DES SIGNATURES LUMINEUSES ULTRAFINES POUR SONDER LES DÉFAUTS DE NOUVEAUX MATÉRIAUX OPTOÉLECTRONIQUES PROMETTEURS

En étudiant à très basse température des monocristaux de pérovskite halogénée, une famille de matériaux émergents, des scientifiques du GEMaC ont isolé des raies de luminescence ultrafines associées à des défauts du cristal. Deux études récentes, publiées dans The Journal of Physical Chemistry Letters en collaboration avec les laboratoires LuMIn et FOTON, montrent que ces défauts sont sensibles collectivement aux fluctuations du réseau cristallin et que leur émission est fortement polarisée.

Des semi-conducteurs performants malgré leurs défauts

Les pérovskites halogénées forment une nouvelle classe de semi-conducteurs aux propriétés optoélectroniques remarquables. Elles sont particulièrement prometteuses pour la conversion de l'énergie solaire, l'éclairage basse consommation, la photodétection ou encore les technologies quantiques. Leurs performances rivalisent avec celles des meilleurs semi-conducteurs conventionnels, tels que le silicium, qui constitue la grande majorité des cellules solaires commerciales. Pourtant, alors que ces derniers nécessitent des techniques de fabrication très complexes, les pérovskites

halogénées sont synthétisées de façon beaucoup plus aisée et à faible coût grâce à des techniques de synthèse chimique en solution. Il en résulte souvent des couches minces polycristallines, c'est-à-dire composées d'une multitude de cristaux assemblés. Ces couches contiennent une grande quantité de défauts cristallins.

Or, alors que les défauts cristallins dégradent généralement les performances des matériaux optoélectroniques, les pérovskites halogénées sont particulièrement tolérantes à la présence de ces défauts, une caractéristique inhabituelle dont l'origine reste débattue. Plusieurs mécanismes proposés font intervenir le réseau cristallin mou, polaire et dynamique de ces matériaux. Les défauts jouent un rôle déterminant dans les propriétés de tout semi-conducteur, mais leur identification expérimentale reste difficile dans les pérovskites halogénées. Dans les couches minces communément utilisées et étudiées, leurs signatures optiques se recouvrent et sont fortement élargies par l'inhomogénéité du matériau.

Des signatures optiques ultrafines dans les monocristaux

Pour contourner cette difficulté, l'équipe du GEMaC s'est tournée vers des monocristaux de MAPbI3 ($CH_3NH_3PbI_3$), une pérovskite halogénée synthétisée au laboratoire LuMIn (ENS Paris-Saclay). Leur densité de défauts est environ un million de fois plus faible que celle des couches minces. À 4 K (269 °C), les cristaux sont excités par un laser, ce qui engendre en retour l'émission de lumière par le cristal, un phénomène appelé photoluminescence. Cette photoluminescence peut alors être étudiée par des techniques de spectroscopie. Les spectres de photoluminescence de ces cristaux font apparaître des raies d'émission extrêmement fines, de largeur inférieure à 500 µeV (Figure 1). Une raie aussi fine est la signature d'une émission très localisée, provenant de défauts ponctuels. À ces températures, l'énergie thermique est si faible que les porteurs de charge (électrons et trous) restent piégés au voisinage des défauts, où ils se recombinent en émettant de la lumière.

Des défauts qui fluctuent collectivement

Dans une première étude [1], l'énergie de ces raies a été suivie au cours du temps. Elle fluctue sur des échelles de l'ordre de la seconde, avec des amplitudes allant de quelques centaines de µeV jusqu'au meV. Ce phénomène de diffusion spectrale est habituellement considéré comme la signature d'un émetteur unique, telle une molécule ou une boîte quantique individuelle. Or les mesures de statistiques de photons ne révèlent aucun dégroupement de photons, la signature d'un émetteur individuel qui génère les photons un par un. L'émission observée provient donc d'un ensemble d'émetteurs qui fluctuent de concert. De plus, plusieurs raies associées à des défauts distincts se déplacent de manière synchrone, ce qui indique que ces défauts sont soumis à une même source de fluctuations dans leur environnement cristallin local. Ces résultats suggèrent l'existence de domaines de déformations lentes et corrélées du réseau cristallin.

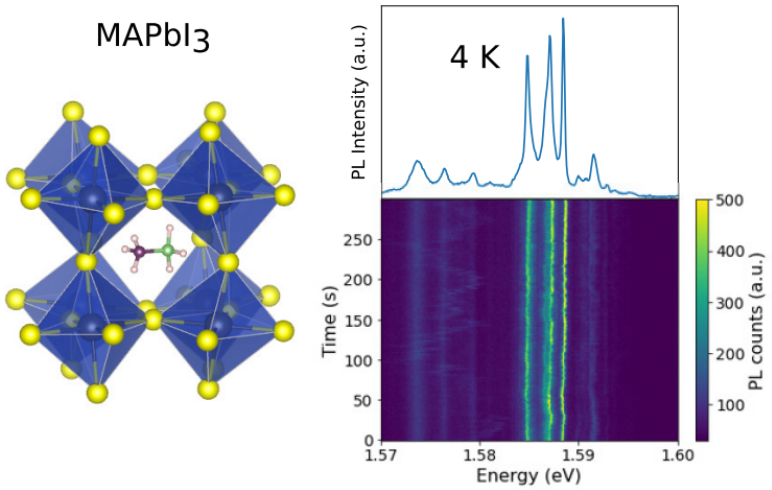


Figure 1. À gauche, structure cristalline de la pérovskite MAPbI3. À droite, spectre de photoluminescence d'un monocristal à 4 K (269 °C), présentant des raies fines associées à des défauts (en haut) et évolution temporelle de ce spectre sur 300 s (en bas). Les fluctuations de l'énergie des raies au cours du temps constituent le phénomène de diffusion spectrale.

