



HAL
open science

Synthèse contrôlée de nanocristaux luminescents pour application en optoélectronique

Baptiste Roselli, Christophe Petit, André-Jean Attias, Imad Arfaoui

► **To cite this version:**

Baptiste Roselli, Christophe Petit, André-Jean Attias, Imad Arfaoui. Synthèse contrôlée de nanocristaux luminescents pour application en optoélectronique. Journée ENERGIE institut parisien de chimie physique et théorique, Jan 2023, Paris, France. hal-04008772

HAL Id: hal-04008772

<https://hal.science/hal-04008772>

Submitted on 8 Mar 2023

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Introduction:

Les nanocristaux (NCs) semi-conducteurs trouvent leur application dans de nombreux domaines dont l'énergie (cellules solaires) ou l'optoélectronique (diodes électroluminescentes).¹ Ces applications exploitent la propriété de confinement quantique qui permet d'adapter les longueurs d'onde d'absorption et d'émission *via* le gap, en modulant la taille et la composition du nanocristal. Ici, deux types de NCs ont été synthétisés et caractérisés : (1) les nanoparticules de pérovskites halogénées de plomb (LHP NCs) connues pour leur utilisation pour la réalisation de cellules solaires et de diodes électroluminescentes (LED).² (2) Les structures cœur-coquilles AgInS-ZnS utilisées comme matériaux actifs au sein de LED et surtout comme colorants afin d'obtenir une émission blanche et non comme émetteurs en tant que tels.³ Les nanocristaux d'AgInS-ZnS peuvent être utilisés dans des cellules solaires à quantum dots comme convertisseurs.^{4,5} Dans ce projet, l'application visée est la réalisation d'un nouveau type de dispositif d'émission de lumière -cellule électrochimique électroluminescentes (LEC)-incorporant ces NCs comme matériau actif émetteur. Les LECs sont comparables aux diodes électroluminescentes organiques (Organic Light-Emissive Diodes (OLEDs)),⁶ mais dans les LECs, la présence d'un électrolyte mélangé avec le matériau actif permet de simplifier l'architecture en créant couches dopées n et p intrinsèquement sans avoir besoin de couches spécifiques porteuses de trous et d'électrons.

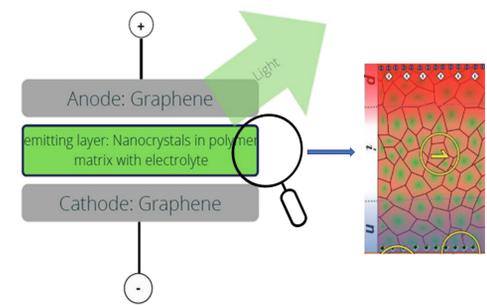
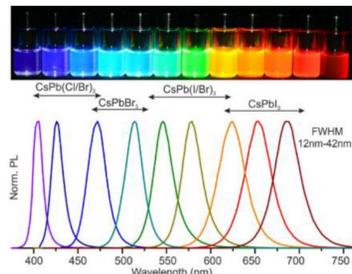
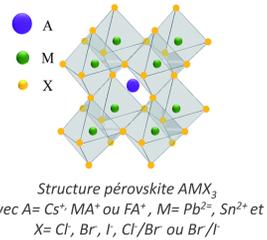


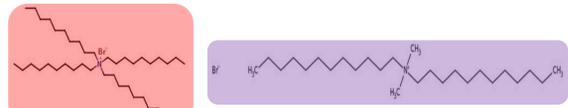
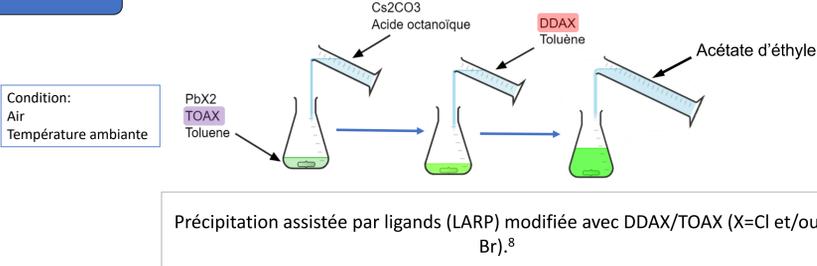
Schéma d'une LEC avec zoom sur la couche émettrice et la formation des zones dopées n et p et de la couche interstitielles.⁶

