

DIPLÔME NATIONAL DE DOCTORAT

(Arrêté du 25 mai 2016)

Date de la soutenance : **24 novembre 2023**

Nom de famille et prénom de l'auteur : **Madame BARAVAGLIO Matilde**

Titre de la thèse : « *Voies de scintillation dans les nanocristaux de pérovskites halogénées en milieux liquides et solides* »



Résumé

Les nanocristaux de pérovskite halogénée à base de plomb (LHPNC) sont des semi-conducteurs de nature ionique qui ont apparu au cours des deux dernières décennies comme l'un des matériaux les plus prometteurs en physique, chimie et ingénierie des dispositifs.¹

Ces structures ont été les premières de la famille des nanocristaux colloïdaux (NC) à présenter une photoluminescence (PL) brillante sur toute la gamme spectrale visible sans besoin de passivation électronique de surface,² et ils se distinguent dans le domaine des nanomatériaux par leur photoluminescence très brillante, avec des effets quantiques réglables selon l'émission des excitons, ainsi que par la tolérance exceptionnelle de leurs propriétés électroniques aux défauts et aux surfaces du matériau.³⁻⁵

Les propriétés optiques et électroniques exceptionnelles de ces nanostructures ont amené à une augmentation exponentielle des articles publiés sur ce sujet au cours des deux dernières décennies, avec une grande variété d'applications allant du photovoltaïque à la photocatalyse et à l'optoélectronique, y compris les diodes électroluminescentes (DEL), les systèmes de conversion de couleur et les technologies basées sur la photonique quantique.⁶⁻⁹

Ces pérovskites halogénées en forme colloïdale peuvent désormais être synthétisées en solution grâce à des protocoles assez simples et peu coûteux, qui permettent d'obtenir des nanocristaux de forme contrôlée présentant un pic de luminescence fin, des courtes durées de vie radiatives (ns à sub-ns), des longueurs d'onde d'émission accordables et des rendements quantiques de photoluminescence à plus de 90%.^{10,11}

Toutes ces caractéristiques intéressantes, combinées à la présence de métaux lourds dans la composition chimique, ont conduit ces matériaux à devenir une tendance également dans le domaine des scintillateurs, où les pérovskites halogénées constituent de bons candidats pour la réalisation de détecteurs de rayonnements ionisants.¹² Ce domaine est d'un grand intérêt, car la détection des rayonnements à haute énergie joue un rôle crucial dans les expériences de physique des hautes énergies, les explorations de forage pétrolier, l'imagerie diagnostique, la prévention nucléaire et la sécurité intérieure.¹³⁻¹⁶

Des détecteurs de rayonnements ionisants à base de pérovskite ont été développés au cours des deux dernières décennies sous différentes formes:¹⁷ une première branche concerne les structures massives de

pérovskite en 3D, qui partagent avec les scintillateurs massifs traditionnels les avantages d'une haute densité et de méthodes de production à grande échelle, mais également les inconvénients d'un rendement lumineux de radioluminescence modéré, de longs déclin de luminescence et de coûts de production élevés.¹⁸ D'autre part, leurs nanocristaux de pérovskite halogénée à base de plomb correspondants manquent de densité globale, mais présentent une luminescence plus intense, plus rapide et réglable. Donc, une deuxième branche de recherche se concentre sur les nanostructures de pérovskite, principalement sous la forme de nanocristaux colloïdaux intégrés dans des matrices de plastique ou de résine.^{19–26} Ces dernières préservent les avantages de l'émission brillante et rapide des nanoparticules de taille quantique, et leur confèrent une bonne protection contre l'humidité et l'environnement; néanmoins, ces matrices conduisent inévitablement à un composite final de faible densité, en étant majoritairement composées de matériaux organiques. Néanmoins, dans le cas d'applications nécessitant une émission ultra rapide, comme le TOF-PET, les hétérostructures comportant des nanocristaux de LHPNC hébergés dans une matrice peuvent être la meilleure option, compte tenu des excellents taux d'émission de ces nanostructures.^{27–29}

Le manuscrit présenté décrit les stratégies explorées au cours de ce projet de thèse afin d'optimiser les performances des nanocristaux de pérovskites halogénées à base de plomb en tant que scintillateurs, sous forme liquide ou solide.

Afin de comprendre le projet derrière les approches illustrées, il est important de connaître les paramètres qui rendent ces nanostructures des scintillateurs prometteurs, comme leur luminescence intense et leur temps de déclin d'émission très rapide, assez faciles à obtenir, ainsi que leur fabrication, facile et peu coûteuse.

