

Dynamique des antisolvants dans les cellules solaires en pérovskite

Sana Handor

Laboratoire d'ingénierie énergétique et des matériaux

Université Sultan Moulay Slimane
Beni Mellal, Maroc

sana.handor@usms.ma

<https://orcid.org/0009-0003-4883-0521>

Andrei Gabriel Tomulescu

Laboratoire des hétérostructures complexes et des matériaux multifonctionnels (HeCoMat)

Institut national de physique des matériaux

Magurele, Roumanie

andrei.tomulescu@infim.ro

<https://orcid.org/0000-0002-3025-6854>

Viorica Stancu

Laboratoire des hétérostructures complexes et des matériaux multifonctionnels (HeCoMat)

Institut national de physique des matériaux

Magurele, Roumanie

stancu@infim.ro

<https://orcid.org/0000-0003-3496-402X>

Abdelati Razouk

Laboratoire d'ingénierie énergétique et des matériaux

Université Sultan Moulay Slimane
Beni Mellal, Maroc

a.razouk@usms.ma

<https://orcid.org/0000-0002-6029-4085>

Aurelian Catalin Galca

Laboratoire des hétérostructures complexes et des matériaux multifonctionnels (HeCoMat)

Institut national de physique des matériaux

Magurele, Roumanie

ac_galca@infim.ro

<https://orcid.org/0000-0002-1914-4210>

Lucia Nicoleta Leonat

Laboratoire des hétérostructures complexes et des matériaux multifonctionnels (HeCoMat)

Institut national de physique des matériaux

Magurele, Roumanie

lucia.leonat@infim.ro

<https://orcid.org/0000-0002-7120-3644>

Résumé— Le choix de l'antisolvant joue un rôle crucial dans la cristallisation des films de pérovskite à halogénures mixtes et par conséquent, dans leurs performances dans les cellules solaires en couche mince. Cette étude a systématiquement examiné l'utilisation du diéthyl-éther et du chlorobenzène comme antisolvants lors de la fabrication de films de pérovskite de composition $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{2.6}\text{Cl}_{0.4}$, en évaluant leur processus de cristallisation ainsi que leurs performances lorsqu'ils sont intégrés comme couches actives dans des cellules solaires.

Mots-clés— Cellules solaires à pérovskite, anti-solvants, Diéthyl-éther, Chlorobenzène

Dans le procédé de dépôt en une seule étape, les antisolvants sont importants pour avoir des couches actives de pérovskite lisses et uniformes. En général, les antisolvants à faible constante diélectrique, faible polarité et faible point d'ébullition sont adaptés à la préparation de films de pérovskite en raison de leur capacité à éliminer efficacement les solvants hôtes polaires à point d'ébullition élevé, tels que le diméthylsulfoxyde (DMSO), sans dissoudre la solution de pérovskite précurseur. La morphologie et les propriétés électriques ont été étudiées ; des performances optimales ont été obtenues lorsque l'antisolvant était le diéthyl-éther (DEE), car nous avons constaté une forte augmentation du rendement moyen de conversion (PCE - *Power Conversion Efficiency*) à 8,61 % par rapport à 3,47 %, avec une cellule championne dont la performance photovoltaïque atteint 9,82 %.

I. INTRODUCTION

La qualité des films de pérovskite est un facteur déterminant pour la performance des cellules solaires et est étroitement liée à la manière dont les cristaux se forment et s'orientent après le processus de dépôt [1]. Dans la pratique, les chercheurs ont constaté que l'utilisation d'un anti-solvant pendant le revêtement par centrifugation fait une différence significative [2]. Les procédés de fabrication à l'échelle du laboratoire les plus courants impliquent l'utilisation d'un système de solvants mixtes diméthyl-formamide/ diméthyl-sulfoxyde (DMF/ DMSO) [3], complété par une étape de goutte dynamique d'antisolvant. Bien que cette approche ne soit pas adaptée aux applications industrielles, elle facilite la création de prototypes

