



HAL
open science

Nano-objets semi-conducteurs III-V éocompatibles

Axel Maurice

► **To cite this version:**

Axel Maurice. Nano-objets semi-conducteurs III-V éocompatibles. Agrégats Moléculaires et Atomiques [physics.atm-clus]. Université de Grenoble, 2013. Français. NNT : 2013GRENY064 . tel-01367168

HAL Id: tel-01367168

<https://theses.hal.science/tel-01367168>

Submitted on 15 Sep 2016

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.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Nanophysique**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Axel MAURICE

Thèse dirigée par **Bérangère HYOT**
et codirigée par **Peter REISS**

préparée au sein du **Laboratoire de Composants pour l'Éclairage - LETI/DOPT/SCOOP/LCE**
et de l'**École Doctorale de Physique de Grenoble**

Nano-objets semi-conducteurs III–V éocompatibles

Thèse soutenue publiquement le **18/10/2013**,
devant le jury composé de :

Dr. Fabien DELPECH

Chercheur au LPCNO de l'INSA Toulouse, Rapporteur

Prof. Éric TOURNIÉ

Professeur à l'université de Montpellier, Rapporteur

Dr. Bernard GEFFROY

Chercheur au LPICM de l'École Polytechnique, Examineur

Prof. Kuntheak KHENG

Professeur à l'université Joseph Fourier, Examineur

Dr. Bérangère HYOT

Chercheur au CEA Grenoble, Directeur de thèse

Dr. Peter REISS

Chercheur au CEA Grenoble, Co-Encadrant de thèse

Dr. Stéphanie LE CALVEZ

Chercheur au CEA Grenoble, Invitée



À ma grand-mère...

Remerciements

En premier lieu, je souhaite adresser mes remerciements à Bernard ANDRÉ, Patrick CHATON, Jean-Pierre TRAVERS et Émilie VIASNOFF pour leur accueil et leur confiance tout au long de ces trois années de thèse. Lors de nos rencontres souvent brèves, j'ai toujours été touché par l'intérêt sincère qu'ils ont porté à l'avancement de mes recherches et par leurs encouragements bienveillants.

Merci également à Fabien DELPECH, Éric TOURNIÉ, Bernard GEFFROY et Kuntheak KHENG de s'être joints à mon jury et d'avoir eu à cœur d'examiner mes travaux de thèse. J'ai particulièrement apprécié leur volonté d'échanger sur le sujet, en témoignent les nombreuses questions auxquelles j'ai dû faire face lors de la soutenance.

Je souhaite bien sûr exprimer toute ma gratitude envers ma directrice de thèse, Bérangère HYOT, pour m'avoir accordé les moyens nécessaires à l'obtention de ce diplôme. À travers son soutien, ses conseils et son enthousiasme, elle a très souvent su trouver les mots justes pour me redonner du courage dans les moments les plus difficiles et m'aider à remplir au mieux les objectifs fixés. Je lui souhaite le meilleur tant sur le plan personnel que professionnel et j'espère que de nombreux thésards auront, comme moi, la chance de travailler sous sa direction.

Un grand merci également à mon co-encadrant, Peter REISS, pour son expertise scientifique et sa bonne humeur. Ces trois années passées à ses côtés ont été ponctuées de moments inoubliables tant sur le plan scientifique et humain — à l'image des conférences en Espagne, puis à Strasbourg — que d'un point de vue sportif à l'occasion, notamment, des matches de foot physiquement très « engagés » qui nous ont parfois opposés. J'ai toujours été impressionné par son état d'esprit, savant dosage de sérieux et d'humour, face aux problèmes que nous avons parfois rencontrés. Je sais que je n'ai pas toujours été à la hauteur de ses attentes, notamment en ski de fond, mais j'y travaille c'est promis !

Je tiens aussi à adresser mes plus sincères remerciements à Stéphanie LE CALVEZ pour le temps qu'elle m'a généreusement consacré lors de ma dernière année de thèse. J'ai particulièrement été touché par son accueil, son implication dans l'avancement de nos travaux et son désir de partager son expertise. Nos discussions, notamment à propos de mon orientation professionnelle, ont constitué une aide précieuse à mes yeux. Enfin, je la remercie pour sa gentillesse en toutes circonstances et lui souhaite beaucoup de bonheur pour la suite.

Merci à Miguel LOPEZ HARO pour la réalisation et l'interprétation des clichés de microscopie haute-résolution. J'ai beaucoup apprécié nos échanges, qu'ils aient eu lieu autour du « Titan Ultimate » ou d'une balle en cuir les lundis soir. ¡Muchas gracias por tu ayuda !

Merci également à mon stagiaire, Tim SENDEN, pour sa rigueur et son enthousiasme. Malgré mon emploi du temps quelque peu chargé, j'espère avoir réussi à lui transmettre un peu de mon expérience dans le domaine de la synthèse des nanocristaux. En tout cas, je lui souhaite de tout cœur la réussite qu'il mérite dans ses études comme au guidon de son vélo.

Je tiens ensuite tout particulièrement à remercier Antoine DE KERGOMMEAUX, pour tous les moments que nous avons vécus ensemble au travail comme en dehors. Je salue particulièrement son implication exemplaire dans ses recherches, n'ayant de cesse d'explorer de nouvelles voies (ou de réaliser des schémas Blender). Sa motivation presque contagieuse, ses précieux conseils et ses saillies humoristiques de très bon goût m'ont beaucoup réconforté. Aujourd'hui, le collègue un peu « louche » des premiers jours est devenu un ami très proche (surtout depuis une fameuse conférence en Espagne. . .) et j'espère que nous garderons le contact encore très longtemps.

Merci à Angela FIORE, notre *mamma* à tous (« bah. . . OK! »), Cécile PHILIPPOT, Olga BURCHAK et Pascale CHENEVIER. Vous avez illuminé mes journées de vos éclats de rire et de votre bienveillance. Je remercie également tout particulièrement Dmitri ALDAKOV pour son humour, sa joie de vivre et ses innombrables « pourquoi ? » (je sais, je ne dois pas être le premier à le dire. . .)

Un grand merci aussi à mes collègues thésard(e)s Sudarsan TAMANG, Chiara OTTONE, Fleur THISSANDIER, Aurélie LEFRANÇOIS, Elsa COUDERC, Franz FUCHS, Thuy UNG, Lucia HARTMANN et Ashley GAULDING pour leur aide et leur sympathie au quotidien. M'ayant permis de m'intégrer très facilement dans l'équipe, ils ont également largement contribué à maintenir une ambiance de travail très agréable au sein du laboratoire. Un petit clin d'œil également aux derniers arrivés, Clément THOMASSÉ, Louis VAURE, Lucia MATTERA et David « Xabi » ARADILLA. Merci pour tous ces moments vécus ensemble !

Merci aux stagiaires — notamment à Onintza ROS, Mathieu FOUCAUD et David GENDRON le « fascinateur » — ainsi qu'à Kars DE VET et Jérémy BRANDEL (¡la última y nos vamos!) qui ont partagé mon bureau l'espace de quelques mois.

Merci bien sûr aux permanents du LEMOH, Renaud DEMADRILLE, Jérôme FAURE-VINCENT, Yann KERVELLA et Christian LOMBARD qui se sont toujours montrés à mon écoute. Merci tout particulièrement à Stéphanie POUGET et David DJURADO pour ces instants de recherche intense et de pur délire vécus dans les froides entrailles de l'ESRF (et tant pis pour la Villeneuve!) Merci également à notre historien auvergnat Frédéric CHANDEZON pour ses anecdotes croustillantes et son soutien, ainsi qu'à Adam PRON pour ses leçons de verrerie (agrémentées des fameux « coups de fusil » que ne manquait pas d'émettre un chalumeau quelque peu capricieux. . .)

Merci à Sylvia MEUNIER DELLA GATTA, Tony MAINDRON, Rémi FAMULOK, Jean-Yves SIMON, Hani KANAAN et Karim BOUZID pour leur accueil et leurs conseils avisés.

Merci à MUSE, The Vaccines, R.A.T.M., Bob MARLEY, Ray CHARLES. . . pour leur aide durant la rédaction de ce manuscrit, n'en déplaise aux curieux qui n'auront pas manqué de me railler en observant mes mouvements d'épaules oscillatoires suscités par l'écoute de ce dernier !

Merci à ma famille et à mes amis pour leur soutien tout au long de ces trois années. Une pensée notamment pour mon grand frère, qui a su me transmettre très tôt son goût pour la Physique, ainsi qu'à mes parents pour m'avoir donné la possibilité de poursuivre mes études dans d'excellentes conditions.

Évidemment, un très grand merci à Angélique pour ses précieux encouragements et son indéfectible soutien durant ces trois années. Outre celui de compagne, tu as aussi parfaitement assumé tour à tour des rôles aussi variés que ceux de psychologue, correctrice, conseillère d'orientation. . . Je ne pouvais pas être mieux entouré !

Introduction

Une véritable révolution est en marche : depuis plusieurs années, le secteur de l'électronique connaît une forte mutation au gré de l'apparition de nouveaux champs d'application jusqu'alors inaccessibles. Issus de recherches intensives, de l'émergence de nouvelles technologies et de la mise au point de nouveaux matériaux et méthodes de fabrication, des dispositifs d'éclairage et d'affichage innovants sont peu à peu mis sur le marché. Ainsi, panneaux d'affichage animés, larges écrans fins et flexibles dotés de contrastes élevés, fenêtres transformées en surfaces d'éclairage à la tombée du jour, etc. feront sans doute bientôt partie de notre quotidien.

Parmi les technologies capables de relever les défis de demain, celle des diodes électroluminescentes organiques (OLEDs : *Organic Light Emitting Diodes*) semble s'imposer comme une alternative majeure aux dispositifs traditionnels en alliant d'excellents rendus de couleur à des consommations électriques faibles. Ces atouts ont fortement contribué à la récente percée des OLEDs sur des marchés tels que l'électronique « grand public » et la téléphonie mobile. Cette technologie est en outre compatible avec la production de dispositifs d'affichage transparents et flexibles. Malheureusement, les coûts de fabrication des OLEDs demeurent encore élevés et leur durée de vie n'est pas toujours satisfaisante. Chercheurs et industriels commencent donc à envisager l'intégration de nouveaux objets — les *quantum dots* — dans des structures très similaires à celles des OLEDs, afin de repousser les limites de cette technologie. De tels dispositifs sont alors qualifiés de QD-LEDs (*Quantum Dot Light Emitting Diodes*), littéralement « diodes électroluminescentes à boîtes quantiques ».

D'une manière générale, les *quantum dots* semi-conducteurs — particules cristallines de quelques nanomètres dont l'émission peut être ajustée par une simple modification de leur taille — ont déjà fait l'objet de nombreuses études. Parmi les différents procédés d'élaboration de ces objets, la synthèse chimique par voie colloïdale permet avantageusement la production, à bas coût et en grande quantité, de nanoparticules dotées d'une faible dispersion en taille. Cette technique donne en effet des résultats très satisfaisants, notamment dans le cas des chalcogénures de cadmium. Cependant, la directive européenne RoHS (révision 2012/19/EU publiée le 24 juillet 2012 au Journal officiel de l'Union européenne) vise à proscrire l'emploi de telles substances pour la construction des appareils électroniques commercialisés en Europe après juillet 2006. Il paraît donc indispensable de se tourner vers des matériaux alternatifs qui ne nuisent pas à la santé des consommateurs.

Au vu de leurs propriétés physiques particulièrement attrayantes et de leur toxicité faible, les semi-conducteurs III-V sont susceptibles de relever un tel défi. La synthèse colloïdale de nanocristaux à base de matériaux appartenant à cette famille est toutefois bien plus ardue que dans le cas des chalcogénures de cadmium, notamment car les précurseurs disponibles sont généralement dotés d'une réactivité moindre. Au cœur de cette problématique, mes travaux de thèse se sont articulés autour de la mise au point d'un nouveau protocole de synthèse de nanocristaux d'antimoniure d'indium, l'optimisation de la stabilité et des propriétés optiques de particules de phosphore d'indium et l'intégration de ces dernières dans des dispositifs électroluminescents.

Le premier chapitre de ce manuscrit sera tout d'abord dédié à la description des réalités technologiques et économiques liées à l'univers des OLEDs. Des notions théoriques concernant le fonctionnement des

diodes électroluminescentes et les remarquables propriétés des *quantum dots* seront ensuite exposées. Puis, l'intérêt de l'utilisation de nanocristaux à base de matériaux semi-conducteurs III-V pour la fabrication de dispositifs opto-électroniques sera mis en évidence.

Le deuxième chapitre couvrira l'élaboration par voie colloïdale de *quantum dots* à base d'antimoniure d'indium, dont l'utilisation n'est pas prohibée par la directive européenne RoHS et qui présentent par ailleurs des propriétés physiques remarquables. Le protocole de synthèse mis au point pour la production de nanocristaux d'InSb sera donc détaillé et l'influence des différents paramètres sera examinée. Les caractéristiques des particules ainsi obtenues seront également évaluées.

Le troisième chapitre traitera de la synthèse chimique de nanoparticules de phosphure d'indium, dont les propriétés sont compatibles avec l'émission de lumière dans le spectre visible et dont la toxicité est très faible. Ces nanocristaux seront dotés de coquilles épaisses, leur permettant de conserver une bonne photo-stabilité. La réalisation de structures à gradient de composition fera notamment l'objet d'une étude approfondie.

Enfin, le quatrième chapitre sera consacré à l'élaboration et à la caractérisation de dispositifs QD-LED comportant une couche active à base de nanocristaux de phosphure d'indium. Ces premiers prototypes permettront, entre autres, de valider la méthode de dépôt utilisée pour l'intégration des particules semi-conductrices au sein de l'empilement.

Table des matières

1	Introduction générale	1
1.1	Panorama technologique et économique : les OLEDs	2
1.1.1	Historique	2
1.1.2	Les OLEDs pour l’affichage	4
1.1.3	Les OLEDs pour l’éclairage	7
1.1.4	Principe de fonctionnement	9
1.2	Généralités sur les <i>quantum dots</i>	14
1.2.1	Définitions	14
1.2.2	Confinement quantique	14
1.2.3	Stratégies de synthèse des nanocristaux	23
1.2.4	Intérêt de l’emploi de <i>quantum dots</i> pour la fabrication de LEDs	26
1.3	Les semi-conducteurs III–V, des matériaux prometteurs	28
1.3.1	Nécessité d’une alternative aux substances toxiques	28
1.3.2	Avantages liés à l’utilisation des matériaux III–V	29
	Bibliographie	31
2	Nanocristaux d’antimoniure d’indium	35
2.1	État de l’art	35
2.1.1	Paramètres physiques de l’antimoniure d’indium	35
2.1.2	Impact de la taille sur la largeur de bande interdite	38
2.1.3	Synthèse de nanocristaux d’antimoniure d’indium	39
2.2	Influence des paramètres de synthèse	50
2.2.1	Choix du précurseur d’antimoine	50
2.2.2	Présentation de la synthèse par injection de stibine	51
2.2.3	Choix du précurseur d’indium	53
2.2.4	Sélection des surfactants	57
2.2.5	Température et durée de réaction	59
2.2.6	Effets de la concentration	62
2.3	Optimisation du protocole	63
2.3.1	Influence de la phase de recuit	63
2.3.2	Maîtrise de la durée d’injection	63
2.3.3	Résumé du protocole optimisé	66
2.3.4	Tentatives d’observation de la photoluminescence	69
	Bibliographie	73
3	Nanocristaux de phosphure d’indium	77
3.1	État de l’art	78
3.1.1	Paramètres physiques du phosphure d’indium	78
3.1.2	Impact de la taille sur la largeur de bande interdite	78
3.1.3	Synthèse de nanocristaux d’InP	81
3.2	Synthèse de nanocristaux d’InPZnS	87

3.2.1	Protocole expérimental	87
3.2.2	Caractérisations optiques	88
3.2.3	Étude synchrotron du déroulement de la synthèse	90
3.3	Synthèse de nanocristaux avec coquille à gradient de composition	94
3.3.1	Intérêt d'une coquille à gradient de composition	94
3.3.2	Protocole expérimental	94
3.3.3	Caractérisations optiques	95
3.3.4	Optimisation de la synthèse	97
	Bibliographie	101
4	Réalisation de QD-LEDs	103
4.1	État de l'art des dispositifs de type QD-LED	104
4.2	Élaboration de dispositifs à partir de nanocristaux de phosphore d'indium	105
4.2.1	Techniques de dépôt des couches organiques et inorganiques	105
4.2.2	Optimisation de la qualité du dépôt de QDs	107
4.3	Élaboration des dispositifs	111
4.3.1	Propriétés des nanocristaux employés	111
4.3.2	Choix des matériaux	112
4.3.3	Caractérisations électro-optiques	115
	Bibliographie	121

Annexes

A	Matériaux entrant dans la fabrication des OLEDs et QD-LEDs	i
B	Mesure du rendement quantique	iii
C	Diffraction de rayons X	v
C.1	Rappels théoriques	v
C.2	Présentation concise de l'ESRF	vi
C.3	Description d'une ligne de lumière	viii
D	Préparation des échantillons	ix
D.1	TEM/STEM	ix
D.2	Diffraction de rayons X	ix
D.3	Analyse élémentaire	ix

Table des figures

1.1	Photographie de la face arrière du compact numérique « EasyShare LS633 » de Kodak équipé d'un écran OLED.	3
1.2	Téléviseur OLED « XEL-1 » commercialisé par Sony entre 2008 et 2010.	3
1.3	Vue de trois-quarts (a) et de côté (b) du téléviseur OLED exposé par LG au CES 2012. Photographies (c) du téléviseur OLED incurvé dévoilé par LG et (d) des écrans flexibles « YOUM » présentés par Samsung au CES 2013.	5
1.4	Tableau comparatif des caractéristiques associées aux écrans AMOLED et AMLCD. (d'après [5])	6
1.5	Prévisions de croissance des revenus issus de la vente d'afficheurs OLED. (d'après [5]) .	7
1.6	Parts de marché des principaux fournisseurs d'écrans OLED au dernier trimestre de l'année 2011. (d'après [5])	7
1.7	Diagramme en radar comparant les différentes caractéristiques de l'éclairage par LED et OLED. (d'après [11])	8
1.8	Prévisions de croissance des revenus issus de la vente d'éclairages OLED. (d'après [5])	9
1.9	Prévisions de croissance des marchés de l'affichage et de l'éclairage à base d'OLEDs. (d'après [12])	9
1.10	Caractéristique J(V) des dispositifs opto-électroniques (diodes, cellules solaires et photodiodes). (d'après [13])	10
1.11	Schéma illustrant le principe de fonctionnement d'une OLED simple : (A) injection des porteurs, (B) transport en direction de l'électrode opposée, (C) recombinaison et (D) émission et extraction de lumière. (d'après [13,14])	11
1.12	Schéma illustrant le principe de fonctionnement d'une OLED multicouche optimisée. (d'après [13])	12
1.13	Diagramme de chromaticité x,y établi par la CIE en 1931.	13
1.14	Représentation tri-dimensionnelle d'une QD-LED <i>bottom emission</i> comportant un film de nanocristaux sphériques pris en « sandwich » entre des couches organiques assurant le transport et le blocage des porteurs. (d'après [15])	14
1.15	De gauche à droite : évolution de la structure électronique entre le solide massif et des NCx de tailles décroissantes. (d'après [18])	15
1.16	Représentation schématique d'une boîte quantique unidimensionnelle. (d'après [22]) . .	16
1.17	Illustration simplifiée des bords de bandes pour un semi-conducteur à <i>gap</i> direct. Les modifications locales de la courbure des bandes proviennent du fait que m^* dépend aussi de k . (d'après [24])	18
1.18	Courbes traduisant l'augmentation de la largeur de bande interdite en fonction du rayon, pour des NCx de différents types, tracées selon le modèle de BRUS. (d'après [18]) . . .	19
1.19	Représentation schématique du mécanisme de phosphorescence. (d'après [31])	21
1.20	Schéma représentant les phénomènes optiques se produisant (a) dans les matériaux massifs et (b) dans les nanocristaux semi-conducteurs de CdSe (d'après [30,32]) et (c) illustration de leurs impacts sur les spectres d'absorption et de fluorescence (décalage de STOKES). (d) Effet de la modification de la taille des particules sur les propriétés d'émission pour des nanocristaux d'InP. (d'après [33])	22

1.21	(a) Schéma traduisant les deux principaux types d'alignements de bandes pour les systèmes cœur/coquille. Représentation (b) de la structure d'une nanoparticule cœur/coquille et (c) de la contrainte à l'interface résultant d'une différence de paramètres de maille trop importante. (d'après [37])	23
1.22	(a) Diagramme de LAMER et DINEGAR traduisant l'évolution du degré de sursaturation S en fonction du temps et (b) représentation schématique des étapes de germination et de croissance. (d'après [37,49])	25
1.23	Énergies de bande interdite et paramètres de maille de divers semi-conducteurs à température ambiante. Les matériaux dont le nom est suivi d'une astérisque (*) possèdent un gap indirect. (d'après [61])	28
2.1	(a) Représentation schématique de la maille élémentaire d'InSb. Les atomes d'indium et d'antimoine, représentés ici par des sphères de couleurs distinctes, forment deux réseaux cubiques à faces centrées qui s'interpénètrent. (b) Première zone de BRILLOUIN de la maille cubique à faces centrées avec mention des points de haute symétrie.	36
2.2	Structure de bandes de l'antimoniure d'indium déterminée par un calcul de pseudopotential non local. (d'après [4])	37
2.3	Variations théoriques de la largeur de bande interdite, pour des nanocristaux d'antimoniure d'indium de forme sphérique et de structure zinc-blende, calculées par l'approximation de la masse effective (courbe verte, en pointillés). Largeur de bande interdite de ces mêmes nanocristaux dans le cadre du modèle des liaisons fortes (courbe orange). La largeur de bande interdite du matériau massif (en noir) est également représentée pour comparaison.	39
2.4	(a) Image TEM de films minces de SiO ₂ contenant des nanocristaux d'InSb, (b) image TEM haute résolution d'un nanocristal d'InSb de 8 nm et (c) histogramme des tailles tracé à partir de (a). (d'après [11])	40
2.5	Largeur de bande interdite optique des films InSb/Al–O en fonction du diamètre des particules d'InSb. Les <i>gaps</i> optiques obtenus dans l'étude [12] sont représentés par des triangles pleins. Les cercles représentent les valeurs obtenues dans l'étude de ZHU <i>et al.</i> [15] pour des nanoparticules d'InSb dans une matrice de SiO ₂ . La ligne pointillée provient des résultats obtenus par l'approximation de BRUS [6, 7] tandis que la ligne en trait plein montre les résultats du modèle de NOSAKA [13]. (d'après [11])	41
2.6	(a) Image STEM des particules d'InSb et (b) nanocristal isolé sur lequel il est possible de distinguer des plans atomiques. (d'après [17])	42
2.7	Spectres d'absorbance (ligne rouge continue) et d'émission (ligne pointillée bleue, excitation à 475 nm) des nanoparticules d'InSb. (Photo) Ces dernières sont stables dans des solvants organiques tels que l'hexane, mais sont totalement insolubles dans le méthanol. (d'après [17])	42
2.8	(a) Cliché TEM réalisé sur un échantillon de nanoparticules d'InSb et (b) diffractogramme enregistré sur ces mêmes particules révélant que leur structure est de type zinc-blende, identique à celle du matériau massif. (d'après [19])	43
2.9	Images TEM de nanocristaux d'InSb préparés à 180 °C (a) et 300 °C (b) par voie solvothermale. (d'après [20])	43
2.10	(a,b) Clichés TEM d'échantillons d'InSb présentant respectivement un diamètre moyen de 4,2 et 6,3 nm. (c) Clichés TEM haute résolution de nanocristaux d'InSb présentant différentes orientations. (d) Diffractogramme X de nanoparticules d'InSb de différentes tailles. Les diamètres inscrits au dessus de chaque courbe sont estimés par la formule de SCHERRER, appliquée à la largeur à mi-hauteur prise sur les pics de la réflexion (111). Les lignes verticales (en bas) correspondent aux positions et intensités des réflexions observées dans l'InSb massif. (d'après [21])	44

2.11	(a) Spectres d'absorbance de nanocristaux d'InSb (dispersés dans du tétrachloroéthylène) de tailles diverses, comprises entre 3,3 et 6,5 nm. (b) Variation du <i>gap</i> optique des particules (en rouge), mesuré à température ambiante en fonction de leur taille, et comparaison avec le modèle théorique d'EFROS et ROSEN (en bleu). (c) Spectres d'absorbance (en noir) et de photoluminescence (en rouge) de nanoparticules d'InSb ayant subi un tri en taille par précipitation sélective. (d'après [21])	45
2.12	(A–C) Clichés TEM haute- et basse-résolution de nanoparticules d'InSb de forme sphérique et histogramme de tailles associé. (D,E) Clichés TEM basse-résolution et histogramme de tailles des nano-bâtonnets d'InSb obtenus dans la trioctylphosphine (TOP). (F–I) Nanocristaux sphériques d'InSb élaborés dans la trioctylamine (TOA) et dont la taille moyenne peut être contrôlée par l'ajustement de la durée de croissance (5–15 min). (d'après [23])	46
2.13	Variation des propriétés optiques de nanoparticules d'InSb de structure wurtzite en fonction de leur taille. (A) Spectres d'absorbance pour différents diamètres de particules et distributions en taille correspondantes (estimées à partir des clichés TEM). (B) Comparaison de la variation de la largeur de bande interdite observée expérimentalement avec le modèle théorique d'EFROS et ROSEN. Les croix représentent les diamètres extérieurs des nanoparticules tandis que les ronds correspondent aux dimensions des cœurs, sans tenir compte de la couche superficielle d'oxyde. (C) Spectres d'absorbance et de photoluminescence de nanocristaux d'InSb d'un diamètre de 8,5 nm environ. (d'après [23])	47
2.14	Schéma du montage expérimental employé pour la synthèse de nanocristaux d'InP par injection de phosphine. Le ballon tricol (A) abrite le milieu réactionnel tandis que le ballon (B) est le siège de la production de phosphine, la colonne (C) permettant ensuite de sécher cette dernière. À température élevée, le réfrigérant (E) condense les vapeurs provenant du ballon A. Enfin, le piège (D) neutralise les molécules de phosphine n'ayant pas réagi. (d'après [25])	48
2.15	(a) Clichés TEM de particules d'InP d'un diamètre moyen de 3 nm (à gauche) et de 6,4 nm (au milieu et à droite). (b) Diffractogramme X réalisé sur les particules d'InP (source Co, $\lambda = 1,789 \text{ \AA}$, 50 kV/35 mA). (c) Spectres de photoluminescence des particules d'InP brutes ($\times 5$), de nanocristaux cœur/coquille d'InP/ZnS et (d) spectres de PL normalisés d'une série d'échantillons d'InP/ZnS. Longueur d'onde d'excitation : 450 nm. (d'après [25])	48
2.16	Schéma du montage expérimental employé pour la synthèse de nanocristaux d'InAs par injection d'arsine. La partie droite du montage abrite le milieu réactionnel proprement dit — <i>i.e.</i> l'endroit où les particules seront fabriquées — tandis que la partie gauche sert à produire l'arsine. (d'après [27])	49
2.17	Structure chimique du tartrate de potassium et d'antimoine (APT).	50
2.18	Schéma du montage expérimental employé pour la synthèse de nanocristaux d'InSb par injection de stibine.	52
2.19	(a) Cliché STEM de l'un des premiers échantillons obtenus en utilisant l'acétate d'indium comme source d'indium, (b) image TEM haute résolution associée. (c) Diffractogramme X (source Cu, $K\alpha$) enregistré sur un échantillon ayant subi un recuit de 1 h à 200 °C.	54
2.20	(a) Cliché STEM d'un échantillon obtenu en utilisant le triméthylindium comme source d'indium et (b) diffractogramme X associé. (c) Diffractogramme enregistré sur un échantillon ayant subi un recuit de 2 h à 200 °C. (source Cu, $K\alpha$)	55
2.21	Clichés TEM d'échantillons produits sans DDA par injection à 120 °C (a) et avec DDA par injection à 130 °C (b), 140 °C (c) et 160 °C (d).	58

2.22	Diffractionogrammes X (source Cu, $K\alpha$) permettant de visualiser l'évolution de la cristallinité des particules en fonction de la température de réaction. Les réflexions correspondant à la structure du matériau massif (JCPDS n° 04-001-0014) sont données pour comparaison (lignes oranges, en pointillé).	60
2.23	Clichés STEM (a) et HAADF (b et c) des particules produites à une température d'environ 210 °C.	61
2.24	Clichés HAADF réalisés sur les particules obtenues selon le protocole optimisé décrit ci-après avec une concentration « normale » (a) et double (b). Les histogrammes de taille associés sont placés sous l'image correspondante.	62
2.25	Diffractionogrammes X (source Cu, $K\alpha$) enregistrés après 0, 30, 60 et 90 min de recuit à 210 °C. Les réflexions correspondant à la structure du matériau massif (JCPDS n° 04-001-0014) sont données pour comparaison (lignes oranges, en pointillé).	64
2.26	Schéma du montage modifié dans lequel deux robinets V1 et V2 ont été ajoutés afin de confiner la stibine lors de la réaction conduisant à sa production.	65
2.27	Clichés STEM des particules d'antimoniure d'indium obtenues (a) sans et (b) avec l'utilisation des robinets afin de confiner la stibine préalablement à son injection dans le milieu réactionnel.	65
2.28	(a,b) Clichés STEM et TEM basse-résolution de l'un des meilleurs échantillons obtenus en utilisant l'acétate d'indium comme source d'indium. (c) Image TEM haute résolution et (d) image par transformée de Fourier associée.	67
2.29	Diffractionogramme (source Cu, $K\alpha$) enregistré sur un échantillon ayant subi un recuit de 1 h à 200 °C. Les réflexions correspondant à la structure du matériau massif (JCPDS n° 04-001-0014) sont données pour comparaison (lignes verticales noires).	67
2.30	Analyse EDX de nanocristaux d'antimoniure d'indium d'un diamètre moyen de 8,8 nm obtenus par injection de stibine à 165 °C suivie d'un recuit à 210 °C pendant 1 h. Le spectre intégré indique une composition presque équiatomique : $\text{In}_{0,48}\text{Sb}_{0,52}$	68
2.31	(a) Spectre d'absorbance proche infrarouge des NCx d'InSb d'un diamètre moyen de 8,8 nm dispersés dans le TCE. (b) Variations théoriques de la largeur de bande interdite, pour des nanocristaux d'InSb de forme sphérique, calculées par l'approximation de la masse effective (courbe verte). Largeur de bande interdite de ces mêmes nanocristaux dans le cadre du modèle des liaisons fortes (courbe orange). La position de la largeur de bande interdite des nanocristaux de 8,8 nm de diamètre, extraite des données d'absorbance, est représentée par une croix.	69
2.32	Cliché TEM permettant d'apercevoir la coquille amorphe entourant les particules d'antimoniure d'indium préparées selon notre protocole.	70
2.33	Désaccord de paramètre de maille et décalage dans le <i>bulk</i> des bandes de valence et de conduction (ΔBV et ΔBC , respectivement) de différents matériaux par rapport à l'antimoniure d'indium.	71
3.1	Variations théoriques de la largeur de bande interdite, pour des nanocristaux de phosphore d'indium de forme sphérique, calculées par l'approximation de la masse effective (courbe verte, en pointillés). Largeur de bande interdite de ces mêmes nanocristaux dans le cadre du modèle des liaisons fortes (courbe orange). La largeur de bande interdite du matériau massif (en noir) est également représentée pour comparaison.	79
3.2	Variations théoriques de la largeur de bande interdite, pour des nanocristaux de phosphore d'indium (courbe orange) et d'antimoniure d'indium (courbe violette) de forme sphérique, calculées dans le cadre du modèle des liaisons fortes. Les largeurs de bande interdite respectives des matériaux massifs sont également représentées pour comparaison.	80
3.3	(a) Diffractionogramme de rayons X et (b) cliché TEM haute résolution des nanocristaux d'InP préparés dans un mélange de TOP/TOPO. (d'après [7])	81
3.4	Spectres d'absorbance et d'émission à température ambiante des nanocristaux d'InP traités à l'acide fluorhydrique, pour différentes tailles de particules. (d'après [11])	82