Nanocristaux de pérovskites halogénées de Plomb (APbX₃)



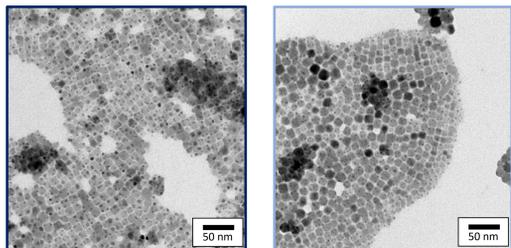
Spectres de photoluminescence en fonction de la composition en halogène dans CsPbX₃.

Protocole



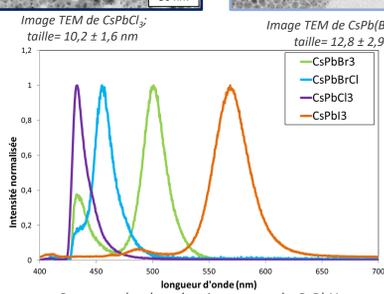
A gauche: halogénure de tetrakisdecylammonium (TOAX avec X=Br et/ou Cl) et à droite: halogénure de didodecylmethylammonium (DDAX avec X= Br et/ou Cl)

Analyses

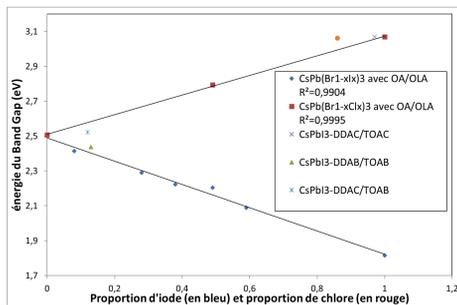


Halogène	Halogène	Composition solution	λ_{abs} (nm)
DDAX	TOAX		
Cl	Cl	CsPb(Cl) _{0,97} I _{0,03}	405
Br	Br	CsPb(Br) _{0,87} I _{0,13}	510
Cl	Br	CsPb(Cl) _{0,12} Br _{0,81} I _{0,07}	491
Br	Cl	CsPb(Cl) _{0,88} Br _{0,07} I _{0,07}	407

Compositions déterminées par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX) des solutions synthétisées avec DDAX et TOAX à partir de PbI₂ et longueur d'onde d'absorbance dans toluène



Spectres de photoluminescence de CsPbX₃ synthétisés par LARP modifiée (excitation 405 nm)



Evolution de l'énergie du band-gap (déterminé par spectroscopie d'absorbance) en fonction de la proportion d'halogène (déterminée par EDX)

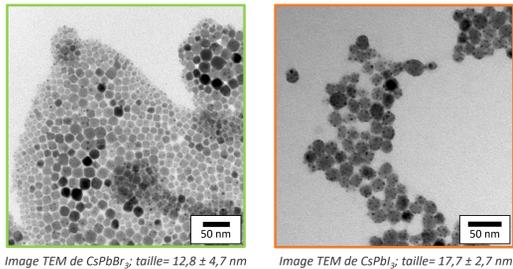
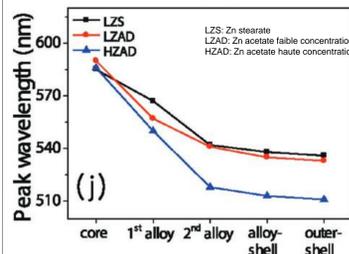


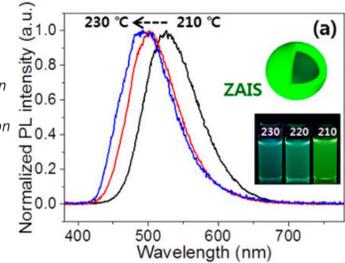
Image TEM de CsPbBr₃; taille= 12,8 ± 4,7 nm Image TEM de CsPbI₃; taille= 17,7 ± 2,7 nm

Avec PbI₂, très peu d'iode dans le produit final à cause des échanges. L'halogène porté par TOAX est le plus présent dans le produit final. L'énergie du band-gap varie proportionnellement à la proportion d'halogène.