à petite échelle et garantit un niveau satisfaisant de cohérence et d'uniformité du film. Cependant, les complexes formés par le DMSO avec l'halogénure de plomb et la pérovskite, tels que le DMSO-PbX_2 et le $(\text{DMSO})_2\text{-PbX}_2$, peuvent entraîner le piégeage du solvant DMSO résiduel dans le film [4]. Cela est dû à la forte interaction moléculaire du DMSO avec la pérovskite ou le PbX_2 et à son point d'ébullition élevé. La technique de trempe par anti-solvant favorise une nucléation hétérogène rapide avec de nombreux centres de nucléation, ce qui se traduit par une phase courte de croissance cristalline [5]. Cette méthode produit des matériaux caractérisés par des tailles de grains relativement petites, des films polycristallins et un degré plus élevé de désordre structural et énergétique. Ces défauts entraînent souvent une augmentation de la densité des états piégés et une réduction des longueurs de diffusion des porteurs [6].

Néanmoins, différents anti-solvants donnent des résultats différents. Par exemple, diéthyl-éther (DEE) et le chlorobenzène (CB) sont tous deux largement utilisés pour favoriser la croissance de la pérovskite [7]. Cette étape élimine les solvants de coordination, facilitant ainsi la conversion du matériau en phase pérovskite polycristalline finale pendant le recuit [8]. Le résultat final est généralement un film avec des grains plus gros, moins de défauts et de meilleures propriétés de transport de charge, toutes des exigences essentielles pour des dispositifs efficaces [9]. Cependant, comme les solvants diffèrent en termes de polarité, de miscibilité et de taux d'évaporation, ils influencent la croissance cristalline de différentes manières. Des études ont montré que le simple fait de passer de l'un à l'autre peut modifier considérablement la texture du film et, par conséquent, les performances des cellules solaires [10].

Dans ce travail, nous présentons une étude détaillée des effets de l'utilisation du diéthyléther (DEE) et du chlorobenzène (CB) comme anti-solvants lors du processus de dépôt, afin de mieux comprendre leurs influences respectives sur la formation des films de pérovskite.

II. PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les substrats en verre recouverts de FTO (15 ohms. sq^{-1}) ont été nettoyés avec une solution détergente et rincés abondamment à l'eau distillée, puis soumis à une sonication séquentielle de 15 minutes dans de l'acétone et de l'alcool isopropylique. La dernière étape consistait en un nettoyage au plasma d'oxygène pendant 20 minutes avant utilisation.

Pour la couche de transport d'électrons, du TiO_2 compact a été fabriqué par pyrolyse par pulvérisation à 450°C , à l'aide d'une solution précurseur de diisopropoxide de titane bis(acétylacétone) qui a ensuite été diluée à 1:30 vol. dans de l'alcool isopropylique anhydre. Les couches de TiO_2 mésoporeuses ont été fabriquées par revêtement par pulvérisation assistée par gaz, une dispersion d'une pâte de nanoparticules d'anatase dans de l'éthanol anhydre (1:200 en poids).

Les couches de pérovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{2.6}\text{Cl}_{0.4}$ ont été obtenues par la méthode de revêtement par centrifugation en une seule étape à partir d'une solution précurseur composée de 369 mg de PbI_2 , 56 mg de PbCl_2 et 159 mg de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ dissous dans un mélange DMF/DMSO (rapport molaire 8,2:1). Pendant le revêtement par centrifugation (2000 tr/min, 25 s), 150 μL d'éther diéthylique (DEE) ou de chlorobenzène (CB) ont été ajoutés 9 s après le début de la rotation, puis recuits à 100°C pendant 4 min, ce qui a permis d'obtenir des films cristallins lisses.

