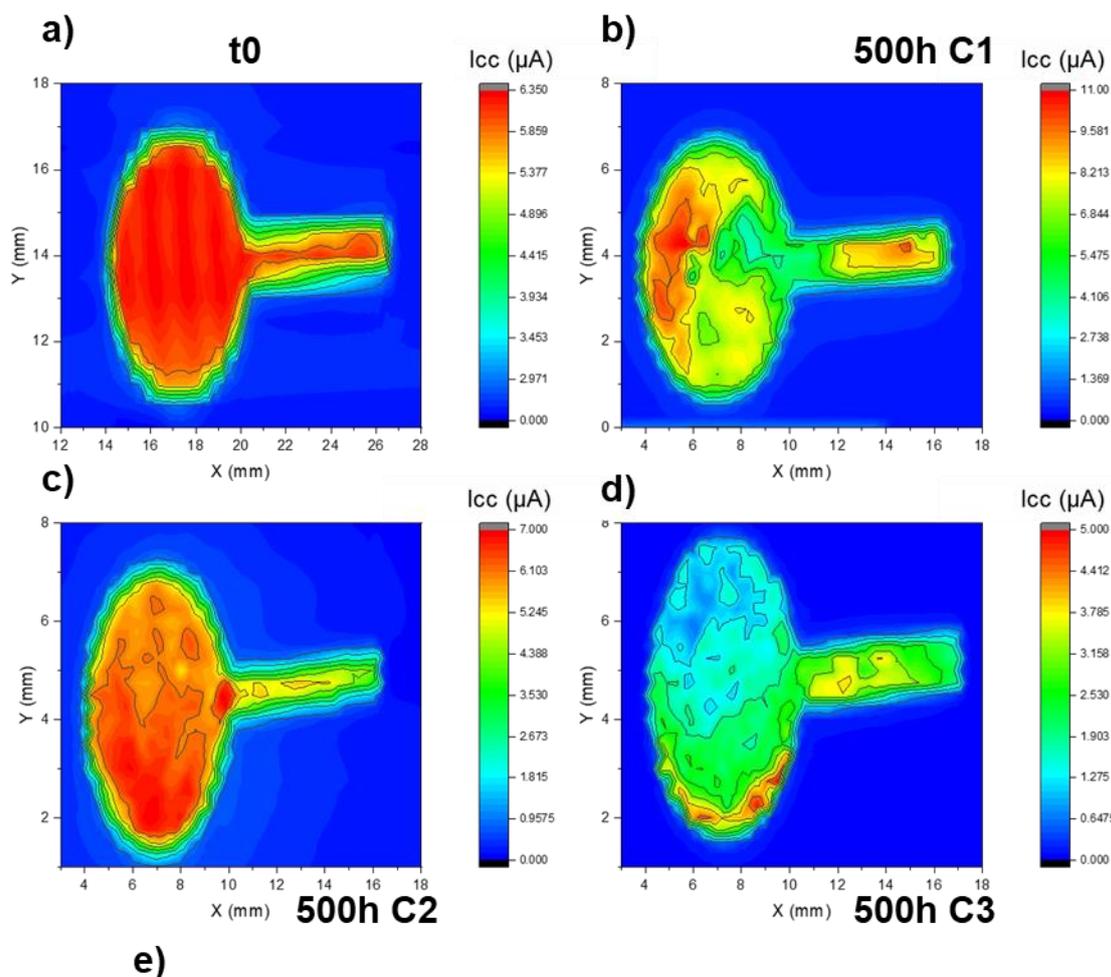


Figure 12: a) Images LBIC des cellules a) à l'état initial et après 500 h de vieillissement en b) C1; c) C2; d) C3 ; Répartition statistique des valeurs de courant de court-circuit (au sein d'une image).

Des inhomogénéités de plus en plus marquées apparaissent avec le vieillissement dans les images 12b, 12c et 12d ; l'avancée de la dégradation apparaît clairement grâce aux images de LBIC. La figure 12b montre ainsi des zones de courant plus faible comparé à l'image à t0

qui est homogène. Les images de la figure 12c et 12d présentent elles aussi des inhomogénéités de courant importantes, le phénomène est plus prononcé sur la figure 12d ce qui semble logique au vue des conditions de vieillissement utilisées en C3 faisant intervenir un fort taux d'humidité.

La valeur de courant maximale enregistrée en un point ne permet pas de refléter l'état réel de la dégradation d'une cellule solaire, pour cela il convient plutôt de comparer la moyenne ainsi que la répartition des valeurs de courant de court-circuit.

La figure 12e présente ainsi une comparaison des moyennes et répartition spatiale de valeurs de courant de court-circuit entre les quatre images LBIC. La disparité entre les valeurs apparaît de manière plus claire avec cette représentation. L'inhomogénéité de la cellule exposée à C1 est ainsi bien visible, de même que pour les cellules exposées à C2 et C3.

Cette technique permet ainsi de constater la disparité de la répartition du courant sur les cellules solaires. Les défauts des cellules apparaissent clairement. La comparaison de ces images avec les mesures de  $J_{sc}$  permet de démontrer la cohérence et la complémentarité de cette technique combinée aux courbes JV. Les analyses des images LBIC appuient le fait que la dégradation dans la condition C3 est plus avancée que dans les conditions C2 et C1.

Une altération des performances des cellules a donc été constatée entre les différentes conditions de vieillissement C1, C2 et C3. Il s'agit maintenant de comprendre l'origine de cette baisse de performances. Pour cela des analyses de diffraction des rayons X ont été conduites afin de vérifier la composition des films pérovskite.

La réalisation de diffractogrammes permet de comprendre plus en détail l'impact de l'oxygène et de l'humidité sur les cellules solaires. Ainsi la figure 13a présente les résultats obtenus après 500 h de vieillissement dans les conditions C1, C2 et C3. Les analyses ont été réalisées sur des échantillons complets, de type stack c, en présence de l'électrode d'or.

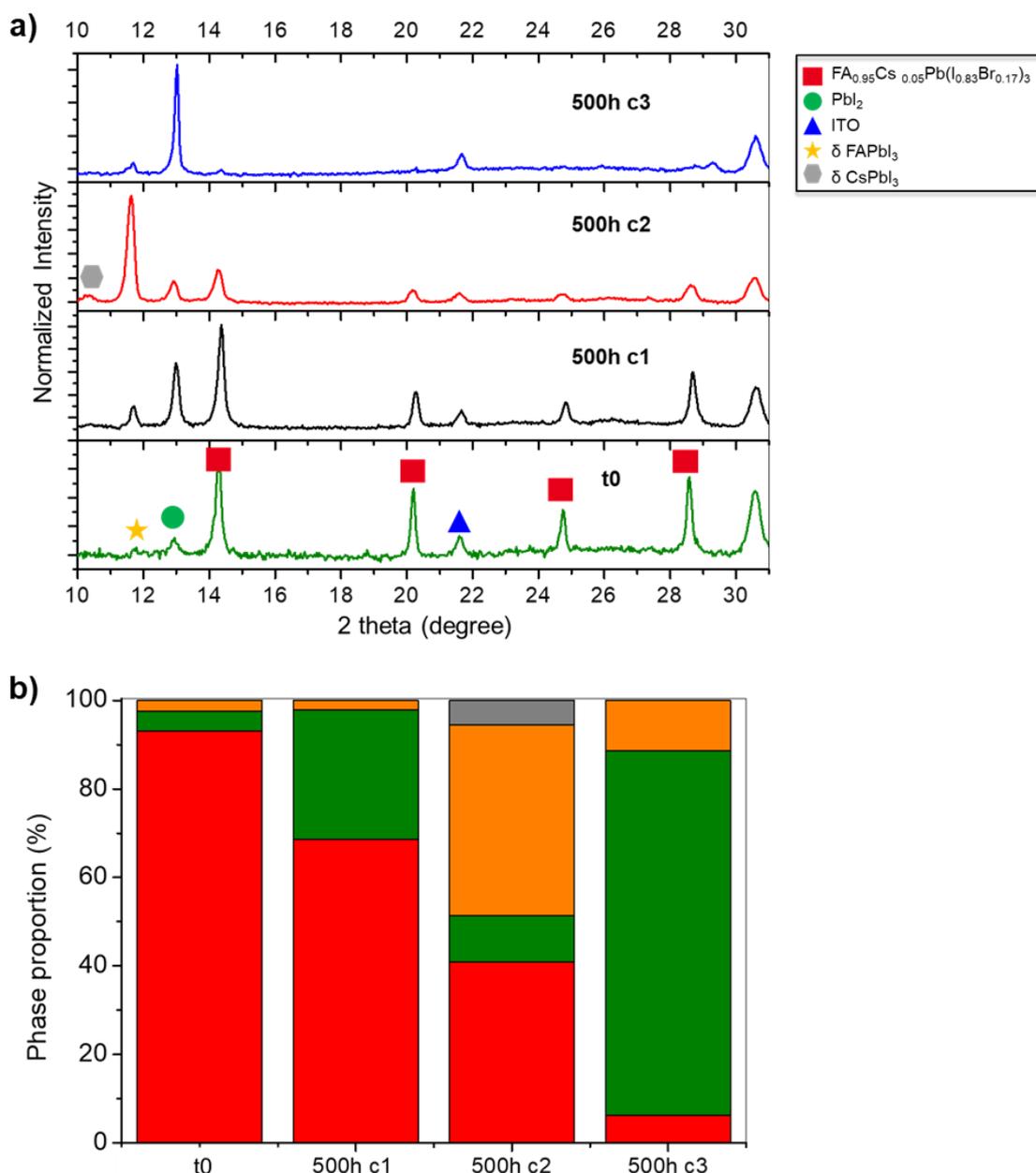


Figure 13: a) Diffractogrammes des stacks c à l'état initial et exposés 500 h à C1, C2 et C3 ; b) Répartition des différentes phases cristallines des stacks c exposés 500 h à C1, C2 et C3

Pour C2, la phase de PbI<sub>2</sub> (12°) est également d'intensité comparable à celle de la phase FA<sub>0.95</sub>CS<sub>0.05</sub>Pb(I<sub>0.83</sub>Br<sub>0.17</sub>)<sub>3</sub>. La raie associée à la phase delta FAPbI<sub>3</sub> (11.5°) est proportionnellement plus intense que celui associé à la phase FA<sub>0.95</sub>CS<sub>0.05</sub>Pb(I<sub>0.83</sub>Br<sub>0.17</sub>)<sub>3</sub> (14°) pour la condition C2, en comparaison avec le diffractogramme de l'état initial et de la condition C1. Il a été vu dans la partie précédente que la présence importante de la phase photo-inactive jaune a des impacts directs sur les performances des cellules. De plus l'efficacité quantique des cellules exposée à C2 est plus faible (55% en C2 contre 70% en C1), cela impacte également directement la valeur de la Jsc, qui est également plus basse dans le

cas de C2. La présence majoritaire de cette phase delta, qui n'absorbe pas dans le visible (Fig 13b), semble donc expliquer la baisse de performances constatée avec les figures 11 et 12.

Le diffractogramme de l'échantillon en C3 présente une dégradation encore plus avancée que C2 puisque la phase  $\text{PbI}_2$  ( $12^\circ$ ) est majoritaire. Les raies associées à la pérovskite  $\text{FA}_{0.95}\text{Cs}_{0.05}\text{Pb}(\text{I}_{0.83}\text{Br}_{0.17})_3$  sont faibles. Cela est étonnant au vu des performances obtenues à 500 h.