3.5	(a) Spectres de photoluminescence de nanocristaux cœur/coquille d'InP/ZnS de différentes tailles. (b) Cliché TEM (diamètre moyen des particules : 4,5 nm). Échantillons de nanocristaux de différentes tailles photographiés sous éclairage naturel (c) et sous lampe UV (d). (e) Mécanisme proposé pour expliquer la passivation des NCx d'InP. Les molécules de HDA et de carboxylate de zinc restent à la surface des particules et confinent les électrons excités au sein des bandes d'énergie du cristal. (d'après [16])	83
3.6	(a) Évolution des spectres de photoluminescence (excitation à 400 nm) et d'absorbance en fonction du temps de réaction (décalés verticalement pour plus de clarté). (b) Photographie de quelques échantillons placés sous lampe UV. (c) Évolution du rendement quantique de fluorescence et de la largeur du pic de photoluminescence (de gauche à droite, le temps de réaction augmente). (d'après [17])	84
3.7	(a) Représentation schématique du protocole de synthèse permettant de produire des nanocristaux d'InP/ZnSeS. (b) Évolution temporelle de la proportion de sélénium dans la coquille, q , durant la formation de celle-ci. (d'après [19])	85
3.8	(a) Représentation schématique de la procédure de synthèse permettant l'obtention des nanocristaux d'InP/ZnS. (b) Photographie d'échantillons sous lampe UV pour diverses proportions InP:ZnS (c) Spectres de photoluminescence des nanoparticules ainsi obtenues en faisant varier les proportions InP:ZnS (de gauche à droite, ce rapport augmente). (d'après [22])	86
3.9	Schéma du montage expérimental employé pour la synthèse de nanocristaux d'InPZnS par <i>heating-up</i>	88
3.10	Absorbance (courbe verte) et photoluminescence (courbe rouge, excitation à 400 nm) des nanoparticules d'InPZnS synthétisées selon le protocole de Li <i>et al.</i> [17].	89
3.11	Photoluminescence intégrée en fonction de l'absorbance à 480 nm pour 3 solutions de rhodamine 6G dans l'éthanol et de nanoparticules d'InPZnS dans le chloroforme (RQ = 24 %).	89
3.12	Photographies (a) du four destiné à reproduire la montée en température et (b) du dispositif expérimental employé pour l'analyse <i>in situ</i> de la croissance de nanocristaux par <i>heating-up</i> . (1) Faisceau de rayons X incident, (2) hexapode servant à aligner le porte-échantillon, (3) détecteur 2D Maxipix et (4) goniomètre permettant de déplacer le bras détecteur.	91
3.13	Schéma de la configuration retenue pour l'analyse de la croissance des nanoparticules par diffraction de rayons X (vue de dessus). Pour des raisons de clarté, l'échelle n'est pas respectée.	91
3.14	(a) Photographie d'un détecteur 2D Maxipix développé par l'ESRF. (b) Exemple de cliché enregistré par ce même détecteur.	91
3.15	Diffractionogrammes enregistrés durant la montée en température ($E = 16$ keV). Les courbes ont été décalées verticalement pour une meilleure lisibilité. Les lignes verticales en pointillés représentent la position des pics de diffraction du phosphore d'indium massif (JCPDS n° 00-032-0452).	93
3.16	Diffractionogramme enregistré sur l'échantillon obtenu en fin de synthèse ($E = 16$ keV). Les réflexions correspondant à la structure du matériau massif sont données pour comparaison (lignes vertes).	93
3.17	Courbes (a) d'absorbance et (b) de photoluminescence (excitation à 400 nm) des échantillons prélevés toutes les 5 min durant la croissance de la coquille de ZnSeS.	95
3.18	Représentation schématique du diagramme de bandes associé à une structure théorique de nanocristaux d'InP recouverts par une coquille de ZnSeS à gradient de composition. Les désaccords de paramètre de maille sont rappelés en vert. (d'après [19])	96
3.19	Photoluminescence intégrée en fonction de l'absorbance à 480 nm pour 3 solutions de rhodamine 6G dans l'éthanol et de nanoparticules dans le chloroforme avant (RQ = 24 %) et après (RQ = 10 %) croissance de la coquille de ZnSeS.	96

3.20 (a) Absorbance (courbe verte) et photoluminescence (courbe rouge, excitation à 420 nm) de l'échantillon « optimisé » de nanocristaux recouverts de coquilles à gradient de composition. (b) Photographie de ce même échantillon à la lumière ambiante (à gauche) et sous lampe UV (à droite).	98
4.1 Prototypes d'écrans réalisés à partir de nanocristaux semi-conducteurs. (d'après [2,3])	104
4.2 Schéma présentant les différents éléments constitutifs d'un dispositif de test QD-LED.	105
4.3 Schéma illustrant la méthode de LANGMUIR-SCHAEFER <i>stamping</i> qui permet de reporter, par voie sèche, un film de nanocristaux au sein de l'empilement QD-LED. (d'après [8])	107
4.4 Photographie de la boîte contenant le substrat de silicium et le mélange nécessaire à l'élaboration des futurs tampons de PDMS.	107
4.5 Illustration en coupe de la formation d'une monocouche à l'interface air/eau avant (à gauche) et après (à droite) compression.	108
4.6 Représentation des « isothermes » de la pression de surface en fonction de l'aire pour un film de LANGMUIR et des molécules à différentes étapes.	109
4.7 Photographie d'un film de nanocristaux ayant subi un <i>collapse</i> , observé sous lampe UV.	109
4.8 Exemple de courbe isotherme reliant la pression de surface à l'aire par molécule pour une solution de nanocristaux d'InP/ZnS à 1 mg/mL.	110
4.9 Photographie de la cuve de LANGMUIR lors de la compression d'un film de nanocristaux d'InP/ZnS.	110
4.10 Estimation de la position des niveaux HOMO/LUMO associés aux différents nanocristaux employés pour la réalisation de dispositifs électroluminescents.	111
4.11 Schéma des différents empilements réalisés.	113
4.12 Représentation schématique du véhicule de test réalisé sur un <i>wafer</i> de 200 mm. Les carrés de couleur indiquent les zones couvertes par les différents films de nanocristaux après transfert.	114
4.13 Spectre d'électroluminescence (EL, courbe pleine verte) sous 5 V d'un dispositif élaboré selon la configuration n°4 et dans lequel ont été intégrés des nanocristaux dotés de coquilles ZnSeS. Les spectres d'EL de la diode témoin sans QDs (courbe noire) et de photoluminescence des QDs en solution (PL, excitation : 400 nm, courbe verte en pointillés) sont fournis pour comparaison.	115
4.14 (a) Spectre d'électroluminescence (courbe pleine rouge) sous 5 V d'un dispositif élaboré selon la configuration n°4 et dans lequel ont été intégrés des nanocristaux d'Aldrich émettant dans le rouge. Les spectres d'EL de la diode témoin (courbe noire) et de photoluminescence des QDs en solution (excitation : 480 nm, courbe rouge en pointillés) sont fournis pour comparaison. (b) Schéma théorique de l'empilement réalisé.	116
4.15 (a) Spectre d'électroluminescence (courbe pleine verte) sous 5 V d'un dispositif élaboré selon la configuration n°4 et dans lequel ont été intégrés des nanocristaux d'Aldrich émettant dans le vert. Les spectres d'EL de la diode témoin (courbe noire) et de photoluminescence des QDs en solution (excitation : 420 nm, courbe verte en pointillés) sont tracés pour comparaison. (b) Schéma théorique de l'empilement réalisé.	117
4.16 (a) Spectre d'électroluminescence (courbe pleine verte) sous 8 V d'un dispositif élaboré selon la configuration n°4 et dans lequel ont été intégrés des nanocristaux InP/ZnSeS émettant dans le vert. Les spectres d'EL de la diode témoin (courbe noire) et de photoluminescence des QDs en solution (excitation : 400 nm, courbe verte en pointillés) sont donnés pour comparaison. (b) Schéma théorique de l'empilement réalisé.	118
4.17 Évolution de la densité de courant (a) et de la luminance (b) en fonction de la tension appliquée pour la diode témoin (en pointillés noirs) et pour la QD-LED à base de nanocristaux (ligne pleine verte).	118

4.18 (a) Spectres de photoluminescence d'une diode à base de nanocristaux InP/ZnSeS (courbe pleine, en noir) et du dispositif témoin sans QDs (en pointillés noirs). Le spectre de fluorescence de la QD-LED peut être modélisé en ajoutant le signal de PL du dispositif témoin d'une part, et la courbe de PL des nanocristaux en solution multipliée par un facteur de 0,18 et décalée de 12 nm d'autre part. Photographie d'une QD-LED (b) et du dispositif témoin (c) sous une tension de 6 V. (d) Photographie, sous 6 V, d'une QD-LED de forme rectangulaire permettant de mettre en évidence les inhomogénéités du dépôt de nanocristaux.	119
---	-----

Annexes

A.1 Formules chimiques de différents matériaux employés pour réaliser des dispositifs OLEDs et des QD-LEDs.	i
B.1 Photoluminescence intégrée en fonction de l'absorbance de solutions de Rhodamine 6G et de nanocristaux, pour différentes concentrations.	iii
C.1 Illustration de la loi de BRAGG. Les rayons X provenant de la source atteignent l'échantillon sous l'incidence θ . Ils sont alors diffusés par les atomes de la structure, rangés selon des plans atomiques réguliers. La différence de marche introduite entre les rayons transmis produit des interférences qui sont à l'origine du phénomène de diffraction. . .	vi
C.2 Schéma de principe du synchrotron ESRF. (a) Linac : les particules sont produites grâce à un canon à électrons et subissent une première accélération. (b) <i>Booster synchrotron</i> : second accélérateur dont le rôle est d'augmenter l'énergie des particules jusqu'à ce qu'elle atteigne 6 GeV. (c) Anneau de stockage : les électrons vont y tourner plusieurs heures durant, produisant le rayonnement synchrotron à chacun de leurs changements de trajectoire. (d) Ligne de lumière : ensemble des équipements disposés tout autour de l'anneau qui assurent le traitement et l'exploitation du rayonnement synchrotron. . . .	vii
C.3 Schéma descriptif des différents organes composant une ligne de lumière.	viii

Liste des tableaux

1.1	Cahier des charges reprenant les principales caractéristiques que devront posséder les dispositifs OLED en fonction du domaine d'application visé. (d'après [5])	4
1.2	Premières fonctions de BESSEL et valeurs des zéros associés.	17
1.3	Structure cristalline (W : wurtzite, ZB : zinc-blende), paramètre de maille a , largeur de bande interdite E_g à 300 K, type de <i>gap</i> (D : direct et I : indirect), longueur d'onde associée λ_g et indice de réfraction n près de λ_g . (d'après [69])	29
2.1	Propriétés physico-chimiques utiles de l'antimoniure d'indium. (d'après [3])	36
2.2	Énergies caractéristiques de la structure de bandes de l'InSb.	37
2.3	Combinaisons de surfactants testées pour la synthèse des nanocristaux d'InSb. (– : mauvais ; * : moyen ; ** : bon ; *** : très bon)	58
2.4	Influence de la température de réaction sur les propriétés structurales et morphologiques des nanocristaux d'InSb. (– : mauvais ; * : moyen ; ** : bon ; *** : très bon)	61
3.1	Propriétés physico-chimiques utiles du phosphore d'indium. (d'après [2])	78
4.1	Caractéristiques des nanocristaux utilisés pour l'intégration en QD-LEDs.	112
4.2	Niveaux énergétiques des matériaux ETL.	113

Annexes

A.1	Nom complet et rôle des principaux matériaux évoqués dans ce document qui entrent dans la fabrication des OLEDs/QD-LEDs.	i
-----	--	---

1 | Introduction générale

Sommaire

1.1	Panorama technologique et économique : les OLEDs	2
1.1.1	Historique	2
1.1.2	Les OLEDs pour l’affichage	4
1.1.3	Les OLEDs pour l’éclairage	7
1.1.4	Principe de fonctionnement	9
1.2	Généralités sur les <i>quantum dots</i>	14
1.2.1	Définitions	14
1.2.2	Confinement quantique	14
1.2.3	Stratégies de synthèse des nanocristaux	23
1.2.4	Intérêt de l’emploi de <i>quantum dots</i> pour la fabrication de LEDs	26
1.3	Les semi-conducteurs III–V, des matériaux prometteurs	28
1.3.1	Nécessité d’une alternative aux substances toxiques	28
1.3.2	Avantages liés à l’utilisation des matériaux III–V	29
	Bibliographie	31

Depuis leur première apparition en 1994 [1], les diodes électroluminescentes à base de *quantum dots* (QD-LEDs : *Quantum Dot Light Emitting Diodes*, en Anglais) n’ont cessé de progresser en termes d’efficacité quantique externe. En effet, celle-ci atteint désormais près de 18 %, contre seulement 0,01 % pour les premiers dispositifs. Cette évolution s’explique en grande partie par une meilleure maîtrise de l’élaboration des QDs colloïdaux, permettant d’apprécier encore davantage l’énorme potentiel que recèlent ces objets nanométriques. En raison de leurs propriétés remarquables, que nous détaillerons par la suite, ils devraient notamment investir les domaines de l’éclairage et de l’affichage dans un futur relativement proche. À l’aide de tels objets, chercheurs et industriels entrevoient par exemple la possibilité de réaliser des écrans plats dotés d’une excellente qualité d’image (saturation des couleurs) et d’une faible consommation énergétique.

Le coût global de fabrication des QD-LEDs peut être estimé en ajoutant le prix des matériaux bruts à celui de leur mise en forme. En raison du fait que QD-LEDs et OLEDs (diodes électroluminescentes organiques) sont élaborées par des techniques semblables, la commercialisation des premières pourrait avantageusement bénéficier de l’expertise et des infrastructures développées pour la production des secondes. Exception faite des *quantum dots* eux-mêmes, les matériaux entrant dans la fabrication des QD-LEDs (métaux, oxydes et petites molécules organiques) sont par ailleurs très similaires à ceux que l’on retrouve dans les OLEDs.

Ce premier chapitre est intégralement dédié à l’exposition de l’état de l’art et des notions utiles à la compréhension des travaux décrits dans ce manuscrit. Chaque début de chapitre sera également agrémenté d’une étude bibliographique, plus ciblée, destinée à faciliter la comparaison des résultats obtenus avec ceux de la littérature.

1.1 | Panorama technologique et économique : les OLEDs

Pour toutes les raisons mentionnées précédemment, il semble tout d'abord nécessaire de préciser quelques notions technologiques et économiques liées à l'univers des OLEDs. Les QD-LEDs peuvent en effet être perçues comme une évolution directe des diodes organiques puisqu'elles possèdent de nombreux points communs, tout en offrant potentiellement des performances supérieures. [2] L'analyse de la conquête progressive des parts de marché par les OLEDs est donc particulièrement riche en enseignements pour quiconque chercherait à estimer le potentiel d'une entrée sur le marché des QD-LEDs.

1.1.1 | Historique

Étudiée dès les années 1960, l'électroluminescence organique a suscité un fort intérêt à partir de 1987, date à laquelle ont été brevetés les premiers composants en couches minces déposés par évaporation. [3] Deux voies technologiques ont alors été développées respectivement pour la mise en œuvre de matériaux moléculaires et de polymères luminescents. Un grand nombre de ces matériaux, appelés généralement semi-conducteurs organiques, est issu du développement de la xérographie¹ et des polymères conducteurs au cours des années 1970 et 1980. Tandis que les diodes électroluminescentes organiques ont été très étudiées en Asie, la technologie polymère a intéressé plus particulièrement les laboratoires européens. [4]

Depuis l'apparition des OLEDs à la fin des années 1980, un effort important a été porté sur le développement des matériaux électroluminescents. Les molécules les plus performantes ont été conçues et développées par Cambridge Display Technology (polymères) et Eastman Kodak (matériaux moléculaires). Différentes applications ont été envisagées : d'une part, la technologie OLED permet la fabrication de petits afficheurs et écrans, rigides ou flexibles, pour les nombreux objets de l'électronique grand public. De plus, grâce à l'utilisation de cathodes semi-transparentes, il est possible de réaliser des afficheurs de visualisation « tête haute » applicables, par exemple, à l'automobile. Les OLEDs à émission de lumière blanche peuvent également donner lieu à des applications dans le domaine de l'éclairage : le développement de panneaux de rétro-éclairage pour les écrans à cristaux liquides est notamment envisageable. Enfin, la fabrication d'écrans plats, qui nécessite en outre la conception de circuits de commande appropriés, a toujours constitué le but ultime des spécialistes de l'électronique organique. [4]

En 1997, Pioneer a été le premier industriel à intégrer des afficheurs OLED polychromes dans des autoradios en utilisant les matériaux de Kodak. Différents fabricants (RiTdisplay, TDK, SNMD, Nippon Seiki...) ont ensuite produit de petits éléments à matrice passive et active pour leur intégration dans divers objets (téléphones mobiles, afficheurs automobiles...) En 2002, Philips-Norelco a intégré pour la première fois les afficheurs à base de polymères électroluminescents dans des produits commerciaux (rasoirs électriques). Kodak a mis sur le marché en 2003 le premier appareil photo numérique utilisant un écran couleur OLED (figure 1.1) à matrice active poly-Si 2,16", 512×218 px, 120 cd/m². Cette dernière valeur — exprimée en candélas par mètre carré — rend compte de la luminance du dispositif, c'est-à-dire de son intensité lumineuse par rapport à la surface apparente. [4]

Au cours des années 2000, de nombreux prototypes d'écrans plats organiques ont été présentés. Le plus grand d'entre eux est un écran couleur 20" (matrice active a-Si, résolution WXGA 1280×768 px, consommant 25 W à 300 cd/m²) produit en 2003 par Chi Mei Optoelectronics. En ce qui concerne plus spécifiquement la technologie polymère, Toshiba Matsushita Display a présenté en 2002 le plus grand prototype (matrice active poly-Si 17", 1280×768 px, 262 144 couleurs, 100 à 300 cd/m²) produit par jet d'encre. L'objectif de la commercialisation des écrans organiques a été atteint en 2008 par Sony, qui a mis sur le marché un écran couleur 11" (960×540 px) à base de matériaux moléculaires. En dépit

1. Procédé de reprographie numérique.



Fig. 1.1 | Photographie de la face arrière du compact numérique « EasyShare LS633 » de Kodak équipé d'un écran OLED.

d'un succès technologique certain, ce téléviseur (figure 1.2) est resté seulement deux ans sur le marché japonais en raison d'un échec commercial. [4]



Fig. 1.2 | Téléviseur OLED « XEL-1 » commercialisé par Sony entre 2008 et 2010.

En 2010, Sony a encore innové en présentant un prototype d'afficheur flexible 4,1" (432×280 px, 16,5 millions de couleurs) susceptible d'être enroulé mille fois sans altération. Enfin, des industriels comme Philips, Siemens, Konica Minolta et Universal Display Corp. ont démontré en 2005 et 2006 la faisabilité de panneaux électroluminescents à émission de lumière blanche dont l'efficacité² et la durée de vie dépassent respectivement les 30 lm/W et 10 000 h. [4]

Comme cela a été évoqué précédemment, les OLEDs peuvent prétendre à la conquête de parts de marché dans deux grands secteurs industriels : l'affichage et l'éclairage. Elles devront pour cela se mesurer à d'autres technologies, souvent mieux établies. Les caractéristiques requises ne seront de surcroît pas identiques selon que l'application visée appartiendra au premier ou au second secteur (tableau 1.1). [5]

2. Le rendement lumineux, en lumens par watt, correspond au rapport entre le flux lumineux émis par une source et la puissance absorbée par cette source. Par définition, un *lumen* correspond au flux lumineux émis dans un angle solide d'un stéradian par une source ponctuelle uniforme située au sommet de l'angle solide et dont l'intensité vaut un candéla.

Caractéristiques	Affichage	Éclairage
Luminance (cd/m ²)	150 – 1 000	500 – 7 000
Couleur	Toutes	Blanc ou RGB (décoration)
Rendu	> 100 % de la plage NTSC	IRC > 80
Diagonale (cm)	2 – 100	5 – 200
Pixels	Oui	Pas de pixels (« tuiles »)
Durée de vie (h)	5 000 – 60 000	10 000 – 100 000
<i>Backplane</i>	matrice active/passive ou segments	simple
Procédé	<i>batch</i>	<i>roll-to-roll</i> ou <i>batch</i>
Coût (US\$/m ²)	~ 1 000 – 2 000	30 – 100

Tab. 1.1 | Cahier des charges reprenant les principales caractéristiques que devront posséder les dispositifs OLED en fonction du domaine d’application visé. (d’après [5])

Notes : le NTSC (*National Television System Committee*) est un standard de codage analogique de la vidéo en couleurs, adapté aux formats vidéo 525 lignes et 30 images/s. L’Indice de Rendu de Couleur (IRC, ou CRI : *Colour Rendering Index* en Anglais) dénote la capacité d’une source de lumière à restituer les différences entre couleurs du spectre visible. Il s’exprime par rapport à une référence (la lumière du Soleil, par exemple), à une température de couleur donnée, et permet de qualifier une source de lumière. Dans la partie suivante seront respectivement exposés les principaux défis technologiques ainsi que les prévisions de croissance respectives des marchés de l’affichage et de l’éclairage.

1.1.2 | Les OLEDs pour l’affichage

Techniquement, le fonctionnement des OLEDs repose sur l’utilisation d’un composé électroluminescent, c’est-à-dire d’un matériau capable d’émettre de la lumière lorsqu’il est soumis à l’application d’un champ électrique. L’un des principaux avantages des OLEDs réside dans le fait que celles-ci produisent leur propre lumière : elles n’ont donc pas besoin de système de rétroéclairage, ce qui permet de concevoir des dispositifs d’affichage plus fins, plus légers et moins gourmands en énergie que les écrans à cristaux liquides (LCD : *Liquid Crystal Display*). Cela leur permet également une bonne restitution des noirs par simple extinction des diodes correspondantes, donc d’abaisser sensiblement la consommation pour l’affichage d’images sombres puisqu’une partie des diodes ne sera pas alimentée.

Nouveaux produits

Début 2012, LG a présenté au CES (*Consumer Electronic Show* de Las Vegas) un téléviseur OLED de 55" (résolution *Full-HD* 1920×1080 px, pour seulement 5 mm d’épaisseur et 10 kg pied compris). [6] Annoncée pour mai 2012, sa mise sur le marché — à un tarif avoisinant les 9 000 euros! — sera très probablement reportée vers la fin de l’année 2013 pour cause de problèmes de fabrication. Sur cet appareil, la firme sud-coréenne exploite la technologie WOLED (*White OLED*) [7] également désignée par l’appellation WRGB (*White Red Green Blue*) en référence à son fonctionnement. Chaque pixel est en effet constitué de quatre diodes organiques blanches, la première sans filtre (affichage blanc), la deuxième avec un filtre bleu et les deux autres étant respectivement recouvertes d’un filtre vert et d’un filtre rouge.

Le CES 2013 a permis de constater une véritable explosion du nombre de prototypes dévoilés par les géants de l’électronique (figure 1.3). Samsung [8] et LG [9] y ont en effet tous deux présenté des

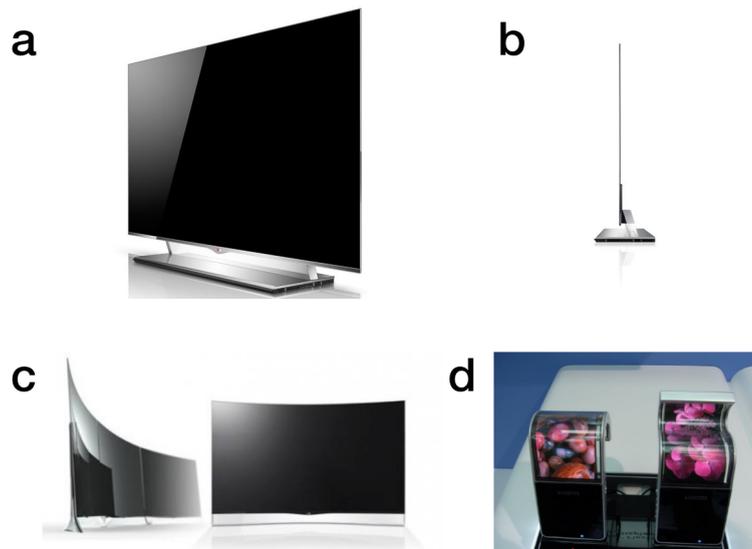


Fig. 1.3 | Vue de trois-quarts (a) et de côté (b) du téléviseur OLED exposé par LG au CES 2012. Photographies (c) du téléviseur OLED incurvé dévoilé par LG et (d) des écrans flexibles « YOUUM » présentés par Samsung au CES 2013.

téléviseurs à écrans incurvés d'une diagonale de 55", résolution *Full-HD*³, revendiquant un excellent confort d'utilisation (meilleure homogénéité de la distance entre l'œil et l'écran selon les angles) et une qualité d'image encore inégalée. À l'instar du modèle précédemment annoncé par LG, le téléviseur de Samsung devrait être disponible au grand public vers la fin de l'année 2013. Ce dernier bénéficie en revanche de la technologie OLED « classique », chaque pixel étant constitué de trois diodes organiques rouge, verte et bleue ce qui permettrait, selon le constructeur, de diminuer la consommation énergétique de l'appareil. Des téléviseurs OLED « 4K » (4 096 × 2 160 px) de 56" ont également été annoncés par Sony et Panasonic. Enfin, quelques constructeurs ont dévoilé des prototypes d'écrans OLED flexibles. [10]

À l'heure actuelle, le marché des écrans AMOLED (OLED à matrice active⁴) est plutôt cantonné à des produits présentant des diagonales inférieures à 5" : téléphones mobiles, baladeurs numériques et appareils photo. Mais petit à petit, des écrans aux dimensions plus généreuses sont rencontrés dans des applications telles que les *smartphones* (dont la fameuse série des « Galaxy », fer de lance de Samsung), les tablettes numériques, les téléviseurs, la signalétique publique...

Défis technologiques et récentes avancées

En 2013, de nombreux téléviseurs du commerce sont pourvus d'écrans à cristaux liquides (LCD). Le tableau suivant (figure 1.4) a pour but de comparer les caractéristiques associées aux technologies LCD et OLED à matrice active afin de mettre en exergue les avantages et les inconvénients de chacune d'entre elles. [5]

La technologie OLED présente des avantages particulièrement intéressants, cependant plusieurs défis devront être relevés avant que leur commercialisation massive ne soit véritablement envisageable. Les dimensions des écrans, donc celles des électroniques d'affichage (*backplanes*), devront notamment pouvoir être accrues par exemple grâce à l'utilisation de transistors en couches minces à base de silicium

3. Appellation commerciale signifiant qu'un téléviseur est capable d'afficher, en définition native, une image de 1 080 × 1 920 px, et ce, quel que soit son mode de transmission (entrelacé ou progressif).

4. L'affichage à matrice active désigne une technologie pour laquelle chaque pixel est commandé directement par un ou plusieurs transistors qui lui sont propres. Elle permet notamment de construire des écrans très réactifs et dotés d'une bonne qualité d'image.

	AMOLED	AMLCD
Épaisseur/poids	Plus fin (0,05 mm au minimum) et plus léger	Plus épais (0,8 mm au minimum) et moins léger
Diagonale	Limitée aux petites et moyennes dimensions (maxi 55")	Peut atteindre des dimensions importantes (~ 100")
Angle de vision	Jusqu'à 180 °	Inférieur, dépend de la nature des cristaux liquides
Gamut de couleur	> 100 % du NTSC (<i>top emission</i>) et ~ 70 % du NTSC (<i>bottom</i>) élevé pour tous les niveaux de gris	~ 70 %, jusqu'à 100 % du NTSC (rétroéclairage LED + filtres) médiocre pour les faibles niveaux de gris
Fidélité des couleurs	Meilleure (gamut indépendant de l'angle de vision)	Bonne (le gamut change avec l'angle de vision)
Résolution	Moins bonne : 308 dpi (petites molécules), 202 dpi (polymères)	Meilleure : 498 dpi au maximum
Temps de réponse	Plus court (quelques ns). Pas de flou cinétique (bon pour la 3D)	Plus long (quelques ms)
Taux de contraste	Plus élevé	Moins élevé
Lisibilité en plein soleil	Meilleure que pour les LCDs transmissifs Moins bonne que pour les LCDs transflectifs	Bonne (si écran transflectif)
Température de fonctionnement	Plage plus étendue (peut fonctionner à très basse température, jusqu'à -40 °C)	Plage moins étendue (peut fonctionner jusqu'à -10 °C)
Consommation	Plus faible en lecture vidéo «standard» (30 % des pixels allumés)	Plus importante
Durée de vie	Plus courte (jusqu'à 30 000 h), mais en progression	Beaucoup plus longue (jusqu'à 50 000 h)
Coûts de production	Élevés, mais pourraient potentiellement être fortement réduits	Plus faibles que pour la technologie AMOLED

Fig. 1.4 | Tableau comparatif des caractéristiques associées aux écrans AMOLED et AMLCD. (d'après [5])

amorphe (a-Si TFT) ou d'oxydes⁵. Un effort particulier devra être fourni afin d'allonger la durée de vie des dispositifs : il sera nécessaire de mettre au point de nouveaux matériaux et d'améliorer les techniques d'encapsulation (problème de durée de vie des matériaux lorsqu'ils sont exposés à l'air ou à l'humidité). Les coûts pourront également être avantageusement réduits, notamment à travers l'augmentation du rendement de l'électronique d'affichage et la meilleure maîtrise de la consommation en matière première. Finalement, la mise en valeur du « facteur de forme » (flexibilité, courbure, transparence...) des écrans OLED rendra ces derniers encore plus compétitifs face aux dispositifs LCD. [5]

À la lumière des derniers prototypes dévoilés respectivement par LG et Samsung, deux stratégies distinctes semblent se dessiner : la réalisation d'écrans à base de diodes rouges, vertes et bleues « à motifs » (*patterned RGB*) ou l'utilisation de filtres de couleur sur des OLEDs blanches (WRGB). Ces deux approches présentent chacune des avantages et des inconvénients : les dispositifs s'appuyant sur la première sont plus coûteux à produire, limités en taille et sujets à des phénomènes de vieillissement inhomogène. En contrepartie, leur rendu des couleurs et leur efficacité sont meilleurs. [5]

Prévisions de croissance jusqu'en 2018

Les revenus provenant de la vente d'écrans OLED devraient atteindre environ 35 milliards de dollars à l'horizon 2018, tandis qu'ils n'étaient que de 4 Md\$ en 2011 (soit un taux de croissance annuel moyen avoisinant les 40 %). Cette évolution résultera principalement des ventes d'écrans pour les téléphones mobiles qui demeureront la principale source de revenus durant les prochaines années, suivis par les téléviseurs et les ordinateurs portables (figure 1.5). [5]

5. À l'image de Mitsubishi, certains industriels pourraient également prendre le parti de réaliser des écrans à partir d'un assemblage de « tuiles » PMOLED, mais cette solution demeure très onéreuse.