Quantum dots cœur/coquille d'AgInS-ZnS



Longueur d'onde d'émission en fonction de l'état d'avancement de la réaction avec différents précurseurs de zinc.⁷



Spectres de photoluminescence d'AgInS-ZnS en fonction de la température de réaction de croissance de la coquille de ZnS.³

Protocole

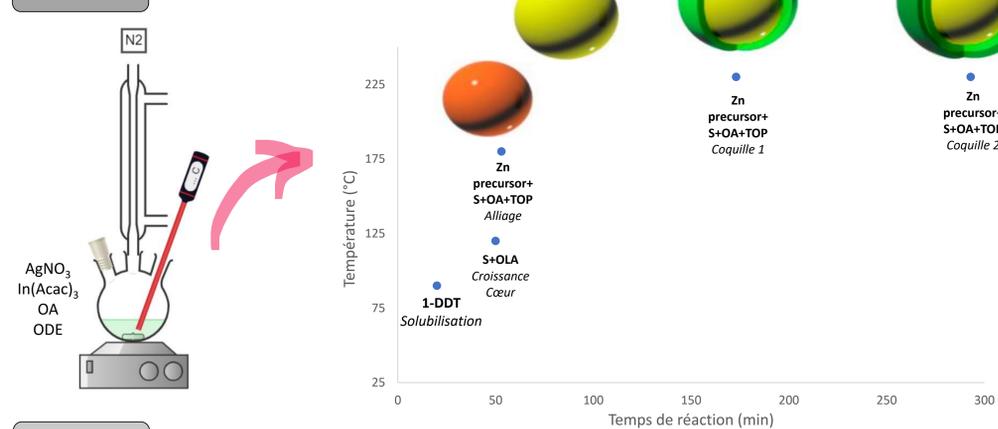


Schéma du déroulement de la réaction en fonction du temps. A chaque coordonnée marquée, le ou les réactifs ajoutés sont en gras, le produit en italique.

Analyses

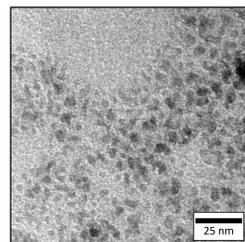


Image TEM d'AgInS-ZnS synthétisé à 210°C avec stéarate de Zn taille= 2,8 ± 0,6 nm

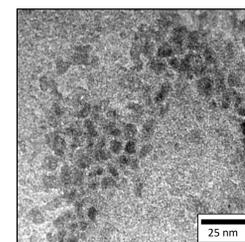


Image TEM d'AgInS-ZnS synthétisé à 218°C avec stéarate de Zn taille= 3,5 ± 0,9 nm

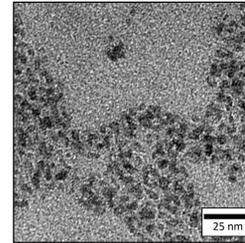


Image TEM d'AgInS-ZnS synthétisé à 230°C avec stéarate de Zn taille= 3,7 ± 1,4 nm

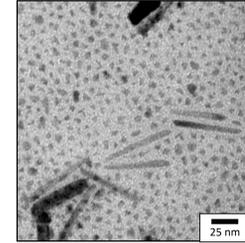
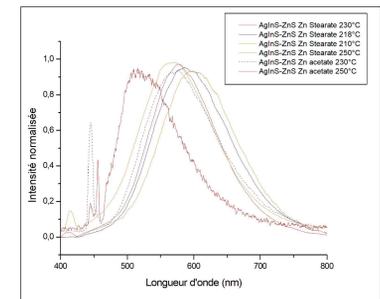
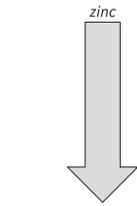