Une analyse des propriétés optiques des différents échantillons a été réalisée afin de pousser plus loin la comparaison. Les spectres d'absorption UV-visible sont présentés en figure 14.

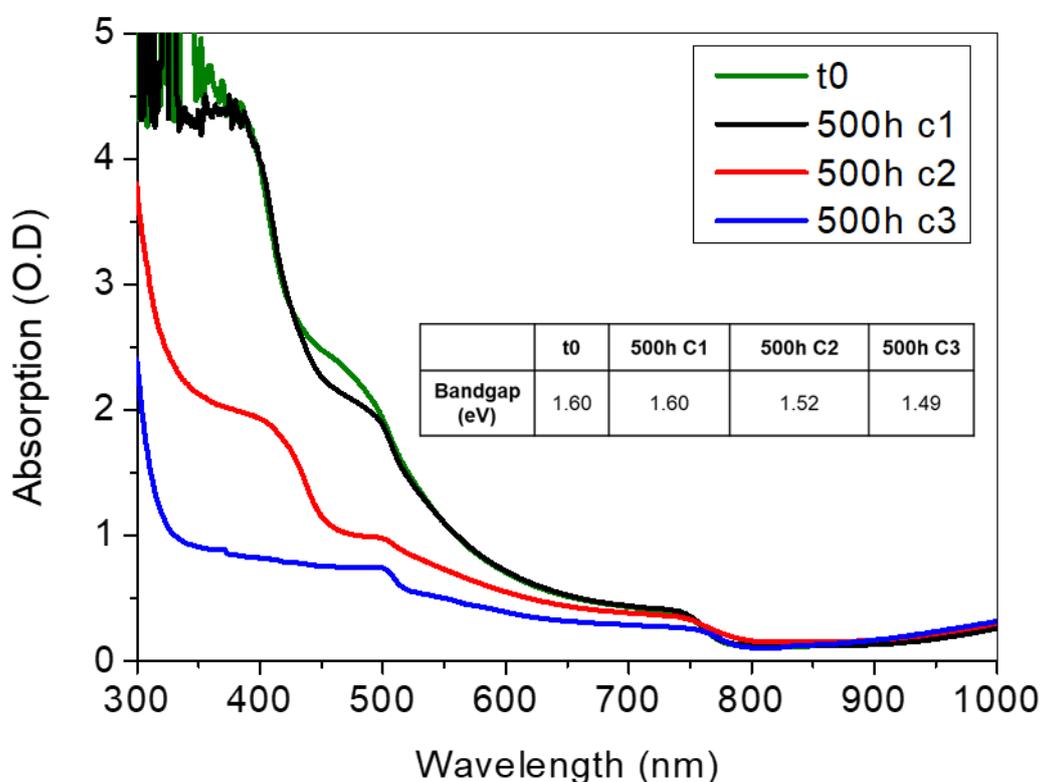


Figure 14: Spectres d'absorption UV-Visible pour les trois conditions de vieillissement

Le spectre d'absorption UV-visible des cellules en C1 (noir) montre une baisse d'absorption située à 500 nm, ce qui semble cohérent avec la présence supplémentaire de  $\text{PbI}_2$  et des phases photo-inactives qui absorbent moins intensément à 500 nm<sup>63</sup>. Le bandgap de la pérovskite ne semble pas affecté outre mesure par le vieillissement, ce qui est cohérent avec une valeur stable de  $V_{oc}$ . Le spectre d'absorption des échantillons exposés à C2 et C3 montre une baisse d'absorbance importante à partir de 550 nm environ, ce qui peut être lié à la présence de phases supplémentaires absorbant différemment<sup>26,64</sup>. Le spectre

d'absorption des échantillons en C3 montre que le bandgap de la pérovskite a changé. L'absorbance est globalement plus faible que pour les deux autres conditions. La zone à 500 nm est cohérente avec la présence importante de  $\text{PbI}_2$ , qui absorbe dans cette zone, constatée en DRX. Il reste également un peu de couche active, responsable du PCE résiduel, même si sa présence est moins évidente en DRX.

Des mesures de photoluminescence ont également été conduites sur ces échantillons, afin de contrôler les phénomènes d'extraction de charges. Les spectres de photoluminescence sont présentés en figure 15.

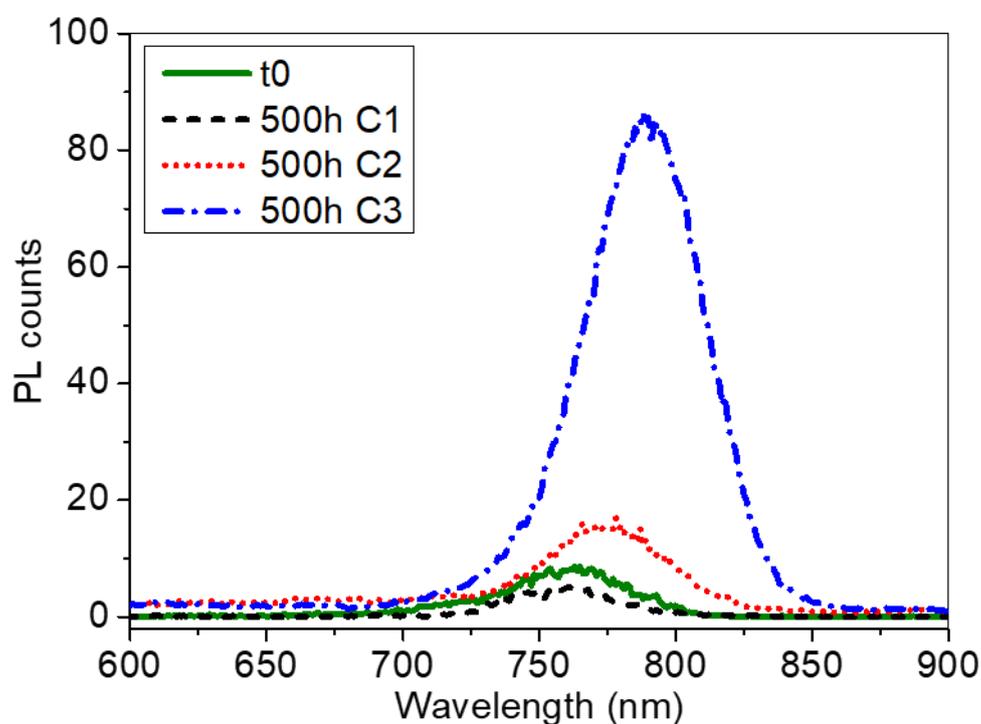


Figure 15: Spectres bruts de photoluminescence des échantillons en configuration du stack c (après délamination de Au) pour les trois conditions de vieillissement,  $\lambda_{excitation} = 550\text{nm}$

L'intensité du spectre de PL des cellules en C1 est du même ordre de grandeur que le spectre des cellules à t0. Le taux de recombinaisons des charges ne semble pas avoir augmenté outre mesure lors du vieillissement, la pérovskite est faiblement impactée et les interfaces n'ont pas été altérées a priori.

L'intensité du spectre des cellules en C2 est plus élevée, elle a doublé par rapport au spectre initial. De plus un décalage vers le rouge est à noter (763nm -> 776 nm). La couche active en pérovskite a été modifiée d'après les analyses DRX, ce qui est cohérent avec le décalage

observé en PL, la composition a changé. L'augmentation de l'intensité du signal peut être liée à une mauvaise extraction de charges aux interfaces, comme évoqué dans la partie précédente de ce chapitre. En effet si les charges sont mal extraites, le taux de recombinaison sera plus élevé. Il est aussi possible que l'extraction des charges de la couche active soit altérée et entraîne par conséquent une augmentation des recombinaisons dans la couche active. L'effet combiné d'une diminution de l'absorbance et d'un mauvais transfert de charges permet d'expliquer la baisse d'efficacité quantique et l'augmentation de l'intensité du signal de PL.

Le spectre de PL des cellules exposées à C3 présente une intensité de PL encore plus élevée (multiplié par 100) ainsi qu'un décalage de la raie plus prononcé vers le rouge (763 nm -> 790 nm). Le problème d'extraction des charges contenues dans la pérovskite est donc encore plus prononcé avec l'ajout de l'humidité. De plus la grande quantité de  $\text{PbI}_2$  présente dans la couche active, sûrement localisée aux joints de grains (entre autres), entraîne en plus une mauvaise extraction des charges<sup>37</sup>.

Des images de photoluminescence des cellules ont également été réalisées et sont présentées en figure 16. Cette technique est connue, elle a été utilisée sur des cellules organiques<sup>65</sup> et sur des cellules pérovskites également<sup>66,67</sup>.

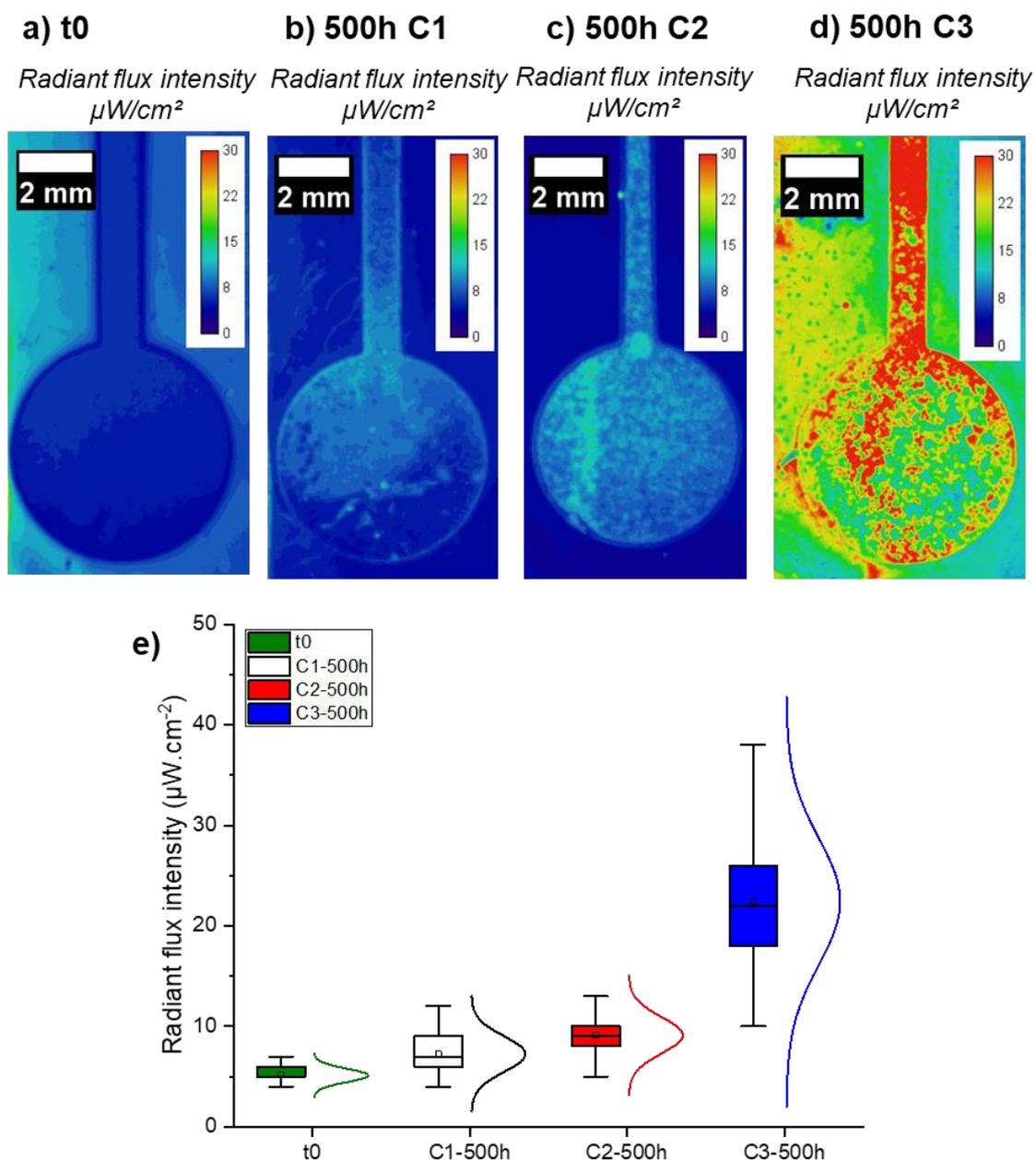


Figure 16: Image de photoluminescence des cellules solaires, a) t0 ; b) 500 h C1 ; c) 500 h C2 ; d) 500 h C3 ; e) Répartition de l'intensité du signal de photoluminescence des images a, b, c et d.