En revanche, il est crucial de se concentrer sur les propriétés nécessitant d'optimisation. Un paramètre clé pour un bon scintillateur est la densité globale du matériau, car elle impacte le pouvoir d'arrêt vis-à-vis des rayonnements ionisants, donc la probabilité d'interaction et, par conséquent, de radioluminescence. Ceci est particulièrement important dans le cas des nanostructures colloïdales, car elles doivent être dispersées dans une matrice pour qu'elles soient protégées de l'humidité. Une matrice, généralement organique, dilue fortement la densité globale du matériau : même les nanostructures contenant des composants avec un numéro atomique effectif Z_{eff} élevé, comme les nanocristaux de pérovskites halogénées à base de plomb abordées dans ce travail, peuvent ainsi donner lieu à des composites de faible densité.

Un autre paramètre à optimiser est le rendement de luminescence, car il joue un rôle crucial dans l'efficacité de la détection : cette caractéristique peut être impactée non seulement par la qualité des nanocristaux, mais également par leur décalage de Stokes, qui est intrinsèquement court dans ces matériaux. Ce dernier implique un recouvrement élevé entre les spectres d'absorption optique et de photoluminescence, ce qui entraîne une forte probabilité de réabsorption de la lumière qui vient d'être émise par les nanocristaux du système, et diminue et ralentit ainsi l'émission globale. De plus, cette probabilité de réabsorption augmente avec la concentration, puisque les photons émis peuvent soit se retrouver piégés dans le système, ne pouvant pas atteindre les détecteurs, soit passer par plusieurs étapes d'émission-absorption-émission avant de s'échapper du système : cela rend difficile de charger un composite avec une grande quantité de nanoparticules, ce qui d'un côté bénéficierait à la densité, mais de l'autre côté cela aurait un impact négatif sur le rendement de émission lumineuse.

Par conséquent, ce projet se concentre sur des stratégies visant à surmonter les paramètres conflictuels impactés par le court décalage de Stokes des nanocristaux pérovskites halogénées à base de plomb : augmenter la concentration des nanocristaux serait bénéfique pour le pouvoir d'arrêt global du système vis-à-vis des rayonnements ionisants, mais d'un autre côté l'auto-absorption limite la possibilité d'augmenter la concentration en nanoparticules. Ainsi, ce manuscrit de thèse décrit certaines études développées pour améliorer les performances scintillantes de telles nanostructures, en milieu liquide ou solide, en améliorant les performances des systèmes sans devoir surcharger les matrices avec les nanostructures.

La première approche concerne la scintillation liquide, car les nanocristaux de pérovskites halogénées ont récemment suscité un grand intérêt dans ce domaine, toujours en raison de leurs émissions brillantes et réglables, de leur déclin de luminescence rapide et de leur numéro atomique effectif élevé : néanmoins, leurs performances ont été évaluées principalement en tant que colorant, avec le rôle de collecter la lumière émise par un autre constituant du mélange liquide.³⁰⁻³²

Une paire d'exemples sont présents en littérature de nanocristaux de pérovskites agissant en milieu liquide en tant que véritable scintillateur, agissant à la fois comme collecteur de la radiation ionisante et émetteur de radioluminescence : une étude décrit le couplage de nanocristaux CsPbBr₃ avec le PPO,³³ qui est lui-même traditionnellement utilisé comme colorant dans les scintillateurs liquides organiques, et une autre en décrit les performances après stabilisation avec du PEG.³⁴

Autrement, les mécanismes de dépôt d'énergie dans ces nanocristaux et les facteurs limitant leurs performances restent à explorer. La scintillation liquide apparaît alors comme un sujet intéressant et une opportunité pour étudier l'interaction entre les nanocristaux de pérovskite et leurs milieux environnants : en particulier, une grande attention est portée dans ce travail sur le mécanisme de dépôt d'énergie et sur l'éventuelle interaction entre les nanocristaux dispersés et le solvant qui les entoure. En fait, si le mécanisme implique des transferts d'énergie du solvant vers les colloïdes, de la même manière que ce qui se produit dans les scintillateurs liquides organiques traditionnels, cela résoudrait le problème global de densité, car le premier collecteur d'énergie serait le solvant : par conséquent, dans ce cas, la quantité de lumière émise ne dépendrait plus strictement de la concentration en nanocristaux dispersés dans le système.

Une approche conçue de manière similaire pour modifier artificiellement le décalage de Stokes de ces nanocristaux de pérovskite consiste à les coupler avec un matériau partenaire environnant, comme un cristal massif ou des nanostructures de pérovskite similaires avec des bandes interdites légèrement différentes. Le rôle de ces derniers serait de collecter la radiation ionisante incidente, et d'en transférer l'énergie vers l'émetteur final choisi, à bande interdite la plus basse : un transfert optimal agrandirait artificiellement le décalage de Stokes du système global, entraînant ainsi une émission lumineuse élevée de la part des NCs de pérovskites jouant le rôle d'émetteurs finaux, sans avoir à en augmenter leur concentration, donc sans augmenter le risque de réabsorption de la lumière.