Image TEM d'AgInS-ZnS synthétisé à 250°C avec stéarate de Zn taille= 4,7 ± 0,8 nm



Spectres de longueur d'onde d'émission en fonction de la température de croissance de la coquille et du précurseur de zinc



Deux facteurs impactant la longueur d'onde:

- Nature précurseurs
- Température croissance de la coquille

Morphologie mal définie à basse température
Coquille de ZnS non visible
Augmentation de taille avec la température: De 2,8 nm à 4,7 nm

Conclusion Pérovskites:

La synthèse de nanocristaux de pérovskites à température ambiante sous atmosphère non contrôlée a réussi pour les compositions ne comprenant pas ou peu d'iode. On peut donc moduler l'émission du produit de 425 nm jusqu'à 560 nm. L'étude de l'échange d'halogène entre le sel de plomb et les ligands durant la synthèse montre que c'est le TOAX majoritairement qui fait partie de cette réaction.

Perspectives:

Pour contrer cet échange de ligands et synthétiser CsPbI₃, la synthèse et l'utilisation de TOAI sont envisagées. Ces matériaux seront ensuite déposés par spin-coating et drop casting avec un polymère, le Polyvinyle carbazole. Les concentrations de chacun doivent être optimisées ainsi que les conditions de dépôts.

Conclusion AgInS-ZnS:

En changeant la température, la longueur d'onde d'émission a pu être décalée vers le bleu mais moins qu'attendu. Ce paramètre a aussi un impact sur la morphologie, la taille augmente avec la température. Le changement de précurseur nous a permis d'atteindre une émission visée aux alentours de 510 nm. La coquille de ZnS n'a pas encore été identifiée au TEM.

Perspectives:

Les synthèses avec l'acétate de Zn donnent des couleurs attendues et correspondant à un système cœur-coquille, les différentes étapes de la synthèse à différentes température seront caractériser par HR-TEM et DRX pour prouver la présence de ZnS en coquille. L'optimisation de la synthèse et la confirmation de la reproductibilité seront aussi étudiées.

Références: 1. Reiss, P.; Carrière, M.; Lincineau, C.; Vaure, L.; Tamang, S. S. *Chem. Rev.* **2016**, *116* (18), 10731–10819. 2. Protesescu, L.; Yakunin, S.; Bodnarchuk, M. I.; Krieg, F.; Caputo, R.; Hendon, C. H.; Yang, R. X.; Walsh, A.; Kovalenko, M. V. *Nano Lett.* **2015**, *15* (6), 3692–3696. 3. Yoon, H. C.; Oh, J. H.; Ko, M.; Yoo, H.; Do, Y. R. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7* (13), 7342–7350. 4. Cai, C.; Zhai, L.; Ma, Y.; Zou, C.; Zhang, L.; Yang, Y.; Huang, S.; J. *Power Sources* **2017**, *341*, 11–18. 5. Kobosko, S. M.; Jara, D. H.; Kamat, P. V. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9* (39), 33379–33388. 6. Matsuki, K.; Pu, J.; Takenobu, T. R. *Adv. Funct. Mater.* **2020**, *30* (33), 1908641. 7. Ko, M.; Yoon, H. C.; Yoo, H.; Oh, J. H.; Yang, H.; Do, Y. R. *Adv. Funct. Mater.* **2017**, *27* (4), 16026388. Liu, Y.; Tang, S.; Fan, J.; Gracia-Espino, E.; Yang, J.; Liu, X.; Kera, S.; Fahlman, M.; Larsen, C.; Wågberg, T.; Edman, L.; Wang, J. *ACS Appl. Nano Mater.* **2021**, *4* (2), 1162–1174.