L'intensité du signal de photoluminescence augmente pour les trois cellules vieilles. Sur l'image 16b l'intensité du signal de PL a légèrement augmenté après vieillissement, ce qui est en accord avec la caractérisation spectrale. De même que pour les images 16c et 16d, l'augmentation de l'intensité du signal est en accord avec les spectres de photoluminescence. L'effet pur de la température semble induire la création de zones d'intensité différentes (fig 16b). L'ajout de l'oxygène et de l'humidité à la température (fig

16c) entraîne l'apparition de différents domaines dans la couche. Une analyse précise de la composition de chaque domaine permettrait de pouvoir tirer une conclusion plus claire quant à la nature de ces domaines. Ce phénomène semble être particulièrement exacerbé par la présence de l'humidité. L'inhomogénéité de la cellule dans les conditions C3 est flagrante et permet de mettre plus en avant l'impact néfaste de l'humidité sur les cellules solaires. L'augmentation de l'intensité de photoluminescence et du nombre de défauts est visible sur la figure 16e.

Pour résumer, les images de PL des cellules permettent de confirmer les observations spectrales, en termes d'intensité de signal seulement. Cette technique est très utile pour rendre compte de l'inhomogénéité de la cellule. Sa limitation se situe dans le fait que le décalage de quelques nanomètres subi par le pic d'émission ne peut être détecté par cette technique.

La combinaison des images de LBIC et de photoluminescence montre que les zones de faible intensité de courant de court-circuit correspondent à des zones de plus forte intensité de photoluminescence. La complémentarité des techniques de caractérisations spectrales et d'imagerie permet ainsi de rendre compte de l'état global des cellules solaires et de l'impact de la dégradation sur ces dernières.

### III- L'électrode d'or : un rôle de couche barrière à l'oxygène et l'humidité ?

Les résultats présentés dans la partie I de ce chapitre illustrent le rôle déterminant de l'électrode d'or sur la stabilité thermique des cellules solaires pérovskites. Dans cette partie l'impact de l'électrode d'or en présence d'oxygène et d'humidité sera détaillé.

Dans la partie I de ce chapitre, nous avons vu que l'or empêchait l'évaporation ainsi que la diffusion des dopants présents dans la couche de PTAA, la tBP. L'électrode d'or joue donc un rôle déterminant dans la stabilité des cellules solaires. Nous nous proposons dans cette courte partie de mettre en évidence son rôle de couche barrière vis-à-vis des autres paramètres de dégradation : l'oxygène et l'humidité.

La mise évidence de son rôle dans la stabilité a été remarquée grâce aux observations visuelles effectuées sur les cellules solaires. En effet les performances des cellules exposées 500 h à C2 (PCE 8.6%) ont semblé étonnantes au vu de l'allure des cellules. Ces dernières étaient totalement transparentes après vieillissement. L'absorbance faible des échantillons, en dehors de l'électrode, ne semblait pas cohérente avec leurs performances. Afin d'expliquer ce phénomène, un contrôle de l'état de la cellule sous l'électrode a été réalisé. Pour cela l'électrode d'or a été enlevée par délaminage avec un scotch de Kapton. Le résultat de la délaminage est présenté en figure 17a sur des échantillons à l'état initial.

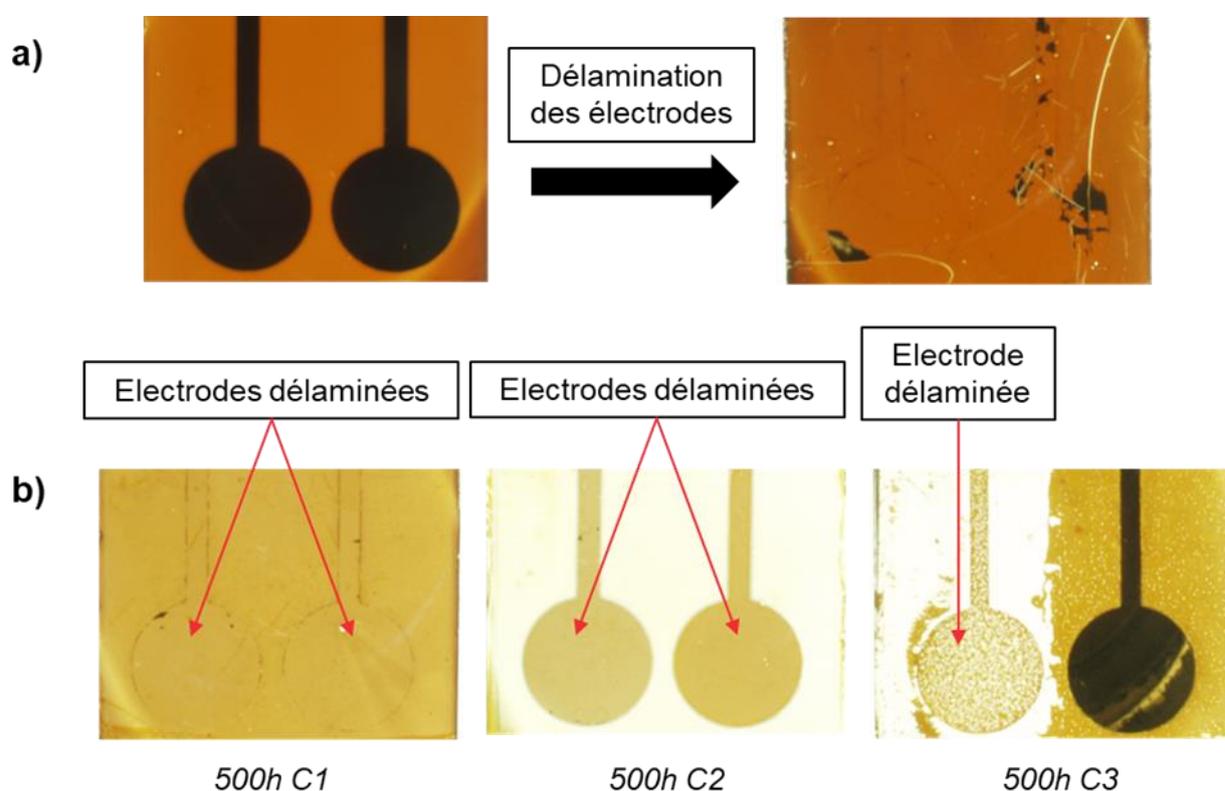


Figure 17: a) Photo des cellules à l'état initial avant et après délaminage des électrodes au scotch Kapton; b) Photo des cellules vieillies 500 h après délaminage des électrodes

Ce même procédé a ensuite été appliqué sur les échantillons vieillies 500 h dans les trois conditions différentes. Les résultats sont présentés en figure 17b. Il ne semble pas avoir visuellement de différence entre la zone sous électrode et hors électrodes dans le cas des cellules exposées à C1. Dans le cas des cellules exposées à C2, la zone hors électrode est très claire, quasi transparente, alors que la zone sous électrode conserve une couleur proche de

ce qui est observé sur les cellules en C1. En effet la couche active ainsi que le PTAA semblent pratiquement intacts. Ceci permet donc d'expliquer les bonnes performances obtenues sur ces cellules après vieillissement. Dans le cas des cellules exposées à C3, la délamination n'a été effectuée que sur une seule électrode puisque cela a entraîné également un arrachement de la couche active de pérovskite. Cependant la zone sous électrode semble avoir mieux résisté à la délamination.

Cette simple manipulation a mis en évidence la différence de composition évidente entre la zone protégée par l'électrode d'or et la zone en dehors. Afin de vérifier la composition de ces couches, des analyses de spectroscopies d'absorption UV-visible et diffraction des rayons X ont été conduites. Nous signalons ici que les caractérisations présentées dans les parties précédentes ont été effectuées sur des échantillons homogènes, représentatifs de la zone sous électrode.

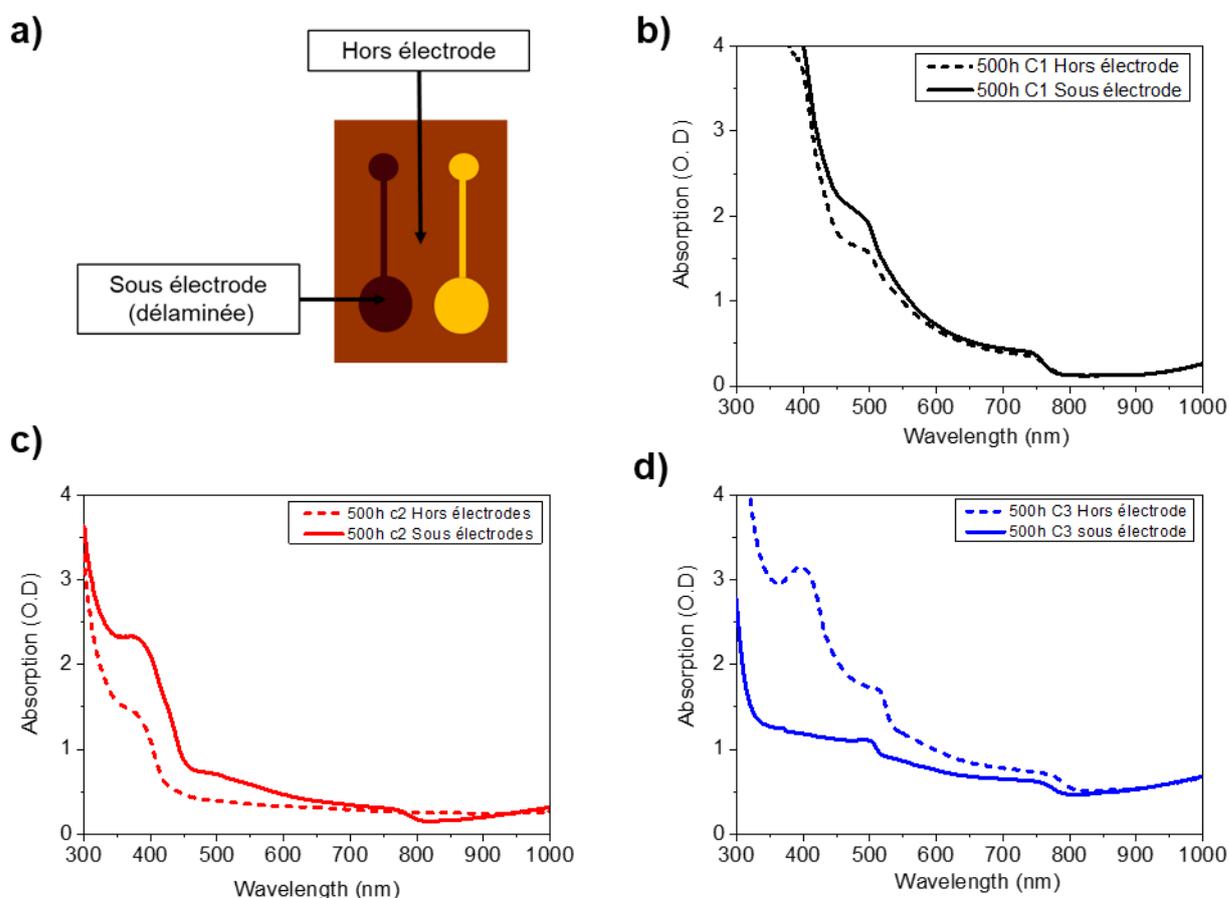


Figure 18: a) Schéma des zones analysées ; b) Spectres d'absorption UV-visible pour les cellules exposées à C1 500 h avec analyses hors et sous électrode ; c) Spectres d'absorption UV-visible pour les cellules exposées à C2 500 h avec analyses hors et sous électrode ; d) Spectres d'absorption UV-visible pour les cellules exposées à C3 500 h avec analyses hors et sous électrode.

