

Des nanocristaux de nouvelle génération dévoilent leurs propriétés d'émission

Les nanocristaux colloïdaux de pérovskites inorganiques CsPbX_3 ($X = \text{Br}, \text{Cl}, \text{I}$) font l'objet d'une intense activité de recherche depuis 2015, année de leur première synthèse. En effet, leurs remarquables propriétés optiques et électroniques en font des alternatives aux semiconducteurs II-VI pour de nombreuses applications (émetteurs de photons uniques, LED, bio-imagerie, ...).

C'est dans ce cadre que les membres de l'équipe « Photonique et cohérence de spin » en collaboration avec l'équipe « Physico-chimie et dynamique des surfaces » de l'INSP et le « Groupe d'optique quantique » du LKB, se sont focalisés sur les propriétés d'émission à l'échelle de l'objet unique de nanocristaux de CsPbBr_3 . Appuyés par un développement théorique important, nos résultats expérimentaux mettent en évidence (i) la corrélation entre la structure fine excitonique (nombre de composantes d'émission, états de polarisation) et la structure cristalline adoptée par un nanocristal unique, (ii) le rôle fondamental joué par le terme d'interaction d'échange électron-trou dans le « splitting » des niveaux d'énergie excitoniques, et (iii) la nature des interactions entre excitons et leur environnement vibrationnel ainsi que leurs effets sur l'émission. Ces études sont essentielles dans le cadre de la nanophotonique, où l'on cherche à optimiser le couplage de tels émetteurs uniques à des structures comme des nanofibres ou des nanocavités fibrées.

L'émission d'un nanocristal unique de CsPbBr_3 a été sondée au moyen d'une expérience à haute résolution spatiale et spectrale (microluminescence¹). L'émission est due à la recombinaison d'excitons, des paires électron-trou liées par l'interaction coulombienne. La **figure 1** montre les différents types d'émissions observées, toutes linéairement polarisées. Le nombre de raies émises et leur polarisation reflète directement le degré de symétrie et la nature de la structure cristalline adoptée par l'objet : tétragonale pour les doublets (**figure 1a**) et orthorhombique pour les triplets (**figure 1b**). Nous avons analysé nos observations dans le cadre d'un modèle intégrant le couplage spin-orbite des électrons de la bande de conduction, les paramètres de champ cristallin, l'énergie d'interaction coulombienne

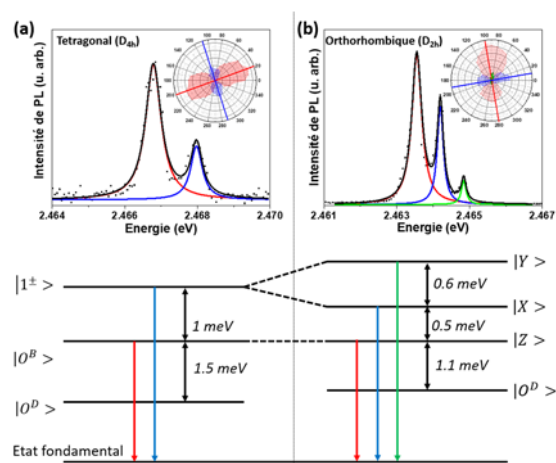


Figure 1 : *Microluminescence de deux nanocristaux individuels à 5 K. (a) Doublet et (b) triplet typiques. Les ajustements sont lorentziens. Les raies composant les structures fines excitoniques sont polarisées linéairement (voir diagrammes de polarisation). Les niveaux d'énergie des structures fines excitoniques de bord de bande pour CsPbBr_3 tétragonal et orthorhombique et déduits dans ce travail sont également schématisés.*

¹ Une goutte de solution très diluée est déposée sur un substrat transparent et l'émission est excitée et collectée à l'aide d'un objectif de microscope. C'est ainsi que dans le spot micronique d'excitation laser, on peut ne trouver et n'étudier qu'un seul nanocristal de CsPbBr_3 .

entre électron et trou des excitons et l'énergie d'échange électron-trou.

En premier lieu, des mesures d'absorption sur ensembles ont permis une étude de la structure électronique de la phase tétragonale. Nous avons ainsi déterminé la force du couplage spin-orbite des électrons p du plomb responsables des caractéristiques de la bande de conduction, et le terme de champ cristallin. Dans un deuxième temps, l'étude de la structure fine excitonique de bord de bande révélée par microluminescence nous donne l'information sur l'écart énergétique entre les raies la composant. A partir de là, l'énergie d'échange électron-trou dans la phase tétragonale a été obtenue : à cause du confinement des excitons dans les nanocristaux, sa valeur est environ trois fois plus élevée que celle que nous estimons dans le massif. Partant du cas théorique de la phase tétragonale, nous avons adapté et développé en perturbations le modèle pour le cas de la phase orthorhombique en introduisant le terme additionnel de champ cristallin. Nous avons pu déduire sa valeur et estimer là encore l'énergie d'échange électron-trou dont la valeur reflète le confinement des excitons.