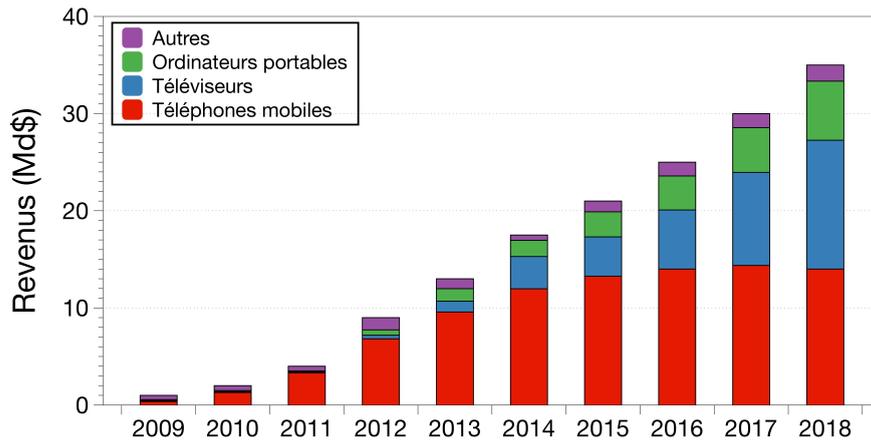


Fig. 1.5 | Prévisions de croissance des revenus issus de la vente d'afficheurs OLED. (d'après [5])

Fin 2011, les parts de marché au niveau mondial étaient majoritairement détenues par le coréen Samsung Mobile Display (63,1 %), suivi du groupe chinois Visionox (9 %, en progression) et du taiwanais WiseChip (8,9 %). Les fournisseurs japonais étaient quant à eux plutôt mal représentés sur ce marché (figure 1.6). [5]

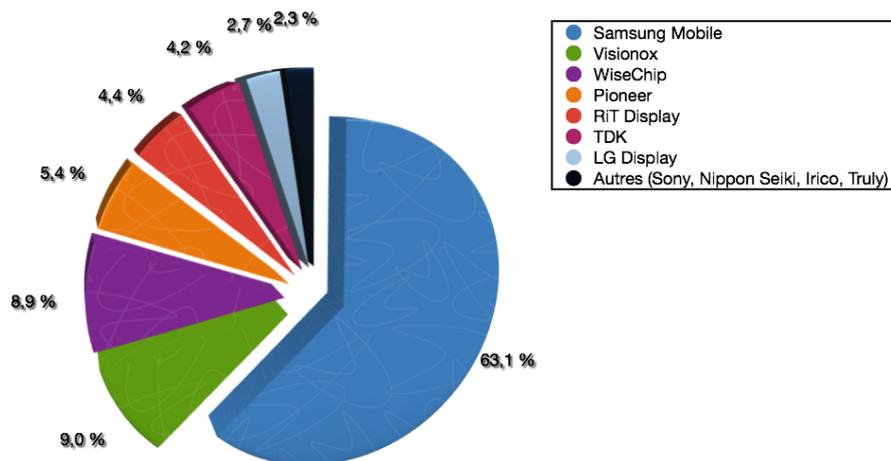


Fig. 1.6 | Parts de marché des principaux fournisseurs d'écrans OLED au dernier trimestre de l'année 2011. (d'après [5])

1.1.3 | Les OLEDs pour l'éclairage

L'industrie de l'éclairage représente également un marché mondial colossal, mais celui-ci est très fragmenté. En effet, les principales technologies actuellement en concurrence sont très variées : lampes fluorescentes compactes (LFC), lampes halogènes, diodes électroluminescentes et, plus récemment, OLEDs. Les marchés ciblés sont également très diversifiés, chacun d'entre eux étant associé à un type de besoin et à un placement en termes de prix. Parmi les milieux visés, on peut notamment citer l'éclairage domestique et extérieur, les environnements hospitaliers et industriels, les commerces, les bureaux et l'automobile. [11]

Principaux acteurs

Des millions de dollars ont été investis en Europe, aux États-Unis, au Japon et en Corée pour financer la recherche et le développement de l'éclairage à base d'OLEDs. À l'heure actuelle, l'Europe est particulièrement active dans ce domaine notamment en termes de nombre de projets, de financements gouvernementaux et d'industriels impliqués. Les principaux groupes engagés dans la fabrication de diodes organiques pour l'éclairage sont l'allemand OSRAM, le hollandais Philips, l'américain General Electric et les japonais Lumiotec et Konica Minolta. Parmi les autres acteurs du secteur, on peut également nommer Visionox, Verbatim, Panasonic, Kaneka, Rohm, NEC Lighting, Fraunhofer IPMS, Blackbody, Acuity... [5]

Défis technologiques et prévisions de croissance jusqu'en 2018

En matière d'éclairage, les technologies LED et OLED présentent de nombreuses similitudes : elles se trouvent par conséquent en concurrence directe sur plusieurs segments de marché. L'éclairage à LEDs offre pour l'instant des performances supérieures aux OLEDs pour un coût généralement moindre (figure 1.7). À l'avenir, les OLEDs ne pourront vraisemblablement conquérir des parts qu'en tirant au mieux parti de leurs avantages et en commençant par pénétrer des marchés de niche. [11]

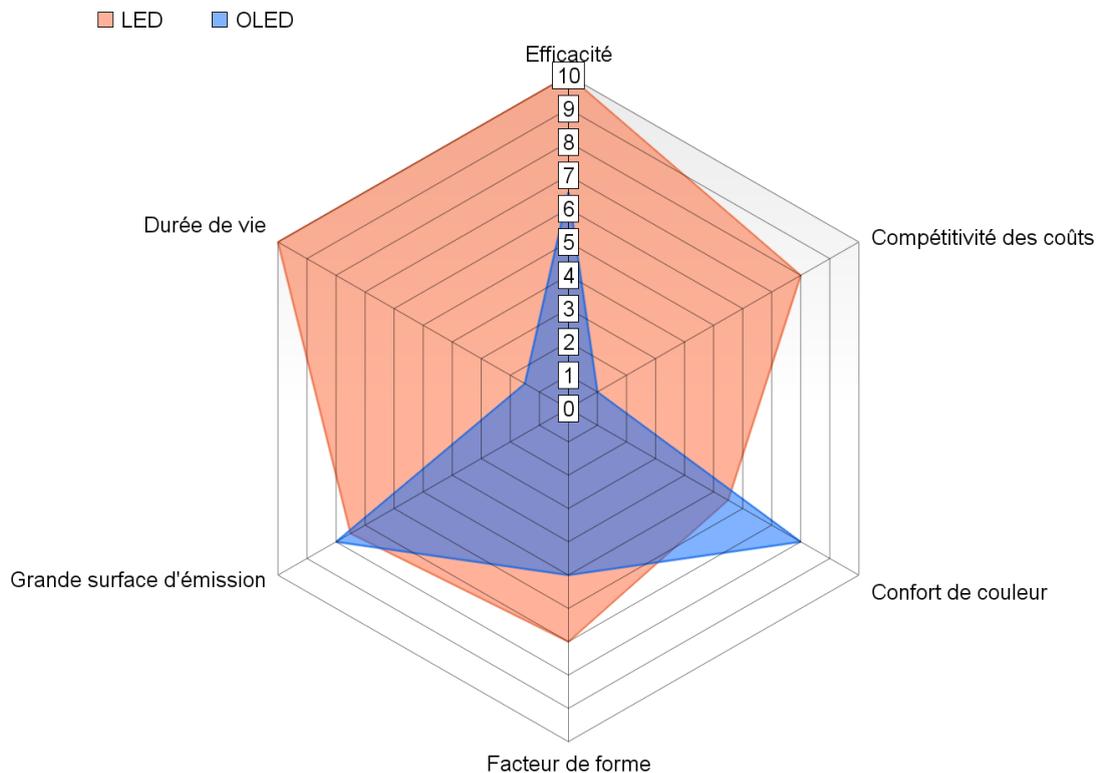


Fig. 1.7 | Diagramme en radar comparant les différentes caractéristiques de l'éclairage par LED et OLED. (d'après [11])

Il paraît donc indispensable de diversifier la conception des OLEDs afin de toucher différents types d'applications. Les efforts devront en outre être focalisés principalement sur une réduction des coûts et une amélioration de l'efficacité des dispositifs. Les revenus issus de la vente de diodes électroluminescentes organiques pour des applications liées à l'éclairage n'ont véritablement décollé qu'au cours de l'année 2011. D'après les prévisions (figure 1.8), ils devraient atteindre environ 1,5 milliards de dollars en 2015 et plus de 6 Md\$ à l'horizon 2018. [5]

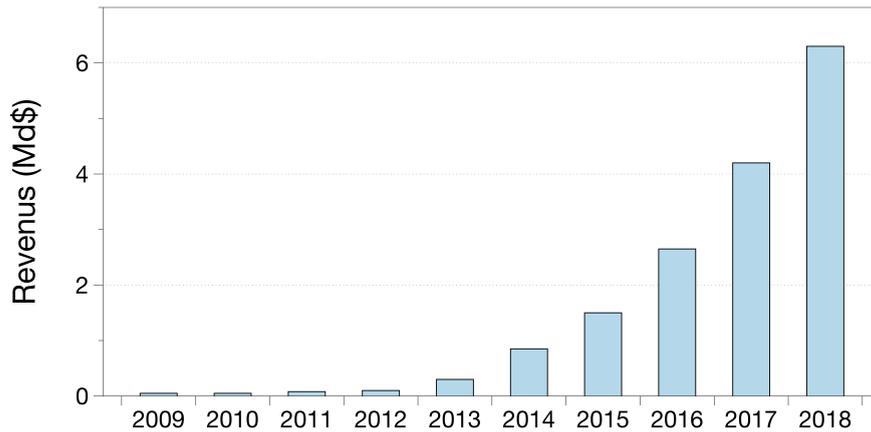


Fig. 1.8 | Prévisions de croissance des revenus issus de la vente d'éclairages OLED. (d'après [5])

Résumé

D'après les prévisions du cabinet d'analyse DisplaySearch, les revenus issus de l'affichage devraient par conséquent largement dépasser ceux provenant de la vente de produits liés à l'éclairage, et ce, au moins jusqu'en 2018 (figure 1.9). [12]

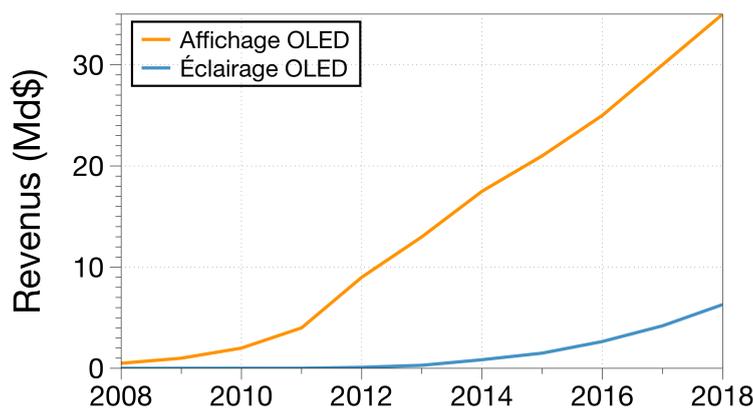


Fig. 1.9 | Prévisions de croissance des marchés de l'affichage et de l'éclairage à base d'OLEDs. (d'après [12])

Au regard de cette étude économique, force est de constater que le marché des dispositifs à base d'OLEDs est actuellement en pleine expansion et intéresse déjà de nombreux industriels. Si elles parviennent à relever leurs défis technologiques, les QD-LEDs devraient logiquement supplanter les diodes inorganiques et engendrer des revenus comparables dans un avenir relativement proche.

Intéressons-nous maintenant au principe de fonctionnement des OLEDs : très proche de celui des QD-LEDs, il permettra de mieux comprendre quels seront les problèmes à résoudre pour élaborer des dispositifs fonctionnels.

1.1.4 | Principe de fonctionnement

Différentes familles de dispositifs opto-électroniques

Les composés organiques présentent des propriétés semblables à celles des matériaux inorganiques, mais leur principal avantage réside dans le fait qu'ils peuvent être déposés à l'aide de différentes

méthodes généralement moins coûteuses. Ces procédés autorisent notamment l'utilisation de substrats légers, transparents et flexibles ouvrant de ce fait des champs d'application beaucoup plus vastes. Trois principaux types de dispositifs opto-électroniques peuvent être distingués, selon que les photons sont émis ou absorbés :

- les diodes électroluminescentes
- les cellules photovoltaïques
- les photodétecteurs

Ces trois familles de composants sont basées sur la réalisation d'une hétérojonction entre deux matériaux possédant des niveaux HOMO/LUMO (*Highest Occupied Molecular Orbital / Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) distincts. Leurs caractéristiques électriques représentant la densité de courant J en fonction de la tension appliquée V sont de la forme

$$J = J_s(e^{eV/kT} - 1) - J_{ph} \quad (1.1)$$

où J_s représente la densité de courant à saturation et J_{ph} le photocourant produit par éclaircissement (s'il y a lieu). Chaque quadrant de la caractéristique $J(V)$ correspond à un type de dispositif (figure 1.10). [13]

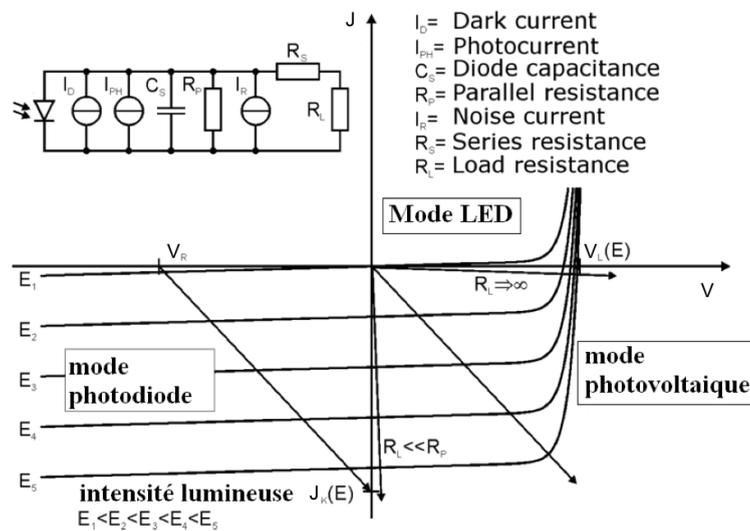


Fig. 1.10 | Caractéristique $J(V)$ des dispositifs opto-électroniques (diodes, cellules solaires et photodiodes). (d'après [13])

On remarque que lorsque le produit JV est positif, le dispositif reçoit de l'énergie et fonctionne donc en mode récepteur (diodes électroluminescentes et photodiodes). Dans le cas contraire, le composant fournit de l'énergie et se comporte ainsi comme un générateur (cellule photovoltaïque). Par la suite, nous nous intéresserons uniquement au fonctionnement des diodes électroluminescentes.

Fonctionnement simplifié d'une OLED

Une OLED simple est constituée d'un *matériau émetteur* (EM) pris en « sandwich » entre deux électrodes possédant des niveaux de FERMİ distincts, respectivement proches des niveaux HOMO et LUMO du composé EM. L'émission de lumière par cette structure (figure 1.11) résulte des étapes suivantes :

- A : L'anode injecte des trous vers le niveau HOMO du matériau EM, tandis que son niveau LUMO est peuplé par des électrons provenant de la cathode.
- B : Les porteurs de charge injectés diffusent et migrent vers l'électrode opposée sous l'action d'un champ électrique externe appliqué.
- C : Électrons et trous se lient au sein du matériau EM et forment un *exciton* (une paire électron/trou en interaction coulombienne). Ce dernier s'y recombine de manière radiative, la lumière émise

possédant une longueur d'onde correspondant au *gap* du matériau émetteur.
 D : La lumière est extraite du dispositif vers l'extérieur.

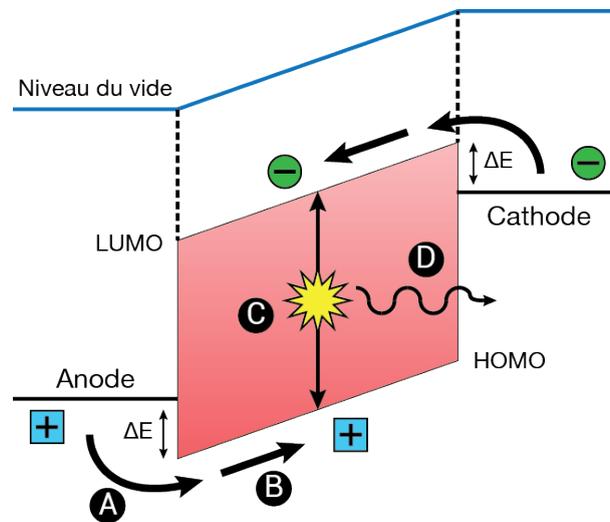


Fig. 1.11 | Schéma illustrant le principe de fonctionnement d'une OLED simple : (A) injection des porteurs, (B) transport en direction de l'électrode opposée, (C) recombinaison et (D) émission et extraction de lumière. (d'après [13, 14])

Cependant, il est rapidement apparu que les performances de la diode simple (monocouche) sont limitées, notamment en termes d'efficacité lumineuse. Afin de pallier ce problème, les chercheurs ont donc imaginé des structures multicouches.

OLEDs multicouches

Entre les deux électrodes précédemment évoquées sont insérées différentes couches, chacune possédant une fonction propre d'injection, de transport ou de blocage. On distingue donc les matériaux suivants (figure 1.12) :

- injecteurs de trous (HIL : *Hole Injection Layer*)
- transporteurs de trous (HTL : *Hole Transport Layer*)
- transporteurs d'électrons (ETL : *Electron Transport Layer*)
- émetteurs (EL : *Emitting Layer*)
- bloqueurs de trous ou d'électrons (HBL/EBL : *Hole/Electron Blocking Layer*)

Comme leur nom l'indique, les matériaux HIL ont pour rôle d'injecter les trous issus de l'anode — constituée le plus souvent d'oxyde d'étain et d'indium (ITO) — vers le HTL. Le niveau HOMO du composé utilisé pour la couche HIL doit être le plus proche possible du niveau d'extraction des trous de l'anode, c'est-à-dire de son travail de sortie⁶. Cette couche doit également être dotée d'une grande conductivité électrique afin de former un bon contact ohmique. Pour ce faire, les matériaux HIL sont souvent dopés afin de réduire la barrière de potentiel pour l'injection des charges et ainsi de s'affranchir d'éventuelles limitations de courant (si la couche HIL est suffisamment fine, l'injection peut même se produire par effet tunnel). En outre, ils permettent parfois de planariser l'anode et jouent souvent le rôle de barrière en empêchant la diffusion d'impuretés vers les matériaux émetteurs. Le spiro-TPD est couramment employé comme matériau HIL. Les formules chimiques des différentes petites molécules employées pour réaliser des OLEDs et des QD-LEDs sont fournies dans l'annexe A.

Les composés utilisés pour les couches HTL possèdent quant à eux une grande mobilité de trous

6. Le travail de sortie d'un métal correspond à la différence d'énergie entre son niveau de FERMİ et le niveau du vide.

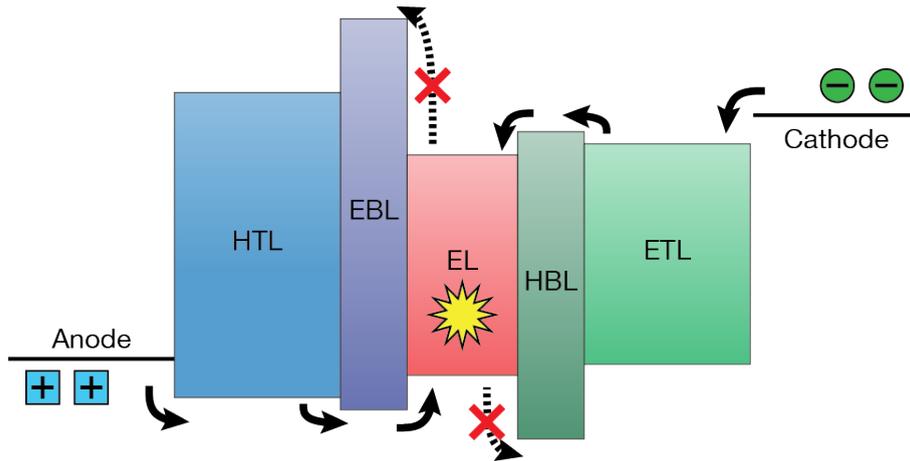


Fig. 1.12 | Schéma illustrant le principe de fonctionnement d'une OLED multicouche optimisée. (d'après [13])

($\mu_h \sim 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$) et toujours un niveau HOMO proche du niveau de FERMİ de l'anode. Le NPB, le TPD et le PVK font partie de la catégorie des HTL.

Les matériaux ETL sont destinés à améliorer le transport des électrons de la cathode vers le composé émetteur. Ils présentent une grande mobilité électronique et un niveau LUMO proche du niveau de FERMİ de la cathode. L' AlQ_3 est le matériau le plus employé de cette catégorie.

Dans le cas des OLEDs, les matériaux émetteurs sont ceux vers lesquels les porteurs sont acheminés pour donner lieu à des recombinaisons radiatives. La couleur émise par le dispositif est directement liée au *gap* de ces composés. Dans le cadre de la présente étude, ces matériaux seront remplacés par des nanocristaux inorganiques. Comme cela sera décrit par la suite, ces derniers permettront d'améliorer les qualités optiques des dispositifs par rapport aux OLEDs classiques.

Enfin, les couches bloqueuses de trous ou d'électrons (HBL ou EBL, respectivement) forment une dernière catégorie de matériaux. Les HBL possèdent des niveaux HOMO très bas, imposant ainsi une forte barrière de potentiel aux trous qui chercheraient à les traverser tandis que les EBL sont dotés de niveaux LUMO très élevés afin d'empêcher le passage des électrons. Les mobilités respectives des porteurs qu'ils bloquent sont par ailleurs faibles.

Caractérisation des performances

Différents paramètres sont recueillis afin de caractériser les performances des dispositifs électroluminescents, et plus particulièrement des OLEDs :

- les courbes $J(V)$, qui traduisent l'évolution de la densité de courant en fonction de la tension
- la tension de seuil $V_{turn-on}$ à partir de laquelle le dispositif s'allume
- la luminance du dispositif, en cd/m^2 , qui quantifie la lumière perçue par l'œil humain sur une surface donnée :

$$L = K \int_{380}^{830} L_e(\lambda) V(\lambda) d\lambda \quad (1.2)$$

où K représente le maximum d'efficacité lumineuse relative spectrale, L_e la luminance énergétique spectrale en $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{sr}^{-1}\cdot\text{nm}^{-1}$. V est une fonction de correction relative à la réponse de l'œil, appelée efficacité lumineuse spectrale.

- l'efficacité lumineuse en cd/A , égale au rapport de la luminance sur la densité de courant
- le rendement quantique externe (EQE : *external quantum efficiency*), en %, égal au rapport du nombre de photons émis sur le nombre d'électrons injectés dans le dispositif

- les coordonnées chromatiques, ou « point de couleur », reportées sur le diagramme de chromaticité établi en 1931 par la Commission Internationale de l'Éclairage (CIE) présenté en figure 1.13.

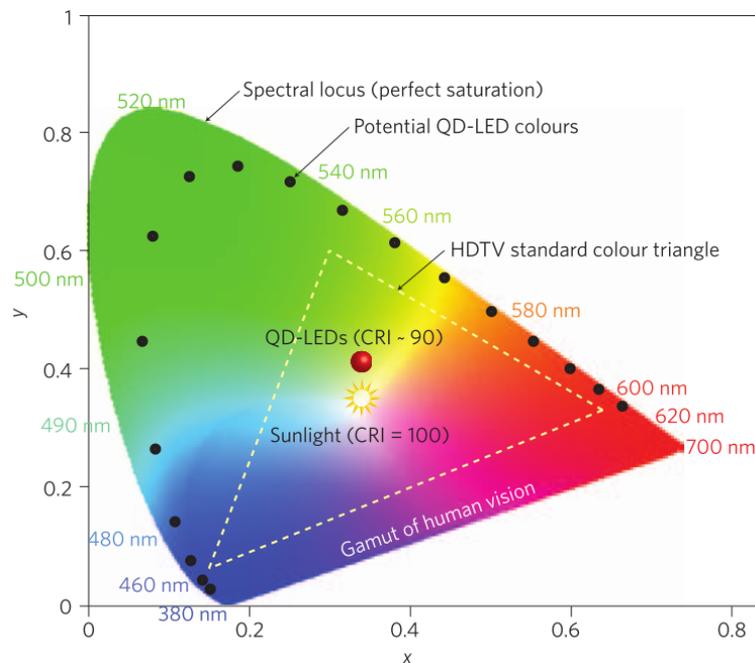


Fig. 1.13 | Diagramme de chromaticité x,y établi par la CIE en 1931.

Sur ce diagramme de chromaticité, la zone en forme de fer à cheval contient toutes les couleurs perceptibles par notre œil : elle est appelée gamut de la vision humaine (*gamut of human vision*). Le point de coordonnées $x=1/3$, $y=1/3$ représente la lumière blanche « idéale », comme celle émise par le Soleil (*Sunlight*) ou par une lampe à incandescence. Un point situé à la périphérie de cet espace colorimétrique est caractéristique d'une *teinte*, repérée par sa longueur d'onde. Le segment qui relie le point blanc au point caractéristique d'une teinte représente toutes les couleurs possédant cette teinte, plus ou moins « lavées de blanc ». En divisant la distance d'un point au point blanc par la longueur du segment, on obtient la *saturation* (la *luminance* étant quant à elle portée par une droite perpendiculaire au plan). Dans un système RVB (rouge, vert, bleu) — quels que soient les points choisis comme rouge, vert et bleu — on constate que les mélanges ne peuvent représenter qu'un triangle intérieur au fer à cheval : il est ainsi possible d'accéder à toutes les teintes, mais pas à toutes les saturations.

Le gamut d'un écran, par exemple celui d'un téléviseur « HDTV » (label de télévision à haute définition), résulte de la juxtaposition de trois couleurs de pixels destinées à stimuler les trois types de sensibilité des cônes présents sur notre rétine : les cônes L (*large*), M (*medium*) et S (*short*) sont plus sensibles respectivement au rouge, vert et bleu. Ce phénomène, consistant à combiner la lumière de plusieurs sources émettrices colorées afin d'obtenir une nouvelle couleur, est nommé *synthèse additive*.

Le principe de fonctionnement des QD-LEDs, dont l'élaboration est décrite à la fin de ce document, est très similaire à celui de la diode organique schématisée sur la figure 1.12. La principale différence réside dans le remplacement de la couche émissive — constituée d'un matériau organique dans le cas de l'OLED — par un film de nanocristaux semi-conducteurs colloïdaux. Une représentation en trois dimensions de la structure ainsi obtenue est fournie ci-dessous (figure 1.14).

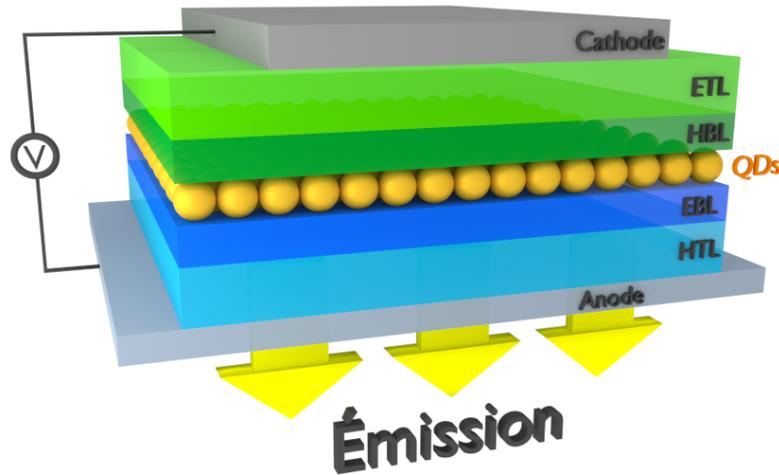


Fig. 1.14 | Représentation tri-dimensionnelle d'une QD-LED *bottom emission* comportant un film de nanocristaux sphériques pris en « sandwich » entre des couches organiques assurant le transport et le blocage des porteurs. (d'après [15])

1.2 | Généralités sur les *quantum dots*

1.2.1 | Définitions

On désigne par le terme *nanocrystal* (NC) une particule cristalline dont les dimensions sont typiquement inférieures à 10 nanomètres. Dans la présente étude, on s'intéressera plus particulièrement à des nanocristaux semi-conducteurs sujets au phénomène de *confinement quantique* (voir ci-dessous), appelés *boîtes quantiques* ou *quantum dots* (QDs) en Anglais. Les NCx semi-conducteurs sont composés d'un cœur inorganique de quelques centaines ou milliers d'atomes. Afin d'assurer la stabilité de la particule en solution, celle-ci est entourée d'une fine « couche » de molécules, le plus souvent organiques, appelées *surfactants* ou encore *ligands*. Le cas échéant, les nanocristaux sont qualifiés de *colloïdes*.

Depuis quelques dizaines d'années, les NCx semi-conducteurs suscitent un engouement indéniable auprès de la communauté scientifique non seulement en raison de leur intérêt fondamental mais également pour leurs nombreuses applications technologiques potentielles. Ils possèdent en effet d'intéressantes propriétés électriques, optiques, magnétiques, chimiques... dépendantes de leur taille, qui sont hors de portée des matériaux massifs correspondants. La réduction de leurs dimensions augmente notamment le rapport surface/volume et modifie profondément la structure électronique.