Les zones analysées sont présentées dans la figure 18a. La zone appelée « hors électrode » correspond à la zone située entre les deux haltères de la cellule, la zone appelée « sous électrode » correspond à la zone située sous l'électrode après délamination (stack b vs stack c dans la partie I). La figure 18b présente les spectres d'absorption réalisés dans les deux zones mentionnées précédemment, obtenus après 500 h en conditions C1. La différence entre les deux spectres se situe essentiellement au niveau de 500 nm. Ceci confirme les observations qui ont été faites dans la partie I de ce même chapitre, à savoir que la zone non protégée par l'or se dégrade plus vite.

La figure 18c présente les spectres d'absorption réalisés dans les deux zones mentionnées précédemment, obtenus après 500 h en conditions C2. La différence entre ces deux spectres est plus marquée puisque le spectre réalisé dans la zone hors électrode n'absorbe pas dans la zone caractéristique du bandgap pérovskite, à 780 nm. Contrairement au spectre réalisé sous l'électrode qui lui possède le bandgap caractéristique, le spectre « hors électrode » ne semble plus absorber qu'à partir de 400 nm. Ceci semble donc indiquer une dégradation sévère de la cellule dans cette zone non protégée par l'électrode d'or. L'explication d'une telle différence est probablement liée aux dopants présents dans la couche de PTAA, comme mentionné précédemment. En effet une évaporation plus marquée de tBP ainsi qu'une pénétration prononcée d'oxygène et d'humidité dans la cellule peuvent expliquer les observations faites en figures 17 et 18. La couche pérovskite est donc dégradée dans la zone non protégée par l'or.

La figure 18c présente les spectres d'absorption réalisés dans les deux zones mentionnées précédemment, obtenus après 500 h en conditions C3. Contrairement aux deux autres conditions, la différence qui apparaît entre les spectres réalisés sous et hors électrode semble montrer que la zone hors électrode est moins dégradée. Le bandgap est décalé vers le rouge dans le cas de la zone hors électrode et l'absorbance globale a diminué. De plus le pic situé à 400 nm a également été modifié, il n'apparaît plus dans le spectre hors électrode. Cette zone peut correspondre à l'absence de phase delta<sup>26,27</sup> de pérovskite dans la zone hors électrode.

Une comparaison des spectres d'absorption UV-visible pour les trois conditions entre la zone hors électrode et la zone sous électrode a permis d'appuyer les observations réalisées lors

d'une simple manipulation. La couche pérovskite est plus dégradée dans la zone non protégée par l'électrode d'or, cette dernière semble avoir un rôle de couche barrière à l'oxygène et l'humidité, mis à part la condition C3 où la dégradation semble moins prononcée.

Afin d'avoir une confirmation précise de la composition de la couche pérovskite en dehors des électrodes, des analyses de DRX ont été réalisées. Les résultats sont présentés en figure 19.

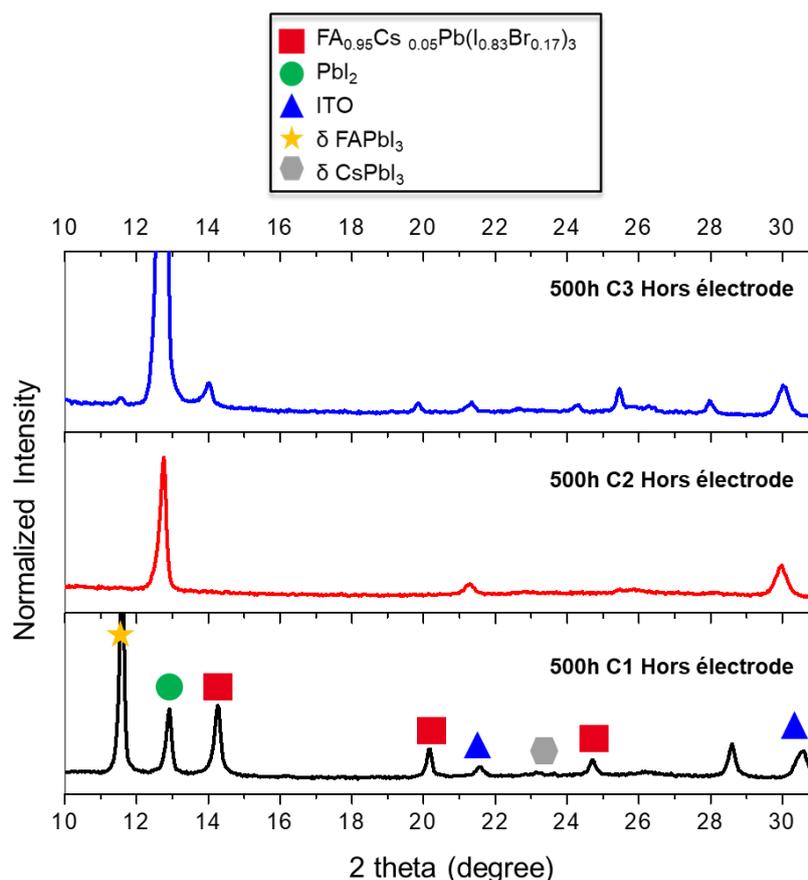


Figure 19: Diffractogrammes de la zone hors électrode des cellules exposées à C1, C2 et C3 500 h

La présence importante des phases delta de  $\delta\text{-FAPbI}_3$  et  $\delta\text{-CsPbI}_3$  apparaît clairement sur le diffractogramme des cellules exposées à C1 et leur intensité est plus élevée (comparativement à la raie d'ITO) que dans la zone sous électrode (Fig 13). Pour le diffractogramme des cellules exposées à C2, seule la présence de  $\text{PbI}_2$  est notée, comme suggéré par le spectre d'absorption UV-visible (Fig. 18c). Enfin pour le diffractogramme des cellules exposées à C3, la présence majoritaire de  $\text{PbI}_2$  est constatée, mais une raie d'intensité faible de pérovskite  $\text{FA}_{0.95}\text{Cs}_{0.05}\text{Pb}(\text{I}_{0.83}\text{Br}_{0.17})_3$  est malgré tout présente à  $14^\circ$ , en

cohérence avec le spectre d'absorption UV-visible (présence du bandgap associé). On note également la présence de la phase delta  $\text{FAPbI}_3$  dans une moindre mesure.

Ainsi la combinaison d'observations attentives des échantillons ainsi que l'utilisation d'outils de caractérisation adaptés a permis de mettre en évidence le rôle protecteur de l'électrode d'or vis-à-vis de la couche pérovskite.

En plus de la propriété protectrice vis-à-vis de la tBP, la propriété de couche barrière à l'eau et l'oxygène de l'or a été démontrée dans cette partie, à température élevée (85°C). Cette capacité de l'électrode à protéger la couche pérovskite est assez peu mentionnée dans la littérature <sup>68</sup>. En effet les études sous illumination des cellules ayant une électrode d'or mentionnent plutôt l'impact néfaste de l'or sur la stabilité des cellules solaires. L'or est connu pour migrer dans la couche pérovskite sous illumination <sup>69,70</sup>. Dans notre cas nos études ont toutes été réalisées dans le noir, ce phénomène n'a donc pas été constaté.

## Conclusion

L'effet de la température sur les cellules solaires pérovskites mixtes a été étudié dans la première partie de ce chapitre. Il a été vu que la dégradation des cellules en empilement complet n'est pas tellement liée à la couche pérovskite en elle-même mais plutôt à la présence de dopants dans la couche transporteuse de trous. La migration de ces derniers entraîne une altération de la couche pérovskite. L'effet protecteur de l'or a également été mis en évidence, l'électrode permettrait en effet de bloquer l'évaporation des dopants de l'HTL et leur diffusion dans la couche pérovskite par la formation d'un complexe entre la tBP et l'or.

L'impact de l'ajout d'oxygène et d'humidité à la température a été étudié dans la seconde partie. Une baisse certaine des performances a été constatée dans un premier temps mais une stabilité sur 300 h dans des conditions très drastiques de vieillissement a par la suite été observée. Le système étudié a donc démontré une assez bonne stabilité vis-à-vis de l'humidité, de la température et de l'oxygène sur 500 heures.

La dernière partie de ce chapitre a été consacrée au rôle protecteur de l'or vis-à-vis des cellules solaires. Il a été prouvé que cette électrode pouvait jouer le rôle de couche barrière dans le dispositif.

Finalement la stabilité des cellules solaires pérovskites mixtes est meilleure que les cellules à base de MAPbI<sub>3</sub>.

## Partie expérimentale

Fabrication des cellules solaires pérovskites mixtes FA<sub>0.95</sub>Cs<sub>0.05</sub>Pb(I<sub>0.83</sub>Br<sub>0.17</sub>)<sub>3</sub>. La préparation des solutions de pérovskite, la fabrication de dispositifs de cellules solaires ont été effectuées dans une boîte à gants contenant moins de 1 ppm d'oxygène et d'humidité.

### *Préparation de la solution de pérovskites.*

La solution de pérovskite est composée de plusieurs précurseurs : l'iodure de formamidinium (FAI, Greatcell solar), l'iodure de césium (CsI 99.9% de pureté, Sigma-Aldrich), l'iodure de plomb (PbI<sub>2</sub> 99.9% de pureté, TCI) et le bromure de plomb (PbBr<sub>2</sub> 99.9% de pureté, Sigma-Aldrich). La concentration en plomb de la solution est de 0.9 mol/L, le ratio molaire entre PbI<sub>2</sub> et FAI est de 1.05 et la concentration molaire en CsI est de 5% par rapport à la concentration en plomb. Les solvants utilisés sont le DMF et le DMSO dans un ratio volumique de 4 :1 respectivement.