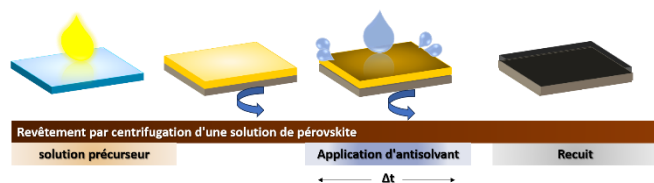


Fig. 6: Illustration schématique du processus d'ajout d'anti-solvant

Pour le matériau de transport de trous (HTM - *Hole Transport Material*), du Spiro-OMeTAD a été utilisé et préparé sous forme de film mince par revêtement par centrifugation d'un mélange de 240 mg de Spiro-OMeTAD, 84 μL de 4-tert-butylpyridine et 54 μL de sel de lithium bis(trifluorométhane) sulfonamide dans une solution d'acétonitrile à 520 mg/ml, le tout dissous dans 3 ml de CB. Cette solution a été déposée à 3000 tr/min pendant 60 s dans une boîte à gants à une humidité inférieure à 7 % et à une température de 18°C . Les échantillons ont été laissés dans la boîte à gants pendant une nuit afin de sécher le HTM. Enfin, les dispositifs ont été complétés par pulvérisation d'électrodes en Or (Au) de 80 nm d'épaisseur à travers des masques d'ombre définis avec une zone active de $0,09\text{ cm}^2$ pour les dispositifs de petite taille.

La morphologie de surface et l'épaisseur ont été analysées à l'aide d'images en coupe transversale obtenues avec un microscope électronique à balayage (MEB) Carl Zeiss Gemini 500. L'imagerie a été réalisée à une tension d'accélération de 5 kV, à différentes distances de travail et à divers grossissements.

Pour la caractérisation des dispositifs, les caractéristiques courant-tension ont été mesurées sous un éclairage solaire simulé AM 1.5G, 100 mW/cm^2 , à l'aide d'un multimètre Keithley 2000 utilisé pour les mesures DC en temps réel

(résistance électrique ou courant), entièrement contrôlé par ordinateur. Le simulateur solaire a été calibré avec une photodiode de référence en silicium filtrée KG5, certifiée par le NREL, à une intensité d'irradiation de 100 mW/cm^2 . La surface active de $0,09\text{ cm}^2$ a été illuminée.

Les mesures électriques ont été effectuées à l'extérieur, dans un environnement ambiant, à température ambiante ($< 25^\circ\text{C}$) et humidité ($\sim 50\%$). Les dispositifs n'ont été ni encapsulés ni protégés de quelque manière que ce soit contre les facteurs externes au cours des mesures.

III. RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Afin d'évaluer l'influence du choix de l'antisolvant dans la fabrication de dispositifs solaires en pérovskite, nous avons fabriqué des cellules solaires structurées selon la composition suivante: FTO/ TiO_2 compact/ TiO_2 mésoporeux/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{2.6}\text{Cl}_{0.4}$ / Spiro-OMeTAD/ Au [11]. Les cellules solaires fabriquées avec du DEE sont désignées par l'abréviation Sc_DEE, et cellules à base de CB par l'abréviation Sc_CB.

La structure présentée dans la figure 2a montre une image SEM en coupe transversale d'un dispositif produit à l'aide d'un antisolvant DEE. La structure est relativement hétérogène présente une couche de pérovskite plus compacte avec moins de défauts et d'une épaisseur maximale de 614 nm. Ce qui améliore l'absorption optique et la collecte des porteurs de charge. D'autre part, l'irrégularité de la surface et la densité accrue des joints de grains peuvent introduire des sites de recombinaison et limiter la qualité électronique du film.

La figure 2b montre une image MEB à faible magnitude d'un film de pérovskite avec DEE, le film apparaît continu et bien réparti sur le substrat, sans fissures ni trous d'épingle apparents. La surface semble relativement uniforme, malgré quelques variations de luminosité dues à la structure réticulée du TiO_2 mésoporeux déposé par pulvérisation assistée par gaz [12], qui crée des différences de rugosité et d'épaisseur locale à travers la couche. Cela suggère que la méthode de dépôt a réussi à recouvrir le substrat. Lorsqu'on applique un zoom plus puissant figure 2c, les grains du film deviennent visibles. L'image révèle des grains étroitement compactés avec des limites visibles, indiquant que la pérovskite s'est cristallisée en un réseau polycristallin. Cette morphologie compacte, avec des vides limités, est encourageante car elle suggère une couverture efficace et des voies réduites, à l'inverse, l'échantillon traité au CB présente des grains irréguliers, mal cristallisés et comportant des piqûres, tandis que l'échantillon traité au DEE présente des grains bien définis, plus petits mais relativement uniformes.