1.2.2 | Confinement quantique

Structure électronique du nanocrystal

Dans le cas d'un semi-conducteur massif non dopé, la structure électronique présente une bande de valence (BV) pleine et une bande de conduction (BC) vide, séparées par une bande interdite (le *gap*) de largeur E_g . Il est alors possible de transférer un électron e^- de la BV à la BC par absorption d'un photon d'énergie appropriée ($h\nu \geq E_g$), créant de ce fait un trou h^+ dans la BV. En raison de l'interaction coulombienne — l'électron « ressentant » la présence du trou et vice-versa — les porteurs de charge ne peuvent se déplacer de manière indépendante. Ils forment donc une paire électron-trou, un *exciton*, et la distance qui les sépare est appelée « rayon de BOHR excitonique » ($r_{B,exc}$). Celle-ci s'obtient en remplaçant le noyau atomique chargé positivement par le trou dans la formule classique du calcul du rayon de BOHR :

$$r_{B,exc} = \frac{\epsilon}{m^*} \times r_{B,H} \quad \text{avec} \quad r_{B,H} = 5,29 \times 10^{-11} \text{ m} \quad (1.3)$$

où ϵ représente la constante diélectrique statique, m^* la masse effective totale (en unités de m_0 , masse de l'électron libre) et $r_{B,H}$ le rayon de BOHR hydrogénoïde. [16, 17]

Considérons à présent un nanocristal de quelques nanomètres seulement. Le rayon de BOHR excitonique pouvant quant à lui atteindre plusieurs dizaines de nanomètres pour certains matériaux semi-conducteurs (notamment ceux de la famille des III–V), on se retrouve alors dans une situation où les dimensions de l'exciton devraient virtuellement dépasser celles du cristal! Évidemment, cela n'est physiquement pas possible : pour pouvoir demeurer à l'intérieur de la particule, les porteurs de charge doivent donc acquérir une énergie cinétique plus élevée ce qui entraîne une augmentation de la largeur de bande interdite E_g et une discrétisation des niveaux d'énergie (figure 1.15). Ce phénomène, appelé *confinement quantique*, peut notamment être avantageusement exploité pour des applications (opto-)électroniques. [16]

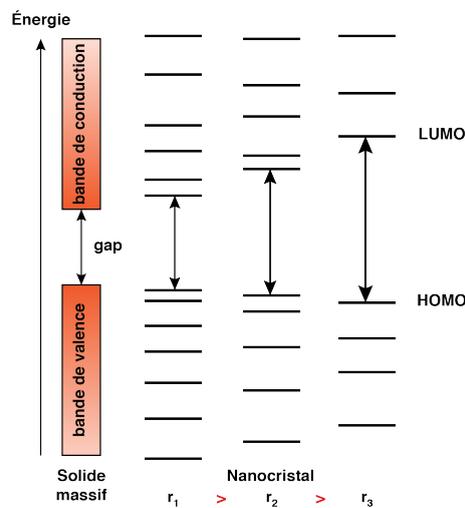


Fig. 1.15 | De gauche à droite : évolution de la structure électronique entre le solide massif et des NCx de tailles décroissantes. (d'après [18])

En raison de leurs dimensions réduites, les nanocristaux peuvent être considérés comme des objets intermédiaires entre un matériau massif et un composé moléculaire. Ainsi, dans le cas de NCx très petits, leur description par la théorie des orbitales moléculaires pourra être plus appropriée. On ne parlera donc plus de bande de valence ou de conduction mais plutôt d'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO) ou d'orbitale moléculaire la plus basse vacante (LUMO), respectivement. Plusieurs modèles théoriques ont été établis afin de tenter de rendre compte de la variation de la position de ces niveaux énergétiques, donc de la largeur du *gap*, en fonction de la taille des particules.

Modèle de la particule dans une boîte sphérique

En première approximation et dans l'hypothèse de nanocristaux sphériques, BRUS [19, 20] a tout d'abord imaginé une description du système s'appuyant sur le modèle théorique bien connu de la particule dans une boîte quantique. [21] Pour une particule à l'intérieur d'une boîte unidimensionnelle (figure 1.16) de longueur L , le potentiel $V(x)$ est donné par

$$V(x) = \begin{cases} \infty & x < 0 \\ 0 & 0 \leq x \leq L \\ \infty & x > L \end{cases} \quad (1.4)$$

L'équation de SCHRÖDINGER indépendante du temps pour une particule comprise entre ces barrières

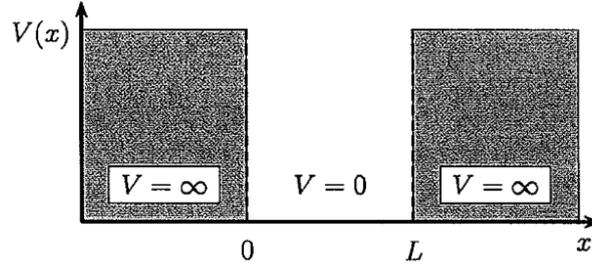


Fig. 1.16 | Représentation schématique d'une boîte quantique unidimensionnelle. (d'après [22])

de potentiel s'écrit

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi \quad 0 \leq x \leq L \quad (1.5)$$

où \hbar représente la constante de PLANCK réduite, m la masse de la particule, ψ la fonction d'onde associée à la particule et E son énergie totale. [22] En imposant les conditions aux limites et en normalisant, les solutions correspondant aux fonctions d'ondes et aux niveaux d'énergie associés s'expriment comme suit

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \quad (1.6)$$

$$E_n = \frac{n^2\hbar^2}{8mL^2} \quad (1.7)$$

Par extension, il est possible de modéliser les propriétés électroniques des nanoparticules sphériques en utilisant le modèle de la « particule dans une sphère ». [23] En coordonnées polaires, l'équation de SCHRÖDINGER indépendante du temps s'écrit

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) \psi(r, \theta, \phi) + \frac{1}{2mr^2} \hat{L}^2 \psi(r, \theta, \phi) + V(r) \psi(r, \theta, \phi) = E \psi(r, \theta, \phi) \quad (1.8)$$

pour une particule confinée dans une sphère de rayon a par un potentiel infini tel que $V(r) = 0$ pour $r < a$ et $V(r) = \infty$ partout ailleurs. Par conséquent, l'équation de SCHRÖDINGER à l'intérieur de la sphère devient

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) \psi(r, \theta, \phi) + \frac{1}{2mr^2} \hat{L}^2 \psi(r, \theta, \phi) = E \psi(r, \theta, \phi) \quad (1.9)$$

Par séparation des variables, les solutions de l'équation ci-dessus sont de la forme

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r)Y(\theta, \phi) \quad (1.10)$$

Les solutions des équations angulaires sont des harmoniques sphériques $Y_l^m(\theta, \phi)$ où l est le nombre quantique représentant le moment angulaire total et m le nombre quantique traduisant la valeur de la projection du moment angulaire le long de l'axe z . En effectuant le changement de variable $u(r) = rR(r)$, il reste donc à résoudre l'équation radiale suivante

$$\frac{d^2u(r)}{dr^2} = \left(\frac{l(l+1)}{r^2} - k^2 \right) u(r) \quad (1.11)$$

où l représente toujours le même nombre quantique angulaire et $k = \sqrt{2mE}/\hbar$. Les solutions de cette équation différentielle sont de la forme

$$R(r) = AJ_l(kr) + BN_l(kr) \quad (1.12)$$

Dans l'expression ci-dessus, A et B sont des coefficients de normalisation tandis que J_l et N_l sont, respectivement, les fonctions de BESSEL sphériques et les fonctions de NEUMANN sphériques d'ordre l . Les fonctions de NEUMANN ne sont pas normalisables à l'origine : elles sont donc exclues de la solution réelle. Comme dans le cas de la boîte unidimensionnelle, les fonctions d'onde et les énergies permises sont obtenues en imposant la condition $R(a)=0$. Cela implique donc que $J_l(ka) = 0$: ainsi, les valeurs de k (donc de E) doivent être telles que ka soit un zéro de la $l^{\text{ième}}$ fonction de BESSEL sphérique. En notant $\chi_{n,l}$ le $n^{\text{ième}}$ zéro de la fonction de BESSEL du $l^{\text{ième}}$ ordre, k peut être redéfini afin de permettre de déterminer les niveaux d'énergie autorisés en fonction des nombres quantiques n et l :

$$E_{n,l} = \frac{\hbar^2}{2ma^2} \chi_{n,l}^2 \quad (1.13)$$

Les premières fonctions de BESSEL et leurs zéros sont données dans le tableau ci-dessous

l	$J_l(x)$	$\chi_{n,l}$
0	$\frac{\sin(x)}{x}$	$\chi_{1,0} = \pi \quad \chi_{2,0} = 2\pi \quad \chi_{3,0} = 3\pi$
1	$\frac{\sin(x)}{x^2} - \frac{\cos(x)}{x}$	$\chi_{1,1} = 4,493 \quad \chi_{2,1} = 7,725 \quad \chi_{3,1} = 10,904$
2	$\left[\frac{3}{x^3} - \frac{1}{x} \right] \sin(x) - \frac{3}{x^2} \cos(x)$	$\chi_{1,2} = 5,764 \quad \chi_{2,2} = 9,095 \quad \chi_{3,2} = 12,323$

Tab. 1.2 | Premières fonctions de BESSEL et valeurs des zéros associés.

Le résultat le plus important de cette description théorique tient dans le fait que l'énergie d'une particule confinée dans une sphère est inversement proportionnelle au carré du rayon (variation en $1/a^2$).

Cependant, les calculs ci-dessus sont valables pour un puits de forme sphérique *vide*. Dans le cas d'une nanoparticule semi-conductrice, le puits de potentiel sphérique est « rempli » par un réseau cristallin. Une solution approximative — uniquement valable dans le cas où le paramètre de maille est très inférieur aux dimensions du cristal — consiste à écrire la fonction d'onde d'un électron comme le produit d'une première fonction d'onde prenant en compte la périodicité du potentiel cristallin et d'une seconde fonction d'onde dérivant du système de la particule dans une boîte sphérique :

$$\psi_{\text{nanocristal}} = \psi_{\text{réseau}} \psi_{\text{sphère}} \quad (1.14)$$

Les fonctions $\psi_{\text{sphère}}$ sont des produits de fonctions de BESSEL et de fonctions d'onde à harmoniques sphériques précédemment évoquées. Les fonctions d'onde du réseau ($\psi_{\text{réseau}}$), aussi appelées fonctions de BLOCH, traduisent la périodicité du réseau et modifient donc la solution par rapport au cas de la simple particule dans une boîte sphérique. La structure électronique des semi-conducteurs ne fera pas l'objet de plus amples développements théoriques, toutefois la présence des fonctions $\psi_{\text{réseau}}$ entraîne notamment deux conséquences intéressantes :

- Pour certaines énergies, il n'existe pas de fonction d'onde permettant de résoudre l'équation de SCHRÖDINGER : de ce fait, tous les niveaux d'énergie ne sont pas accessibles aux porteurs de charge dans les matériaux semi-conducteurs. C'est ce phénomène qui donne lieu à l'apparition des bandes interdites.
- Au sein d'un matériau semi-conducteur, les porteurs de charge se déplaceront sous l'action d'une force appliquée comme s'ils possédaient une masse différente de celle d'un électron libre, appelée *masse effective*.

La masse effective m^* évoquée précédemment peut être définie à partir de la relation de dispersion énergie-vecteur d'onde :

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E(k)}{\partial k^2} \quad (1.15)$$

Notons que la masse effective est ainsi reliée à la courbure locale des bandes (figure 1.17).

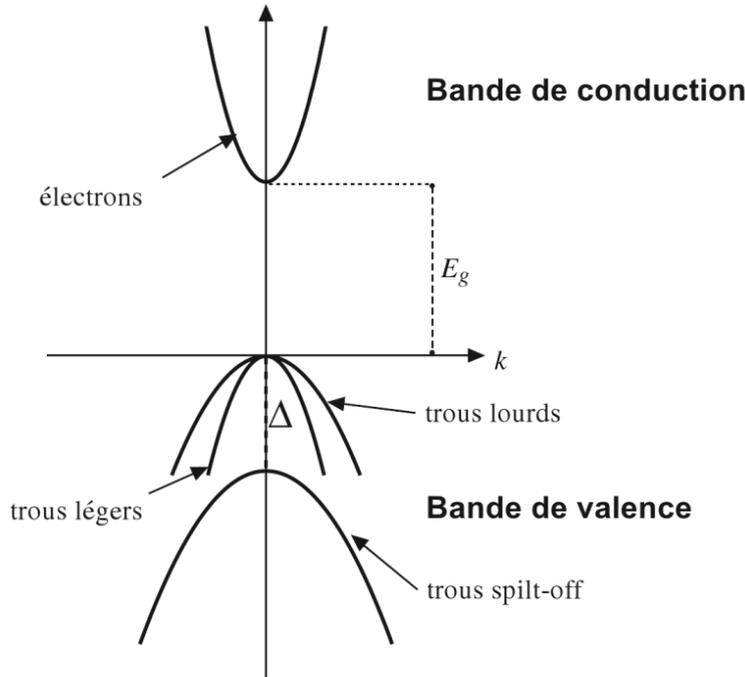


Fig. 1.17 | Illustration simplifiée des bords de bandes pour un semi-conducteur à *gap* direct. Les modifications locales de la courbure des bandes proviennent du fait que m^* dépend aussi de k . (d'après [24])

Sur cette figure, la bande de valence comporte deux bandes dégénérées qui correspondent aux trous légers et lourds. La présence d'une troisième bande, située plus bas en énergie, provient d'une levée de dégénérescence due à l'interaction spin-orbite ; ce sont les trous *split-off*. Le couplage spin-orbite peut parfois conduire à un écart Δ entre les sous-niveaux qui est supérieur au *gap* (dans le cas de l'antimoniure d'indium, par exemple, $\Delta = 0,9$ tandis que $E_g = 0,23$ eV). [24]

Approximation de la masse effective

L'approximation dite *de la masse effective* est dérivée des équations établies lors de la description théorique de la particule dans une boîte sphérique. Dans le cadre de ce modèle, la largeur de bande interdite E_g d'un nanocristal de rayon r s'obtient comme suit

$$E_g = E_{g,\text{solide}} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2r^2} \underbrace{\left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right)}_{1/m^*} - 1,8 \frac{e^2}{4\pi \epsilon_r \epsilon_0 r} \quad (1.16)$$

Dans cette formule, le premier terme correspond au *gap* du cristal massif duquel E_g s'approche lorsque le rayon de la particule tend vers l'infini. Le deuxième terme (en $1/r^2$) traduit le confinement quantique proprement dit, calculé dans l'hypothèse d'un puits de potentiel sphérique à l'intérieur duquel sont confinés un électron et un trou de masses effectives m_e^* et m_h^* , respectivement. Ici, \hbar représente la constante de PLANCK réduite ($\hbar = 1,0546 \times 10^{-34}$ J.s). Le π^2 au numérateur correspond au zéro ($\chi_{1,0}$) de la fonction de BESSEL. Enfin, le dernier terme rend compte de l'attraction coulombienne entre

l'électron et le trou, ϵ_r étant la permittivité diélectrique statique du matériau relative à celle du vide ($\epsilon_0 = 8,854 \times 10^{-12}$ F/m). [17–19, 25, 26]

Le confinement quantique entraîne donc une augmentation de la largeur de bande interdite d'autant plus prononcée que r est faible (figure 1.18).

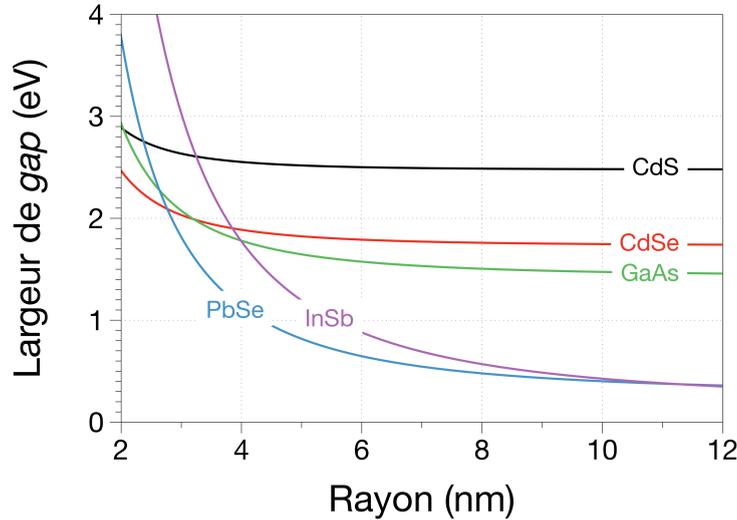


Fig. 1.18 | Courbes traduisant l'augmentation de la largeur de bande interdite en fonction du rayon, pour des NCx de différents types, tracées selon le modèle de BRUS. (d'après [18])

Ce modèle s'appuie cependant sur la validité des hypothèses suivantes :

- Les barrières de potentiel entourant la sphère sont infinies.
- Le paramètre de maille est très inférieur à la taille de la sphère.
- Le paramètre de maille n'est pas modifié par les dimensions de la particule (de ce fait, les valeurs du *gap*, des masses effectives et de la constante diélectrique sont supposées être égales à celles observées pour des échantillons macroscopiques).
- La boîte quantique est plus petite que la taille naturelle d'une paire électron/trou : les énergies de confinement de l'électron et du trou peuvent ainsi être traitées séparément et le terme d'interaction coulombienne est ensuite ajouté (par le biais de la théorie des perturbations).
- La surface de la particule n'altère pas sa structure électronique.
- Les masses effectives des porteurs de charge sont indépendantes de l'énergie.

En agissant uniquement sur la taille des particules d'un matériau semi-conducteur donné, il est donc possible d'ajuster ses propriétés afin de répondre aux exigences de l'application visée. Malheureusement, les valeurs issues de ce type de calcul ne sont pas en total accord avec l'expérience. En effet, les courbes ainsi obtenues ont tendance à surestimer l'élargissement de la bande interdite dans le régime de confinement fort ($r \ll r_{B,exc}$) et dans le cas des matériaux dotés d'une très faible masse effective électronique, comme l'antimoniure d'indium. Afin de solutionner ce problème, d'autres traitements des variations de la bande interdite ont alors dû être envisagés. [27]

Approximation des liaisons fortes

L'approximation dite *des liaisons fortes* [28, 29] fournit des résultats plus proches des données collectées expérimentalement, mais sa mise en œuvre est plus complexe et peut notamment s'avérer assez gourmande en puissance de calcul.

Dans un semi-conducteur massif, la largeur de bande interdite correspond à la différence d'énergie entre le bas de la bande de conduction et le haut de la bande de valence. Cette définition peut être

étendue aux nanocristaux, même si ceux-ci possèdent un nombre fini de niveaux d'énergie. Ces derniers peuvent être estimés par la théorie semi-empirique des liaisons fortes. Dans le cadre de cette méthode, les niveaux d'énergie et les fonctions d'onde correspondent, respectivement, aux valeurs propres et aux vecteurs propres de l'Hamiltonien H . Les éléments de la matrice H sont exprimés, sur la base d'orbitales atomiques ou de combinaisons linéaires d'orbitales (hybridation) d'après la théorie de SLATER, en termes d'intégrales « à deux centres ». Par une approche semi-empirique, ces intégrales peuvent être considérées comme des paramètres libres et peuvent donc être ajustées aux structures de bandes connues. Expérimentalement, il est possible de montrer que la structure atomique des nanocristaux est généralement semblable à celle du matériau massif. Ainsi, les paramètres sont choisis afin de reproduire au mieux la structure de bande du matériau massif. [28]

Malheureusement, la bande de conduction n'est jamais complètement décrite par l'approximation des liaisons fortes. Afin d'obtenir une bonne modélisation de la bande de valence et de la bande de conduction la plus basse, il est nécessaire de prendre en compte les interactions jusqu'aux deuxièmes plus proches voisins sur une base sp^3 ou en incluant les orbitales d . Dans un souci de simplification, seuls les plus proches voisins sont pris en compte : dans ce cas, un état d'énergie excité s^* est introduit pour chaque atome afin d'améliorer la description de la bande de conduction la plus basse. Une fois que les paramètres ont été déterminés, les valeurs propres de H peuvent alors être calculées. Toutefois, la dimension de la matrice H ne permet plus sa diagonalisation pour un nanocristal contenant plusieurs centaines d'atomes : des méthodes récursives sont alors employées pour pallier ce problème. [28]

Propriétés optiques

Deux principaux phénomènes optiques peuvent généralement être mis en évidence dans les nanocristaux semi-conducteurs : l'*absorption* et la *photoluminescence*. Les NCx peuvent tout d'abord absorber des photons dont l'énergie est supérieure à leur *gap*. Le spectre d'absorption d'une solution de nanoparticules semi-conductrices présente donc une longueur d'onde de seuil au-delà de laquelle le matériau est transparent (la position de ce seuil étant bien évidemment liée à la taille des particules). Dans le cas d'un échantillon *monodisperse* — c'est-à-dire constitué de particules de la même taille — la présence d'un pic excitonique correspondant à la transition optique du premier état excité est également observée. Sa position en longueur d'onde est directement liée au *gap* tandis que sa largeur dépend de la dispersion en taille des particules : pour un échantillon comportant des nanocristaux de tailles très variables, le spectre ne présentera qu'un simple épaulement. À l'opposé, des phénomènes d'absorption dans des longueurs d'onde encore plus faibles, attribués à des états excités de plus haute énergie, sont parfois discernables lorsque la dispersion en taille est très réduite. [30]

Physiquement, l'absorption d'un photon de longueur d'onde convenable (*i.e.* inférieure ou égale à la longueur d'onde de seuil) permet d'exciter un électron et de transférer ce dernier depuis la BV vers la BC, créant ainsi une paire électron-trou. À partir de cette situation, deux types d'émissions radiatives peuvent avoir lieu : la *fluorescence* ou la *phosphorescence*. Dans le premier cas, l'absorption du photon incident est rapidement suivie par l'émission d'un autre photon d'énergie $h\nu \simeq E_g$ issu de la recombinaison radiative de la paire électron-trou près du *gap*. Voilà pourquoi il est possible de contrôler la « couleur » de la lumière émise par les NCx. [30]

Le mécanisme de phosphorescence, qui a lieu dans le second cas, se distingue de celui de la fluorescence par l'existence d'un phénomène de piégeage des électrons ou trous photogénérés. L'énergie thermique à température ambiante permet alors un dé-piégeage progressif de ces derniers : la recombinaison radiative est ainsi temporellement retardée. Le mécanisme de piégeage d'un électron via la bande de conduction (BC) est représenté sur la figure 1.19.

Sous l'effet d'une énergie extérieure (rayonnement solaire, par exemple), un centre luminescent est excité, et l'électron est délocalisé dans la BC (figure 1.19a). Au cours de sa migration dans la bande, celui-ci peut se retrouver à proximité d'un défaut déficitaire en électrons, sur lequel il se désexcite non

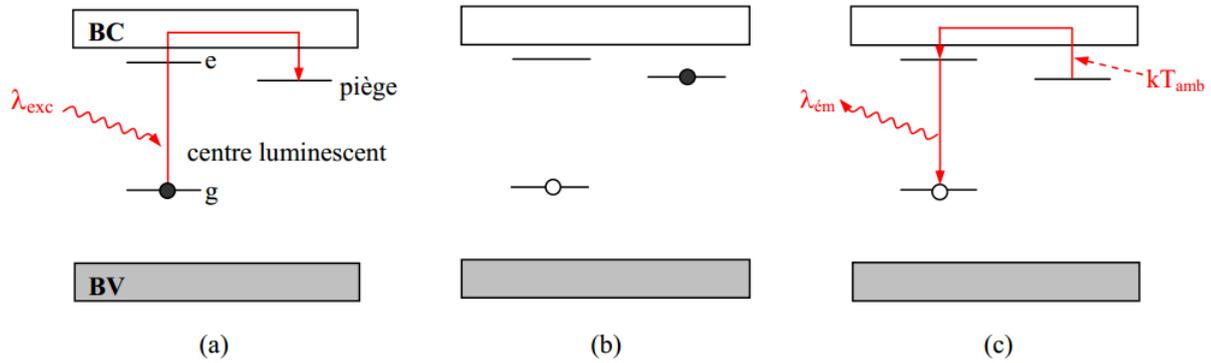


Fig. 1.19 | Représentation schématique du mécanisme de phosphorescence. (d'après [31])

radiativement. Du fait de la distance séparant le piège du centre luminescent (ou plus exactement, de l'absence de recouvrement orbitalaire entre les deux défauts), la recombinaison directe avec le trou n'est pas possible. Par ailleurs, aucun trou n'existant dans la bande de valence (BV), la transition vers cette bande n'est pas possible. Cet état métastable (figure 1.19b) se maintient donc tant qu'une énergie suffisante n'est pas fournie à l'électron afin que ce dernier puisse regagner la BC. Dans le cas de la phosphorescence, l'énergie thermique à température ambiante kT_{amb} est nécessaire et suffisante pour permettre le retour progressif des électrons dans la BC (figure 1.19c). Après avoir migré à nouveau dans la BC, l'électron peut se retrouver à proximité du centre luminescent. Il se désexcite alors non radiativement sur le niveau excité de l'activateur oxydé, puis se recombine radiativement avec le trou resté sur le niveau fondamental.

Revenons maintenant à la fluorescence : l'énergie du photon émis par un semi-conducteur suivant ce processus est parfois inférieure à celle du photon absorbé. Cette différence est appelée décalage de STOKES. Pour le matériau massif, elle provient du fait qu'une partie de l'énergie du photon incident est convertie en phonons (vibrations de réseau). En revanche, la situation est différente dans le cas du nanocristal en raison de la structure particulière des niveaux d'énergie à l'intérieur de ce dernier.

Des modèles basés sur l'approximation de la masse effective, par exemple dans le cas du CdSe massif (wurtzite), indiquent que l'état de l'exciton est huit fois dégénéré. [32] Pour les nanocristaux de CdSe, cette dégénérescence est en partie levée et le niveau situé en bordure de bande est divisé en cinq états, en raison de l'influence du champ cristallin interne. Ces effets sont issus de la forme non sphérique des particules et de l'interaction d'échange électron/trou (particulièrement sensible au confinement quantique).

Deux états, un état singulet et un état doublet, sont optiquement inactifs pour des raisons de symétrie. L'ordre énergétique des trois états restants dépend de la taille et de la forme des nanocristaux. Dans le cas d'une faible excitation sur un état donné, l'absorption dépend exclusivement de la force d'oscillateur. Dans le cas des deuxième et troisième états excités (« lumineux »), la force d'oscillateur est sensiblement supérieure à celle du premier état excité (« sombre ») : la photo-excitation se produit donc vers les niveaux « lumineux ». À l'opposé, la photoluminescence dépend du produit entre la force d'oscillateur et la population de l'état concerné. La relaxation depuis les états « lumineux » vers l'état « sombre » — par l'émission de phonons acoustiques — augmente fortement la population de ce dernier, donc la probabilité de recombinaison radiative (figure 1.20). Ces résultats ont été validés expérimentalement.

Le décalage de STOKES entraîne dans la plupart des cas un léger déplacement du spectre d'émission vers les plus grandes longueurs d'onde. L'effet inverse, le décalage anti-STOKES, peut être observé dans

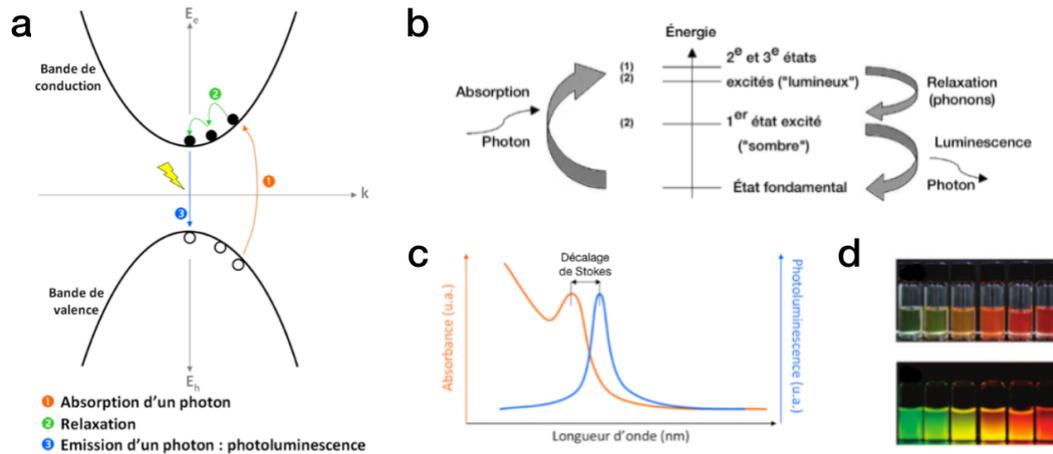


Fig. 1.20 | Schéma représentant les phénomènes optiques se produisant (a) dans les matériaux massifs et (b) dans les nanocristaux semi-conducteurs de CdSe (d'après [30, 32]) et (c) illustration de leurs impacts sur les spectres d'absorption et de fluorescence (décalage de STOKES). (d) Effet de la modification de la taille des particules sur les propriétés d'émission pour des nanocristaux d'InP. (d'après [33])

le cas où une partie de l'absorption a lieu dans le domaine de l'infrarouge (sous forme de chaleur) : le photon émis est alors plus énergétique que le photon absorbé. [30, 34]

Les performances émissives d'une solution de nanocristaux peuvent être évaluées par la mesure de son rendement quantique, traduisant l'efficacité de conversion des photons incidents par les particules (rapport entre le nombre de photons émis et le nombre de photons absorbés). Celui-ci est lié à la qualité intrinsèque des NCx synthétisés (défauts de surface, dispersion en taille, hétérogénéité de la stœchiométrie) ainsi qu'à leur état de surface (présence d'une coquille, nature des ligands. . .)

Systèmes cœur/coquille

Dans le cas des nanocristaux, la surface revêt une importance toute particulière puisque cette dernière contient une fraction très importante des atomes de la particule. Particulièrement limitante pour les applications notamment optiques, sa qualité peut le plus souvent être améliorée par passivation à l'aide de ligands ou par croissance d'une coquille protectrice à base d'un matériau différent. Cette dernière technique s'avère très utile dans le cas où les particules initiales (les cœurs) sont sensibles à l'oxydation et à la photo-dégradation. Plusieurs paramètres entrent en jeu dans l'élaboration d'un système cœur/coquille : [35]

- les structures cristallines du cœur et de la coquille doivent de préférence être identiques : dans le cas contraire, il peut être plus favorable thermodynamiquement de synthétiser de nouveaux germes du matériau de coquille plutôt que de « greffer » ce nouveau matériau sur les cœurs déjà existants.
- les paramètres de maille des matériaux mis en jeu doivent être voisins, afin d'éviter l'apparition d'une forte contrainte à l'interface⁷.
- le choix du matériau de coquille doit bien sûr prendre en compte les propriétés recherchées, en fonction de la position des bandes énergétiques. Un système dit de « type I » tendra à confiner les porteurs dans le cœur de la particule (situation idéale pour l'amélioration de la photoluminescence) tandis qu'un alignement de « type II » permettra un abaissement du gap effectif, donc un décalage des longueurs d'onde vers le proche infrarouge.

Les deux types d'alignements précédemment évoqués sont représentés sur la figure 1.21.

7. Des travaux issus du groupe de DUBERTRET [36] indiquent que la pression à l'interface dans un système cœur/coquille pourtant assez favorable (CdS/ZnS) peut atteindre 4 GPa!