### *Préparation des cellules solaires pérovskites.*

L'architecture des cellules solaires étudiée est de type NIP : verre / ITO / SnO<sub>2</sub> / FA<sub>0.95</sub>Cs<sub>0.05</sub>Pb(I<sub>0.83</sub>Br<sub>0.17</sub>)<sub>3</sub>/ PTAA / Au (voir Fig. 1). Des substrats en verre / ITO (17 x 25 mm<sup>2</sup>) avec une résistance de 7 Ω / m<sup>2</sup> ont été passés au bain ultrasons et nettoyés avec de l'acétone, du 2-propanol et de l'eau déionisée. Les substrats ont ensuite été séchés : d'abord avec un courant d'azote, puis dans un four à 100 ° C pendant 30 min. En ce qui concerne la couche ETL en SnO<sub>2</sub>: une solution colloïdale de nanoparticules d'oxyde d'étain (Avantama, 2,5% massique dans un mélange de butanols) a été déposée par centrifugation pendant 40 secondes à 4000 tr / min avant d'être recuite pendant 20 minutes à 220 ° C. La solution de précurseurs de pérovskite (filtrée avec un filtre en PTFE de 0,45 mm) a été immédiatement déposée par centrifugation pendant 40 s à 4000 tr / min, puis soumise à une étape de recuit permettant la formation de pérovskite: 1h à 100 ° C. Les couches actives obtenues

possèdent une épaisseur finale dans la plage de 250 nm (mesurée à l'aide d'un profilomètre Alpha-Step D-500). Cette étape a été suivie par le dépôt par centrifugation de la couche HTL en utilisant une solution à 10 mg / mL de PTAA (Merck) dopé (Li-TFSI 170 mg/mL, Sigma-Aldrich ; 4-tert-Butylpyridine, Sigma-Aldrich) dans du chlorobenzène en utilisant le programme suivant : 40 s à 1500 tr / min suivi de 30 s à 2000 tr / min. Enfin, des électrodes en or ont été déposées par évaporation à effet Joule dans une chambre à vide à  $1.10^{-6}$  bar pour compléter la fabrication du dispositif. Deux cellules d'environ  $0,28 \text{ cm}^2$  de surface active ont été obtenues sur chaque substrat.

Attente de 24 h à l'air avant caractérisation I(V) à l'air.

#### *Mesure EQE :*

La figure 20 montre une image du système disponible au CEA-INES, l'équipement provient de chez Newport (USA). Une lampe Xe de 150W munie d'un monochromateur est utilisée pour l'acquisition du spectre, sur une gamme de 300 nm à 800 nm.

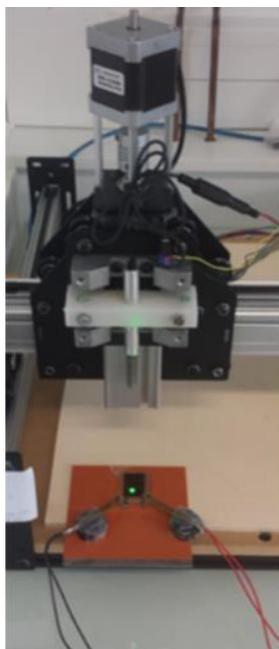


*Figure S20: EQE equipment with light bias sources.*

#### *Mesures LBIC.*

Le courant de court-circuit local extrait des cellules a pu être mesuré à l'aide d'un appareil d'imagerie de fabrication artisanale à courant induit par faisceau laser (LBIC) fabriqué par N. Charvin du laboratoire LEPMI (Fig 21). L'excitation a été réalisée en utilisant une diode laser monochromatique de 532,5 nm de Thorlabs (Newton, New Jersey, USA) avec une puissance de sortie de 5 mW. Les mesures de courant ont été effectuées avec une source 2602

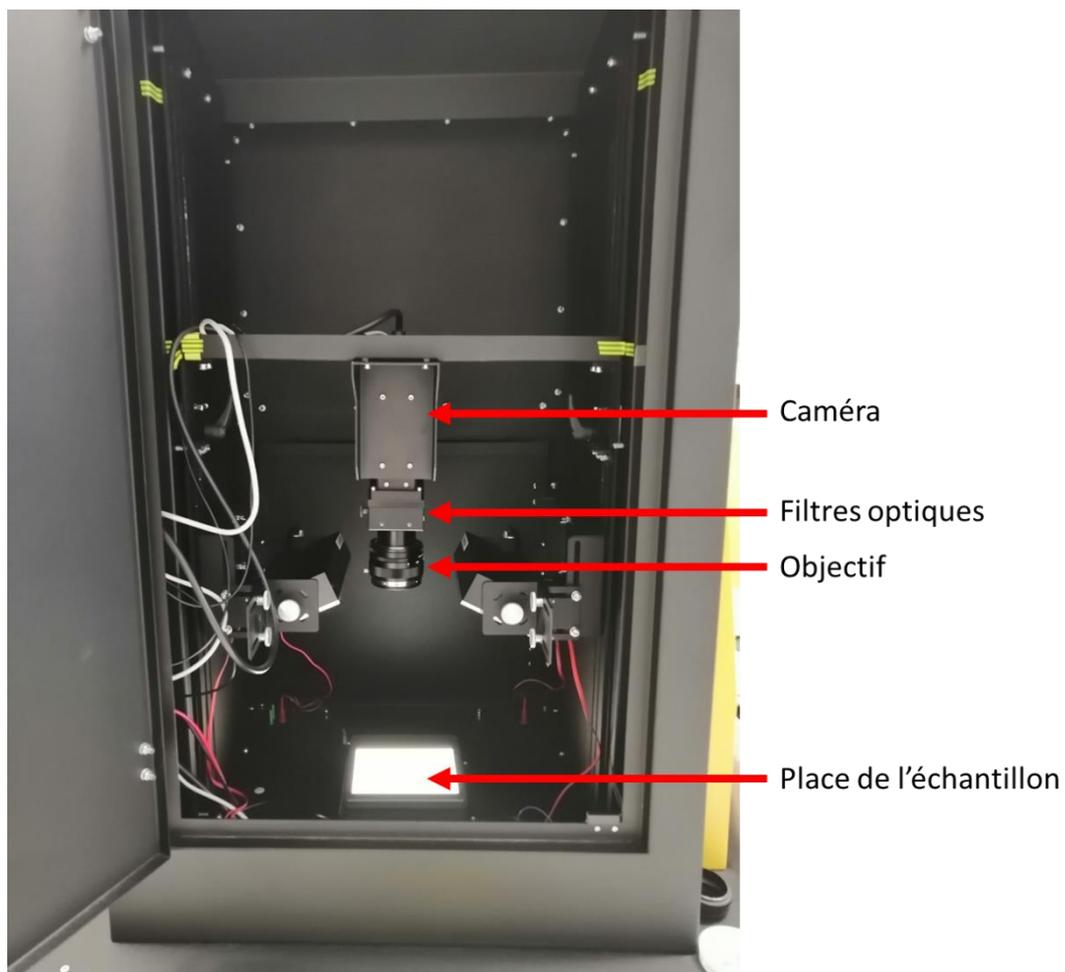
Keithley Instruments (Cleveland, Ohio). La zone de l'échantillon a été balayée par la diode laser (diaphragme de 0.6mm) montée sur un contrôleur X-Y contrôlé par un logiciel Labview . Les données ont été traitées à l'aide d'ImageJ.



*Figure S21: Montage de LBIC*

#### *Mesures d'imagerie de photoluminescence.*

La configuration d'imagerie de luminescence utilisée dans ce travail est basée sur un montage personnalisé de Greateyes (Berlin, Allemagne) pour la caractérisation de cellules au silicium. Des filtres optiques supplémentaires de Edmund Optics (York, Royaume-Uni) ont été ajoutés afin de permettre une bonne résolution spectrale. La source d'excitation du montage est composée de LED monochromatiques avec une émission centrée à 520 nm. La configuration expérimentale permettant de réaliser les images de luminescence est illustrée Figure 22.



*Figure S22: Montage d'imagerie de photoluminescence*

Tout traitement d'image supplémentaire (recadrage, colorisation ou seuillage) a été réalisé avec le logiciel ImageJ freeware7.

## Informations supplémentaires

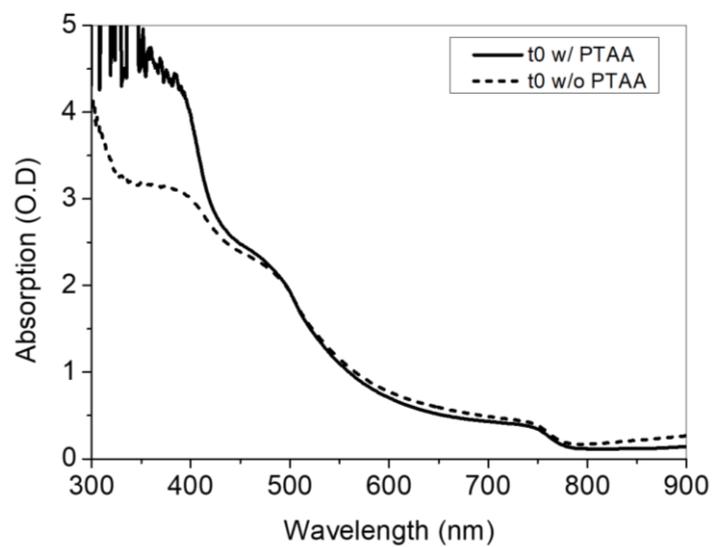


Figure S23: Spectres d'absorption UV-visible à l'état initial du stack b (avec PTAA) et du stack a (sans PTAA)

## Références bibliographiques

- (1) Li, B.; Li, Y.; Zheng, C.; Gao, D.; Huang, W. Advancements in the Stability of Perovskite Solar Cells: Degradation Mechanisms and Improvement Approaches. *RSC Adv.* **2016**, *6* (44), 38079–38091. <https://doi.org/10.1039/c5ra27424a>.
- (2) Barrows, A. T.; Pearson, A. J.; Kwak, C. K.; Dunbar, A. D. F.; Buckley, A. R.; Lidzey, D. G. Efficient Planar Heterojunction Mixed-Halide Perovskite Solar Cells Deposited via Spray-Deposition. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7* (9), 2944–2950. <https://doi.org/10.1039/c4ee01546k>.
- (3) Huang, F.; Dkhissi, Y.; Huang, W.; Xiao, M.; Benesperi, I.; Rubanov, S.; Zhu, Y.; Lin, X.; Jiang, L.; Zhou, Y.; et al. Gas-Assisted Preparation of Lead Iodide Perovskite Films Consisting of a Monolayer of Single Crystalline Grains for High Efficiency Planar Solar Cells. *Nano Energy* **2014**, *10*, 10–18. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2014.08.015>.
- (4) Conings, B.; Drijkoningen, J.; Gauquelin, N.; Babayigit, A.; D’Haen, J.; D’Olieslaeger, L.; Ethirajan, A.; Verbeeck, J.; Manca, J.; Mosconi, E.; et al. Intrinsic Thermal Instability of Methylammonium Lead Trihalide Perovskite. *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5* (15), 1–8. <https://doi.org/10.1002/aenm.201500477>.
- (5) Aristidou, N.; Sanchez-Molina, I.; Chotchuangchutchaval, T.; Brown, M.; Martinez, L.; Rath, T.; Haque, S. A. The Role of Oxygen in the Degradation of Methylammonium Lead Trihalide Perovskite Photoactive Layers. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2015**, *54* (28), 8208–8212. <https://doi.org/10.1002/anie.201503153>.
- (6) Yang, J.; Siempelkamp, B. D.; Liu, D.; Kelly, T. L. Investigation of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> degradation Rates and Mechanisms in Controlled Humidity Environments Using in Situ Techniques. *ACS Nano* **2015**, *9* (2), 1955–1963. <https://doi.org/10.1021/nn506864k>.
- (7) Frost, J. M.; Butler, K. T.; Brivio, F.; Hendon, C. H.; van Schilfgaarde, M.; Walsh, A. Atomistic Origins of High-Performance in Hybrid Halide Perovskite Solar Cells. *Nano Lett.* **2014**, *14* (5), 2584–2590. <https://doi.org/10.1021/nl500390f>.
- (8) Niu, G.; Guo, X.; Wang, L. Review of Recent Progress in Chemical Stability of Perovskite Solar Cells. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3* (17), 8970–8980. <https://doi.org/10.1039/c4ta04994b>.
- (9) Pellet, N.; Gao, P.; Gregori, G.; Yang, T. Y.; Nazeeruddin, M. K.; Maier, J.; Grätzel, M. Mixed-Organic-Cation Perovskite Photovoltaics for Enhanced Solar-Light Harvesting. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2014**, *53* (12), 3151–3157. <https://doi.org/10.1002/anie.201309361>.
- (10) Saliba, M.; Matsui, T.; Seo, J. Y.; Domanski, K.; Correa-Baena, J. P.; Nazeeruddin, M. K.; Zakeeruddin, S. M.; Tress, W.; Abate, A.; Hagfeldt, A.; et al. Cesium-Containing Triple Cation Perovskite Solar Cells: Improved Stability, Reproducibility and High Efficiency. *Energy Environ. Sci.* **2016**, *9* (6), 1989–1997. <https://doi.org/10.1039/c5ee03874j>.

