

Contrôler l'anisotropie de forme de nanocristaux colloïdaux pour en modifier les effets du confinement des porteurs

Les nanocristaux colloïdaux de pérovskites inorganiques $CsPbX_3$ ($X = Br, Cl, I$) font l'objet d'une intense activité de recherche depuis leur première synthèse en 2015. Leurs exceptionnelles propriétés optiques et électroniques, que l'on peut chercher à modifier en contrôlant l'anisotropie de forme, en font des concurrents des semiconducteurs II-VI pour de nombreuses applications comme les émetteurs de photons uniques, la technologie LED, la bio-imagerie... C'est dans ce cadre que les membres de l'équipe « Photonique et cohérence de spin » de l'INSPI¹ se sont focalisés sur les propriétés d'émission et d'absorption d'ensembles de nanocristaux de $CsPbBr_3$ sous forme de nano-plaquettes et de nano-bâtonnets aux synthèses contrôlées. La nature du confinement des porteurs - sur une ou deux dimensions - est mise en évidence par une étude couplée de microscopie électronique et spectroscopie optique.

Les synthèses utilisées ici permettent non seulement d'obtenir des nanocristaux présentant un confinement selon deux directions, des nano-bâtonnets de quelques nm² de section et dizaines de nm de long, mais aussi des nano-plaquettes carrées de centaines de nm de côté et quelques nm d'épaisseur. Nous avons procédé par le biais d'analyses couplées d'images de microscopie optique et de données de spectroscopie collectées à basse température. Les études optiques révèlent des raies fines (de largeur de quelques dizaines de meV) qui traduisent la grande homogénéité structurale des systèmes (tailles définissant le confinement). Cette propriété est un prérequis qui permet :

- de déterminer le niveau d'anisotropie et les dimensions/épaisseurs associées,
- de mettre en évidence la très forte dépendance des réponses optiques en fonction des morphologies,
- de caractériser et modéliser assez simplement les effets de confinement des porteurs dans les deux types de système.

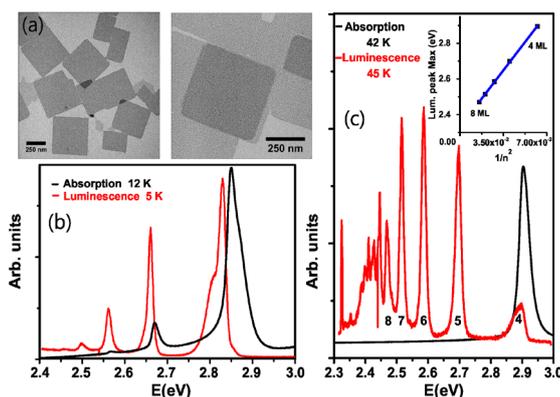


Figure 1

(a) Images de microscopie électronique en transmission de films de nanocristaux (synthèse colloïdale modifiée) sous forme de très larges nano-plaquettes carrées aux épaisseurs identifiables grâce à leurs réponses en émission et parfois aussi en absorption. (b)-(c) Spectres d'absorption (en noir) et d'émission (en rouge) aux basses températures. En (c), les pics de luminescence sont indexés par des entiers n correspondant aux différentes épaisseurs L_z des nano-plaquettes ($L_z = n \times a$ où a est la distance interplanaire de la structure quasi cubique). Insert : énergies des pics d'émission en fonction de $1/n^2$. Grâce à l'ajustement linéaire, $a \approx 0.58$ nm est obtenu en excellent accord avec les données structurales.

La figure présentée illustre le cas particulier des nano-plaquettes d'épaisseur notée L_z , et dont les énergies de transition, ici en émission, varient linéairement en $1/L_z^2$ comme prédit dans la limite du régime de confinement fort. Une telle dépendance quasi parfaite observée aussi en absorption est valable jusqu'à des épaisseurs de 4 monocouches ou 2.3 nm.

Cependant cette dépendance est surprenante car une modélisation rigoureuse nécessite la prise en compte d'« ingrédients » au-delà du modèle de confinement fort. En effet, dans des systèmes où des variations d'indice optique se produisent à l'échelle de quelques nm, deux effets d'origine électrostatique - dits effets de confinement diélectrique - doivent être pris en compte : l'augmentation de la « self-energy » des porteurs d'une part et l'augmentation de l'interaction coulombienne

¹ en collaboration avec l'équipe « Physico-chimie et dynamique des surfaces » de l'INSPI et le Laboratoire de Physique des Matériaux de l'université de Carthage en Tunisie

attractive entre les constituants de l'exciton d'autre part. L'estimation des corrections est traitée avec le formalisme des charges images.

Notre étude expérimentale montre qu'ils se conjuguent et opèrent effectivement de façon opposée. La tendance d'une compensation est d'ailleurs confirmée par nos calculs (non encore publiés).

Outre le développement de dispositifs nanophotoniques tirant partie de la grande étendue contrôlée des nano-plaquettes, une des nombreuses perspectives de ces études couplées d'optique et de microscopie électronique consiste en la modélisation rigoureuse des effets des confinements géométrique et diélectrique dans les nano-plaquettes d'épaisseur inférieure à 4 monocouches et dans les nano-bâtonnets (systèmes pseudo-1D) dans lesquels la prise en compte du confinement diélectrique dans deux directions constitue un challenge.

Référence

"Anisotropic shape of CsPbBr₃ colloidal nanocrystals: from 1D to 2D confinement effects"

Violette Steinmetz, Julien Ramade, Laurent Legrand, Thierry Barisien, Frédéric Bernardot, Emmanuel Lhuillier, Mathieu Bernard, Maxime Vabre, Imen Saïdi, Amal Ghribi, Kaïs Boujdaria, Christophe Testelin, Maria Chamorro Nanoscale, 12, 18978-18986 (2020).

<https://hal.archives-ouvertes.fr/INSP-E6/hal-02938698v1>

Contact

Laurent Legrand : legrand@insp.jussieu.fr