

# LES PÉROVSKITES HYBRIDES : des excitons sur mesure pour l'optoélectronique

Emmanuelle DELEPORTE  
Laboratoire Aimé Cotton,  
ENS Paris-Saclay  
emmanuelle.deleporte@  
ens-paris-saclay.fr

Véritables stars des conférences d'optoélectronique depuis déjà 5 ans, les pérovskites hybrides apparaissent comme une nouvelle classe de semiconducteurs qui montrent des performances exceptionnelles, donnant l'espoir de produire des dispositifs photoniques efficaces à faible coût et flexibles. Le matériau ayant émergé il y a peu, ses déclinaisons chimiques, sa qualité cristalline et ses propriétés photophysiques représentent un grand champ d'investigation pour les physiciens et les chimistes.

2012 marque la naissance de la filière des pérovskites hybrides dans le monde du photovoltaïque, avec un premier point officiellement reporté dans le fameux diagramme NREL (National Renewable Energy Laboratory, USA) qui certifie les records de rendement de toutes les filières photovoltaïques en fonction du temps [1]. Une des filières les plus anciennes est celle du silicium (fin des années 1970), matériau inorganique, la plus récente était jusqu'alors basée sur des matériaux organiques (début des années 2000).

## Une aubaine pour le photovoltaïque et pas seulement

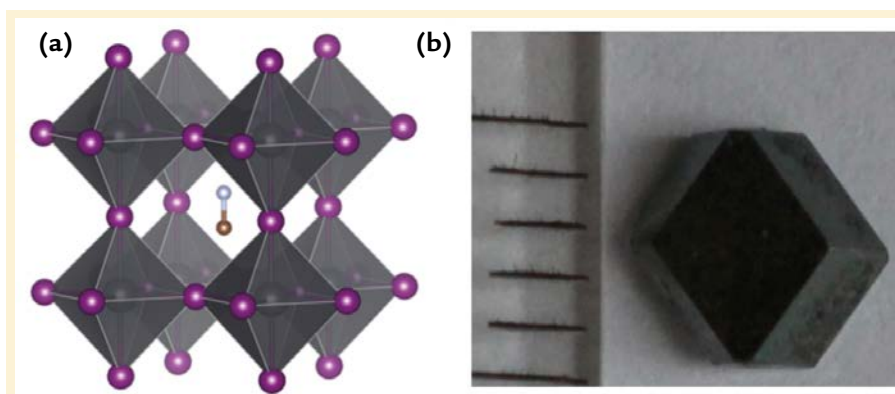
L'avènement d'une nouvelle filière n'est donc pas chose fréquente. D'autant plus que le développement des pérovskites hybrides en tant que semiconducteurs pour le photovoltaïque a été fulgurant : la toute première insertion d'une pérovskite hybride comme matériau absorbeur dans une cellule solaire a eu lieu en 2009, avec un rendement de 3,9 % ; en 2016 les records de rendement atteignent 22 %, frôlant en peu de temps les rendements record de la filière

silicium. Une ascension aussi spectaculaire dans le domaine des matériaux est tout à fait inédite, comme souligné par la revue Science [2].

Les progrès réalisés dans le contexte du photovoltaïque, notamment les améliorations impressionnantes de la qualité cristalline des couches actives, ont eu des répercussions dans le domaine de l'émission de lumière. Dès 2014, il s'avère que ce même matériau présente aussi des propriétés d'émission particulièrement prometteuses pour la réalisation de sources de lumière telles que des diodes électroluminescentes et des lasers. Ce domaine est actuellement aussi en pleine explosion.

## Qu'est-ce qu'une pérovskite hybride ?

Une pérovskite hybride est un cristal formé de molécules contenant une partie organique et une partie inorganique (figure 1). La formule chimique du composé de base le plus connu dans le domaine photovoltaïque est  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ . Les premières études théoriques ont consisté à calculer la structure de bandes de ce matériau en utilisant des techniques issues de la physique du solide [4] : ces études ont alors propulsé les pérovskites hybrides dans le monde des semiconducteurs. On parlera donc de bandes de conduction et de bandes de valence,



**Figure 1.** (a) Structure cristalline de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$  (X : I, Br, Cl), le cation organique  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  est entouré par les octaèdres  $\text{PbX}_6^{2-}$  (b) Image optique d'un monocristal millimétrique de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  [3].