Le film créé à l'aide de CB (figure 2d) présente une structure plus lisse et plus compacte. Cette couverture de surface améliorée réduit efficacement les voies de fuite, comme l'indiquent la résistance de shunt et le facteur de remplissage nettement plus élevés (tableau 1). Cependant, la taille restreinte des grains limite la diffusion des porteurs et l'absorption optique, ce qui entraîne un photocourant et un rendement de conversion énergétique nettement inférieurs à ceux des dispositifs basés sur le DEE.

L'introduction d'anti-solvants dans ce processus de cristallisation permet une désolvatation rapide et le développement d'adhésifs intermédiaires bien organisés,

améliorant ainsi la morphologie et l'alignement du film de pérovskite.

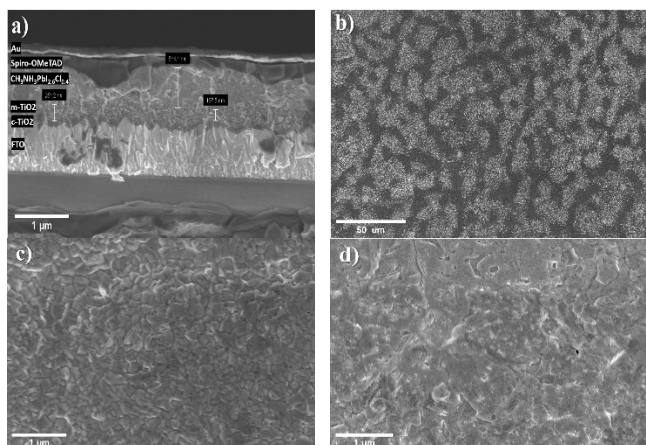


Fig. 7. a) Coupe transversale d'une cellule en pérovskite élaborée avec l'antisolvant DEE, b) surface d'un film en pérovskite (DEE) à faible magnification ($\times 500$), c) morphologie de surface d'un film en pérovskite avec DEE à fort grossissement ($\times 20\,000$) ; d) morphologie de surface d'un film en pérovskite avec CB à fort grossissement ($\times 20\,000$).

Afin d'évaluer la qualité des films de pérovskite cristallisés avec les deux antisolvants, des mesures de diffraction des rayons X (XRD – *X-Ray Diffraction*) ont été effectuées. Les diffractogrammes des deux échantillons, représentés à la figure 3, révèlent des pics cristallins caractéristiques de la pérovskite, avec les plus intenses à $14,17^\circ$, $15,63^\circ$, $20,08^\circ$, $28,55^\circ$ et $32,05^\circ$, ainsi que de la phase anatase des couches de TiO_2 de type n à $25,38^\circ$, ainsi que du substrat FTO et des électrodes en or. De plus, deux phases secondaires ont été observées, l'une correspondant au PbI_2 à $12,72^\circ$ et l'autre à la phase intermédiaire MAI – PbI_2 – DMSO.

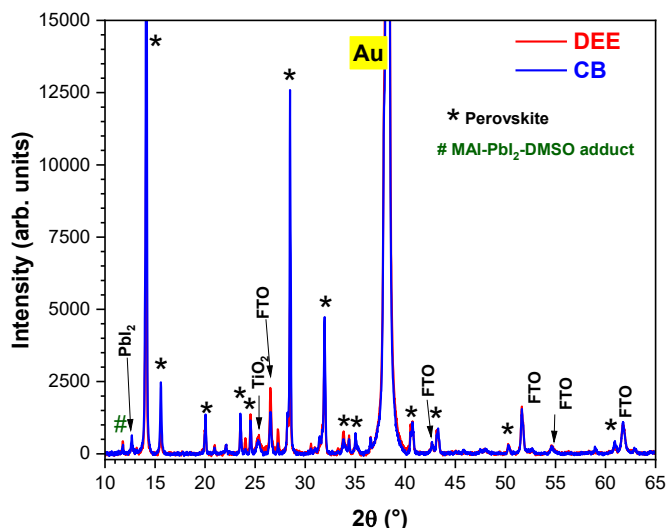


Fig. 3. Diagramme de diffraction des rayons X des films de pérovskite traités avec les antisolvants DEE et CB