Une émission polarisée, excitée sous la bande interdite

Dans une seconde étude [2], ces raies ont été caractérisées par deux techniques complémentaires. La première, appelée spectroscopie d'excitation de la photoluminescence, mesure l'intensité lumineuse émise en fonction de l'énergie des photons du laser qui excite le cristal. L'énergie du laser est balayée autour du « bord de bande », le seuil au-dessus duquel le cristal absorbe fortement la lumière. Juste sous ce seuil, la lumière est absorbée très efficacement en créant des excitons libres, des paires électron-trou liées entre elles. À plus basse énergie, dans la bande interdite, un cristal parfait serait transparent, mais les défauts peuvent encore absorber une petite partie de la lumière. Ces mesures montrent que l'excitation en bord de bande, à l'énergie de l'exciton libre, génère peu de luminescence depuis les états de défauts. En revanche, cette émission des défauts est fortement renforcée lorsque l'énergie d'excitation se situe légèrement sous celle de l'exciton libre, environ 20 meV sous le bord de bande (Figure 2). Ce canal d'excitation est attribué à une transition entre un niveau de défaut et une bande d'énergie.

La seconde technique utilisée, la spectroscopie de polarisation, analyse l'orientation du champ électrique de la lumière émise, ou polarisation. La principale observation est que l'émission des défauts est fortement polarisée linéairement, avec un taux de polarisation atteignant 40 %, contre 16 % au maximum pour l'émission de bord de bande. Les deux émissions présentent des axes de polarisation distincts. Cette anisotropie suggère une orientation préférentielle des dipôles associés aux défauts, imposée par la symétrie locale des centres émetteurs plutôt que par celle du cristal. L'ensemble de ces

observations est compatible avec une hypothèse sur la nature de l'émission des défauts : elle proviendrait du passage d'un électron d'un défaut à un défaut voisin, un processus appelé recombinaison de paires donneur-accepteur.

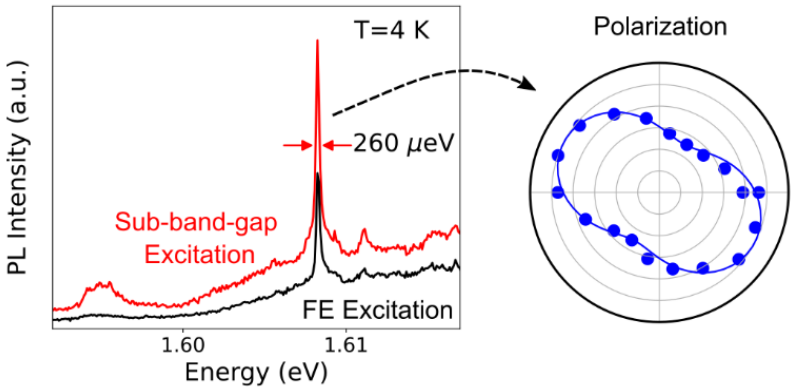


Figure 2. À gauche, spectres de photoluminescence d'une raie de défaut (largeur 260 µeV) à 4 K, sous excitation à l'énergie de l'exciton libre (FE, en noir) et sous excitation sous la bande interdite (en rouge). À droite, intensité de la raie en fonction de l'angle d'analyse de la polarisation, révélant une forte polarisation linéaire.

Des sondes locales de la physique des défauts

Ces travaux, réalisés dans le cadre de la thèse de Thi Huyen Trang Nguyen au GEMaC, montrent que les raies ultrafines des monocristaux permettent d'exploiter les défauts comme sondes sensibles à leur environnement local et à la dynamique du réseau cristallin. Ils ouvrent la voie à une meilleure compréhension des propriétés électroniques des défauts dans les pérovskites halogénées, une étape nécessaire pour comprendre l'origine de leur tolérance aux défauts.

Références

[1] T. H. T. Nguyen, J. M. Urban, A. Delteil, G. Trippé-Allard, E. Deleporte, J. Even, S. Buil, J.-P. Hermier et D. Garrot, « Collective Spectral Diffusion of Defect Luminescence in CH3NH3PbI3 Halide Perovskites », The Journal of Physical Chemistry Letters 17 (20), 5652–5661 (2026). https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.6c00648

[2] T. H. T. Nguyen, G. Trippé-Allard, E. Deleporte et D. Garrot, « Strongly Polarized Emission and Sub-Band-Gap Excitation of Ultrasharp Defect Emitters in MAPbI3 Single Crystals », The Journal of Physical Chemistry Letters (2026). https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.6c02575

Contact

Damien Garrot, GEMaC (damien.garrot@uvsq.fr)

Partenaires :

LuMIn (Laboratoire Lumière, Matière et Interfaces) UMR9024 (Université Paris-Saclay, ENS Paris-Saclay, CNRS, CentraleSupélec).

FOTON (Fonctions Optiques pour les Technologies de l'information) UMR6082 (CNRS, Université de Rennes, INSA Rennes)