et non pas de LUMO (*lowest unoccupied molecular orbitals*) et HOMO (*highest occupied molecular orbitals*), vocabulaire associé à la physique moléculaire. Dans une configuration qui s'avère étonnamment (mais heureusement!) très favorable, le caractère hybride de ce nouveau semiconducteur, mi-organique, mi-inorganique, permet de cumuler les avantages des filières « tout organique » et « tout inorganique ». En effet, le caractère moléculaire du cristal fournit les avantages liés à la flexibilité chimique et aux procédés de fabrication peu coûteux en énergie (synthèses en solution, rapides et à basse température), compatibles avec des dépôts sur substrats flexibles. Le caractère inorganique est responsable de propriétés électroniques et optiques plus proches des semiconducteurs inorganiques que des semiconducteurs organiques, ce qui explique le succès de ces cristaux dans le domaine photovoltaïque.

## Un semiconducteur plein de qualités

Les pérovskites hybrides concentrent des propriétés usuellement trouvées dans plusieurs matériaux différents mais jamais réunies dans le même matériau. La structure de bandes de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  montre un gap se situant à 1,6 eV, bien placé pour collecter les photons provenant du soleil. Comme dans le cas du silicium, des orbitales p sont impliquées dans les bandes de conduction et de valence, mais contrairement au cas du silicium qui est un semiconducteur de gap indirect, le gap de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  est direct, assurant une absorption des photons beaucoup plus efficace. La propriété la plus spectaculaire, qui est un avantage décisif par rapport aux semiconducteurs organiques, est sans doute l'existence de grandes longueurs de diffusion des électrons et des trous, de l'ordre du micromètre [5]. Ajoutons à cela un bon transport ambipolaire, avec des mobilités de l'ordre de  $10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  dans les meilleurs échantillons, cette valeur va sûrement évoluer vers de plus grandes valeurs car l'optimisation de la qualité cristalline des couches de pérovskites

hybrides n'en est qu'à ses débuts. Enfin, un autre petit miracle se produit dans ce cristal au niveau des propriétés optiques: la séparation des électrons et des trous se fait facilement car l'énergie de liaison des excitons (paires électron-trou liées par interaction coulombienne) est très faible à température ambiante, de l'ordre de quelques meV (beaucoup plus petite que l'énergie thermique: 25 meV à 300 K), à cause de l'écrantage diélectrique de l'interaction coulombienne dû à la présence de la partie organique [6].

On doit cependant contrebalancer toutes ces propriétés exceptionnelles par quelques inconvénients qui devront être résolus pour que cette filière pérovskite hybride puisse éclore dans le monde industriel et atteigne le grand public. La présence de plomb est incontestablement un souci pour l'environnement. La stabilité des pérovskites hybrides vis-à-vis d'agents extérieurs tels que l'humidité ou l'oxygène, est problématique en elle-même et aussi parce que la dégradation des matériaux produit des ions  $\text{Pb}^{2+}$  solubles dans l'eau. Pour pallier ces inconvénients, plusieurs pistes sont actuellement en cours d'étude. On peut encapsuler les dispositifs: il faut alors viser une durée de vie de l'étanchéité garantie sur plus de 20 ans. On peut étudier la possibilité de remplacer l'atome de plomb par un autre atome moins offensif pour l'environnement: c'est une piste difficile car utiliser un autre métal divalent modifiera complètement la structure de bandes, avec le risque que celle-ci soit beaucoup moins favorable. Enfin, on peut chercher des composés proches de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  mais plus stables.

## Les pérovskites hybrides 2D: une nouvelle aubaine

Pour traiter la question de la stabilité chimique, une piste est d'utiliser un atout de ces composés moléculaires: leur flexibilité chimique. Une autre sous-famille de pérovskites hybrides pourrait présenter un début de solution car leur stabilité apparaît très


TRIOPTICS  
FRANCE

UN UNIVERS DE PRÉCISION

- Solutions multi-axes pour applications exigeantes
- Utilisation en Micro et Nano-usinage laser, MEMS, semi-conducteurs, optique-photonique, Synchrotrons, métrologie, biosciences...
- Moteurs linéaires, servomoteurs, paliers à air. Contrôle et asservissements avancés
- Large gamme d'hexapodes et de tripodes haute précision