- (11) McMeekin, D. P.; Sadoughi, G.; Rehman, W.; Eperon, G. E.; Saliba, M.; Horantner, M. T.; Haghighirad, A.; Sakai, N.; Korte, L.; Rech, B.; et al. A Mixed-Cation Lead Mixed-Halide Perovskite: The Ideal Absorber for Tandem Solar Cells. *Science* (80-. ). **2016**, *351* (6269), accepted. <https://doi.org/10.1126/science.aad5845>.
- (12) Noh, J. H.; Im, S. H.; Heo, J. H.; Mandal, T. N.; Sang Il Seok. Chemical Management for Colorful, Efficient, and Stable Inorganic– Organic Hybrid Nanostructured Solar Cells Jun. *Nano Lett.* **2013**, September-September. <https://doi.org/10.1021/nl400349b>.
- (13) Misra, R. K.; Aharon, S.; Li, B.; Mogilyansky, D.; Visoly-Fisher, I.; Etgar, L.; Katz, E. A. Temperature- and Component-Dependent Degradation of Perovskite Photovoltaic Materials under Concentrated Sunlight. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6* (3), 326–330. <https://doi.org/10.1021/jz502642b>.
- (14) Benavides-Garcia, M.; Balasubramanian, K. Bond Energies, Ionization Potentials, and the Singlet-Triplet Energy Separations of SnCl<sub>2</sub>, SnBr<sub>2</sub>, SnI<sub>2</sub>, PbCl<sub>2</sub>, PbBr<sub>2</sub>, PbI<sub>2</sub>, and Their Positive Ions. *J. Chem. Phys.* **1994**, *100* (4), 2821–2830. <https://doi.org/10.1063/1.466476>.
- (15) Hoke, E. T.; Slotcavage, D. J.; Dohner, E. R.; Bowring, A. R.; Karunadasa, H. I.; McGehee, M. D. Reversible Photo-Induced Trap Formation in Mixed-Halide Hybrid Perovskites for Photovoltaics. *Chem. Sci.* **2015**, *6* (1), 613–617. <https://doi.org/10.1039/c4sc03141e>.
- (16) Zhu, W.; Bao, C.; Li, F.; Yu, T.; Gao, H.; Yi, Y.; Yang, J.; Fu, G.; Zhou, X.; Zou, Z. A Halide Exchange Engineering for CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>-XBr<sub>x</sub> Perovskite Solar Cells with High Performance and Stability. *Nano Energy* **2016**, *19*, 17–26. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2015.11.024>.
- (17) Isikgor, F. H.; Li, B.; Zhu, H.; Xu, Q.; Ouyang, J. High Performance Planar Perovskite Solar Cells with a Perovskite of Mixed Organic Cations and Mixed Halides, MA<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub>PbI<sub>3</sub>-YCl<sub>y</sub>. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4* (32), 12543–12553. <https://doi.org/10.1039/C6TA03381D>.
- (18) Prochowicz, D.; Yadav, P.; Saliba, M.; Kubicki, D. J.; Tavakoli, M. M.; Zakeeruddin, S. M.; Lewiński, J.; Emsley, L.; Grätzel, M. One-Step Mechanochemical Incorporation of an Insoluble Cesium Additive for High Performance Planar Heterojunction Solar Cells. *Nano Energy* **2018**, *49* (May), 523–528. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.05.010>.
- (19) Ono, L. K.; Juarez-Perez, E. J.; Qi, Y. Progress on Perovskite Materials and Solar Cells with Mixed Cations and Halide Anions. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9* (36), 30197–30246. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b06001>.
- (20) Liu, T.; Zong, Y.; Zhou, Y.; Yang, M.; Li, Z.; Game, O. S.; Zhu, K.; Zhu, R.; Gong, Q.; Padture, N. P. High-Performance Formamidinium-Based Perovskite Solar Cells via Microstructure-Mediated  $\delta$ -to- $\alpha$  Phase Transformation. *Chem. Mater.* **2017**, *29* (7), 3246–3250. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b00523>.

- (21) Eperon, G. E.; Stranks, S. D.; Menelaou, C.; Johnston, M. B.; Herz, L. M.; Snaith, H. J. Formamidinium Lead Trihalide: A Broadly Tunable Perovskite for Efficient Planar Heterojunction Solar Cells. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7* (3), 982–988. <https://doi.org/10.1039/c3ee43822h>.
- (22) Lee, J.; Kim, D.; Kim, H.; Seo, S.; Cho, S. M.; Park, N. Formamidinium and Cesium Hybridization for Photo- and Moisture-Stable Perovskite Solar Cell. *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5* (20). <https://doi.org/10.1002/aenm.201501310>.
- (23) Weber, O. J.; Ghosh, D.; Gaines, S.; Henry, P. F.; Walker, A. B.; Islam, M. S.; Weller, M. T. Phase Behavior and Polymorphism of Formamidinium Lead Iodide. *Chem. Mater.* **2018**, *30* (11), 3768–3778. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b00862>.
- (24) Poglitsch, A.; Weber, D. Dynamic Disorder in Methylammoniumtrihalogenoplumbates (II) Observed by Millimeter-Wave Spectroscopy. *J. Chem. Phys.* **1987**, *87* (11), 6373–6378. <https://doi.org/10.1063/1.453467>.
- (25) Leijtens, T.; Eperon, G. E.; Noel, N. K.; Habisreutinger, S. N.; Petrozza, A.; Snaith, H. J. Stability of Metal Halide Perovskite Solar Cells. *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5* (20), 1–23. <https://doi.org/10.1002/aenm.201500963>.
- (26) Li, Z.; Yang, M.; Park, J. S.; Wei, S. H.; Berry, J. J.; Zhu, K. Stabilizing Perovskite Structures by Tuning Tolerance Factor: Formation of Formamidinium and Cesium Lead Iodide Solid-State Alloys. *Chem. Mater.* **2016**, *28* (1), 284–292. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b04107>.
- (27) Choi, H.; Jeong, J.; Kim, H. B.; Kim, S.; Walker, B.; Kim, G. H.; Kim, J. Y. Cesium-Doped Methylammonium Lead Iodide Perovskite Light Absorber for Hybrid Solar Cells. *Nano Energy* **2014**, *7*, 80–85. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2014.04.017>.
- (28) Wang, Z.; McMeekin, D. P.; Sakai, N.; van Reenen, S.; Wojciechowski, K.; Patel, J. B.; Johnston, M. B.; Snaith, H. J. Efficient and Air-Stable Mixed-Cation Lead Mixed-Halide Perovskite Solar Cells with n-Doped Organic Electron Extraction Layers. *Adv. Mater.* **2017**, *29* (5). <https://doi.org/10.1002/adma.201604186>.
- (29) Yi, C.; Luo, J.; Meloni, S.; Boziki, A.; Ashari-Astani, N.; Grätzel, C.; Zakeeruddin, S. M.; Röthlisberger, U.; Grätzel, M. Entropic Stabilization of Mixed A-Cation ABX<sub>3</sub>metal Halide Perovskites for High Performance Perovskite Solar Cells. *Energy Environ. Sci.* **2016**, *9* (2), 656–662. <https://doi.org/10.1039/c5ee03255e>.
- (30) Roesch, R.; Faber, T.; Von Hauff, E.; Brown, T. M.; Lira-Cantu, M.; Hoppe, H. Procedures and Practices for Evaluating Thin-Film Solar Cell Stability. *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5* (20), 1–24. <https://doi.org/10.1002/aenm.201501407>.
- (31) Liu, Y.; Liu, Z.; Lee, E. C. High-Performance Inverted Perovskite Solar Cells Using Doped Poly(Triarylamine) as the Hole Transport Layer. *ACS Appl. Energy Mater.* **2019**, *2* (3), 1932–1942. <https://doi.org/10.1021/acsaem.8b02047>.
- (32) Juarez-Perez, E. J.; Leyden, M. R.; Wang, S.; Ono, L. K.; Hawash, Z.; Qi, Y. Role of the

- Dopants on the Morphological and Transport Properties of Spiro-MeOTAD Hole Transport Layer. *Chem. Mater.* **2016**, *28* (16), 5702–5709. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b01777>.
- (33) Wang, X. F.; Wang, L.; Tamai, N.; Kitao, O.; Tamiaki, H.; Sasaki, S. I. Development of Solar Cells Based on Synthetic Near-Infrared Absorbing Purpurins: Observation of Multiple Electron Injection Pathways at Cyclic Tetrapyrrole-Semiconductor Interface. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115* (49), 24394–24402. <https://doi.org/10.1021/jp206206x>.
- (34) Bastos, J. P.; Paetzold, U. W.; Gehlhaar, R.; Qiu, W.; Cheyns, D.; Surana, S.; Spampinato, V.; Aernouts, T.; Poortmans, J. Light-Induced Degradation of Perovskite Solar Cells: The Influence of 4-Tert-Butyl Pyridine and Gold. *Adv. Energy Mater.* **2018**, *8* (23), 1–9. <https://doi.org/10.1002/aenm.201800554>.
- (35) Abdelmageed, G.; Sully, H. R.; Bonabi Naghadeh, S.; El-Hag Ali, A.; Carter, S. A.; Zhang, J. Z. Improved Stability of Organometal Halide Perovskite Films and Solar Cells toward Humidity via Surface Passivation with Oleic Acid. *ACS Appl. Energy Mater.* **2018**, *1* (2), 387–392. <https://doi.org/10.1021/acsaem.7b00069>.
- (36) Han, Y.; Meyer, S.; Dkhissi, Y.; Weber, K.; Pringle, J. M.; Bach, U.; Spiccia, L.; Cheng, Y.-B. Degradation Observations of Encapsulated Planar CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> Perovskite Solar Cells at High Temperatures and Humidity. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3* (15), 8139–8147. <https://doi.org/10.1039/C5TA00358J>.
- (37) Yun, J. S.; Kim, J.; Young, T.; Patterson, R. J.; Kim, D.; Seidel, J.; Lim, S.; Green, M. A.; Huang, S.; Ho-Baillie, A. Humidity-Induced Degradation via Grain Boundaries of HC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>PbI<sub>3</sub> Planar Perovskite Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28* (11), 1–8. <https://doi.org/10.1002/adfm.201705363>.
- (38) Beal, R. E.; Slotcavage, D. J.; Leijtens, T.; Bowering, A. R.; Belisle, R. A.; Nguyen, W. H.; Burkhard, G. F.; Hoke, E. T.; McGehee, M. D. Fully Inorganic Cesium Lead Halide Perovskites with Improved Stability for Tandem Solar Cells. *2017 IEEE 44th Photovolt. Spec. Conf. PVSC 2017* **2017**, 1–4. <https://doi.org/10.1109/PVSC.2017.8366206>.
- (39) El-Mellouhi, F.; Bentría, E. T.; Rashkeev, S. N.; Kais, S.; Alharbi, F. H. Enhancing Intrinsic Stability of Hybrid Perovskite Solar Cell by Strong, yet Balanced, Electronic Coupling. *Sci. Rep.* **2016**, *6* (July), 1–8. <https://doi.org/10.1038/srep30305>.
- (40) Park, B. wook; Zhang, X.; Johansson, E. M. J.; Hagfeldt, A.; Boschloo, G.; Seok, S. II; Edvinsson, T. Analysis of Crystalline Phases and Integration Modelling of Charge Quenching Yields in Hybrid Lead Halide Perovskite Solar Cell Materials. *Nano Energy* **2017**, *40* (August), 596–606. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.08.055>.
- (41) Liu, N.; Du, Q.; Yin, G.; Liu, P.; Li, L.; Xie, H.; Zhu, C.; Li, Y.; Zhou, H.; Zhang, W. Bin; et al. Extremely Low Trap-State Energy Level Perovskite Solar Cells Passivated Using NH<sub>2</sub>-POSS with Improved Efficiency and Stability. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6* (16), 6806–6814. <https://doi.org/10.1039/c7ta11345e>.
- (42) Wang, S.; Huang, Z.; Wang, X.; Li, Y.; Günther, M.; Valenzuela, S.; Parikh, P.; Cabreros,