Les pics de la pérovskite se superposent presque parfaitement, ce qui indique que les deux antisolvants ont généré des films de pérovskite cristallins de haute qualité et une couverture complète du substrat. Toutefois, la profondeur de pénétration du rayonnement incident étant supérieure à l'épaisseur de la couche de pérovskite, les pics du FTO et du TiO_2 sont également visibles (voir figure 3).

IV. INFLUENCE DE L'ANTISOLVANT SUR LA PERFORMANCE DES CELLULES SOLAIRES À BASE DE PÉROVSKITE

L'anti-solvant joue un rôle important dans l'amélioration de l'efficacité en favorisant un transport plus rapide des électrons, principalement grâce à sa capacité à contrôler la croissance cristalline et à produire des films de pérovskite présentant moins de défauts. La comparaison entre le DEE et le CB visait à tester l'impact de l'anti-solvant sur les performances des dispositifs solaires à base de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{2,6}\text{Cl}_{0,4}$. Le tableau 1 présente une comparaison des paramètres photovoltaïques fournis par des cellules fabriquées à l'aide de DEE et de CB. Les deux antisolvants sont ajoutés 9 secondes après le début du revêtement par centrifugation de la couche de pérovskite, à une température de 18°C et une humidité d'environ $\sim 7\%$.

Au total, 16 dispositifs ont été analysés pour chaque anti-solvant à des fins de comparaison. Les dispositifs à base de DEE atteignent une densité de courant de court-circuit presque deux fois supérieure ($17,1$ vs $10,6\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$), probablement en raison de l'augmentation de la proportion de petits grains. Bien que les films à base de DEE forment des cristaux plus petits avec un nombre plus élevé de grains et de joints de grains, cela n'entrave pas le transport de charge vers les électrodes. En effet, les grains des films DEE sont plus compacts et mieux interconnectés que les joints de grains des domaines polycristallins plus grands, tels que ceux formés dans les films à base de CB.

En conséquence directe, cela entraîne des différences importantes dans le PCE (le rendement de la cellule photovoltaïque) moyen, qui passe de $8,61\%$ à $5,82\%$. Cela peut également s'expliquer par les conditions environnementales d'utilisation du CB, qui s'évapore plus lentement que le DEE, ce qui entraîne une cristallisation moins contrôlée de la pérovskite. D'autre part, les dispositifs à base de CB présentent un facteur de remplissage plus élevé, avec une amélioration de près de $\sim 18\%$ (59% vs 48%) et une réduction des voies de fuite et une extraction de charge plus efficace. Cependant, le DEE favorise la génération de courant élevé au détriment de la résistance en dérivation, tandis que le CB favorise les indicateurs de qualité et de stabilité électroniques, mais limite considérablement le courant photoélectrique.

TABLE I. TABLEAU 1: MOYENNES DES CARACTÉRISTIQUES PHOTOVOLTAÏQUES (BALAYAGES DIRECT ET INVERSE) DES CELLULES SOLAIRES UTILISANT DES ANTI-SOLVANTS À BASE DE DEE OU DE CB

Échantillons	Voc (V)	Jsc (mA/cm^2)	FF (%)	Rs (Ω/cm^2)	Rsh (Ω/cm^2)	PCE (%)
Sc DEE	0,998	18,1	48	34	227	8,61
Sc CB	0,954	10,6	59	16	551	5,82

Le tableau 2 présente les paramètres électriques des dispositifs champions, dont le comportement est presque identique à celui des cellules générales. Le DEE fournit un courant plus élevé, mais présente davantage de défauts ; le CB offre une meilleure qualité de film, mais un courant plus faible. Le dispositif champion DEE est le plus efficace dans l'ensemble, malgré certaines imperfections, notamment une hystérésis plus élevée, comme le montre la figure 3.