Micro et nano-usinage  
laser XYRx

Platine standard  
XY - Répét. +30 nm





Tripodes et Hexapodes  
hybrides® à moteurs linéaires

Montage de métrologie -  
Platines LM-XYZ





Hexapode sous vide  
et ultra-vide

Portique à moteurs  
linéaires



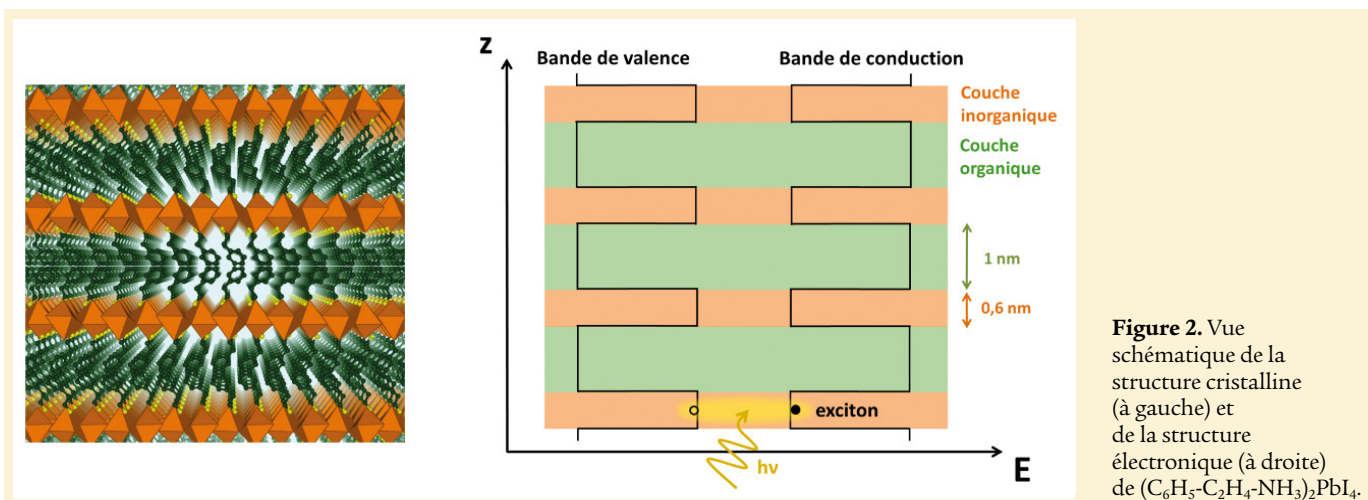
\* Hybrid Hexapod® est un dispositif breveté et une marque déposée.

**Trioptics France**

76 rue d'Alsace  
69100 Villeurbanne  
Téll. 07 72 44 02 03  
Fax : 04 72 44 05 06  
www.trioptics.fr

Distributeur  
Officiel





**Figure 2.** Vue schématique de la structure cristalline (à gauche) et de la structure électronique (à droite) de  $(C_6H_5-C_2H_4-NH_3)_2PbI_4$ .

robuste. La formule chimique de cette sous-famille est  $(RNH_3)_2(CH_3NH_3)_{m-1}Pb_mX_{3m+1}$  (R: groupement organique, X: halogène). La structure cristalline de la plus connue d'entre elles:  $(C_6H_5-C_2H_4-NH_3)_2PbI_4$  (cas  $m = 1$ ) est montrée sur la *figure 2*. On voit une structure en multi-feuillets, avec une alternance de couches organiques et de couches inorganiques (composées chacune d'un plan d'octaèdres  $PbI_6^2-$ ). Pour le cas  $m \neq 1$ , les couches inorganiques sont constituées de  $m$  plans d'octaèdres.

La structure électronique des pérovskites 2D est celle d'un multi-puits quantique de type I, avec la partie organique constituant une barrière et la partie inorganique constituant un puits, pour les électrons et pour les trous. La profondeur des puits est de plusieurs eV. Les puits sont de largeur variable suivant la valeur de  $m$ . Lorsque  $m = \infty$ , le puits est infiniment large, on retrouve la pérovskite  $CH_3NH_3PbI_3$ , appelée communément « pérovskite 3D ». Pour  $m = 1$ , le puits est constitué d'une couche d'octaèdres, large d'une fraction de nanomètre (*figure 2*). À ce grand confinement quantique, il faut ajouter des effets de confinement diélectrique dus à une grande différence de constante diélectrique entre les feuillets organiques et inorganiques, qui localisent strictement la fonction d'onde des électrons et des trous dans la couche inorganique [7]. Ainsi, le confinement des porteurs est quasi purement bidimensionnel dans la

