

Au cours de cette décennie, les cellules solaires à pérovskites (CSP) se sont imposées comme une technologie extrêmement prometteuse pour concurrencer les cellules solaires en silicium. Cependant, les CSPs souffrent d'une toxicité inhérente à la présence de plomb ainsi que d'une forte instabilité. Dans cette thèse, nous avons développé la préparation de couches minces pour les CSPs d'une nouvelle famille de pérovskites : les d-HPs (pour « Lead – and Iodide – Deficient Halide Pérovskites) afin de réduire leur teneur en plomb et d'améliorer leur stabilité. Le chapitre I présente le contexte dans lequel s'inscrit cette thèse, le fonctionnement d'une CSP ainsi qu'une revue détaillée de l'état de l'art sur la substitution du plomb par d'autres éléments moins toxiques. Le chapitre II présente l'ensemble des optimisations apportées au système d-MAPI-HEA (pérovskite MAPbI_3 déficiente avec cation hydroxyethylammonium HEA^+). Le Chapitre III montre l'étude de la pérovskite d-FAPI-TEA (pérovskite FAPbI_3 déficiente avec cation thioethylammonium TEA^+), qui démontre une stabilité bien supérieure comparée à la pérovskite FAPbI_3 classique. Dans le chapitre IV, après avoir constaté une forte hystérèse au sein des deux pérovskites précédentes, nous révélons, à l'aide de mesure GD-OES (Glow-Discharge Optical Emission Spectroscopy) la coexistence de la migration des iodures et des ions TEA^+ au sein de la même pérovskite. Le phénomène est interprété par la présence de canaux de migrations à l'intérieur des d-HPs permettant une migration plus aisée des cations caractéristiques des d-HPs. Cette étude révèle un problème qui semble intrinsèque aux d-HPs. Au chapitre V, nous introduisons un nouveau dication, le 2-propanol 1,3-diammonium (DAP^{2+}) permettant de fabriquer la d-HP d-MAPI-DAP. Cette pérovskite a atteint une efficacité record pour les d-HPs de 13% et une stabilité élevée. Enfin, dans le chapitre VI, nous dévoilons deux nouvelles pérovskites : d-MAPI-EA et d-FAPI-Cyst basées sur les cations ethylammonium EA^+ et cystaminium Cyst^{2+} .

MOTS CLÉS

Cellules solaires à pérovskite ; Substitution de plomb ; Additifs ; Couches minces ; Hystérèse ; Stabilité

ABSTRACT

During the past decade, the perovskite solar cells (PSCs) have emerged as an extremely promising technology to compete with silicon solar cells. However, PSCs suffer from inherent toxicity due to the presence of lead as well as high instability. In this thesis, we have developed the preparation of thin films of a new family of perovskites: the d-HPs (for Lead – and Iodide – Deficient Halide Perovskites) in order to reduce their lead content and improve their stability. Chapter I presents the context of this thesis, the functioning of a PSC and a detailed review of the state of the art on the substitution of lead by other less toxic elements. Chapter II presents all the optimizations made to the d-MAPI-HEA system (a deficient MAPbI_3 perovskite with HEA^+ hydroxyethylammonium cation). Chapter III shows the study of d-FAPI-TEA perovskite (a deficient FAPbI_3 perovskite with TEA^+ thioethylammonium cation), which displays a much superior stability compared to the classic FAPbI_3 perovskite. In chapter IV, after having noted a strong hysteresis within the two previously studied d-HPs, we reveal using GD-OES (Glow-Discharge Optical Emission Spectroscopy) measurements, the co-existence of the migration of I ions and TEA^+ ions within the perovskite. The phenomenon is interpreted by the presence of migration channels inside the d-HPs that allow an easier migration of the characteristic d-HPs cations. This study reveals a problem that seems intrinsic to their original structure. In Chapter V, we introduce a new dication: the 2-propanol 1,3-diammonium (DAP^{2+}) that form the d-MAPI-DAP perovskite. This perovskite achieved a record efficiency of 13% and a remarkable stability. Finally, in chapter VI, we unveil two new perovskites: d-MAPI-EA and d-FAPI-Cyst, based on EA^+ ethylammonium and Cyst^{2+} cystaminium cations.

KEYWORDS

Perovskite solar cells; Lead substitution; Additives; Thin films; Hysteresis; Stability