TABLE II. TABLEAU 2: DISPOSITIFS CHAMPIONS DE CELLULES SOLAIRES UTILISANT DES ANTISOLVANTS À BASE DE DIETHYL-ETHER ET DE CHLOROBENZENE

Cellules Champions	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	FF (%)	Rs (Ω/cm ²)	Rsh (Ω/cm ²)	PCE (%)
Sc DEE	0,997	19,2	52	16	192	9,82
Sc_CB	0,991	10,2	74	15	540	7,36

La figure 4 présente les courbes courant-tension des cellules solaires de référence correspondant aux deux types d'échantillons.

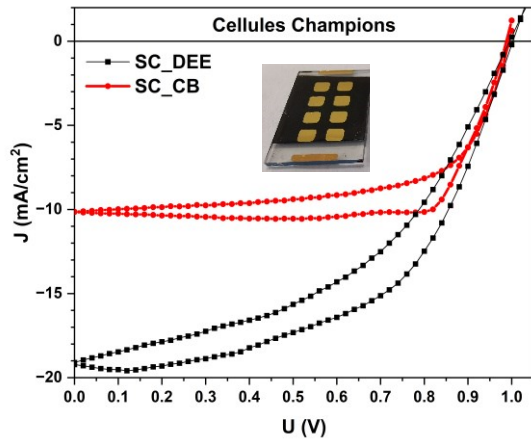


Fig. 4. Caractéristique $J(V)$ des dispositifs champions. Dans l'insert, on peut voir un exemple d'essai contenant 8 dispositifs (cellules solaires).

V. CONCLUSION

En résumé, la comparaison entre l'éther d'éthyléther (DEE) et le chlorobenzène (CB) en tant qu'antisolvants met en évidence l'influence considérable du choix du solvant sur la qualité du film de pérovskite et les performances du dispositif. Le DEE permet une meilleure couverture du film et une meilleure infiltration dans la structure mésoporeuse, ce qui se traduit par un photo-courant, une tension en circuit ouvert et un rendement global nettement supérieurs.

À l'inverse, le CB produit des films avec une résistance de shunt plus élevée et un meilleur facteur de remplissage, ce qui indique une meilleure cohérence électronique et une fuite plus faible. Cependant, la réduction significative du photocourant limite l'efficacité finale du dispositif. Ces résultats soulignent que, si le diéthyléther reste plus efficace pour obtenir des performances élevées, les avantages uniques du chlorobenzène suggèrent un potentiel d'amélioration supplémentaire, par exemple en intégrant ses propriétés de réduction des défauts à des méthodes permettant d'augmenter l'absorption de la lumière et la génération de charge.

REMERCIEMENTS

Cette étude a été entièrement menée au Laboratoire des hétérostructures complexes et des matériaux multifonctionnels

du NIMP Roumanie. Ce travail est financé par le programme *Nucleu* de l'Institut national de physique des matériaux, subventionné par le Ministère roumain de l'Education et de la Recherche dans le cadre du projet PC3-PN23080303. S.H. remercie le Ministère des Affaires Etrangères de Roumanie et l'Agence universitaire de la Francophonie (AUF) pour la bourse de recherche et de mobilité *Eugen Ionescu* au NIMP.

RÉFÉRENCES

[1] [1] Z.W. Wu, S.Y. Sang, J.J. Zheng, Q. Gao, B. Huang, F. Li et al., "Crystallization Kinetics of Hybrid Perovskite Solar Cells," *Angew. Chem.-Int. Edit.*, vol. 63, no. 17, 2024, <https://doi.org/10.1002/anie.202319170>.