Nos mesures analysées dans ces cadres théoriques permettent pour la première fois de quantifier les énergies d'échange électron-trou mais aussi l'écart en énergie entre les états brillants détectés et un état dit noir, car non couplé à la lumière, situé sous ces derniers dans les deux structures cristallines (bas de la **figure 1**). Cet ordre énergétique des états que nous contribuons ainsi à éclaircir est d'une grande importance car il va gouverner la dynamique temporelle de la luminescence dès lors que les trois, ou quatre, états de la structure fine vont être mélangés thermiquement.

Un second volet des études a consisté à suivre l'élargissement homogène en température de raies d'émission sélectionnées en polarisation (**figures 2a et 2b**) parmi les composantes de la structure fine d'objets uniques. L'étude de l'élargissement (**figure 2b**) et sa modélisation ont permis de mettre en évidence l'importance du couplage des excitons aux phonons optiques (couplage de Fröhlich) et du couplage aux phonons acoustiques pour des températures respectivement supérieures et inférieures à ~ 30 K. Dans cette étude, le temps de cohérence des excitons aux basses températures est estimé à quelques picosecondes ; il n'est pas limité par le temps de vie (~ 100 ps) mais par l'environnement électrostatique et le temps d'interaction avec les phonons.

Ces travaux éclairent toute une série de propriétés électroniques microscopiques de ces nanocristaux remarquables. Ils permettent de préciser la hiérarchie des états émetteurs de plus basse énergie dans ces systèmes, et leur évolution sous l'effet des interactions excitons-phonons.

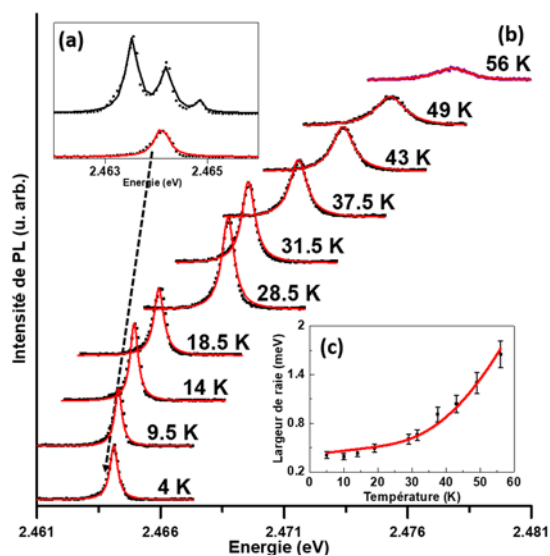


Figure 2 : (a) Spectre de microluminescence d'un triplet contenant une raie suivie en température dans (b) sans (spectre noir) et avec (spectre rouge) un analyseur orienté selon l'axe de polarisation de la raie centrale. (b) Evolution de la raie sélectionnée avec la température. Les points expérimentaux (points noirs) sont ajustés avec un profil lorentzien. (c) Evolution de la largeur spectrale de la raie avec la température. Les données expérimentales (points noirs) sont ajustées par un modèle tenant compte des contributions des phonons acoustiques et optiques du nanocristal au processus de diffusion des excitons (courbe rouge).

Grâce à l'observation corrélée en microscopie électronique et en microluminescence, ces travaux ouvrent la voie à des études avancées à l'échelle de l'objet unique de l'effet du confinement, de la forme et de l'environnement diélectrique des systèmes sur la structure excitonique et les propriétés d'émission, qui sont des informations cruciales pour le domaine applicatif de la nanophotonique.

Références

- « Fine structure of excitons and electron-hole exchange energy in polymorphic CsPbBr₃ single nanocrystals »

Julien Ramade, Léon Marcel Andriambarijaona, Violette Steinmetz, Nicolas Goubet, Laurent Legrand, Thierry Barisien, Frédérick Bernardot, Christophe Testelin, Emmanuel Lhuillier, Alberto Bramati, Maria Chamarro
Nanoscale, 10, 6393-6401 (2018).

- « Exciton-phonon coupling in a CsPbBr₃ single nanocrystal »

Julien Ramade, Léon Marcel Andriambarijaona, Violette Steinmetz, Nicolas Goubet, Laurent Legrand, Thierry Barisien, Frédérick Bernardot, Christophe Testelin, Emmanuel Lhuillier, Alberto Bramati, Maria Chamarro
Appl. Phys. Lett., 112, 072104 (2018).

Contacts

Laurent Legrand : legrand@insp.jussieu.fr

Julien Ramade : ramade@insp.jussieu.fr

Thierry Barisien : barisien@insp.jussieu.fr