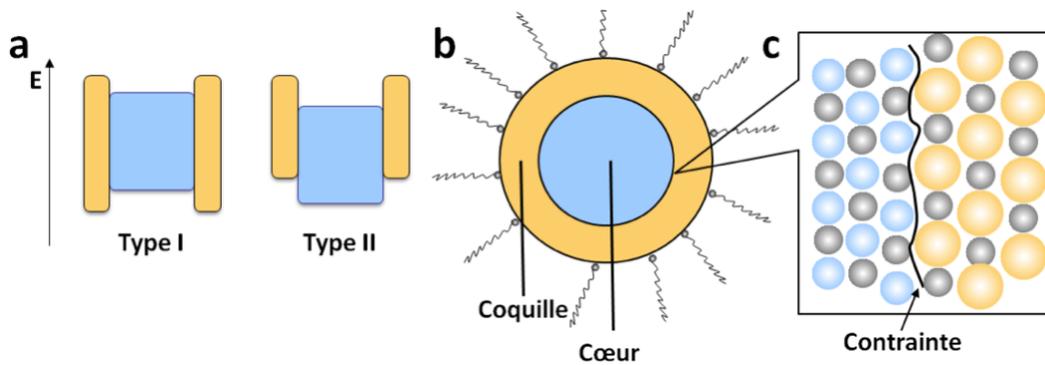


Fig. 1.21 | (a) Schéma traduisant les deux principaux types d'alignements de bandes pour les systèmes cœur/coquille. Représentation (b) de la structure d'une nanoparticule cœur/coquille et (c) de la contrainte à l'interface résultant d'une différence de paramètres de maille trop importante. (d'après [37])

La prise en compte de ces différents paramètres permet dans certains cas d'obtenir des nanocristaux présentant d'excellents rendements quantiques (des valeurs de l'ordre de 100 % peuvent être atteintes). Par le contrôle adéquat de l'épaisseur de la coquille, il a également été possible de former des particules émettant dans la gamme des longueurs d'ondes employées pour les télécommunications (jusqu'à 2 μm pour le système PbS/CdS). [38] Comme cela a été précédemment évoqué, les coquilles sont également souvent mises à contribution pour protéger les NCx contre l'oxydation. Notons enfin que les coquilles peuvent croître de manière anisotrope, conduisant ainsi à des nano-bâtonnets [39] ou encore des tétrapodes [40, 41]. L'élaboration de tels objets nécessite la mise en œuvre d'une stratégie de synthèse originale (emploi d'un mélange de ligands permettant de contrôler la croissance en jouant sur la réactivité des faces).

1.2.3 | Stratégies de synthèse des nanocristaux

Introduction

Deux voies d'accès aux nano-objets peuvent globalement être distinguées : d'une part, l'approche *top-down* (littéralement, de haut en bas) qui regroupe les méthodes dites physiques et, d'autre part, la stratégie *bottom-up* (de bas en haut) associée aux protocoles chimiques⁸.

La synthèse par voie physique s'opère principalement par des techniques lithographiques ou épitaxiales. Ces dernières ne sont pas totalement dénuées d'intérêt, puisqu'elles permettent d'obtenir des nanocristaux de haute pureté et de contrôler à la demande leur positionnement au sein d'une matrice ou sur un substrat. Cependant, ces techniques sont difficiles à mettre en œuvre et nécessitent des conditions extrêmes moyennant des coûts d'opération élevés.

L'approche par voie chimique repose, quant à elle, sur des techniques de synthèse en solution. Elle permet, entre autres, de produire des nanocristaux monodisperses, aux tailles et morphologies contrôlées et en relativement grande quantité. De plus, les coûts associés à ces stratégies sont généralement faibles. Dans la suite de ce document, des exemples concrets continueront de révéler les avantages de la voie chimique aux yeux du lecteur.

Si les propriétés des nanocristaux semi-conducteurs II–VI sont de nos jours relativement bien comprises, les chimistes n'en demeurent pas moins confrontés à de nombreux défis dès lors qu'il s'agit

8. Schématiquement, l'approche *bottom-up* est analogue à l'action d'un maçon posant des pierres afin de bâtir une demeure tandis que la stratégie *top-down* peut être mise en parallèle avec la technique utilisée par un sculpteur qui, à partir d'un bloc initial, vient créer les formes de son œuvre par enlèvements de matière successifs.

de leur fabrication. Deux principales voies chimiques permettent à l'heure actuelle d'accéder à des nanocristaux d'un diamètre moyen inférieur à 10 nm et de dispersion en taille réduite : la synthèse en phase aqueuse à basse température (100–150 °C) et la synthèse en milieu organique à des températures plus hautes (> 200 °C).

Synthèses en phase aqueuse

Constitués de matériaux inorganiques, les nanocristaux peuvent naturellement être obtenus par voie aqueuse conformément aux premiers protocoles reportés dans la littérature. Des synthèses de nanocristaux de sulfure de cadmium (CdS) ont simultanément été décrites dès les années 1980 par les groupes de HENGLEIN et BRUS. [19, 42–45] Cette technique consiste à mélanger des réactifs et des ligands dans un volume d'eau : ces derniers stabiliseront les nanocristaux (par gêne stérique ou répulsion électrostatique) qui formeront ainsi une *suspension colloïdale* stable. Malheureusement, cette approche conduit le plus souvent à la production d'échantillons dotés d'une dispersion en taille importante (supérieure à 15 %) et nécessite donc une étape supplémentaire dite de *précipitation sélective* (technique consistant à jouer sur la polarité des solvants afin de favoriser la précipitation des NCx par gammes de tailles).

À la suite de ces travaux est apparue une nouvelle stratégie, dérivée de la précédente, consistant à créer une émulsion (mélange d'huile et d'eau) à l'intérieur de laquelle des micro-gouttelettes jouent le rôle de centres de germination tout en limitant l'agrégation des particules. Ce type de technique est dit « par micelles inverses ». L'utilisation des surfactants permet ici d'exploiter leurs propriétés amphiphiles⁹. Thermodynamiquement plus stables et arrangés en agrégats, les surfactants autorisent la présence de micro-gouttelettes d'eau dans l'huile et les nanocristaux formés peuvent ainsi demeurer en solution à l'intérieur de ces dernières. En outre, cette approche est très polyvalente puisqu'elle permet de produire de nombreux types de matériaux : semi-conducteurs, métaux, alliages et oxydes. [46, 47]

Protocoles par voie non aqueuse à haute température

Suite aux travaux évoqués ci-dessus sont apparues des méthodes de synthèse par voie inorganique à haute température permettant notamment d'accéder au contrôle de la dispersion en taille des nanocristaux. Si les précurseurs employés en milieu aqueux étaient ioniques, ce qui sont utilisés ici sont neutres et stabilisés dans un solvant organique à haut point d'ébullition. Cette stratégie — initialement reportée en 1993 par MURRAY, NORRIS et BAWENDI [48] pour la synthèse de NCx de sélénure de cadmium (CdSe) — alimente encore à l'heure actuelle un domaine de recherche très actif. La réussite de cette approche nécessite que les étapes de germination et de croissance soient temporellement dissociées. Le diagramme de LAMER et DINEGAR [49] fournit une représentation de la séparation de ces deux phases (figure 1.22).

Initialement, la concentration en monomères (sous-unités minimales du futur cristal) augmente constamment du fait d'un apport extérieur ou par le biais de leur production *in situ*. Même si la solution est sursaturée ($S > 1$), les *nuclei* ne se forment pas au cours de l'étape I en raison de la présence d'une barrière énergétique empêchant la germination homogène des particules. Ce seuil est dépassé au cours de l'étape II car le degré de sursaturation excède alors une valeur critique ($S > S_c$), entraînant la création de noyaux stables. Au bout d'un certain temps, la concentration en monomères (disponibles en quantité finie) passe en dessous du seuil de germination lorsque la sursaturation est ramenée à une valeur inférieure à S_c . Le système entre alors dans la phase III, au cours de laquelle la population en monomères — insuffisante pour poursuivre le processus de germination — permet d'alimenter le mécanisme de croissance des nanocristaux. Celle-ci se prolonge jusqu'à ce que la sursaturation atteigne une limite basse ($S \simeq 1$) qui achève partiellement l'évolution de la taille des particules. En effet, les nanocristaux obtenus à l'issue de cette étape peuvent encore entrer dans une phase dite de maturation d'OSTWALD : les petites particules se délitent, tandis que les plus grosses poursuivent leur croissance au gré des

9. Une espèce chimique est qualifiée d'*amphiphile* lorsqu'elle possède à la fois un groupe hydrophile et un groupe hydrophobe.

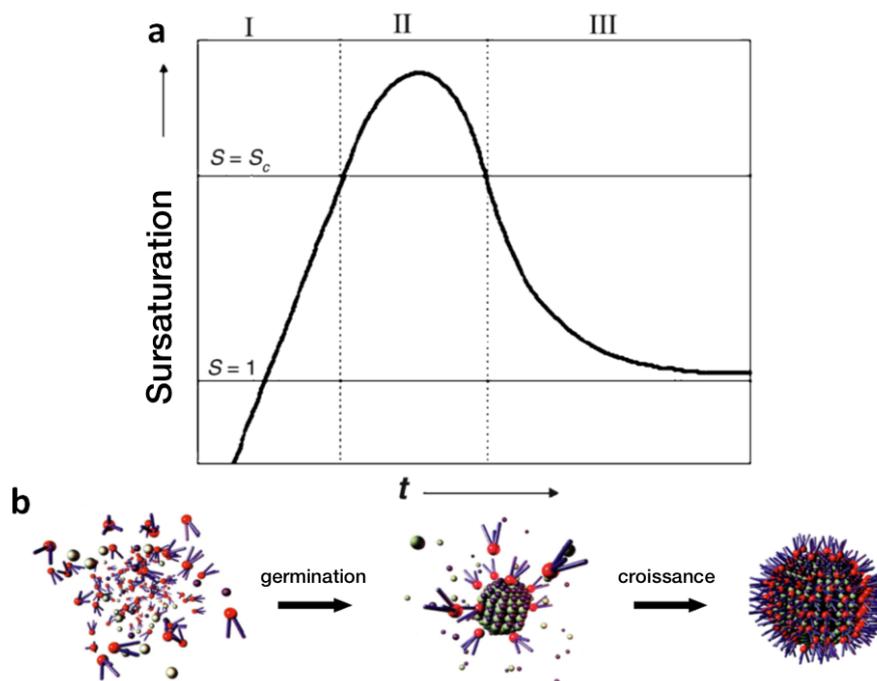


Fig. 1.22 | (a) Diagramme de LAMER et DINEGAR traduisant l'évolution du degré de sursaturation S en fonction du temps et (b) représentation schématique des étapes de germination et de croissance. (d'après [37, 49])

monomères ainsi relâchés en solution¹⁰. L'apparition de ce phénomène n'est ici pas particulièrement souhaitable.

Expérimentalement, les techniques dites de *hot injection* (littéralement : « injection à chaud ») [50] et de *heating up* (« chauffage ») [51, 52] permettent selon les cas de figure de tirer parti de la dynamique décrite ci-dessus.

Dans la configuration où l'on cherche à produire des nanocristaux binaires, la technique de *hot injection* repose sur l'injection de l'un des deux précurseurs (le second étant déjà présent dans le milieu réactionnel). Cette phase d'injection doit être exécutée très rapidement afin que la concentration en monomères dépasse le seuil S_c de manière quasi-instantanée. Cela a pour effet de former un grand nombre de *nuclei* donc de faire chuter la sursaturation en dessous de S_c , inhibant ainsi tout phénomène de germination parasite. En conséquence, les particules contenues dans la solution seront déjà monodisperses avant même que le système n'entre en phase de croissance (zone III ci-dessus). Cette dernière aura ensuite lieu, alimentée par les monomères encore libres, et la réaction sera interrompue avant l'entrée du système dans le régime de maturation d'OSTWALD (dans le cas contraire, la dispersion en taille s'en trouverait accrue).

Une autre stratégie consiste à introduire tous les précurseurs dans le milieu réactionnel dès le début de la synthèse. Une simple élévation de la température (*heating up*) permet ensuite de provoquer la germination des particules. Plus facile à mettre en œuvre que l'approche précédente, cette technique ne peut malheureusement être employée que dans certaines configurations car l'obtention de particules monodisperses repose principalement sur la réactivité des précurseurs impliqués. Elle donne notamment d'excellents résultats pour la synthèse de nanocristaux de phosphore d'indium (InP).

10. Ce phénomène est gouverné par la minimisation de l'aire superficielle totale : la coordination des atomes étant plus faible en surface, il est plus aisé de les en extraire. Au bout d'un temps infini, il ne resterait donc plus qu'une énorme particule sphérique isolée (configuration la plus stable).

Synthèse en solvant coordinant

Historiquement, les premières synthèses réalisées en milieu non aqueux faisaient intervenir des solvants dits *coordinants* c'est-à-dire jouant un rôle d'agent de complexation vis-à-vis des précurseurs. La réactivité de ce dernier se trouve donc intimement liée à celle du solvant soit au travers de l'énergie de liaison, soit par gêne stérique. Le choix du précurseur, souvent organométallique ou inorganique, revêt également une importance particulière :

- Les précurseurs organométalliques sont des composés formés du métal et d'un groupement alkyle à partir duquel seront élaborés les nanocristaux. L'introduction de surfactants additionnels comme l'hexadécylamine peut en outre conduire vers un contrôle plus fin de la réactivité des précurseurs, donc de la taille des particules. Cependant, il peut parfois s'avérer difficile de trouver le couple précurseur/solvant adéquat et les précurseurs organométalliques sont la plupart du temps des substances pyrophoriques¹¹ ce qui complique leur utilisation.
- Les précurseurs inorganiques sont généralement des sels inorganiques contenant le cation métallique désiré. Ils sont souvent moins dangereux et beaucoup plus abondants tout en demeurant assez réactifs. Ces composés sont également compatibles avec l'emploi d'un mélange de surfactants (amines et acides carboxyliques ou phosphoniques).

S'ils ont l'avantage de permettre d'accéder à un bon contrôle de la taille des nanocristaux, les solvants coordinants sont en revanche souvent solides à température ambiante (ce qui complique leur utilisation), relativement nocifs et onéreux. Le recours à des solvants non coordinants permet de pallier ces problèmes.

Synthèse en solvant non coordinant

Dans le cas d'une synthèse en solvant non coordinant, ce dernier n'a plus pour rôle d'ajuster la réactivité du précurseur. Ainsi, seule une faible quantité de ligands est introduite pour complexer le précurseur et assurer la stabilité des nanocristaux à l'issue de la réaction. Le choix du couple précurseur/ligand devient alors déterminant tandis que celui du solvant est beaucoup moins critique. Cette relative flexibilité a notamment permis d'élaborer des nanocristaux dans des milieux « exotiques », tels que l'huile d'olive.

En résumé, la réussite de toute synthèse de nanocristaux repose sur un certain nombre de paramètres que l'expérimentateur se doit d'explorer méthodiquement afin d'accéder aux résultats visés. On peut notamment citer :

- la réactivité du couple précurseur/ligand (ou précurseur/solvant, selon les cas),
- l'équilibre de réactivité entre les différents précurseurs, afin de garantir une germination homogène,
- la température et la durée de réaction qui influenceront sur la séparation temporelle des phases de germination et de croissance.

1.2.4 | Intérêt de l'emploi de *quantum dots* pour la fabrication de LEDs

Ajustement et pureté des couleurs

Comme nous l'avons vu, la longueur d'onde de la lumière émise par un échantillon de nanocristaux colloïdaux peut être ajustée grâce à un contrôle précis des dimensions de ces derniers. Cette propriété, issue du phénomène de confinement quantique, constitue naturellement un atout indéniable en faveur de l'intégration de tels objets dans des dispositifs opto-électroniques. Une autre conséquence intéressante du confinement tient dans le fait que la largeur de bande interdite des *quantum dots* augmente lorsque leurs tailles sont réduites, entraînant ainsi un décalage de l'émission vers les plus faibles longueurs d'onde. Un contrôle aussi précis, même dans la zone du proche infrarouge, n'est pas accessible aux matériaux organiques. Dans le domaine du visible, les spectres d'émission des nanocristaux semi-conducteurs peuvent être sensiblement plus étroits que ceux des autres composés luminescents (largeur à mi-hauteur d'environ 30 nm pour des NCx de CdSe [48], contre 50–100 nm pour des composés luminescents

11. Note : une substance est dite pyrophorique lorsqu'elle s'enflamme spontanément au contact d'une atmosphère oxydante.

inorganiques [53]). Des sources lumineuses élaborées à partir de QDs devraient donc présenter des caractéristiques encore inégalées, notamment en termes de saturation des couleurs. [15]

La possibilité de modifier les longueurs d'onde émises au sein d'une large gamme entraîne par ailleurs une meilleure maîtrise de la combinaison des couleurs nécessaire à l'obtention de sources de lumière blanche. Rappelons que la qualité d'une telle source est mesurée par sa température de couleur corrélée (CCT : *Correlated Colour Temperature*, en Anglais) et son indice de rendu de couleur (CRI), qui permet de comparer l'émission d'une LED à celle du Soleil. Les diodes blanches conventionnelles, comportant une diode inorganique bleue recouverte d'un filtre à base d'un composé luminescent jaune, présentent une émission bleutée plutôt froide (CCT > 5 000 K) et un indice de rendu médiocre (CRI = 80–85 %). En ce qui concerne l'élaboration de sources d'éclairages plus agréables (CCT \simeq 2 700 K), il s'avère particulièrement difficile de maintenir simultanément une bonne efficacité lumineuse et une qualité de couleur élevée. Cela provient du fait que les luminophores rouges requis à cet effet doivent posséder une émission très étroite afin d'éviter la perte de photons par émission infrarouge. Malheureusement, l'importante largeur du spectre d'émission des composés luminescents rouges conventionnels (FWHM > 60 nm) ne leur permet pas de pallier ce problème. En revanche, des nanocristaux bien maîtrisés (FWHM \simeq 30 nm) sont en mesure de fournir une alternative viable. Ils peuvent en effet permettre d'atteindre un CRI supérieur à 90 % et une CCT de 2 700 K tout en conservant une efficacité élevée (65 lm/W). [15, 54]

Rendement d'émission

La production de nanoparticules recouvertes d'une coquille réalisée à partir d'un matériau de *gap* plus large (système cœur/coquille de type I) permet d'augmenter sensiblement leur rendement de photoluminescence et leur photostabilité. Grâce à cette stratégie, les sites de recombinaisons non-radiatives sont bien plus efficacement passivés qu'à l'aide des ligands seuls. Les électrons restant confinés dans le cœur de la particule, leurs fonctions d'onde sont en effet repoussées loin des états pièges situés à la périphérie. Des solutions de nanocristaux cœur/coquille de CdSe/ZnS dotées d'un rendement de photoluminescence élevé (30–95 %) — supérieur de près d'un ordre de grandeur à celui des cœurs seuls — ont ainsi été synthétisées. [55] Des améliorations similaires ont par ailleurs été constatées pour des QDs émettant dans le domaine du proche infrarouge. [15, 56]

Compatibilité avec les processus en voie liquide

La présence des ligands de surface entourant les nanocristaux colloïdaux leur confère une bonne solubilité dans de nombreux solvants. Des techniques de dépôt bas-coût peuvent ainsi être employées : *spin-coating*, impression par jet d'encre... Cela permet également de disposer d'une plus grande latitude dans la mise en forme des QDs. [15]

Stabilité

Il est maintenant bien établi que la photostabilité des QDs est supérieure à celle des chromophores organiques, ce qui constitue un avantage indéniable pour la réalisation des LEDs. Cependant, des études ont montré que l'oxydation des nanocristaux entraîne une modification de leur spectre d'émission ainsi qu'une diminution de la photoluminescence, qu'il s'agisse de nanocristaux individuels [57, 58] ou assemblés [59]. L'exposition à la lumière tend généralement à renforcer ce phénomène par photo-oxydation et photoblanchiment [58], même si elle peut dans certains cas entraîner une augmentation du rendement de photoluminescence [60]. En dehors de la présence d'oxygène, des dégradations peuvent être engendrées par l'humidité, la géométrie du film de QDs ainsi que par la durée, l'intensité et la longueur d'onde de la source de lumière à laquelle est exposé le dispositif. Quoi qu'il en soit, les progrès résultant de l'élaboration de systèmes cœur/coquille permettent désormais d'augmenter la photostabilité [58] par passivation des pièges en surface, confinement des excitons dans le cœur des particules et blocage de la diffusion des atomes d'oxygène. [15]

1.3 | Les semi-conducteurs III–V, des matériaux prometteurs

Depuis quelques années, les semi-conducteurs occupent une place centrale dans notre vie. Ordinateurs, téléphones portables, tablettes tactiles. . . sont autant d’objets de notre quotidien basés sur la mise en œuvre de ces matériaux. Le semi-conducteur le plus utilisé à l’heure actuelle est incontestablement le silicium : disponible en grande quantité (deuxième élément le plus abondant dans la croûte terrestre après l’oxygène), il est idéal pour la réalisation de circuits imprimés d’une grande complexité. Par ailleurs, les coûts et la qualité des lingots de silicium monocristallin — principalement obtenus par le procédé de CZOCHRALSKI — sont largement plus attractifs que ceux de tous les autres matériaux semi-conducteurs.

Cependant, le silicium est doté de propriétés fondamentales qui ne lui permettent pas de convenir à n’importe quel domaine d’application. Sa structure électronique à *gap* indirect le rend en effet particulièrement inadapté à l’émission de lumière. Pour l’élaboration de dispositifs purement opto-électroniques, chercheurs et industriels ont par conséquent dû se tourner vers des semi-conducteurs à *gap* direct. Certains matériaux composés d’au moins deux éléments du tableau périodique permettent notamment d’accéder aux propriétés électroniques requises. La figure 1.23 présente une cartographie où figurent quelques exemples de semi-conducteurs binaires, positionnés selon leur largeur de bande interdite et leur paramètre de maille.

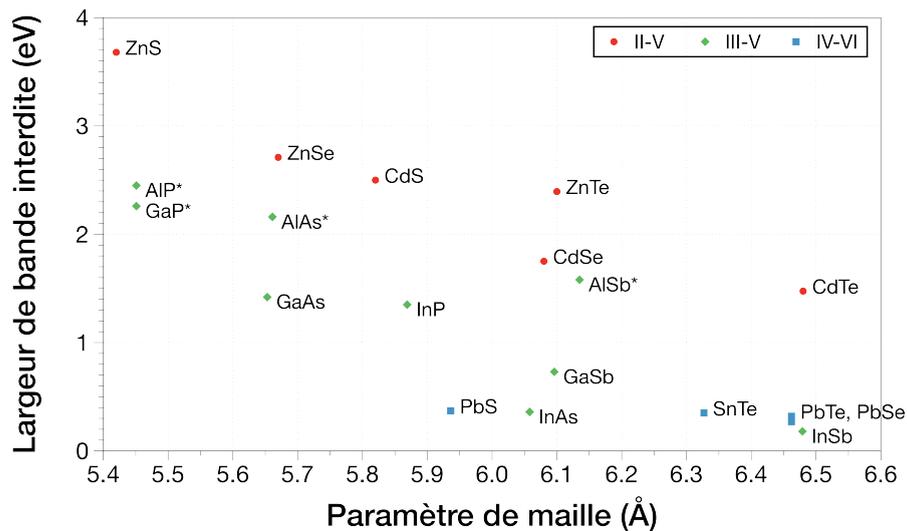


Fig. 1.23 | Énergies de bande interdite et paramètres de maille de divers semi-conducteurs à température ambiante. Les matériaux dont le nom est suivi d’une astérisque (*) possèdent un gap indirect. (d’après [61])

Durant les deux dernières décennies, de nombreuses études relatives à la fabrication et l’analyse des nanoparticules de composés II–VI à base de métaux lourds (notamment CdSe) ont été menées. [39, 40, 48, 62–65] Les stratégies de synthèse précédemment exposées permettent en effet d’accéder facilement à ces matériaux, essentiellement en raison de l’existence de précurseurs adaptés. Mais l’importante toxicité intrinsèque de ces substances a progressivement conduit à leur éviction des appareils électroniques commercialisés en Europe après juillet 2006 conformément à la directive européenne RoHS. [66]

1.3.1 | Nécessité d’une alternative aux substances toxiques

Malheureusement, les QD–LEDs évoquées ci-dessus reposent généralement sur l’emploi de ces substances toxiques car elles entrent dans la composition du cœur, de la coquille ou même des deux à la

fois (dans la plupart des cas). La probabilité que les QD-LEDs rencontrent un succès commercial sera donc considérablement augmentée lorsque la fabrication de ces dernières ne nécessitera plus de recourir à de tels composés. Pour cette raison, il est devenu nécessaire de chercher à élaborer des dispositifs ne contenant ni cadmium, ni mercure, ni plomb.

Parmi les alternatives possibles, l'utilisation de semi-conducteurs III–V binaires — des composés contenant un élément de la colonne III du tableau périodique de MENDELEÏEV (principalement Al, Ga et In) et un élément de la colonne V (principalement N, P, As et Sb) — constitue une option particulièrement intéressante. [67] Généralement beaucoup moins toxiques que les semi-conducteurs II–VI à base de cadmium ou de mercure, on estime également que leurs éléments constitutifs sont relativement abondants. Ces matériaux sont par ailleurs déjà employés dans de nombreuses technologies disponibles dans le commerce, ainsi que pour la conception de dispositifs (opto-)électroniques de pointe. Ils sont par exemple retrouvés dans des transistors, des diodes laser, des photodétecteurs, des modulateurs électro-optiques...

1.3.2 | Avantages liés à l'utilisation des matériaux III–V

Les nanocristaux semi-conducteurs III–V binaires sont avant tout de très bons candidats pour l'observation et l'exploitation du phénomène de confinement quantique. Dotés de rayons de BOHR excitoniques relativement larges en raison de masses effectives plutôt faibles, ces composés sont en effet particulièrement propices à l'établissement d'un régime de confinement fort lorsque les tailles des particules sont suffisamment faibles ($r \ll r_{B,exc}$). [68]

Quelques propriétés structurales et optiques des principaux semi-conducteurs III–V sont fournies dans le tableau suivant

Matériau	Structure	a (Å)	E_g (eV)	Type	λ_g (μm)	$n(\lambda_g)$ (nm)
AlAs	ZB	5,661	2,16	I	0,57	3,2
AIP	ZB	5,451	2,45	I	0,52	3
AlSb	ZB	6,135	1,58	I	0,75	3,7
GaAs	ZB	5,653	1,42	D	0,87	3,6
GaN	W	3,190 <i>a</i> 5,190 <i>c</i>	3,44	D	0,36	2,6
GaP	ZB	5,451	2,26	I	0,40	3,4
GaSb	ZB	6,096	0,73	D	1,7	4
InP	ZB	5,869	1,35	D	0,91	3,4
InAs	ZB	6,058	0,36	D	3,5	3,8
InSb	ZB	6,479	0,18	D	7	4,2

Tab. 1.3 | Structure cristalline (W : wurtzite, ZB : zinc-blende), paramètre de maille a , largeur de bande interdite E_g à 300 K, type de *gap* (D : direct et I : indirect), longueur d'onde associée λ_g et indice de réfraction n près de λ_g . (d'après [69])

Dans le cadre de la présente étude, nous nous intéresserons plus particulièrement aux deux semi-conducteurs de la famille des III–V dont les noms figurent en gras dans le tableau précédent : l'*antimoniure d'indium* (InSb) et le *phosphure d'indium* (InP).

Bilan de partie

Selon les prévisions des spécialistes, la technologie OLED devrait bientôt conquérir de nombreuses parts de marché dans des domaines en pleine expansion tels que l'affichage et l'éclairage. L'introduction

de *quantum dots* dans des structures similaires à celles des OLEDs pourrait permettre de repousser avantageusement les limites de ces dispositifs, principalement à travers une amélioration de leurs performances et une réduction des coûts de fabrication associés. Malheureusement, la plupart des *quantum dots* dont la synthèse chimique est à l'heure actuelle bien maîtrisée sont constitués d'éléments toxiques (cadmium, mercure et plomb). Leur utilisation au sein d'applications « grand public » n'est par conséquent pas envisageable.

Conscients de ces problématiques, nous avons donc décidé de focaliser notre étude sur la production, par voie colloïdale, de nanocristaux à base de deux semi-conducteurs III–V : l'antimoniure d'indium et le phosphore d'indium. Outre leur toxicité moindre que celle des composés précédemment évoqués, ces matériaux présentent des propriétés les rendant particulièrement adaptés à l'élaboration de dispositifs opto-électroniques.