[2] [2] Q. Wang, J. Jiang, X. Wu, and F. Zhang, "Improvement of Perovskite CH₃NH₃PbI₃ Films on Crystallization for Efficient Perovskite Solar Cells with Low-Temperature Anti-solvent Approach," *J. Electron. Mater.*, vol. 53, no. 1, pp. 86–93, 2024, <https://doi.org/10.1007/s11664-023-10772-5>.

[3] [3] X. F. Huang, F. Cao, S. Q. Zan, Q. F. Feng, M. S. Zhu, Z. H. Su et al., "Solvent racing crystallization: Low-solvation dispersion cosolvents for high-quality halide perovskites in photovoltaics" *Joule*, vol. 7, no.7, pp. 1556–1573, 2023, <https://doi.org/10.1016/j.joule.2023.05.020>.

[4] [4] N. J. Jeon, J. H. Noh, Y. C. Kim, W. S. Yang, S. Ryu, and S. Seok, "Solvent engineering for high-performance inorganic-organic hybrid perovskite solar cells," *Nat. Mater.*, vol. 13, no. 9, pp. 897–903, 2014, <https://doi.org/10.1038/nmat4014>.

[5] [5] N. K. Bansal, S. Ghosh, S. Porwal, and T. Singh, "Engineering of antisolvent dripping for large - area perovskite solar cell fabrication under air ambient conditions," *J. Mater. Sci.-Mater. Electron.*, vol. 35, no. 1, pp. 1–10, 2024, <https://doi.org/10.1007/s10854-023-11764-1>.

[6] [6] R. Liu and K. Xu, "Solvent engineering for perovskite solar cells: A review," *Micro Nano Lett.*, vol. 15, no. 6, pp. 349–353, 2020, <https://doi.org/10.1049/mnl.2019.0735>.

[7] [7] J.G. Sun, F.C. Li, J. Yuan, J.V. Yuan and W. L. Ma, "Advances in Metal Halide Perovskite Film Preparation: The Role of Anti-Solvent Treatment," *Small Methods*, vol. 5, no. 5, pp. 1–17, 2021, <https://doi.org/10.1002/smt.202100046>.

[8] [8] I. M. Asuo, A. M. Varposhti, E. D. Gomez, and N. Y. Doumon, "Anti-solvent engineering enables efficient ambient-processed halide perovskite solar cells," *J. Mater. Chem. C*, vol. 12, no. 21, pp. 7562–7571, 2024, <https://doi.org/10.1039/d4tc01305k>.

[9] [9] Y. T. Cheng, Q. B. Wei, Z.W. Ye, X.Y. Zhang, P.X. Ji, N.N. Wang et al., "Synergistic Effect of Anti-Solvent and Component Engineering for Effective Passivation to Attain Highly Stable Perovskite Solar Cells," *Sol. RRL*, vol. 6, no. 9, pp. 1–9, 2022, <https://doi.org/10.1002/solr.202200418>.

[10] [10] Meng Xiao et al., "Selection of Anti-solvent of Efficient and Stable Cesium-containing Triple Cation Planar Perovskite Solar Cells," *Nanoscale*, 2018, vol. 10, no. 25, pp. 12141-12148, <https://doi.org/10.1039/c8nr03580f>.

[11] [11] S. Handor, A. G. Tomulescu, V. Stancu, A. Razouk, A. C. Galca, and L. N. Leonat, "Gas-Assisted Spray Fabrication of Reticulated TiO₂ Scaffolds for Perovskite Solar Applications," *Micromachines*, vol. 16, no. 6, 685, 2025, <https://doi.org/10.3390/mi16060685>.

[12] [12] A. G. Tomulescu, V. Stancu, C. Besleaga, M. Enculescu, G. A. Nemnes, M. Florea, V. Dumitru, L. Pintilie, I. Pintilie and L. N. Leonat., "Reticulated Mesoporous TiO₂ Scaffold, Fabricated by Spray Coating, for Large-Area Perovskite Solar Cells," *Energy Technol.*, vol. 8, no. 1, 1900922, 2020, <https://doi.org/10.1002/ente.201900922>.