Le manuscrit présenté décrit les stratégies explorées au cours de ce projet de thèse afin d'explorer les performances des nanocristaux de pérovskites halogénées à base de plomb en tant que scintillateurs, et il est organisé en 5 chapitres comme suit.

Le Chapitre 1 fournit une introduction aux principaux sujets abordés dans cette thèse : un contexte fondamental est donné sur les nanomatériaux semi-conducteurs colloïdaux traditionnels et leurs caractéristiques, suivi d'un aperçu sur les nanocristaux de pérovskite. Cette dernière section explique en détail toutes les raisons qui ont rendu les nanocristaux de pérovskites halogénées à base de plomb si populaires dans divers domaines de la physique et de la chimie, en mettant davantage l'accent sur la morphologie et la chimie de surface de ces structures, et en particulier sur l'interaction de surface avec les ligands organiques qui typiquement en stabilisent les surfaces. Ensuite, des informations générales sont données sur les rayonnements ionisants, suivis de leurs détecteurs traditionnels sous la forme de scintillateurs massifs et de scintillateurs liquides, avec un aperçu des applications communes, et des avantages et inconvénients de chacun. Ce chapitre d'introduction est conclu par une explication des raisons pour lesquelles les nanocristaux LHPNC ont suscité un tel intérêt dans le domaine des scintillateurs et par un aperçu des caractéristiques nécessitant une optimisation plus poussée.

Le Chapitre 2 fournit des détails sur la synthèse et la caractérisation des nanocristaux de halogénées à base de plomb utilisés dans ce travail ; les principes de base des techniques de caractérisation optique et structurelle sont également décrits, tels que la spectroscopie d'absorption et d'émission optique, la spectroscopie d'excitation de photoluminescence et le rendement quantique de photoluminescence, la radioluminescence sous excitation X, les temps de déclin de luminescence optique et sous rayons X, la

diffraction des rayons X et la microscopie électronique à transmission. Ensuite, quelques aperçus théoriques sont donnés sur les mécanismes de formation des nanocristaux de pérovskite en forme colloïdale, en termes de nucléation et croissance ; ceci est suivi d'une illustration des méthodes d'injection à chaud et de re-précipitation assistée par ligand, qui sont les approches de synthèse les plus couramment utilisées. La dernière partie de ce chapitre traite de la description des synthèses typiques réalisées tout au long de ce travail, traitant notamment des synthèses sélectives soit de populations de nanocubes, soit de populations de nanoplaquettes, et enfin de la possibilité d'intégrer les nanostructures colloïdales dans une matrice polymérique ou dans une hétérostructure.

Le Chapitre 3 contient les travaux sur les nanocristaux de pérovskites halogénées à base de plomb en tant qu'émetteur principal en scintillation liquide : les mécanismes de dépôt d'énergie possibles envisagés sont illustrés, suivis d'une explication des paramètres qui doivent être optimisés afin de pouvoir obtenir des informations sur le mécanisme réel impliqué dans la radioluminescence. Vient ensuite l'optimisation de ces paramètres, donc la stabilité colloïdale des nanocristaux, leur taille optimale et leur rendement quantique de photoluminescence. Une fois les échantillons optimisés, ils sont testés via la technique du rapport de coïncidence triple à double, et les informations obtenues sont présentées et expliquées. La dernière section du chapitre concerne les tentatives de transfert de ces nanocristaux de pérovskite aux halogénures de plomb dans des solvants polaires tels que l'eau, en développant une coque protectrice autour des nanoparticules, dans le but d'élargir les domaines d'application de ces scintillateurs liquides.

Le Chapitre 4 contient les travaux sur la modification artificielle de décalage de Stokes des nanostructures de pérovskites halogénées : les transferts d'énergie hypothétiques sont illustrés, suivis des approches pratiques qui ont été explorées. Tout d'abord, des nanoplaquettes de pérovskite d'épaisseurs différentes ont été synthétisées via une synthèse « one-pot », ensuite empilées sur des supports en verre, et les transferts d'énergie des plus fines vers les plus épaisses ont été étudiés. Par la suite, le même principe a été appliqué à l'induction de la formation de sous-nanostructures à l'intérieur de cristaux de pérovskite 2D et de couches minces, toujours afin d'induire des transferts d'énergie internes et ainsi réduire le phénomène de réabsorption. Enfin, le couplage de nanocristaux de pérovskite aux halogénures de plomb et d'un cristal massif de BGO a été étudié, et le transfert d'énergie de ce dernier cristal massif vers les nanostructures hautement émissives a été caractérisé.

Le Chapitre de conclusions et perspectives conclut enfin le travail et discute des perspectives futures.