Bibliographie

- [1] V. L. COLVIN, M. C. SCHLAMP et A. P. ALIVISATOS, « Light-emitting diodes made from cadmium selenide nanocrystals and a semiconducting polymer », *Nature*, vol. 370, no. 6488, p. 354–7, 1994. (cité en pages 1, 103 et 104)
- [2] P. O. ANIKEEVA, J. E. HALPERT, M. G. BAWENDI et V. BULOVIĆ, « Quantum Dot Light-Emitting Devices with Electroluminescence Tunable over the Entire Visible Spectrum », *Nano Lett.*, vol. 9, no. 7, p. 2532–6, 2009. (cité en page 2)
- [3] S. A. VANSLYKE, C. W. TANG et L. C. ROBERTS, « Electroluminescent Device with Organic Luminescent Medium », 1987. (cité en page 2)
- [4] P. JOLINAT et P. DESTRUEL, « Diodes électroluminescentes organiques (OLED) - Technologies », *Techniques de l'Ingénieur*, p. 1–6, 2011. (cité en pages 2 et 3)
- [5] DISPLAYSEARCH, « OLED Technology Report », 2012. (cité en pages vii, xv, 3, 4, 5, 6, 7, 8 et 9)
- [6] OLED-INFO, « Samsung and LG to introduce 55" OLED TVs at CES 2012 », <http://www.oled-info.com/samsung-and-lg-introduce-55-oled-tvs-ces-2012-products-shipping-july-2011>, 2011. (cité en page 4)
- [7] B. W. D'ANDRADE et S. R. FORREST, « White Organic Light-Emitting Devices for Solid State Lighting », *Adv. Mater.*, vol. 16, no. 18, p. 1585–95, 2004. (cité en page 4)
- [8] SAMSUNG, « Samsung Introduces World's First Curved OLED TV at CES 2013 », <http://www.samsungces.com/keynote.aspx>, 2013. (cité en page 4)
- [9] LG, « OLED TV by LG », <http://www.lg.com/au/oled-tv>, 2013. (cité en page 4)
- [10] SAMSUNG, « Samsung shows off Youm flexible display », http://ces.cnet.com/8301-34441_1-57563038/samsung-shows-off-youm-flexible-display/, 2013. (cité en page 5)
- [11] N. BARDSLEY et K. GHAFFARZADEH, « OLED vs. LED Lighting 2013–2023 : Forecasts, Technologies, Players », 2013. (cité en pages vii, 7 et 8)
- [12] DISPLAYSEARCH, « OLED Lighting in 2009 and Beyond : The Bright Future », 2009. (cité en pages vii et 9)
- [13] H. BOURVON, *Développement de dispositifs hybrides à base de nanocristaux colloïdaux pour l'émission et la photodétection dans le visible et l'infrarouge*. Thèse doctorat, Université de Grenoble, 2012. (cité en pages vii, 10, 11 et 12)
- [14] P. LE BARNY, « Électroluminescence des matériaux organiques. Principes de base », *Techniques de l'Ingénieur*, 2006. (cité en pages vii et 11)
- [15] Y. SHIRASAKI, G. J. SUPRAN, M. G. BAWENDI et V. BULOVIĆ, « Emergence of colloidal quantum-dot light-emitting technologies », *Nat. Photonics*, vol. 7, p. 13–23, 2013. (cité en pages vii, 14 et 27)
- [16] Z. VOROS, *Interaction of Excitons in Two-dimensional Potentials*. ProQuest, 2008. (cité en page 15)
- [17] V. A. SINGH, V. RANJAN et M. KAPOOR, « Semiconductor quantum dots : Theory and phenomenology », *Bull. Mater. Sci.*, vol. 22, no. 3, p. 563–9, 1999. (cité en pages 15 et 19)
- [18] F. CHANDEZON et P. REISS, « Nanocristaux semi-conducteurs fluorescents », *Techniques de l'Ingénieur*, p. 1–15, 2004. (cité en pages vii, 15 et 19)
- [19] L. E. BRUS, « Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites : The size dependence of the lowest excited electronic state », *J. Chem. Phys.*, vol. 80, no. 9, p. 4403–9, 1984. (cité en pages viii, 15, 19, 24, 38, 41 et 78)
- [20] L. E. BRUS, « A simple model for the ionization potential, electron affinity, and aqueous redox potentials of small semiconductor crystallites », *J. Chem. Phys.*, vol. 79, no. 11, p. 5566–71, 1983. (cité en pages viii, 15, 38, 41 et 78)

- [21] A. L. EFROS, M. ROSEN, M. KUNO, M. NIRMAL, D. J. NORRIS et M. G. BAWENDI, « Band-edge exciton in quantum dots of semiconductors with a degenerate valence band : Dark and bright exciton states », *Phys. Rev. B*, vol. 54, p. 4843–56, août 1996. (cité en page 15)
- [22] J. P. LOWE et K. A. PETERSON, *Quantum chemistry*. Academic Press, 2006. (cité en pages vii et 16)
- [23] A. J. C. VARANDAS et L. J. A. MARTINS, « On the Stability of a Hydrogen-like Atom », *J. Chem. Educ.*, vol. 63, no. 6, p. 485–6, 1986. (cité en page 16)
- [24] C. NGÔ et H. NGÔ, *Physique des semi-conducteurs – 4e édition*. Dunod, 2012. (cité en pages vii et 18)
- [25] K. K. NANDA, F. E. KRUIS, H. FISSAN et S. N. BEHERA, « Effective mass approximation for two extreme semiconductors : Band gap of PbS and CuBr nanoparticles », *J. Appl. Phys.*, vol. 95, no. 9, p. 5035–41, 2004. (cité en page 19)
- [26] G. PELLEGRINI, G. MATTEI et P. MAZZOLDI, « Finite depth square well model : Applicability and limitations », *J. Appl. Phys.*, vol. 97, no. 7, p. 073706, 2005. (cité en page 19)
- [27] Y. NOSAKA, « Finite depth spherical well model for excited states of ultrasmall semiconductor particles : An application », *J. Phys. Chem.*, vol. 95, no. 13, p. 5054–8, 1991. (cité en pages viii, 19, 40 et 41)
- [28] P. E. LIPPENS et M. LANNOO, « Calculation of the band gap for small CdS and ZnS crystallites », *Phys. Rev. B*, vol. 39, no. 15, p. 10935–42, 1989. (cité en pages 19, 20 et 38)
- [29] P. E. LIPPENS et M. LANNOO, « Comparison between calculated and experimental values of the lowest excited electronic state of small CdSe crystallites. », *Phys. Rev. B*, vol. 41, no. 9, p. 6079–81, 1990. (cité en pages 19 et 38)
- [30] A. L. ROGACH, *Semiconductor nanocrystal quantum dots*. Vienna : Springer Vienna, 2008. (cité en pages vii, 20 et 22)
- [31] F. CLABAU, *Phosphorescence : Mécanismes et nouveaux matériaux*. Thèse doctorat, Institut des Matériaux Jean ROUXEL, Nantes, 2005. (cité en pages vii et 21)
- [32] A. I. EKIMOV, F. HACHE, M. C. SCHANNE-KLEIN, D. RICARD, C. FLYTZANIS et I. A. KUDRYAVTSEV, « Absorption and intensity-dependent photoluminescence measurements on CdSe quantum dots – assignment of the 1st electronic transitions », *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 10, p. 100–7, 1993. (cité en pages vii, 21 et 22)
- [33] C. LI, M. ANDO, H. ENOMOTO et N. MURASE, « Highly Luminescent Water-Soluble InP/ZnS Nanocrystals Prepared via Reactive Phase Transfer and Photochemical Processing », *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, p. 20190–9, déc. 2008. (cité en pages vii et 22)
- [34] F. WANG et X. LIU, « Recent advances in the chemistry of lanthanide-doped upconversion nanocrystals », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 38, p. 976–89, 2009. (cité en page 22)
- [35] P. REISS, M. PROTIÈRE et L. LI, « Core/Shell Semiconductor Nanocrystals », *Small*, vol. 5, p. 154–68, fév. 2009. (cité en page 22)
- [36] S. ITHURRIA, P. GUYOT-SIONNEST, B. MAHLER et B. DUBERTRET, « Mn²⁺ as a Radial Pressure Gauge in Colloidal Core/Shell Nanocrystals », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 99, 2007. (cité en page 22)
- [37] A. de KERGOMMEAUX, *Synthèse de nouveaux types de nanocristaux semi-conducteurs pour application en cellules solaires*. Thèse de doctorat, Université de Grenoble, 2012. (cité en pages viii, 23 et 25)
- [38] M. V. KOVALENKO, R. D. SCHALLER, D. JARZAB, M. A. LOI et D. V. TALAPIN, « Inorganically Functionalized PbS-CdS Colloidal Nanocrystals : Integration into Amorphous Chalcogenide Glass and Luminescent Properties », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, p. 2457–60, fév. 2012. (cité en page 23)
- [39] L. CARBONE, C. NOBILE, M. DE GIORGI, F. DELLA SALA, G. MORELLO, P. POMPA, M. HYTCH, E. SNOECK, A. FIORE, I. R. FRANCHINI, M. NADASAN, A. F. SILVESTRE, L. CHIDO, S. KUDERA,

- R. CINGOLANI, R. KRAHNE et L. MANNA, « Synthesis and Micrometer-Scale Assembly of Colloidal CdSe/CdS Nanorods Prepared by a Seeded Growth Approach », *Nano Lett.*, vol. 7, p. 2942–50, oct. 2007. (cité en pages 23 et 28)
- [40] Y. LI, R. MASTRIA, A. FIORE, C. NOBILE, L. YIN, M. BIASIUCCI, G. CHENG, A. M. CUCOLO, R. CINGOLANI, L. MANNA et G. GIGLI, « Improved Photovoltaic Performance of Heterostructured Tetrapod-Shaped CdSe/CdTe Nanocrystals Using C60 Interlayer », *Adv. Mater.*, vol. 21, p. 4461–6, nov. 2009. (cité en pages 23 et 28)
- [41] A. FIORE, R. MASTRIA, M. G. LUPO, G. LANZANI, C. GIANNINI, E. CARLINO, G. MORELLO, M. DE GIORGI, Y. LI, R. CINGOLANI et L. MANNA, « Tetrapod-shaped colloidal nanocrystals of II-VI semiconductors prepared by seeded growth », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, p. 2274–82, fév. 2009. (cité en page 23)
- [42] R. ROSSETTI et L. E. BRUS, « Electron-hole recombination emission as a probe of surface chemistry in aqueous cadmium sulfide colloids », *J. Phys. Chem.*, vol. 86, p. 4470–2, 1982. (cité en page 24)
- [43] R. ROSSETTI, S. NAKAHARA et L. E. BRUS, « Quantum size effects in the redox potentials, resonance Raman spectra, and electronic spectra of CdS crystallites in aqueous solution », *J. Chem. Phys.*, vol. 79, p. 1086–8, 1983. (cité en page 24)
- [44] L. E. BRUS, « Electronic wave functions in semiconductor clusters : experiment and theory », *J. Phys. Chem.*, vol. 90, p. 2555–60, 1986. (cité en page 24)
- [45] L. SPANHEL, M. HAASE, H. WELLER et A. HENGLEIN, « Photochemistry of colloidal semiconductors. 20. Surface modification and stability of strong luminescing CdS particles », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 109, p. 5649–55, 1987. (cité en page 24)
- [46] A. HENGLEIN, « Photo-degradation and fluorescence of colloidal cadmium sulfide in aqueous solution », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 86, p. 301–5, 1982. (cité en page 24)
- [47] P. LIANOS et J. K. THOMAS, « Cadmium-sulfide of small dimensions produced in inverted micelles », *Chem. Phys. Lett.*, vol. 125, p. 299–302, 1986. (cité en page 24)
- [48] C. B. MURRAY, D. J. NORRIS et M. G. BAWENDI, « Synthesis and Characterization of Nearly Monodisperse CdE (E = S, Se, Te) Semiconductor Nanocrystallites », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 115, no. 19, p. 8706–15, 1993. (cité en pages 24, 26, 28, 68 et 81)
- [49] V. K. LAMER et R. H. DINEGAR, « Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 72, no. 11, p. 4847–54, 1950. (cité en pages viii, 24 et 25)
- [50] C. DE MELLO DONEGÁ, P. LILJEROTH et D. VANMAEKELBERGH, « Physicochemical evaluation of the hot-injection method : a synthesis route for monodisperse nanocrystals », *Small*, vol. 1, p. 1152–62, 2005. (cité en page 25)
- [51] J. PARK, J. JOO, S. G. KWON, Y. JANG et T. HYEON, « Synthesis of monodisperse spherical nanocrystals », *Angew. Chem. Int. Edit.*, vol. 46, p. 4630–60, jan. 2007. (cité en page 25)
- [52] L. LI et P. REISS, « One-Pot Synthesis of Highly Luminescent InP/ZnS Nanocrystals without Precursor Injection », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, no. 35, p. 11588–9, 2008. (cité en pages xi, 25, 53, 84, 87, 88, 89, 92 et 94)
- [53] J. LEE, V. C. SUNDAR, J. R. HEINE, M. G. BAWENDI et K. F. JENSEN, « Full color emission from II–VI semiconductor quantum dot-polymer composites », *Adv. Mater.*, vol. 12, p. 1102–5, 2000. (cité en page 27)
- [54] V. WOOD et V. BULOVIĆ, « Colloidal quantum dot light-emitting devices », *Chem. Rev.*, vol. 1, p. 1–7, 2010. (cité en page 27)
- [55] J. A. HOLLINGSWORTH et V. I. KLIMOV, *Nanocrystal Quantum Dots*. CRC, 2010. (cité en page 27)
- [56] J. M. PIETRYGA, « Utilizing the lability of lead selenide to produce heterostructured nanocrystals with bright, stable infrared emission », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, p. 4879–85, 2008. (cité en page 27)

- [57] M. NIRMAL, « Fluorescence intermittency in single cadmium selenide nanocrystals », *Nature*, vol. 383, p. 802–4, 1996. (cité en page 27)
- [58] W. G. J. H. M. van SARK, P. L. T. M. FREDERIX, A. A. BOL, H. C. GERRITSEN et A. MEIJERINK, « Blueing, bleaching, and blinking of single CdSe/ZnS quantum dots », *ChemPhysChem*, vol. 3, p. 871–9, 2002. (cité en page 27)
- [59] F. KOBERLING et A. MEWS, « Oxygen-induced blinking of single CdSe nanocrystals », *Adv. Mater.*, vol. 13, p. 672–6, 2001. (cité en page 27)
- [60] M. JONES, J. NEDELJKOVIC, R. J. ELLINGSON, A. J. NOZIK et G. RUMBLES, « Photoenhancement of luminescence in colloidal CdSe quantum dot solutions », *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, p. 11346–52, 2003. (cité en page 27)
- [61] I. VURGAFTMAN, J. R. MEYER et L. R. RAM-MOHAN, « Band parameters for III–V compound semiconductors and their alloys », *J. Appl. Phys.*, vol. 89, no. 11, p. 5815–75, 2001. (cité en pages viii, 28, 35 et 78)
- [62] X. PENG, L. MANNA, W. YANG, J. WICKHAM, E. C. SCHER, A. V. KADAVANICH et A. P. ALIVISATOS, « Shape Control of CdSe Nanocrystals », *Nature*, vol. 404, p. 59–61, mars 2000. (cité en page 28)
- [63] D. V. TALAPIN, A. L. ROGACH et A. KORNOWSKI, « Highly Luminescent Monodisperse CdSe and CdSe/ZnS Nanocrystals Synthesized in a Hexadecylamine-Trioctylphosphine Oxide-Trioctylphosphine Mixture », *Nano Lett.*, vol. 1, no. 4, p. 207–211, 2001. (cité en page 28)
- [64] Z. A. PENG et X. PENG, « Formation of High-Quality CdTe, CdSe, and CdS Nanocrystals Using CdO as Precursor », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 123, no. 1, p. 183–4, 2001. (cité en page 28)
- [65] N. GAPONIK, D. V. TALAPIN, A. L. ROGACH, K. HOPPE, E. V. SHEVCHENKO, A. KORNOWSKI, A. EYCHMÜLLER et H. WELLER, « Thiol-Capping of CdTe Nanocrystals : An Alternative to Organometallic Synthetic Routes », *J. Phys. Chem. B*, vol. 106, no. 29, p. 7177–85, 2002. (cité en page 28)
- [66] JOURNAL OFFICIEL DE L'UNION EUROPÉENNE, « Directive 2012/18/UE du Parlement Européen et du Conseil du 4 juillet 2012 concernant la maîtrise des dangers liés aux accidents majeurs impliquant des substances dangereuses, modifiant puis abrogeant la directive 96/82/CE du Conseil », 2012. (cité en pages 28 et 35)
- [67] V. BRUNETTI, H. CHIBLI, R. FIAMMENGIO, A. GALEONE, M. A. MALVINDI, G. VECCHIO, R. CINGOLANI, J. L. NADEAUB et P. P. POMPA, « InP/ZnS as a safer alternative to CdSe/ZnS core/shell quantum dots : in vitro and in vivo toxicity assessment », *Nanoscale*, vol. 5, p. 307–17, 2013. (cité en page 29)
- [68] G. ALLAN, Y. M. NIQUET et C. DELERUE, « Quantum confinement energies in zinc-blende III–V and group IV semiconductors », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 77, no. 5, p. 639–41, 2000. (cité en pages 29, 38, 39, 78 et 80)
- [69] S. KASAP et P. CAPPER, *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*. Springer, 2006. (cité en pages xv et 29)

2 | Nanocristaux d'antimoniure d'indium

Sommaire

2.1	État de l'art	35
2.1.1	Paramètres physiques de l'antimoniure d'indium	35
2.1.2	Impact de la taille sur la largeur de bande interdite	38
2.1.3	Synthèse de nanocristaux d'antimoniure d'indium	39
2.2	Influence des paramètres de synthèse	50
2.2.1	Choix du précurseur d'antimoine	50
2.2.2	Présentation de la synthèse par injection de stibine	51
2.2.3	Choix du précurseur d'indium	53
2.2.4	Sélection des surfactants	57
2.2.5	Température et durée de réaction	59
2.2.6	Effets de la concentration	62
2.3	Optimisation du protocole	63
2.3.1	Influence de la phase de recuit	63
2.3.2	Maîtrise de la durée d'injection	63
2.3.3	Résumé du protocole optimisé	66
2.3.4	Tentatives d'observation de la photoluminescence	69
	Bibliographie	73

Dans l'optique de proscrire l'emploi de substances toxiques dans les équipements électroniques conformément à la directive européenne RoHS précédemment évoquée [1], il est devenu indispensable pour les industriels d'explorer les possibilités d'intégration de matériaux alternatifs. À ce titre, l'antimoniure d'indium (InSb) constitue une option avantageuse au vu, d'une part, de sa relative innocuité et, d'autre part, de ses propriétés physiques intrinsèques particulièrement intéressantes. Pour exploiter pleinement les performances de ce matériau, il est toutefois indispensable de disposer de voies de synthèse efficaces et reproductibles permettant de conduire à des nanocristaux adaptés à l'application visée, en particulier à leur mise en œuvre dans des dispositifs opto-électroniques.

2.1 | État de l'art

2.1.1 | Paramètres physiques de l'antimoniure d'indium

Structure cristalline

Dans le matériau massif, l'antimoniure d'indium présente une structure cristalline cubique de type « zinc-blende » (figure 2.1a) dont le paramètre de maille à 300 K vaut $a_{\text{InSb}} = 6,4794 \text{ \AA}$. Au cœur du matériau massif, on dénombre environ $2,94 \times 10^{22}$ atomes par cm^3 . [2]

L'expansion thermique du paramètre de maille en fonction de la température T [2] est décrite par la relation

$$a_{\text{InSb}}(\text{\AA}) = 6,4794 + 3,48 \times 10^{-5}(T - 300) \quad (2.1)$$

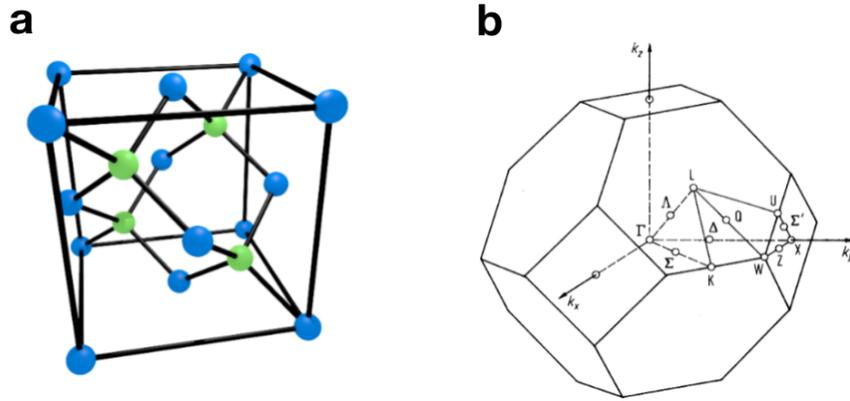


Fig. 2.1 | (a) Représentation schématique de la maille élémentaire d'InSb. Les atomes d'indium et d'antimoine, représentés ici par des sphères de couleurs distinctes, forment deux réseaux cubiques à faces centrées qui s'interpénètrent. (b) Première zone de BRILLOUIN de la maille cubique à faces centrées avec mention des points de haute symétrie.

Le groupe d'espace associé à la structure zinc-blende de l'antimoniure d'indium s'écrit $F\bar{4}3m$ (en notation de HERMANN-MAUGUIN) : il s'agit en effet d'une maille à faces centrées qui possède des axes de roto-inversion d'ordre 4, des axes de rotation d'angle $2\pi/3$ ainsi que des plans de réflexion (miroirs). La première zone de BRILLOUIN prend, dans le cas d'une maille cubique à faces centrées, la forme d'un octaèdre tronqué (figure 2.1b).

Propriétés physico-chimiques

Quelques propriétés physico-chimiques utiles de l'antimoniure d'indium sont listées dans le tableau 2.1.

Paramètres	Valeurs
Masse molaire	236,578 g.mol ⁻¹
Densité	5,775 g.cm ⁻³
Constante diélectrique statique	17,88
Constante diélectrique optique	15,7
Point de fusion	527 °C
Conductivité thermique	0,18 W.cm ⁻¹ .K ⁻¹
Affinité électronique	4,59 eV
Température de DEBYE	160 K

Tab. 2.1 | Propriétés physico-chimiques utiles de l'antimoniure d'indium. (d'après [3])

Structure de bandes et concentration de porteurs

La description la plus significative des surfaces d'énergies accessibles aux électrons s'effectue dans l'espace des vecteurs d'onde k . Cette représentation est traditionnellement simplifiée en considérant des variations de l'énergie en fonction de k le long des directions de plus haute symétrie (voir chapitre 1).

La bande de conduction présente généralement une courbure plus forte au voisinage de son minimum, Γ . La masse effective des électrons est inversement proportionnelle à cette courbure, laquelle est particulièrement prononcée dans le cas des semi-conducteurs III-V à *gap* direct. Ces derniers possèdent donc des électrons de faible masse effective, ce qui explique que les mobilités y soient élevées. Notons également la présence de deux vallées latérales sur la bande de conduction (X et L ainsi que les énergies

associées E_X et E_L , respectivement) dont la courbure est plus faible. Les électrons y possèdent une masse effective plus importante, par conséquent leur mobilité est moindre. Même s'il est possible de distinguer plusieurs bandes de valence et de conduction dans sa structure, les propriétés électroniques d'un composé dépendent principalement de sa bande de conduction la plus basse et de sa bande de valence la plus élevée.

L'antimoniure d'indium est un matériau semi-conducteur possédant un *gap* direct c'est-à-dire qu'un électron peut passer, sans changement de vecteur d'onde, du haut de la bande de valence au bas de la bande de conduction, par exemple sous l'effet de l'absorption d'un photon d'énergie convenable. Ce *gap* est par ailleurs remarquablement étroit : $E_g = 0,176$ eV à 300 K. La résolution par des méthodes calculatoires de la structure de bandes du matériau massif (figure 2.2) a longtemps constitué une difficulté, notamment en raison de sa faible largeur de bande interdite qui induit des phénomènes de non-parabolicité.

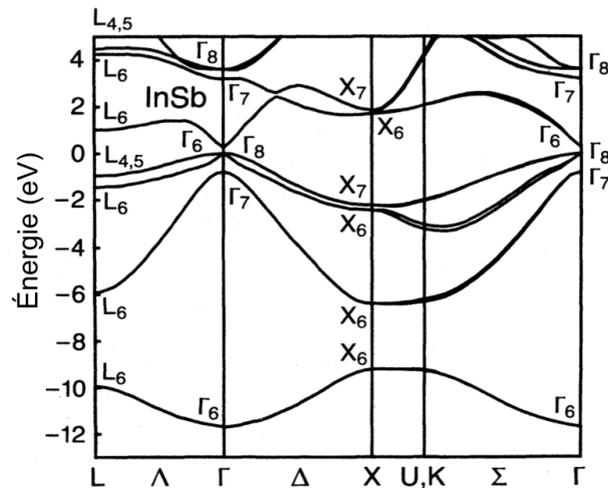


Fig. 2.2 | Structure de bandes de l'antimoniure d'indium déterminée par un calcul de pseudopotentiel non local. (d'après [4])

Les valeurs à 300 K des principales énergies caractéristiques de la structure de bandes de l'antimoniure d'indium sont fournies dans le tableau 2.2.

Énergies	Valeurs (eV)
E_g	0,17
E_L	0,68
E_X	1,0
E_{SO}	0,81
$E_{\Gamma L}$	0,51
$E_{\Gamma X}$	0,83

Tab. 2.2 | Énergies caractéristiques de la structure de bandes de l'InSb.

où $E_{\Gamma L}$ et $E_{\Gamma X}$ représentent les énergies séparant la vallée Γ des vallées L et X , respectivement.

La densité d'états, c'est-à-dire le nombre d'états accessibles pour chaque niveau d'énergie considéré, vaut $4,2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ dans le cas de la bande de conduction et $7,3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ pour la bande de valence. [5] Par rapport aux autres semi-conducteurs binaires de la famille des III-V, l'InSb est le composé qui possède le plus grand paramètre de maille et la plus petite largeur de bande interdite.

2.1.2 | Impact de la taille sur la largeur de bande interdite

Contrairement aux matériaux massifs, il a précédemment été montré que les nanocristaux semi-conducteurs possèdent des aires interfaciales très grandes et sont également propices à l'observation de phénomènes liés au confinement quantique. Par conséquent, ces nano-objets sont dotés de propriétés électroniques, optiques, chimiques et thermiques bien différentes de celles observées au sein de structures dont les dimensions caractéristiques sont plus importantes. La compréhension approfondie des relations structure/propriétés propres aux nanocristaux constitue ainsi une étape incontournable vers la conception et la commercialisation de composants basés sur cette nouvelle classe de systèmes.

En comparaison avec les autres composés semi-conducteurs III–V binaires, l'antimoniure d'indium est le matériau qui possède le plus grand rayon de BOHR excitonique : $a_{B,exc} = 65,48$ nm. Cela n'est pas surprenant du fait que les masses effectives de l'antimoniure d'indium sont particulièrement faibles : $m_e^* = 0,015$ pour l'électron et $m_h^* = 0,39$ pour le trou (toujours en unités de m_0). [6] Lorsque le diamètre du nanocristal semi-conducteur est typiquement très inférieur au rayon de BOHR, le matériau est en régime dit de confinement fort (dans le cas contraire, on parle de confinement faible). Quelques modèles théoriques rendant compte de ce phénomène (se référer au chapitre 1) sont ici appliqués au cas particulier de l'antimoniure d'indium.

Approximation de la masse effective

Près de la bande interdite, lorsque les énergies considérées sont faibles, nous avons vu dans le chapitre précédent que les fonctions d'onde des électrons délocalisés sont décrites par une relation du type

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \quad (2.2)$$

Dans le cadre de l'approximation de la masse effective [6, 7], rappelons que l'énergie de création d'une paire électron/trou est donnée par

$$E_g = E_{g,solide} + \frac{\hbar^2 \chi_{n,l}^2}{2m^* r^2} - 1,8 \frac{e^2}{4\pi \epsilon_r \epsilon_0 r} \quad (2.3)$$

où $\chi_{n,l}$ donne les zéros des fonctions de BESSEL sphériques, avec $\chi_{1,0} = \pi$ (enveloppe 1s). E_g représente la largeur de bande interdite du matériau massif, n le nombre quantique principal, l le nombre quantique secondaire (azimutal), ϵ la constante diélectrique statique et r le rayon de la particule. Par conséquent, les variations de la largeur de la bande interdite en fonction du rayon des particules d'InSb sont données par

$$E_g = 0,176 + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2 \times 0,014 \times r^2} - 1,8 \frac{e^2}{4\pi \times 17,88 \times \epsilon_0 r} \quad (2.4)$$

Malheureusement, les valeurs issues de ce type de calcul ne sont pas en total accord avec l'expérience. En effet, les courbes ainsi obtenues surestiment l'élargissement de la bande interdite pour des particules dont le rayon est faible (typiquement inférieur à quelques nanomètres dans le cas d'InSb). D'autres traitements de la bande interdite ont alors été envisagés, notamment par l'approche des liaisons fortes [8, 9]. Cette méthode fournit des résultats plus proches des données collectées expérimentalement, mais est plus complexe à mettre en œuvre.

Modèle des liaisons fortes

ALLAN *et al.* [10] ont calculé par le modèle des liaisons fortes le décalage vers le bleu de l'énergie de bande interdite résultant du confinement quantique pour différents semi-conducteurs III–V. En fonction du diamètre D (en nanomètres) du nanocristal, ils ont obtenu les expressions analytiques suivantes :

$$E_{HOMO} = E_{BV} - \frac{1}{a_v D^2 + b_v D + c_v} \quad (2.5)$$

$$E_{LUMO} = E_{BC} + \frac{1}{a_c D^2 + b_c D + c_c} \quad (2.6)$$

où E_{BV} et E_{BC} sont les niveaux de la bande de valence (respectivement de conduction) du matériau massif. a_v , b_v , c_v , a_c , b_c et c_c sont des paramètres ajustés en fonction du matériau. Dans le cas de l'antimoniure d'indium, on a :

$$a_v = 0,08177 \quad b_v = 0,74084 \quad c_v = 0,011902 \quad (2.7)$$

et

$$a_c = 0,00754 \quad b_c = 0,19792 \quad c_c = 0,13959 \quad (2.8)$$

Pour un semi-conducteur à structure zinc-blende, le diamètre de la particule peut être obtenu en fonction du nombre d'atomes N_{at} qu'elle contient par la relation

$$D = a \sqrt[3]{\frac{3N_{at}}{32\pi}} \quad (2.9)$$

où a représente le paramètre de maille du matériau considéré.

Grâce aux équations précédentes, on peut aisément en déduire la variation de la largeur de bande interdite $E_g = E_{LUMO} - E_{HOMO}$. Les courbes correspondant aux résultats théoriques obtenus dans le cadre de l'approximation des masses effectives (décrite au paragraphe précédent) et du modèle des liaisons fortes ont été représentées sur la figure 2.3.

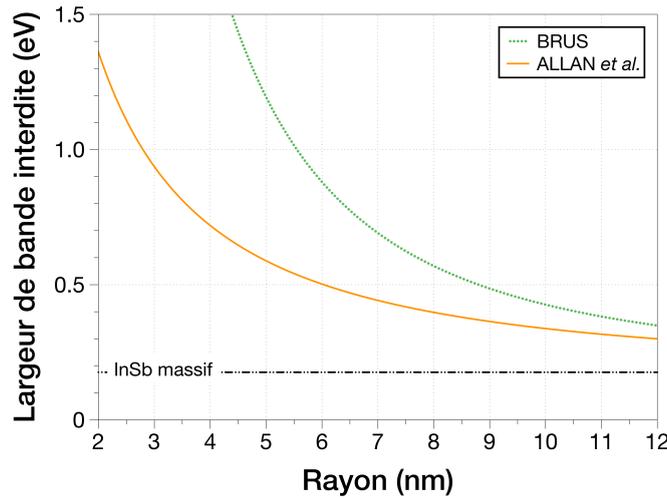


Fig. 2.3 | Variations théoriques de la largeur de bande interdite, pour des nanocristaux d'antimoniure d'indium de forme sphérique et de structure zinc-blende, calculées par l'approximation de la masse effective (courbe verte, en pointillés). Largeur de bande interdite de ces mêmes nanocristaux dans le cadre du modèle des liaisons fortes (courbe orange). La largeur de bande interdite du matériau massif (en noir) est également représentée pour comparaison.

D'après ALLAN *et al.*, les résultats ainsi obtenus offrent un meilleur accord avec les valeurs observées expérimentalement. La largeur de bande interdite semble en effet moins surestimée que par le modèle de la masse effective pour les particules de petite taille. [10]

2.1.3 | Synthèse de nanocristaux d'antimoniure d'indium

À l'heure actuelle, la technique de lithographie est généralement employée dans les procédés de réalisation de nombreux dispositifs à base de matériaux semi-conducteurs. Dans un souci de simplification de ces processus, les méthodes de dépôt par voie liquide (*spin-* ou *spray-coating* par exemple), d'impression ou encore de jet d'encre peuvent parfois compléter avantageusement la lithographie. Cela implique

toutefois de disposer de particules qui ne sont pas agrégées afin de garantir le dépôt de films continus (et, dans le cas de la technique de jet d'encre, de ne pas obstruer les buses d'impression). De manière générale, les différents modes de synthèse employés pour l'obtention de nanocristaux inorganiques sont basés sur l'utilisation de phases liquides ou gazeuses.