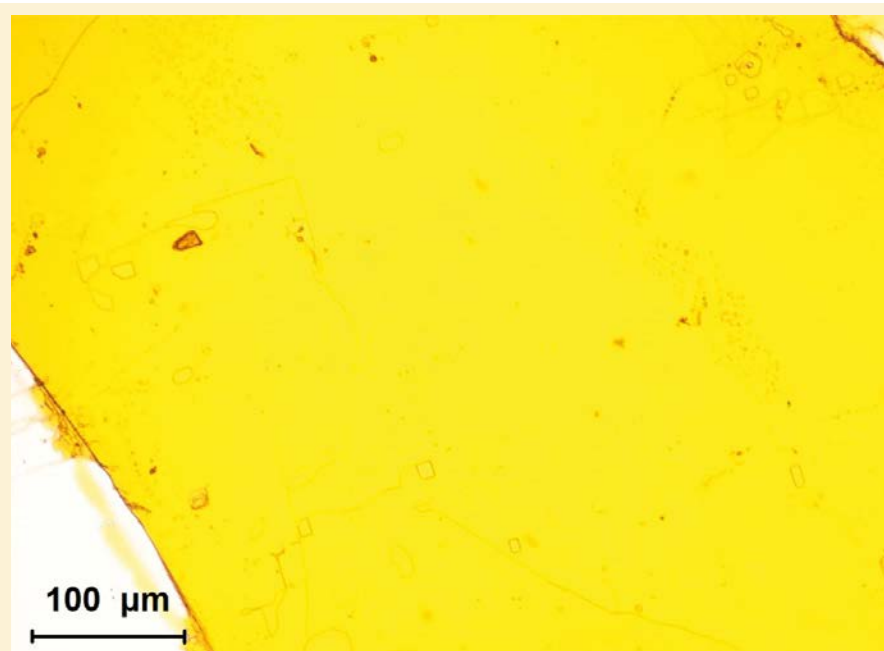
pérovskite 2D  $m = 1$  et la physique de l'exciton s'apparente alors à la physique des excitons dans les matériaux 2D de type dichalcogénures de métaux de transition avec des énergies de liaison de l'exciton de l'ordre de plusieurs centaines de meV.

De telles propriétés excitoniques rendent ces composés à  $m = 1$  très intéressants pour les dispositifs émetteurs de lumière nécessitant des excitons stables à température ambiante et de grandes forces d'oscillateur. C'est pourquoi l'équipe du Laboratoire Aimé Cotton de l'ENS Paris-Saclay étudie ces composés moléculaires depuis plusieurs années et

les insère dans des microcavités verticales fonctionnant en régime de couplage fort afin d'étudier la physique des polaritons [8].

### Des cristaux pour des excitons sur mesure

L'exploration des propriétés excitoniques des pérovskites hybrides 2D présente un terrain de jeu extraordinaire pour les physiciens car, en variant le simple paramètre stoechiométrique  $m$ , on peut varier continûment l'énergie de liaison de l'exciton de quelques meV (pérovskite hybride 3D) à plusieurs centaines de meV (pérovskite



**Figure 3.** Image au microscope optique d'un monocristal de surface 1 cm × quelques mm, d'épaisseur 1 µm.



hybride purement 2D). C'est aussi un futur terrain de jeu pour les dispositifs : en jouant sur  $m$ , on pourra optimiser le matériau pour les diverses applications, allant du photovoltaïque (excitons faibles) aux lasers (excitons forts). D'ailleurs, une première cellule solaire a été fabriquée en 2016 avec une pérovskite 2D  $m = 4$ , atteignant déjà un rendement de 12,52% et présentant une stabilité très grande comparée aux cellules solaires à base de pérovskites 3D [9].