- A.; Xiong, W.; Meng, Y. S. Unveiling the Role of TBP-LiTFSI Complexes in Perovskite Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, No. 140, 16720–16730. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b09809>.
- (43) Wang, S.; Sina, M.; Parikh, P.; Uekert, T.; Shahbazian, B.; Devaraj, A.; Meng, Y. S. Role of 4-Tert-Butylpyridine as a Hole Transport Layer Morphological Controller in Perovskite Solar Cells. *Nano Lett.* **2016**, 16 (9), 5594–5600. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b02158>.
- (44) Bi, D.; Boschloo, G.; Hagfeldt, A. High-Efficient Solid-State Perovskite Solar Cell Without Lithium Salt in the Hole Transport Material. *Nano* **2014**, 09 (05), 1440001. <https://doi.org/10.1142/s1793292014400013>.
- (45) Bailie, C. D.; Unger, E. L.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M.; McGehee, M. D. Melt-Infiltration of Spiro-OMeTAD and Thermal Instability of Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, 16 (10), 4864–4870. <https://doi.org/10.1039/c4cp00116h>.
- (46) Li, W.; Dong, H.; Wang, L.; Li, N.; Guo, X.; Li, J.; Qiu, Y. Montmorillonite as Bifunctional Buffer Layer Material for Hybrid Perovskite Solar Cells with Protection from Corrosion and Retarding Recombination. *J. Mater. Chem. A* **2014**, 2 (33), 13587–13592. <https://doi.org/10.1039/c4ta01550a>.
- (47) Langer, G.; Hartmann, J.; Reichling, M. Thermal Conductivity of Thin Metallic Films Measured by Photothermal Profile Analysis. *Rev. Sci. Instrum.* **1997**, 68 (3), 1510–1513. <https://doi.org/10.1063/1.1147638>.
- (48) Mollenhauer, D.; Johannes, F.; Hans-Ulrich, R.; Elena, V.; Beate, P. Accurate Quantum-Chemical Description of Gold Complexes with Pyridine and Its Derivatives. *J. Comput. Chem.* **2011**, 32 (9), 1839–1845. <https://doi.org/10.1002/jcc>.
- (49) Stolberg, L.; Richer, J.; Lipkowski, J.; Irish, D. E. Adsorption of Pyridine at the Polycrystalline Gold-Solution Interface. *J. Electroanal. Chem.* **1986**, 207 (1–2), 213–234. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(86\)87073-5](https://doi.org/10.1016/0022-0728(86)87073-5).
- (50) Mollenhauer, D.; Gaston, N.; Voloshina, E.; Paulus, B. Interaction of Pyridine Derivatives with a Gold (111) Surface as a Model for Adsorption to Large Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **2013**, 117 (9), 4470–4479. <https://doi.org/10.1021/jp309625h>.
- (51) Malinauskas, T.; Tomkute-Luksiene, D.; Sens, R.; Daskeviciene, M.; Send, R.; Wonneberger, H.; Jankauskas, V.; Bruder, I.; Getautis, V. Enhancing Thermal Stability and Lifetime of Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells via Molecular Engineering of the Hole-Transporting Material Spiro-OMeTAD. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, 7 (21), 11107–11116. <https://doi.org/10.1021/am5090385>.
- (52) Barard, S.; Heeney, M.; Chen, L.; Cölle, M.; Shkunov, M.; McCulloch, I.; Stingelin, N.; Philips, M.; Kreouzis, T. Separate Charge Transport Pathways Determined by the Time of Flight Method in Bimodal Polytriarylamine. *J. Appl. Phys.* **2009**, 105 (1).

- <https://doi.org/10.1063/1.3054180>.
- (53) Intaniwet, A.; Mills, C. A.; Shkunov, M.; Thiem, H.; Keddie, J. L.; Sellin, P. J. Characterization of Thick Film Poly(Triarylamine) Semiconductor Diodes for Direct x-Ray Detection. *J. Appl. Phys.* **2009**, *106* (6), 1–7. <https://doi.org/10.1063/1.3225909>.
- (54) Burschka, J.; Pellet, N.; Moon, S. J.; Humphry-Baker, R.; Gao, P.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. Sequential Deposition as a Route to High-Performance Perovskite-Sensitized Solar Cells. *Nature* **2013**, *499* (7458), 316–319. <https://doi.org/10.1038/nature12340>.
- (55) You, J.; Meng, L.; Song, T. Bin; Guo, T. F.; Chang, W. H.; Hong, Z.; Chen, H.; Zhou, H.; Chen, Q.; Liu, Y.; et al. Improved Air Stability of Perovskite Solar Cells via Solution-Processed Metal Oxide Transport Layers. *Nat. Nanotechnol.* **2016**, *11* (1), 75–81. <https://doi.org/10.1038/nnano.2015.230>.
- (56) Liu, X.; Cheng, Y.; Liu, C.; Zhang, T.; Zhang, N.; Zhang, S.; Chen, J.; Xu, Q.; Ouyang, J.; Gong, H. 20.7% Highly Reproducible Inverted Planar Perovskite Solar Cells with Enhanced Fill Factor and Eliminated Hysteresis. *Energy Environ. Sci.* **2019**, *12* (5), 1718–1718. <https://doi.org/10.1039/c9ee90024a>.
- (57) Wang, Q.; Chueh, C. C.; Eslamian, M.; Jen, A. K. Y. Modulation of PEDOT:PSS PH for Efficient Inverted Perovskite Solar Cells with Reduced Potential Loss and Enhanced Stability. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8* (46), 32068–32076. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b11757>.
- (58) Kam, M.; Zhang, Q.; Zhang, D.; Fan, Z. Room-Temperature Sputtered SnO<sub>2</sub> as Robust Electron Transport Layer for Air-Stable and Efficient Perovskite Solar Cells on Rigid and Flexible Substrates. *Sci. Rep.* **2019**, *9* (1), 1–10. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-42962-9>.
- (59) Zhou, N.; Cheng, Q.; Li, L.; Zhou, H. Doping Effects in SnO<sub>2</sub> Transport Material for High Performance Planar Perovskite Solar Cells. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2018**, *51* (39). <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aad685>.
- (60) Endres, J.; Kulbak, M.; Zhao, L.; Rand, B. P.; Cahen, D.; Hodes, G.; Kahn, A. Electronic Structure of the CsPbBr<sub>3</sub>/Polytriarylamine (PTAA) System. *J. Appl. Phys.* **2017**, *121* (3), 22–25. <https://doi.org/10.1063/1.4974471>.
- (61) Razza, S.; Di Giacomo, F.; Matteocci, F.; Cinà, L.; Palma, A. L.; Casaluci, S.; Cameron, P.; D’Epifanio, A.; Licocchia, S.; Reale, A.; et al. Perovskite Solar Cells and Large Area Modules (100 Cm<sup>2</sup>) Based on an Air Flow-Assisted PbI<sub>2</sub>blade Coating Deposition Process. *J. Power Sources* **2015**, *277*, 286–291. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.12.008>.
- (62) Li, Z.; Klein, T. R.; Kim, D. H.; Yang, M.; Berry, J. J.; Van Hest, M. F. A. M.; Zhu, K. Scalable Fabrication of Perovskite Solar Cells. *Nat. Rev. Mater.* **2018**, *3*, 1–20. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2018.17>.

- (63) Eze, V. O.; Lei, B.; Mori, T. Air-Assisted Flow and Two-Step Spin-Coating for Highly Efficient CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> Perovskite Solar Cells. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2016**, *55* (2S), 02BF08. <https://doi.org/10.7567/JJAP.55.02BF08>.
- (64) Jeon, N. J.; Noh, J. H.; Yang, W. S.; Kim, Y. C.; Ryu, S.; Seo, J.; Seok, S. Il. Compositional Engineering of Perovskite Materials for High-Performance Solar Cells. *Nature* **2015**, *517* (7535), 476–480. <https://doi.org/10.1038/nature14133>.
- (65) Juillard, S.; Planes, E.; Matheron, M.; Perrin, L.; Berson, S.; Flandin, L. Mechanical Reliability of Flexible Encapsulated Organic Solar Cells: Characterization and Improvement. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10* (35), 29805–29813. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b06684>.
- (66) DeQuilettes, D. W.; Zhang, W.; Burlakov, V. M.; Graham, D. J.; Leijtens, T.; Osherov, A.; Bulović, V.; Snaith, H. J.; Ginger, D. S.; Stranks, S. D. Photo-Induced Halide Redistribution in Organic-Inorganic Perovskite Films. *Nat. Commun.* **2016**, *7* (May). <https://doi.org/10.1038/ncomms11683>.
- (67) deQuilettes, D. W.; Vorpahl, S. M.; Stranks, S. D.; Nagaoka, H.; Eperon, G. E.; Ziffer, M. E.; Snaith, H. J.; Ginger, D. S. Impact of Micro Structure on Local Carrier Lifetime in Perovskite Solar Cells. *Sci. Reports* **2015**, *348* (6235). <https://doi.org/10.1088/1751-8113/44/8/085201>.
- (68) Boyd, C. C.; Cheacharoen, R.; Leijtens, T.; McGehee, M. D. Understanding Degradation Mechanisms and Improving Stability of Perovskite Photovoltaics. *Chem. Rev.* **2019**, *119* (5), 3418–3451. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00336>.
- (69) Domanski, K.; Correa-Baena, J. P.; Mine, N.; Nazeeruddin, M. K.; Abate, A.; Saliba, M.; Tress, W.; Hagfeldt, A.; Grätzel, M. Not All That Glitters Is Gold: Metal-Migration-Induced Degradation in Perovskite Solar Cells. *ACS Nano* **2016**, *10* (6), 6306–6314. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.6b02613>.
- (70) Cacovich, S.; Ciná, L.; Matteocci, F.; Divitini, G.; Midgley, P. A.; Di Carlo, A.; Ducati, C. Gold and Iodine Diffusion in Large Area Perovskite Solar Cells under Illumination. *Nanoscale* **2017**, *9* (14), 4700–4706. <https://doi.org/10.1039/c7nr00784a>.