Voies physiques

Il existe cependant des approches dites par voie physique qui tirent parti de la réorganisation « spontanée » des atomes, sur un substrat orienté ou à l'intérieur d'une matrice, conduisant à la formation de nanocristaux. À titre d'exemple, la technique de dépôt par PVD (*Physical Vapor Deposition*) mise en œuvre par TÊTU *et al.* [11] permet d'obtenir un film de silice (SiO_2) contenant des atomes d'indium et d'antimoine. Suite à une opération de recuit, ces derniers diffusent à l'intérieur de la matrice de SiO_2 et forment des nanocristaux d'antimoniure d'indium (figure 2.4). Cependant, les particules ainsi obtenues sont fortement polydisperses et ne peuvent pas servir pour la fabrication d'encres puisqu'elles demeurent emprisonnées à l'intérieur de la couche de silice.

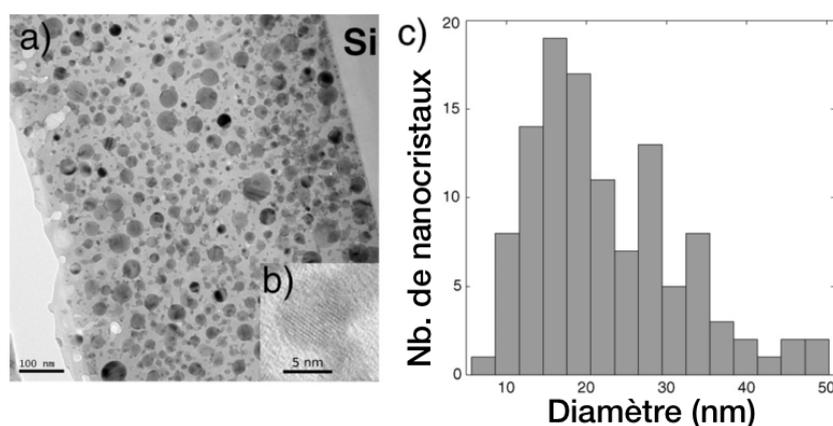


Fig. 2.4 | (a) Image TEM de films minces de SiO_2 contenant des nanocristaux d'InSb, (b) image TEM haute résolution d'un nanocristal d'InSb de 8 nm et (c) histogramme des tailles tracé à partir de (a). (d'après [11])

Quant à USUI *et al.* [12], ils décrivent la formation de nanocristaux d'InSb dans une matrice d'alumine (Al_2O_3) par une méthode similaire et qui présente donc les mêmes inconvénients. Cependant, ce papier livre une information intéressante sur la comparaison des valeurs de *gap* obtenues expérimentalement avec les théories de BRUS et de NOSAKA [13] (figure 2.5).

Le modèle de NOSAKA repose sur le calcul des niveaux d'énergie en considérant des particules confinées dans un puits de potentiel dont les barrières sont de hauteur *finie*. L'accord des observations expérimentales avec les résultats de cette approche est meilleure qu'avec l'approximation des masses effectives de BRUS, surtout lorsqu'il s'agit de nanocristaux de taille très inférieure au rayon de BOHR excitonique.

D'après l'étude menée par GLASER *et al.* [14], la technique d'épitaxie par jet moléculaire peut aussi conduire à la croissance de nanocristaux d'antimoniures (InSb, GaSb et AlSb) sur un substrat orienté. Cette technique tire parti du désaccord de paramètre de maille entre l'antimoniure considéré d'une part et le substrat d'autre part, conduisant à la croissance spontanée de nanocristaux cristallins. Là encore, les particules obtenues sont polydisperses et fortement fixées au substrat. Il est donc difficile de les en détacher afin de les utiliser dans une encre. Cette méthode est de plus très onéreuse car elle recourt à l'emploi de substrats spécifiques, de précurseurs d'une pureté irréprochable, ainsi qu'à des conditions expérimentales contraignantes (travail sous vide poussé). Il est donc parfois préférable de se tourner vers d'autres voies de synthèses dont les avantages et inconvénients sont discutés ci-dessous.

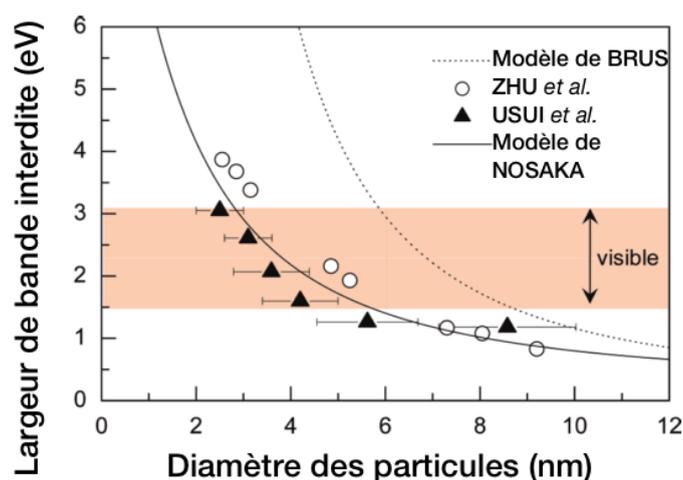
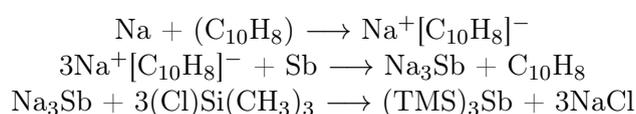


Fig. 2.5 | Largeur de bande interdite optique des films InSb/Al–O en fonction du diamètre des particules d’InSb. Les *gaps* optiques obtenus dans l’étude [12] sont représentés par des triangles pleins. Les cercles représentent les valeurs obtenues dans l’étude de ZHU *et al.* [15] pour des nanoparticules d’InSb dans une matrice de SiO₂. La ligne pointillée provient des résultats obtenus par l’approximation de BRUS [6, 7] tandis que la ligne en trait plein montre les résultats du modèle de NOSAKA [13]. (d’après [11])

Voies chimiques

Les voies dites « chimiques » sont avantageuses car elles sont compatibles avec la production, en relativement grande quantité, de nanocristaux de bonne qualité et moyennant des coûts réduits. Malheureusement, les procédés qui permettent d’obtenir des nanocristaux semi-conducteurs de la famille des III–V par voie colloïdale sont généralement encore très mal maîtrisés, en raison de conditions opératoires peu favorables dues à la nature même des précurseurs employés. En particulier, les nanocristaux à base d’antimoniures (AlSb, GaSb et InSb par exemple) sont très difficiles à obtenir par voie chimique, faute de précurseurs d’antimoine adaptés. Historiquement, c’est le tris(triméthylsilyl)antimoine ((TMS)₃Sb) qui a été proposé en premier à cet effet. Une méthode permettant de synthétiser ce précurseur, capable par la suite de fournir l’apport d’atomes de Sb nécessaire à la croissance de nanocristaux colloïdaux d’antimoniures, a été présentée dès 1967 par AMBERGER et SALAZAR [16].

Au début de la présente étude, la littérature autour de la préparation de nanocristaux d’antimoine d’indium par voie chimique était encore très limitée. Un papier d’EVANS *et al.* [17] décrivait une méthode de synthèse alternative du (TMS)₃Sb, lequel est ensuite employé pour l’obtention de nanocristaux d’InSb. Le mécanisme proposé pour sa production est le suivant



En pratique, 1,7 g de sodium finement divisé (73,5 mmol), 3,58 g d’antimoine (29,4 mmol, 20 % en excès), 50 mg de naphthalène et 100 mL de toluène (anhydre et dégazé) sont introduits dans un ballon tricol maintenu sous atmosphère inerte durant l’intégralité du protocole. Sous agitation, ce dernier est chauffé à reflux pendant une semaine. Après refroidissement jusqu’à la température ambiante, 9,3 mL (73,5 mmol) de chlorotriméthylsilane sont alors ajoutés goutte-à-goutte puis le tout est chauffé à reflux pendant deux jours. Toujours en prenant garde d’éviter toute exposition à l’air ou à l’humidité, le mélange est enfin filtré puis distillé afin de séparer le solvant et les sous-produits volatiles du composé final (dont 5,01 g sont obtenus, pour un rendement de 60 %). Relativement longue, cette réaction est surtout très complexe à mettre en œuvre du fait des dangers associés à l’utilisation du sodium métallique et au caractère pyrophorique et photosensible de la substance ainsi synthétisée.

L'élaboration des nanocristaux proprement dite fait intervenir un mélange « classique » d'acétate d'indium (InAc_3), d'acide stéarique et de 1-octadécène (ODE) dans lequel est injectée à 100 °C une solution de $(\text{TMS})_3\text{Sb}$ dans de la trioctylphosphine (TOP). D'après les auteurs, les particules obtenues par cette voie sont bien cristallisées mais les clichés de microscopie électronique laissent deviner qu'elles demeurent tout de même assez polydisperses (figure 2.6).

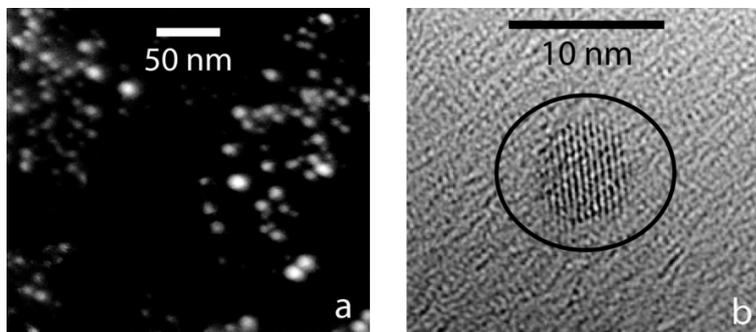


Fig. 2.6 | (a) Image STEM des particules d'InSb et (b) nanocristal isolé sur lequel il est possible de distinguer des plans atomiques. (d'après [17])

Aucune donnée n'est fournie sur la structure cristalline des nanoparticules afin de prouver qu'il s'agit bien d'antimoniure d'indium. En revanche, des spectres de photoluminescence et d'absorbance sont tout de même reportés dans ce document (figure 2.7).

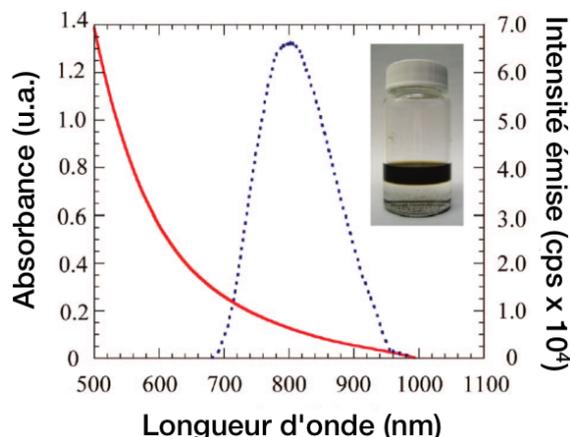


Fig. 2.7 | Spectres d'absorbance (ligne rouge continue) et d'émission (ligne pointillée bleue, excitation à 475 nm) des nanoparticules d'InSb. (Photo) Ces dernières sont stables dans des solvants organiques tels que l'hexane, mais sont totalement insolubles dans le méthanol. (d'après [17])

Le spectre de photoluminescence fourni par les auteurs présente un pic vers 800 nm, ce qui correspondrait à une largeur de bande interdite d'environ 1,6 eV. D'après les courbes théoriques d'évolution du *gap* en fonction de la taille pour des nanocristaux d'InSb, le diamètre de ces derniers devrait être de l'ordre de 4 nm. Le lecteur averti ne manquera pas de s'interroger d'une part sur l'écart significatif existant entre la taille des particules figurant sur les clichés de microscopie électronique et leur diamètre théorique. D'autre part, la faible largeur à mi-hauteur et l'allure globale du pic de photoluminescence semblent pour le moins suspects au vu de la forte dispersion en taille de l'échantillon présenté.

SCHULZ *et al.* [18] font également appel au $(\text{TMS})_3\text{Sb}$ pour réaliser la croissance de nanocristaux d'antimoniure de gallium (GaSb). Grâce à l'utilisation de différents solvants, ils parviennent à modifier la taille moyenne des particules (10–50 nm) mais celles-ci demeurent très polydisperses.

Un brevet américain déposé en 2009 par TAKE [19] décrit un protocole de synthèse de nanocristaux d'antimoniure d'indium en voie liquide. Cette méthode emploie notamment du *n*-butoxy antimoine comme source de Sb, de l'acétylacétonate d'indium en tant que source d'In et du 1,2-dichlorobenzène. Le mélange est d'abord injecté dans le milieu réactionnel proprement dit, lequel est composé de 1,2-hexadécane diol, d'acide oléique (un solvant communément utilisé pour la synthèse de nanocristaux colloïdaux) et d'hexadécylamine. La température est alors amenée à 295 °C, puis maintenue à cette valeur pendant 30 min. La solution est ensuite refroidie au contact de l'air ambiant. Aux environs de 60 °C, 50 mL d'éthanol sont ajoutés. Enfin, des étapes de purification par centrifugation/resolubilisation sont conduites afin d'éliminer les restes de précurseur n'ayant pas réagi et les ligands en excès. Comme dans les cas de figure précédents, les particules ainsi obtenues sont polydisperses et polymorphes (figure 2.8a). En revanche, preuve est donnée de leur structure cristalline par le biais d'une analyse DRX (figure 2.8b).

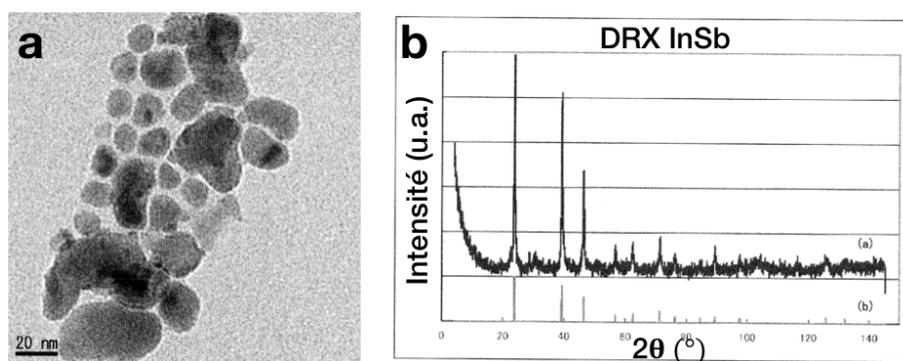


Fig. 2.8 | (a) Cliché TEM réalisé sur un échantillon de nanoparticules d'InSb et (b) diffractogramme enregistré sur ces mêmes particules révélant que leur structure est de type zinc-blende, identique à celle du matériau massif. (d'après [19])

On peut encore citer la formation de particules à base de matériaux semi-conducteurs III-V par réduction solvothermale. Par exemple, Li *et al.* [20] mettent en œuvre une réaction de ce type pour obtenir des nanocristaux d'InSb et de GaSb. Le principal désavantage de cette approche tient dans le fait que les nanocristaux ainsi élaborés sont relativement grands et surtout très polymorphes et polydisperses : leur diamètre varie entre 20 et 60 nm (figure 2.9).

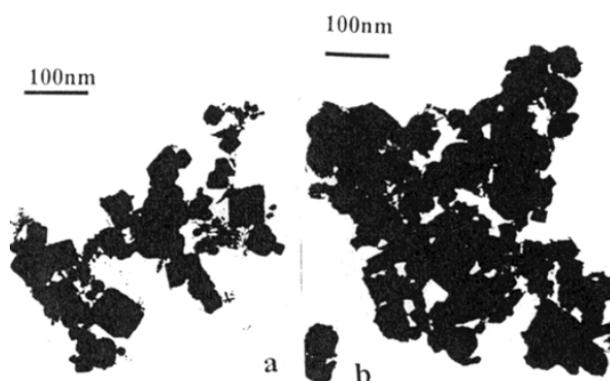


Fig. 2.9 | Images TEM de nanocristaux d'InSb préparés à 180 °C (a) et 300 °C (b) par voie solvothermale. (d'après [20])

Fin 2012, tandis que s'achevaient nos travaux d'optimisation autour de la production de nanocristaux d'InSb (décrits ci-après), une nouvelle voie de synthèse de ces mêmes particules a été publiée par l'équipe

de TALAPIN. [21] Partant d'un mélange de chlorure d'indium(III) (InCl_3) et de $\text{Sb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ dans l'oleylamine en présence de triéthylborohydruure de lithium ($\text{Li}[\text{Et}_3\text{BH}]$, également connu sous le nom de *super-hydrure*), ces derniers parviennent à élaborer des nanocristaux d'antimoniure d'indium d'une qualité tout à fait remarquable. L'emploi du *super-hydrure*, indispensable à la réussite du protocole, transformerait les précurseurs d'indium et d'antimoine en des intermédiaires $\text{In}(0)$ et $\text{Sb}(0)$ extrêmement réactifs.

Selon les auteurs, une modification de la température de croissance et de la quantité de *super-hydrure* introduite permettrait d'ajuster aisément la taille moyenne des particules. La dispersion en taille de ces dernières est d'environ 15 % seulement, une valeur plutôt faible en regard des échantillons issus des modes opératoires analysés ci-dessus. Mais elle a pu être réduite encore davantage, grâce à une opération de précipitation sélective¹. Les clichés de microscopie électronique en transmission et les diffractogrammes X présentés par les auteurs (figure 2.10) permettent de juger de l'excellente qualité des particules obtenues par ce protocole.

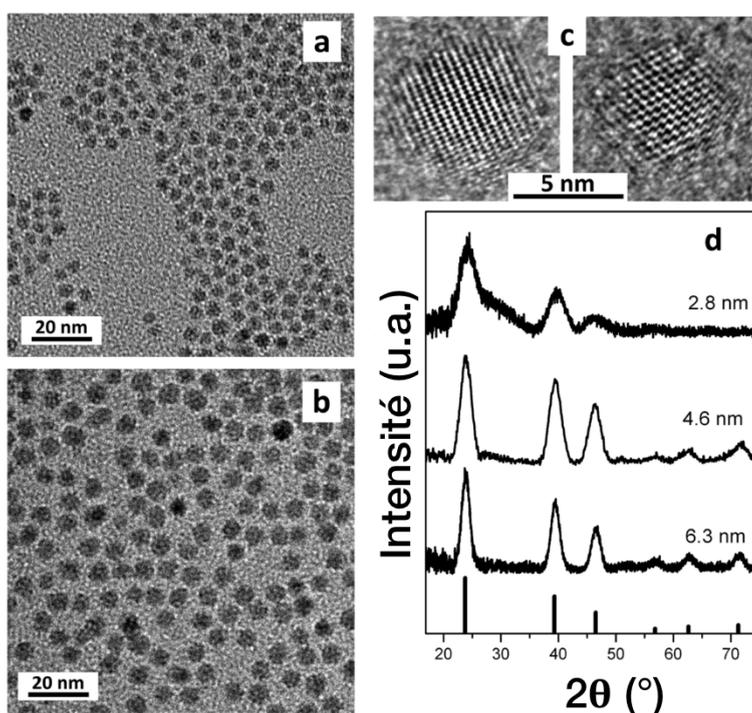


Fig. 2.10 | (a,b) Clichés TEM d'échantillons d'InSb présentant respectivement un diamètre moyen de 4,2 et 6,3 nm. (c) Clichés TEM haute résolution de nanocristaux d'InSb présentant différentes orientations. (d) Diffractogramme X de nanoparticules d'InSb de différentes tailles. Les diamètres inscrits au dessus de chaque courbe sont estimés par la formule de SCHERRER, appliquée à la largeur à mi-hauteur prise sur les pics de la réflexion (111). Les lignes verticales (en bas) correspondent aux positions et intensités des réflexions observées dans l'InSb massif. (d'après [21])

Sans conteste, les clichés TEM haute résolution révèlent que les nanoparticules sont très bien cristallisées tandis que les diffractogrammes X confirment que leur structure est identique à celle du matériau massif (zinc-blende). Il est cependant mentionné que les petites particules semblent partiellement s'oxyder lorsqu'elles sont exposées à l'air, ce qui a pu être détecté en diffraction de rayons X par l'apparition de pics caractéristiques des oxydes d'indium et d'antimoine.

1. La précipitation sélective consiste à jouer sur les vitesses de sédimentation des nanoparticules, qui sont d'autant plus importantes que ces dernières sont grandes. En ajoutant une faible quantité de non-solvant dans une solution stable de nanocristaux et en centrifugeant ce mélange afin d'accélérer la sédimentation, il est possible d'isoler un précipité contenant les nanoparticules les plus grandes. La répétition de cette opération sur la phase liquide conduit à l'obtention de fractions présentant une dispersion en taille réduite.

Des caractérisations optiques ont par ailleurs été menées sur ces mêmes échantillons (figure 2.11).

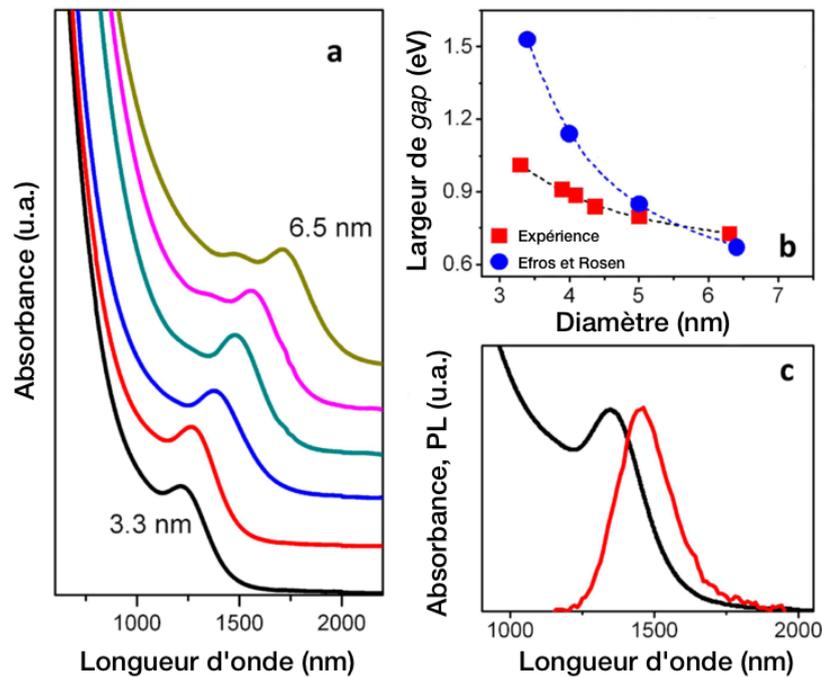


Fig. 2.11 | (a) Spectres d'absorbance de nanocristaux d'InSb (dispersés dans du tétrachloroéthylène) de tailles diverses, comprises entre 3,3 et 6,5 nm. (b) Variation du *gap* optique des particules (en rouge), mesuré à température ambiante en fonction de leur taille, et comparaison avec le modèle théorique d'EFROS et ROSEN² (en bleu). (c) Spectres d'absorbance (en noir) et de photoluminescence (en rouge) de nanoparticules d'InSb ayant subi un tri en taille par précipitation sélective. (d'après [21])

Les spectres d'absorption présentent des pics excitoniques, dont les positions sont d'autant plus décalées vers les faibles longueurs d'onde (donc vers les hautes énergies) que les particules sont petites. Témoins d'une dispersion en taille très faible, ils permettent par ailleurs d'évaluer les largeurs de bande interdite associées. Sur les courbes traduisant les variations de ces dernières en fonction du diamètre des nanocristaux, on s'aperçoit que le modèle théorique d'EFROS et ROSEN² surestime sensiblement les valeurs de *gap* par rapport aux données expérimentales (du moins en ce qui concerne les particules dont le diamètre n'excède pas 5 nm).

Par ailleurs, le rendement de photoluminescence mesuré sur les particules d'InSb seul est inférieur à 1 %. Ce résultat s'explique probablement par un mauvais état de surface donnant lieu à l'apparition de centres de recombinaisons non-radiatives. Les auteurs ont donc dû recourir à la croissance d'une coquille de CdS afin d'améliorer la luminescence des nanocristaux.

Finalement, l'équipe de KOVALENKO a publié, dans le courant de l'année 2013, un papier traitant de la synthèse de nanocristaux d'InSb à partir d'amides d'indium et d'antimoine. [23]. La préparation du précurseur d'In, l'indium tris[bis(triméthylsilyl)amide], est menée d'après le protocole décrit par BÜRGER *et al.* [24]. Plusieurs voies d'élaboration de nanocristaux d'antimoniure d'indium faisant intervenir des solvants distincts — la trioctylphosphine (TOP) et la trioctylamine (TOA) — sont détaillées. Ces différentes approches permettent d'obtenir des nanocristaux d'excellente qualité (figure 2.12) et apportent également la possibilité de contrôler la morphologie et la phase cristalline (de type zinc-blende ou wurtzite) de ces derniers.

2. Ce modèle prend en compte le couplage des bandes de conduction et de valence, ainsi que la structure complexe de la bande de valence pour les nanocristaux avec une barrière de potentiel infinie. [22]

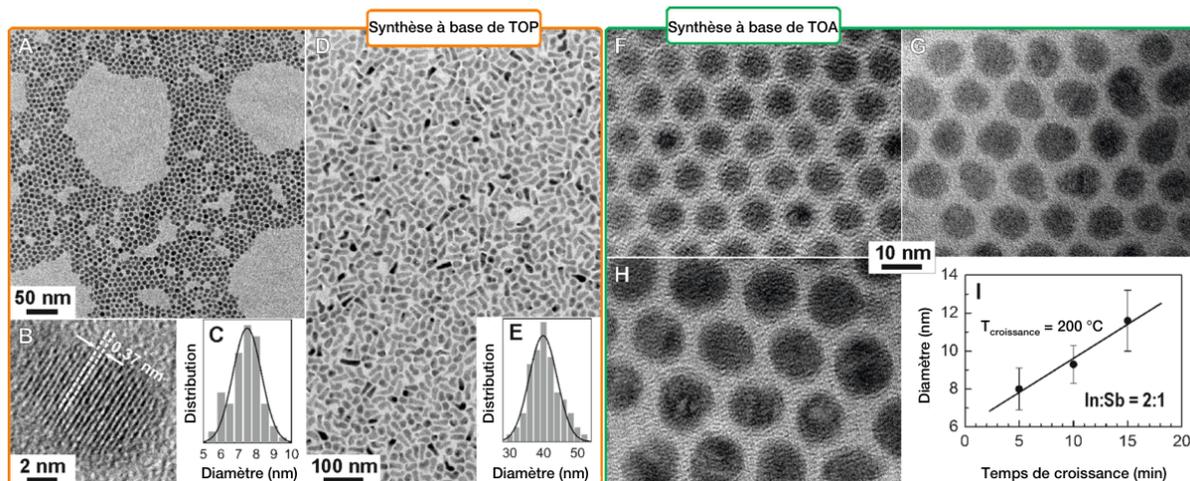


Fig. 2.12 | (A–C) Clichés TEM haute- et basse-résolution de nanoparticules d'InSb de forme sphérique et histogramme de tailles associé. (D,E) Clichés TEM basse-résolution et histogramme de tailles des nano-bâtonnets d'InSb obtenus dans la trioctylphosphine (TOP). (F–I) Nanocristaux sphériques d'InSb élaborés dans la trioctylamine (TOA) et dont la taille moyenne peut être contrôlée par l'ajustement de la durée de croissance (5–15 min). (d'après [23])

Dans la TOP, les précurseurs d'indium ($\text{In}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$) et d'antimoine ($\text{Sb}[\text{NMe}_2]_3$) réagissent en quelques minutes à une température de 180–200 °C et produisent des particules d'InSb très bien cristallisées, de structure zinc-blende. Dotées d'une dispersion en taille comprise entre 10 et 15 %, celles-ci sont entourées d'une couche d'oxyde natif. Après l'apparition de cette « coquille », les particules demeurent toutefois stables pendant plusieurs mois. La croissance de particules anisotropiques (nano-bâtonnets) dans la TOP est par ailleurs rendue possible par l'ajout de nanocristaux d'indium, selon un mécanisme « solution-liquide-solide » (SLS).

La réaction dans la TOA est quant à elle effectuée à plus haute température (200–300 °C) et la dispersion en taille des nanocristaux ainsi obtenus est très inférieure à celle des particules synthétisées dans la TOP. Les auteurs ont également réussi à mettre en évidence l'apparition d'un polymorphisme, qui se traduit par la formation de NCx de structure zinc-blende ou wurtzite, selon le ratio molaire In:Sb des précurseurs introduits. Pour un ratio donné, les deux structures peuvent aussi coexister au sein d'une même particule : on parle alors de « polytypisme ». En pratique, des particules de structure zinc-blende sont synthétisées en présence d'un ratio molaire de 1:1 (In:Sb) tandis qu'un excès d'indium provoque la formation de nanocristaux de structure wurtzite.

Du côté des caractérisations optiques (figure 2.13), les spectres d'absorbance ne présentent malheureusement pas de pics excitoniques mais des épaulements bien visibles ont tout de même permis aux auteurs de comparer les largeurs de bandes interdites associées avec le modèle théorique d'EFROS et ROSEN.

À l'instar du groupe de TALAPIN, les auteurs de cette étude ont noté que les nanocristaux d'InSb placés au contact de l'air tendent à s'oxyder superficiellement. Enfin, la détection de la photoluminescence n'a pas été chose aisée et seule la croissance d'une coquille dans le but de passiver la surface des particules a rendu possible cette mesure.