Toutefois, les études fondamentales des effets excitoniques et leur exploitation dans des dispositifs ne pourront se faire que si la qualité cristalline des couches actives est à la hauteur. L'épaisseur des couches actives dans les dispositifs est de l'ordre de 100 nm (dans les microlasers) jusqu'au micron (dans les cellules photovoltaïques). L'équipe du Laboratoire Aimé Cotton de l'ENS Paris-Saclay vient de mettre au point une méthode de synthèse en solution (procédé à bas coût et basse température), de films minces monocristallins de pérovskites 2D. Grâce à une technique originale de cristallisation assistée par vapeur de solvant, et en faisant croître les cristaux entre deux substrats sur lesquels une pression est appliquée, des films monocristallins d'épaisseur variant de 200 nm à 2 microns, de surface jusqu'à 1 cm<sup>2</sup>, ont pu être obtenus [10].

En conclusion, la famille des pérovskites hybrides est vaste et est abonnée aux records : 5 ans seulement après la découverte de leur potentiel pour le photovoltaïque, des premières étapes importantes ont été franchies vers la commercialisation de cellules solaires les contenant, comme le prouvent les investissements récents de l'entreprise OxfordPV. Plusieurs autres applications sont à l'étude, dans les domaines de l'émission de lumière, de la photodétection, de la photodissociation de l'eau et des transistors à effet de champ. De nombreuses propriétés fondamentales sont encore à découvrir pour expliquer les performances remarquables de ces matériaux. L'histoire des pérovskites hybrides ne fait que commencer...

**Remerciements.** Les études sur les pérovskites hybrides sont effectuées au Laboratoire Aimé Cotton avec Hiba Diab et Ferdinand Lédée, doctorants, Géraud Delport, post-doctorant, Gaëlle Trippé-Allard ingénieur, et Jean-Sébastien Lauret, professeur ENS Paris-Saclay, en collaboration avec Damien Garrot, maître de conférences de l'université Versailles-Saint-Quentin, chercheur au GEMAC (Groupe d'Etudes de la Matière Condensée), et Pierre Audebert, professeur ENS Saclay, chercheur au PPSM (Laboratoire de Photophysique et Photochimie Supramoléculaires et Macromoléculaires).

small components  
 MASSIVE IMPACT



### High-Power Laser Optics

- Coatings for  $\lambda = 193 - 3000$  nm
- OEM products
- Coating technologies: IBS, IAD, PVD

#### POUR EN SAVOIR PLUS

- [1] <https://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency-chart.png>
- [2] « Turning up the light », *Science* **342**, 794-797 (2013)
- [3] H. Diab, G. Trippé-Allard, F. Lédée, K. Jemli, C. Vilar, G. Bouchez, V.L.R. Jacques, A. Tejada, J. Even, J.S. Lauret, E. Deleporte, D. Garrot, *J. Phys. Chem. Lett.* **7**, 5093-5100 (2016)
- [4] J. Even, L. Pedesseau, J.-M. Jancu, C. Katan, *Phys. Rev. B* **86**, 205301 (2012)
- [5] S.D. Stranks, G.E. Eperon, G. Grancini, C. Menelaou, M.J.P. Alcocer, T. Leitjens, L.M. Herz, A. Petrozza, H.J. Snaith, *Science* **342**, 341 (2013)
- [6] J. Even, L. Pedesseau, C. Katan, *J. Phys. Chem. C* **118**, 11566-11572 (2014)
- [7] J. Even, L. Pedesseau, C. Katan, *Chem. Phys. Chem.* **15**, 3733 (2014)
- [8] G. Lanty, J.S. Lauret, D. Byrne, E. Deleporte, S. Bouchoule, X. Lafosse, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 81101 (2008); Z. Han, H.S. Nguyen, F. Boitier, Y. Wei, K. Abdel-Baki, J.S. Lauret, J. Bloch, S. Bouchoule, E. Deleporte, *Optics Letters* **37**, 5061-5063 (2012)
- [9] H. Tsai, W. Nie, J.-C. Blancon, C.S. Stoumpos, R. Asadpour, B. Harutyunyan, A.J. Neukirch, R. Verduzco, J.J. Crochet, S. Tretiak, L. Pedesseau, J. Even, M.A. Alam, G. Gupta, J. Lou, P.M. Ajayan, M.J. Bedzyk, M.G. Kanatzidis, A.D. Mohite, *Nature* **536**, 312-316 (2016)
- [10] F. Lédée, G. Trippé-Allard, H. Diab, P. Audebert, D. Garrot, J.-S. Lauret, E. Deleporte, *Cryst. Eng. Comm.* **19**, 2598-2602 (2017)