## Conclusion générale

L'objectif de cette thèse a été d'étudier la stabilité intrinsèque des cellules solaires pérovskites. La combinaison efficace de différentes techniques de caractérisation a permis de démontrer que plusieurs phénomènes influençant la stabilité avaient lieu dans une cellule pérovskite. Parmi les défis relevés, on peut compter la mise en évidence de plusieurs mécanismes de dégradation ou de stabilisation aux interfaces au sein de la cellule solaire.

Dans le chapitre II, une combinaison appropriée de caractérisations a permis de mettre en évidence un optimum dans la formulation de la pérovskite  $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ , lorsque la couche de transport des électrons sur laquelle la pérovskite est déposée est à base d'AZO. Il a été démontré que la phase principale de pérovskite,  $\text{MAPbI}_3$ , contient des atomes de chlore et que l'incorporation d'un certain taux de chlore permet une optimisation des performances. La présence de chlore est nécessaire au développement de cellules solaires efficaces, mais uniquement en petites quantités dans  $\text{MAPbI}_3$ , la formation d'une phase pure de  $\text{MAPbCl}_3$  étant préjudiciable. Les cellules solaires comprenant des niveaux excessifs de chlore conduisent à la formation de  $\text{MAPbCl}_3$  et perdent ainsi de leur efficacité. Il existe donc une fenêtre de ratio entre précurseurs iodés et chlorés conduisant à un optimum de composition de la couche active, lui-même étant corrélé à un optimum de performances photovoltaïques. Le ratio mis en évidence montre que le comportement de  $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  sur une couche d'AZO est différent de celui explicité dans la littérature sur une couche de  $\text{TiO}_2$ . Par ailleurs, une technique de dosage électrochimique a été mise en œuvre sur les films de pérovskites formés, pour quantifier le ratio réel entre halogénures au sein des couches pérovskites. Cette méthode a permis de mettre en évidence que le taux de chlore est très différent de celui initialement introduit en solution. Le processus de formation des pérovskites est donc complexe et extrêmement dépendant de la couche inférieure utilisée.

Dans le chapitre III, la microstructure et la morphologie de la couche active d'une cellule pérovskite ont été étudiés en fonction de la nature de la couche d'ETL. Les couches de pérovskite ont été déposées par dépôt centrifuge sur AZO ou sur  $\text{SnO}_2$ , et deux

comportements différents de la pérovskite ont été identifiés. En ce qui concerne l'état initial de la couche active, la nature de l'ETL implique une différence importante dans la qualité de conversion du film pérovskite et dans la présence de sous-produits associés, conférant un avantage aux dispositifs à base de  $\text{SnO}_2$ . Pour l'architecture à base d'AZO, il apparaît qu'une insertion de chlore de la phase  $\text{MAPbCl}_3$  vers la phase  $\text{MAPbI}_3$  a lieu lors du vieillissement thermique, associée à une forte dégradation globale de l'échantillon. Pour l'architecture à base de  $\text{SnO}_2$ , aucun phénomène d'incorporation de chlore n'a été détecté, pas plus qu'une évolution chimique. Il s'agit plutôt d'une diminution de la taille des grains de la pérovskite  $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ , associée à une amorphisation. La différence de comportement entre les deux architectures peut être expliquée par la combinaison de la nature des matériaux ETL (probablement à la fois la composition chimique et l'état de la surface) et de leur durée de recuit de pérovskite spécifique. En ce qui concerne la stabilité des performances photovoltaïques, l'architecture à base de  $\text{SnO}_2$  semble plus prometteuse avec seulement 11% de perte d'efficacité et un PCE plus élevé après 1000 heures vieillissement thermique.

Le chapitre IV met en évidence les dommages inéluctables qui se produisent dans les cellules solaires à base de pérovskite simples cations  $\text{MAPbI}_3$  lors d'un vieillissement thermique, lorsque l'HTL choisi est le PTAA. La principale raison de la dégradation de l'interface pérovskite / PTAA est due à la présence de sous-produit acide (HI) dans la couche pérovskite, produit au cours du vieillissement. Il convient de noter qu'une petite quantité d'HI peut également provenir de résidus de la synthèse de MAI et donc être initialement présente dans la couche active. L'impact de tels produits libérés par la couche de pérovskite au cours du vieillissement a pu être prouvé par une approche minutieuse et organisée dans laquelle plusieurs empilements composés de différentes couches d'un dispositif complet de cellules solaires ont été soumis à des tests de vieillissement. Le sous-produit HI conduit au clivage du PTAA, ce qui pourrait dégrader ses propriétés électriques, entraînant une perte d'efficacité des cellules solaires. Nous concluons que pour éviter la dégradation, il convient non seulement de tenir compte de la stabilité du matériau pérovskite, mais également des couches d'interfaces de la cellule solaire.

Le chapitre V a été consacré à l'étude d'une nouvelle formulation de pérovskite, réputée plus stable notamment au niveau thermique. L'effet de la température sur les cellules solaires pérovskites mixtes a été étudié dans la première partie de ce chapitre. Il a été vu

que la dégradation des cellules en empilement complet n'est pas tellement liée à la couche pérovskite en elle-même mais plutôt à la présence de dopants dans la couche transporteuse de trous. La migration de ces derniers entraîne une altération de la couche pérovskite. L'effet protecteur de l'or a également été mis en évidence, l'électrode permet en effet de bloquer l'évaporation des dopants de l'HTL et leur diffusion dans la couche pérovskite par la formation d'un complexe entre l'or et l'un des additifs. L'impact de l'ajout d'oxygène et d'humidité à la température a été étudié dans la seconde partie. Une baisse certaine des performances a été constatée dans un premier temps (200h) mais une stabilité sur 300 h dans des conditions très drastiques de vieillissement ont par la suite été observées. Le système étudié a donc démontré une assez bonne stabilité vis-à-vis de l'humidité, de la température et de l'oxygène sur 500 heures. La dernière partie de ce chapitre a été consacrée au rôle protecteur de l'or vis-à-vis des cellules solaires. Il a été prouvé que cette électrode pouvait également jouer le rôle de couche barrière dans le dispositif. Ce chapitre a permis de démontrer la meilleure stabilité des cellules pérovskites « double cation » face au matériau plus classique, la MAPbI<sub>3</sub>.

Cette thèse a donc permis de mettre en évidence que la stabilité des cellules solaires pérovskite n'est pas seulement liée à la couche active. Toutes les interfaces impliquées dans le dispositif jouent un rôle dans la durabilité d'une cellule solaire pérovskite. Différentes couches de transport ont ainsi pu être étudiées. Les conditions de stabilité définies et utilisées dans cette thèse ont permis d'étudier les phénomènes de dégradation thermique et la sensibilité envers l'air des cellules solaires pérovskites. Cependant ces conditions ne sont pas assez sévères pour rendre compte de la durée de vie d'une cellule solaire. Pour cela la communauté scientifique utilise les conditions définies dans les normes de la CEI, par exemple une résistance en chaleur humide (85°C 85% HR), ou en cyclage thermique (200 cycles de 85°C à -40°C). Mais ces normes ne font pas état de conditions de vieillissement sous illumination continue. De plus, elles ont été établies pour les technologies silicium et ne reflèteront peut-être pas les modes de dégradation réels subis par les dispositifs pérovskites. L'étude de la durée de vie de tels dispositifs en environnement réel s'avère donc nécessaire pour identifier les défaillances de ce type de système dans les conditions réelles de l'application.

## Perspectives

Les perspectives envisagées pour la poursuite de ce travail sont nombreuses, elles concernent principalement les couches d'interfaces de la cellule solaire. Tout d'abord il paraît important de développer de nouveaux matériaux pour les HTL. Des couches transporteuses de trous sans dopants, efficaces et peu coûteuses sont en effet nécessaires pour une bonne stabilité des dispositifs. De nombreux groupes travaillent actuellement dans ce sens, afin de pouvoir combiner efficacité et faible coût du matériau. Il serait également intéressant d'étudier plus en détails l'impact et le rôle de la surface de l'ETL sur la stabilité de la couche active et le lien entre la composition du complexe pérovskite en solution et la formation de la couche pérovskite. En ce qui concerne les conditions de vieillissement, l'étape suivante consisterait en l'étude de l'impact de l'humidité (sur systèmes encapsulés) et de l'illumination sur les cellules pérovskites. L'utilisation des conditions définies par les normes de la CEI serait pertinente pour la suite de ces études.

Dans l'optique de la réalisation d'un procédé de fabrication de cellules industriellement viable, il serait également important d'essayer de développer le procédé hors des boîtes à gants. De même qu'une étude de différents systèmes d'encapsulation serait très pertinente, combinée à une étude permettant de définir le requis barrière des cellules pérovskites.



## Résumé de la thèse en français :

Le concept des cellules solaires à base de pérovskites hybrides est assez récent. Les propriétés exceptionnelles des pérovskites hybrides halogénées permettent d'obtenir des rendements supérieurs à 24% à ce jour et suscitent énormément d'engouement pour améliorer les performances initiales, aller vers des dispositifs de plus grande surface et une meilleure stabilité. Le principal défi de ce type de cellules concerne en effet leur stabilité vis-à-vis de sollicitations extérieures (principalement température, humidité et illumination). Il est aujourd'hui indispensable de comprendre les principaux mécanismes de dégradation de ces cellules pour développer des stratégies afin d'en minimiser les effets.

Cette thèse vise à étudier le vieillissement de cellules solaires à base de pérovskites hybrides halogénées. Une étude approfondie de la pérovskite (notamment  $\text{MAPbI}_3$ ) et de ses interfaces a été réalisée. Les couches de transport ont été choisies et mises en œuvre avec des matériaux performants et compatibles avec un procédé de dépôt basse température tels que le dioxyde d'étain, l'oxyde de zinc dopé à l'aluminium, le poly(3-hexylthiophène) et le poly (triaryl amine). Des campagnes de vieillissement de dispositifs en conditions variées combinant outils d'investigations chimiques, physico-chimiques, morphologiques et physiques suggèrent différents mécanismes de dégradation des matériaux constitutifs. Une conclusion importante de ces travaux est que pour optimiser la stabilité de ces cellules, il faut optimiser non seulement celle de la couche active, mais aussi de ses couches d'interfaces.

Mots clés : Pérovskite, Photovoltaïque, Stabilité

## Résumé de la thèse en anglais :

Even though the concept of perovskite solar cells is recent, power conversion efficiencies as high as 24% have already been reached, leading to great enthusiasm to enhance stability and increase the active area of these solar cells. However the main challenge of this technology concerns its stability as the perovskite solar cells are sensitive to temperature, humidity, illumination... Therefore there is a vital need for a better understanding of the degradation mechanisms and thereby the possible mitigation strategies.

This thesis has focused on optimizing the stability of the perovskite and its charge transport layers. A thorough analysis of the perovskite (such as  $\text{MAPbI}_3$ ) and its interfaces was performed. In this study we have made the choice to only use efficient charge transport layers which are compatible with a low temperature deposition process, such as tin dioxide, aluminum doped zinc oxide, poly (3-hexylthiophene) and poly (triaryl amine). Several aging tests, with varied conditions, have been carried out on the perovskite solar cells, combining relevant characterizations, and various mechanisms affecting their stability could thus be highlighted. An important conclusion of this work is that to optimize the stability of these cells, it is necessary to enhance not only the perovskite stability, but also of its interface layers.

Key words: Perovskite, Photovoltaic, Stability