Cependant, les résultats très séduisants obtenus respectivement par les équipes de TALAPIN et de KOVALENKO — au vu notamment de la qualité des particules obtenues, du contrôle de leur taille et de l'observation de leurs propriétés optiques — ne doivent pas occulter le fait qu'ils résultent tous deux de l'emploi d'au moins un précurseur non disponible dans le commerce. De surcroît, l'élaboration

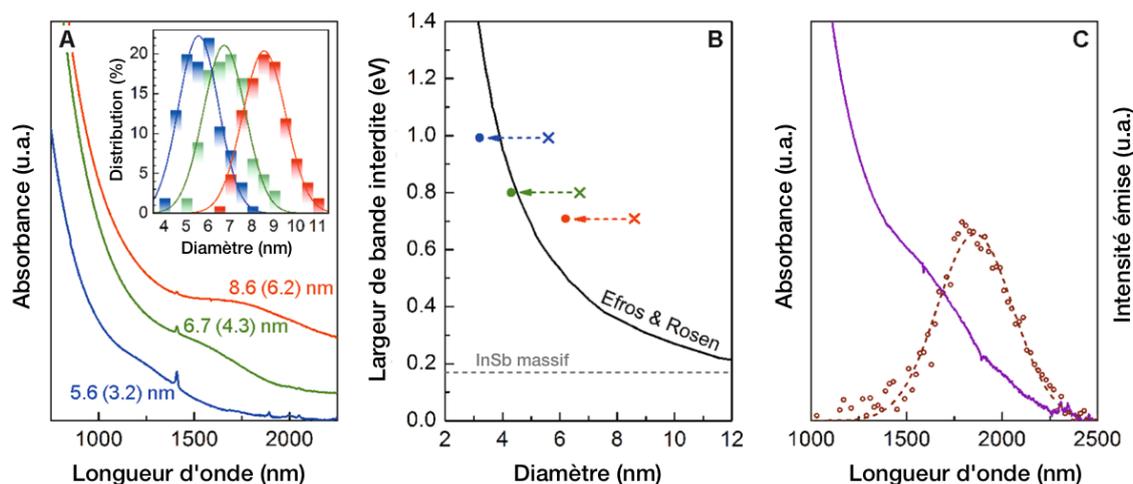


Fig. 2.13 | Variation des propriétés optiques de nanoparticules d'InSb de structure wurtzite en fonction de leur taille. (A) Spectres d'absorbance pour différents diamètres de particules et distributions en taille correspondantes (estimées à partir des clichés TEM). (B) Comparaison de la variation de la largeur de bande interdite observée expérimentalement avec le modèle théorique d'EFROS et ROSEN. Les croix représentent les diamètres extérieurs des nanoparticules tandis que les ronds correspondent aux dimensions des cœurs, sans tenir compte de la couche superficielle d'oxyde. (C) Spectres d'absorbance et de photoluminescence de nanocristaux d'InSb d'un diamètre de 8,5 nm environ. (d'après [23])

de ces derniers est loin d'être triviale et requiert une bonne expérience dans le domaine de la chimie des composés organométalliques. Ces publications ne sont enfin apparues que très récemment dans la littérature, au moment où nous cherchions à finaliser notre propre étude, et n'ont donc pu servir de base de réflexion au commencement de ce travail de thèse. Toutefois, même ces deux dernières méthodes de synthèse de nanocristaux d'antimoniures ne permettent pas, à nos yeux, d'envisager facilement leur production à plus grande échelle. Il a donc été décidé de développer un nouveau procédé bannissant l'utilisation de précurseurs non disponibles dans le commerce.

Synthèses de nanocristaux III–V par injection de gaz

Dans la littérature, quelques articles décrivent des synthèses de nanocristaux III–V de bonne qualité *via* une injection gazeuse du précurseur contenant l'atome du groupe V. Cette technique, employée notamment dans notre laboratoire dès 2008 [25], permet par exemple d'élaborer des nanoparticules de phosphure d'indium (InP) de bonne qualité à partir de phosphine (PH_3) et de myristate d'indium (InMA_3) dans l'ODE. D'après le schéma de montage (figure 2.14), le gaz est produit *in situ* par injection d'acide chlorhydrique (HCl) ou sulfurique (H_2SO_4) sur du phosphure de calcium (Ca_3P_2) ou de zinc (Zn_3P_2) puis séché par une colonne contenant du pentoxyde de phosphore (P_2O_5) et enfin acheminé vers le milieu réactionnel contenant le myristate d'indium. En sortie de ce dispositif (placé sous flux d'argon) est connecté un piège contenant une solution aqueuse de sulfate de cuivre (CuSO_4), afin de neutraliser d'éventuels résidus de phosphine.

Dans l'optique de créer la sur-saturation en précurseurs indispensable à une germination homogène, le flux d'argon est augmenté durant les premiers instants de l'injection de phosphine. Au bout de 20 min, la production de gaz a totalement cessé et la solution de nanocristaux peut donc être refroidie puis purifiée par centrifugation à l'aide d'un mélange de chloroforme et de méthanol. Les images TEM révèlent que les particules ainsi obtenues présentent une dispersion en taille faible (aux alentours de 10–15 %) et les pics du diffractogramme X coïncident avec ceux de la structure cubique observée dans le matériau massif (figure 2.15).

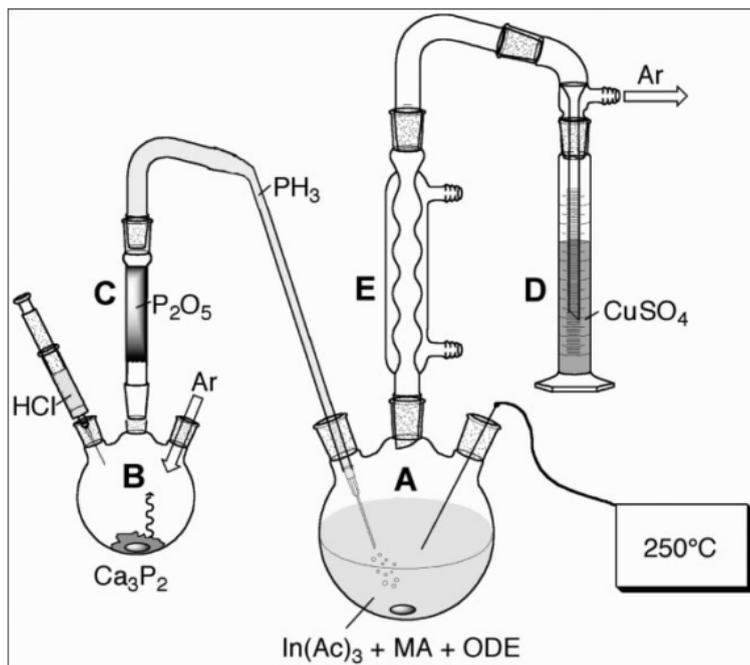


Fig. 2.14 | Schéma du montage expérimental employé pour la synthèse de nanocristaux d'InP par injection de phosphine. Le ballon tricol (A) abrite le milieu réactionnel tandis que le ballon (B) est le siège de la production de phosphine, la colonne (C) permettant ensuite de sécher cette dernière. À température élevée, le réfrigérant (E) condense les vapeurs provenant du ballon A. Enfin, le piège (D) neutralise les molécules de phosphine n'ayant pas réagi. (d'après [25])

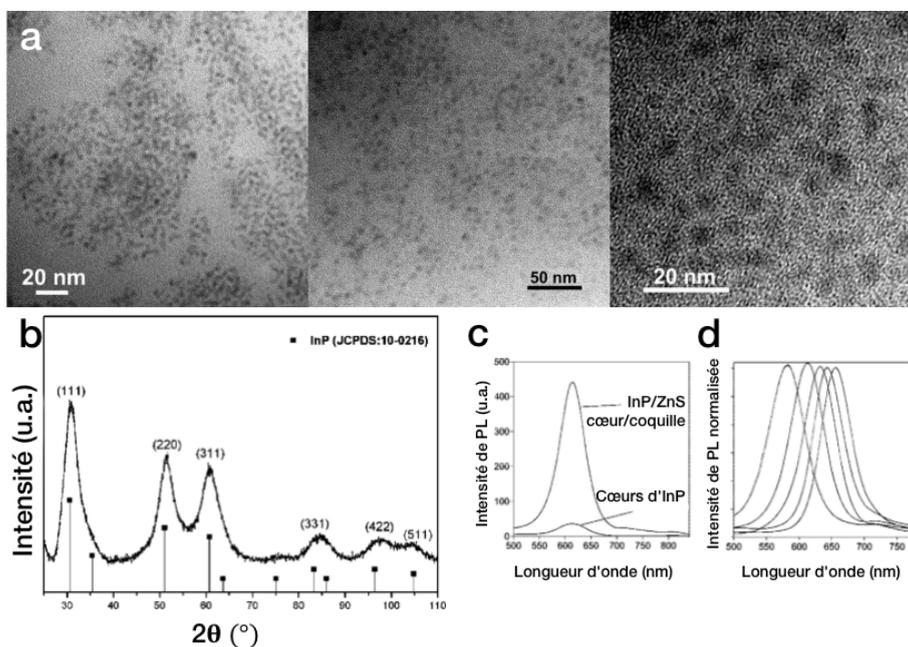


Fig. 2.15 | (a) Clichés TEM de particules d'InP d'un diamètre moyen de 3 nm (à gauche) et de 6,4 nm (au milieu et à droite). (b) Diffractogramme X réalisé sur les particules d'InP (source Co, $\lambda = 1,789 \text{ \AA}$, 50 kV/35 mA). (c) Spectres de photoluminescence des particules d'InP brutes ($\times 5$), de nanocristaux cœur/coquille d'InP/ZnS et (d) spectres de PL normalisés d'une série d'échantillons d'InP/ZnS. Longueur d'onde d'excitation : 450 nm. (d'après [25])

En 2010, un papier de VINOKUROV *et al.* [26] décrit aussi la production de nanoparticules d'InP, à partir de chlorure d'indium(III) et de phosphine (PH_3) dans un solvant coordinant : la dodécylamine (qui joue également le rôle de surfactant dans ce cas). Les particules obtenues par ce biais présentent une dispersion en taille d'environ 20 % et un pic de PL situé à environ 500 nm.

ZHANG *et al.* [27] révèlent de leur côté un mode opératoire permettant de fabriquer des nanocristaux d'arséniure d'indium (InAs). Pour ce faire, ils ont recours à une injection d'arsine (AsH_3) dans une solution de myristate d'indium et d'ODE sous atmosphère inerte d'argon (Ar). Le montage employé (figure 2.16) fait intervenir un milieu réactionnel contenant un mélange d'acétate d'indium et d'acide myristique (MA) dans l'ODE. Le dispositif, très similaire à celui décrit précédemment, est pourvu de deux réservoirs distincts remplis d'arséniure de zinc (Zn_3As_2) est connecté au tricol principal par l'intermédiaire d'un tuyau muni d'une « cartouche » de pentoxyde de phosphore (P_2O_5) destinée à sécher le gaz. Lorsque la température du milieu réactionnel atteint la valeur voulue (ici 220 °C), de l'acide chlorhydrique (HCl) est introduit à 10 min d'intervalle dans les deux réservoirs de Zn_3As_2 permettant ainsi le dégagement d'arsine nécessaire à la synthèse et son injection dans le milieu réactionnel. La présence de deux réservoirs s'explique par une volonté de séparation temporelle des phases de germination et de croissance afin d'obtenir des particules de plus grande taille. Enfin, un piège est disposé en sortie du montage afin de neutraliser d'éventuels restes d'arsine qui ne se seraient pas décomposés lors de la synthèse.

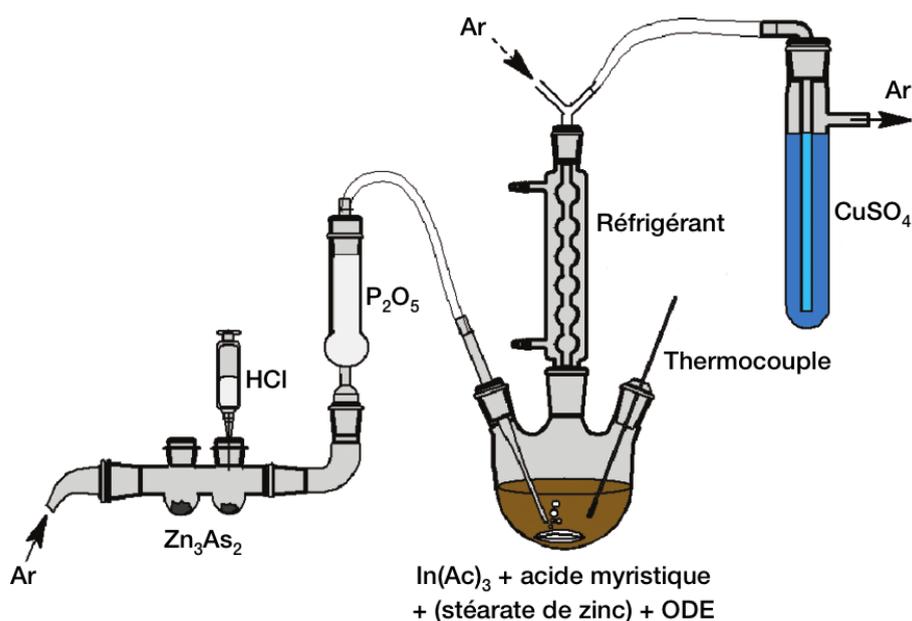


Fig. 2.16 | Schéma du montage expérimental employé pour la synthèse de nanocristaux d'InAs par injection d'arsine. La partie droite du montage abrite le milieu réactionnel proprement dit — *i.e.* l'endroit où les particules seront fabriquées — tandis que la partie gauche sert à produire l'arsine. (d'après [27])

Production de stibine

Dès 1960, GUNN *et al.* [28] ont décrit un procédé expérimental permettant la production d'arsine (AsH_3) et de stibine (SbH_3). Leur réaction est fondée sur la mise en présence de deux poudres — le tartrate de potassium et d'antimoine (APT, figure 2.17) et l'hydroborate de potassium (KBH_4) — dans une solution concentrée d'hydroxyde de potassium (KOH, 85 %). La base, KOH, a pour double rôle de solubiliser les deux poudres et d'inhiber momentanément leur réaction. Lorsque l'on souhaite débiter la production de stibine, il suffit d'injecter ce mélange dans une solution concentrée d'acide sulfurique (H_2SO_4) afin de ramener le pH de la solution finale à une valeur inférieure à 7. Cette méthode de

synthèse de la stibine a été choisie car elle permet de produire un gaz d'une excellente pureté et avec un rendement relativement important (50 %).

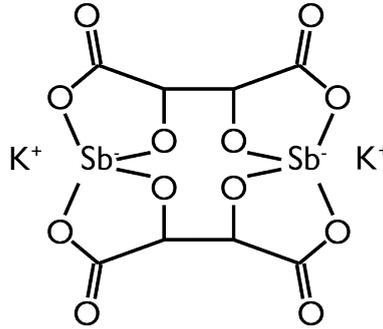


Fig. 2.17 | Structure chimique du tartrate de potassium et d'antimoine (APT).

2.2 | Influence des paramètres de synthèse

En s'appuyant sur les différentes références disponibles au début de ce travail de thèse, il a été décidé de chercher à développer un protocole de synthèse de nanocristaux d'antimoniure d'indium partant de sources d'indium et d'antimoine toutes deux disponibles dans le commerce. Cet objectif plutôt ambitieux visait à permettre de produire des particules en quantité suffisante et présentant les propriétés requises — notamment optiques — pour leur intégration dans des dispositifs (par exemple en tant qu'absorbants de lumière dans une cellule photovoltaïque ou comme couche active dans une diode électroluminescente).

La réussite d'une synthèse colloïdale de nanocristaux dépend souvent de nombreux paramètres (composés chimiques mis en jeu, quantités de matière, ratios, températures...) Il appartient donc à l'expérimentateur d'identifier le plus clairement possible quelle est l'influence de chaque variable sur le produit final et de déceler d'éventuels liens entre elles. Cette démarche, parfois longue et fastidieuse, est indispensable à la détermination des conditions optimales de réaction qui permettent d'obtenir des particules conformes aux attentes préalablement formulées.

2.2.1 | Choix du précurseur d'antimoine

Dans la littérature, force est de constater qu'aucun protocole de synthèse chimique n'emploie un précurseur d'antimoine disponible dans le commerce. Par ailleurs, les particules obtenues selon les voies exposées par les auteurs se révèlent être le plus souvent assez polydisperses et rarement dotées de dimensions suffisamment inférieures au rayon de BOHR excitonique pour que le confinement quantique puisse véritablement être mis en évidence³. Notons que l'antimoine est un élément multivalent : sa valence est de (-III) dans le cas de l'antimoniure d'indium, mais elle peut aussi être égale à 0, (+III) ou (+V). Dans la littérature, les différents précurseurs utilisés comportent généralement des atomes d'antimoine de valence (+III) : ils doivent donc être préalablement réduits pour former des nanoparticules d'InSb.

Le choix du précurseur d'antimoine s'est assez naturellement arrêté sur la stibine⁴ dont le protocole de production a été adapté à partir des travaux de GUNN, JOLLY et GREEN [28] détaillés ci-dessus. Si elle pose un certain nombre de problèmes, l'injection d'un composé sous forme gazeuse permet en

3. Exception faite des articles récemment publiés par les groupes de TALAPIN [21] et de KOVALENKO [23].

4. Précision lexicale : dans ce document, le mot *stibine* désigne exclusivement le gaz SbH_3 (également appelé *trihydruure d'antimoine*) et non pas le minerai Sb_2S_3 .

revanche de disposer d'un précurseur extrêmement pur et dépourvu de solvant(s) ou de ligand(s) qui risquerai(en)t d'influencer sa réactivité.

Au final, pas moins d'une centaine de synthèses distinctes auront été nécessaires à la découverte puis à l'optimisation d'une voie de synthèse reproductible pour la fabrication de nanocristaux d'antimoniure d'indium à partir de stibine. De nombreuses conditions expérimentales (nature des précurseurs, quantités de matière, ligands, températures et durées de réaction...) ont été testées : les parties qui suivent ont pour objectif d'en réaliser le résumé afin que le lecteur puisse distinguer au mieux l'influence de chaque paramètre sur la qualité finale des échantillons obtenus, accédant ainsi plus aisément à une vue d'ensemble de ces travaux.

2.2.2 | Présentation de la synthèse par injection de stibine

Toutes les synthèses décrites dans ce chapitre sont basées sur l'adaptation du modèle dit de *hot injection* : cette approche consiste très schématiquement à solubiliser un précurseur A dans un solvant S (généralement sous atmosphère inerte). Le mélange est alors amené à une température suffisante pour que, sous l'effet de l'introduction d'un précurseur B, la germination des nanoparticules « AB » puisse avoir lieu. Le précurseur B se présente traditionnellement sous forme d'un liquide qui est injecté très rapidement, permettant ainsi d'atteindre le degré de sursaturation nécessaire à une germination homogène (garante *in fine* d'une faible dispersion en taille des particules). Dans le cas présent, le rôle du composé A est joué par le précurseur d'indium choisi tandis que celui de B est rempli par la stibine. Cette dernière se présente sous forme gazeuse à température ambiante ($T_{\text{éb}} = -17\text{ °C}$).

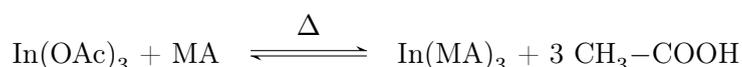
Préparation du montage expérimental

Chaque mode opératoire débute typiquement par un nettoyage rigoureux⁵ de la verrerie à l'aide successivement d'eau régale (un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide nitrique fumant utilisé en chimie pour éliminer les dépôts métalliques) puis de savon, de chloroforme (CHCl_3) et enfin d'alcool éthylique (éthanol). L'ensemble du dispositif expérimental — composé principalement d'une rampe à vide (aussi appelée rampe de SCHLENK) permettant de relier sélectivement le milieu réactionnel au vide ou au gaz neutre (ici l'argon), d'un piège à azote liquide servant à préserver la pompe primaire d'éventuelles vapeurs nocives et d'un ballon connecté à l'extrémité d'un réfrigérant — est alors placé sous atmosphère inerte. Ce faisant, le précurseur d'indium, le(s) ligand(s) et le solvant sont soigneusement pesés en boîte à gants et introduits au fur et à mesure dans un ballon tricol d'une capacité de 50 mL. Les extrémités de ce tricol sont obturées par des *septa* qui auront pour rôle de garantir l'étanchéité du montage⁶ tout en permettant l'introduction et le prélèvement de substances au moyen d'aiguilles métalliques.

Mise en présence des précurseurs

Le tricol A contenant le précurseur d'In, le(s) ligand(s) et le solvant est sorti de la boîte à gants et rapidement connecté à l'extrémité du réfrigérant (E) — qui est approvisionné en argon par l'intermédiaire de la rampe de SCHLENK — et placé au contact d'un bain d'huile sur une plaque chauffante dotée d'un système d'agitation (voir figure 2.18).

Le mélange contenu dans le ballon A est alors généralement placé sous vide primaire à environ 100 °C pendant une heure afin de complexer l'indium par l'élimination de l'acide acétique et la formation du myristate d'In :



5. Cette étape, aussi bénigne qu'elle puisse paraître, est véritablement indispensable à l'établissement de conditions de travail reproductibles.

6. On veillera à choisir des *septa* adaptés aux températures maximales atteintes durant la synthèse. En outre, tout *septum* inutilisé pourra avantageusement être remplacé par un bouchon de verre afin d'améliorer l'étanchéité du montage.

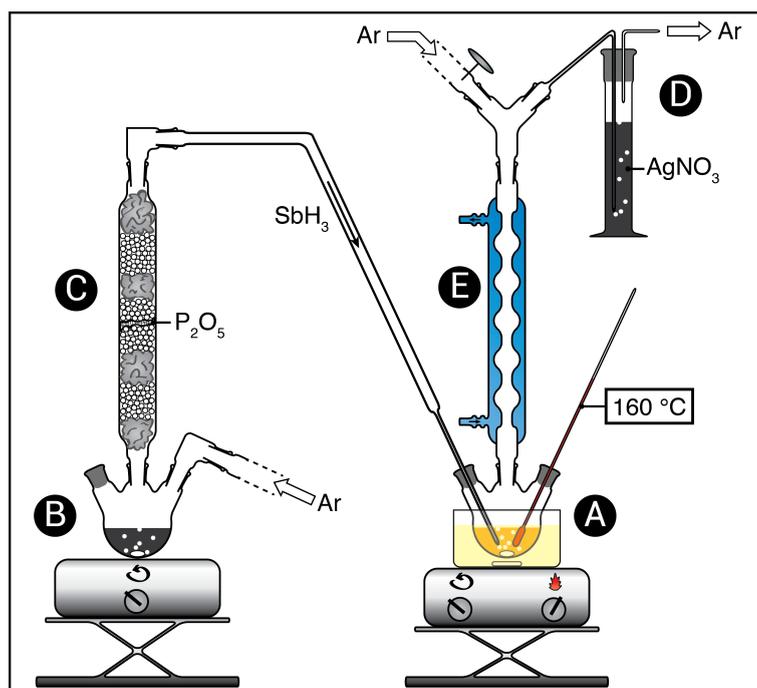


Fig. 2.18 | Schéma du montage expérimental employé pour la synthèse de nanocristaux d'InSb par injection de stibine.

La température est ensuite amenée à la valeur requise pour l'injection et laissée stable pendant environ une heure (toujours sous flux d'argon). Cette étape est indispensable à la formation du *précurseur* d'indium proprement dit, c'est-à-dire du complexe formé entre la *source* d'indium et le *ligand*. Le milieu réactionnel doit progressivement devenir translucide lors de ce processus, signe de la bonne complexation des composés. À l'issue de cette opération, la réaction permettant de produire la stibine est alors initiée à température ambiante dans le ballon B. Le gaz ainsi produit est transporté, par un flux d'argon et *via* une colonne desséchante (C) contenant du pentoxyde de phosphore (P_2O_5), vers le ballon A. Si les conditions adéquates (notamment de température et de durée d'injection) sont réunies, les précurseurs d'indium et d'antimoine réagissent et donnent lieu à la germination puis à la croissance de nanoparticules d'antimoniure d'indium à l'intérieur du tricol A.

Fin de synthèse et purification

La phase de croissance des nanocristaux, éventuellement suivie d'une étape de recuit destinée à améliorer la cristallinité des particules, est interrompue par un refroidissement rapide du milieu réactionnel. Pour ce faire, un bain d'eau froide ou de glace est placé sous le ballon A durant quelques secondes⁷. Plusieurs étapes successives de purification peuvent être menées ultérieurement par centrifugation/resolubilisation des nanoparticules à l'aide de solvants adaptés.

Production de stibine

La réaction permettant le dégagement de stibine évoqué ci-dessus résulte de la mise en présence de deux poudres : le tartrate de potassium et d'antimoine (APT), d'une part, et le borohydrate de potassium (KBH_4) d'autre part. Concrètement, il s'agit tout d'abord de solubiliser le tartrate de potassium et d'antimoine (la *source* de Sb) dans 1,5 mL d'une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium (KOH) à 0,8 M. Après complète dissolution du mélange à l'aide d'un bain à ultrasons, celui-ci est transféré dans un second flacon contenant le borohydrate de potassium. La solution incolore

7. Remarque : en présence de substances solides à température ambiante, il est nécessaire de suspendre le refroidissement et de solubiliser ces dernières avant qu'elles ne se solidifient. Le cas échéant, la purification de l'échantillon final risquerait de devenir plus complexe.

ainsi obtenue est alors injectée dans un ballon tricol de 25 mL sous atmosphère d'argon (ballon B, figure 2.18) contenant 3 mL d'une solution aqueuse d'acide sulfurique (H_2SO_4) à 1 M préalablement dégazée. L'injection provoque aussitôt une production de stibine à température ambiante (ce faisant, un précipité de couleur noire contenant une faible quantité d'antimoine apparaît dans le ballon B). Afin d'éviter tout rejet dans l'environnement, un piège (D) rempli d'une solution de nitrate d'argent (AgNO_3) à environ 0,1 M est disposé à la sortie du montage pour neutraliser les éventuelles molécules de stibine qui ne se seraient pas décomposées dans le milieu réactionnel. Elles sont alors transformées en antimoniure d'argent, ce qui se traduit par l'apparition d'un précipité noir.

Attention ! La stibine est un gaz extrêmement dangereux : il s'agit du composé d'antimoine le plus toxique, sa dangerosité est effectivement similaire à celle de l'arsine, même si les effets sur l'organisme ne sont pas tout à fait comparables. Chez l'humain, l'exposition directe à une concentration de 1 % de stibine dans l'air entraîne immédiatement la mort (aucune étude n'a encore pu déterminer les effets d'une exposition chronique). À température ambiante, la stibine est en outre inflammable et instable. Différentes barrières de protection — montage étanche, travail sous hotte, piège à nitrate d'argent... — ont ainsi été constituées afin d'éviter tout risque d'exposition à ce composé. De même, les quantités produites ont été volontairement limitées à des valeurs faibles et tous les objets ayant intervenu dans ce processus sont systématiquement nettoyés avec soin sous hotte afin d'exclure toute émission de résidus gazeux à l'extérieur de l'espace de travail protégé.

2.2.3 | Choix du précurseur d'indium

La dynamique optimale recherchée lors d'une croissance de nanocristaux de bonne qualité repose notamment sur un équilibre de réactivité entre les précurseurs (nous le verrons par la suite, la cinétique propre aux ligands joue également un rôle important). Si cet équilibre n'est pas respecté, la taille et la cristallinité des nanocristaux issus de la synthèse ne pourront pas être maîtrisées. Ainsi, deux précurseurs trop réactifs auront tendance à réagir très rapidement et à former des particules polymorphes et polydisperses tandis que deux composés trop peu réactifs auront toutes les chances de conduire à la formation d'amas mal cristallisés. Il est donc capital de rechercher cet équilibre de réactivité entre les précurseurs : la source d'antimoine ayant été préalablement fixée, seules différentes sources d'indium seront ici testées dans ce but.

Synthèses à base d'acétate d'indium

L'acétate d'indium(III) (de formule chimique $\text{In}(\text{OAc})_3$) est un composé fréquemment rencontré dans la littérature [25, 29–31] ayant trait aux synthèses de nanocristaux à base d'indium (InP et InAs principalement). C'est un composé solide à température ambiante qui se présente sous la forme d'une poudre blanche. Sa température de fusion relativement élevée ($T_f = 270$ °C) peut constituer un avantage car elle laisse la possibilité de réaliser des injections de stibine à relativement haute température. Dès les premiers essais de synthèse de nanoparticules d'antimoniure d'indium à partir d'acétate d'indium, un changement de couleur progressif lors de l'injection de la stibine pouvait être observé. Des caractérisations morphologiques par microscopie électronique en transmission (STEM : *Scanning Transmission Electron Microscopy*) et structurales par diffraction de rayons X ont été menées sur les échantillons obtenus (figure 2.19).

Les clichés STEM révèlent notamment la coexistence de particules pseudo-sphériques et de sortes d'amas de matière très probablement amorphes. Cette tendance est corroborée par le diffractogramme X réalisé sur ce même échantillon : on y distingue à la fois des pics semblant correspondre à la phase de InSb présente dans le *bulk* (zinc-blende) et un signal caractéristique d'une phase amorphe. En revanche, aucun pic d'oxyde (ni d'indium In_2O_3 , ni d'antimoine Sb_2O_3) ne semble être présent.

Le cliché haute résolution par microscopie électronique à transmission (HRTEM : *High-Resolution Transmission Electron Microscopy*) montre que ces nanocristaux sont polycristallins : en effet, on

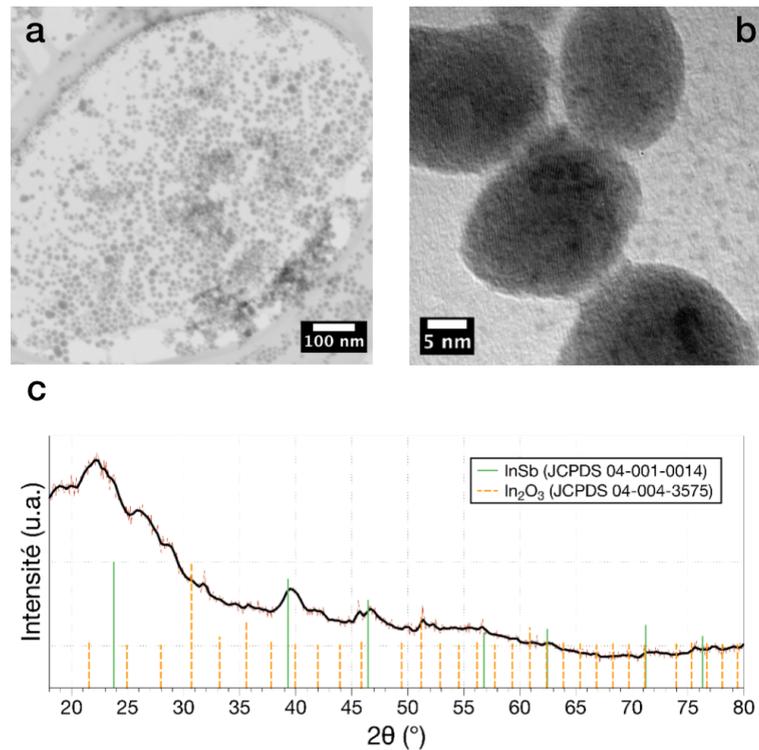


Fig. 2.19 | (a) Cliché STEM de l'un des premiers échantillons obtenus en utilisant l'acétate d'indium comme source d'indium, (b) image TEM haute résolution associée. (c) Diffractogramme X (source Cu, $K\alpha$) enregistré sur un échantillon ayant subi un recuit de 1 h à 200 °C.

entrevoit différentes familles de plans cristallins sur une même particule. Le polymorphisme et la dispersion en taille élevée repérés sur les clichés STEM sont également confirmés.

Les particules obtenues grâce à l'emploi d'acétate d'indium comme source d'In présentent un certain nombre de qualités indéniables : dispersion en taille plutôt faible par rapport à la littérature, morphologie relativement bien contrôlée, cristallinité du cœur, stabilité en solution. . . Cependant, aucun signal de photoluminescence n'a pu être observé et la taille moyenne ne pouvait *a priori* pas être contrôlée ce qui constitue un obstacle majeur vers l'intégration de ces particules dans des dispositifs opto-électroniques fonctionnels. Afin notamment de pallier ces manques, il a tout d'abord été décidé d'explorer des voies de synthèses résultant de l'emploi de sources d'indium alternatives plus réactives. Mais cette stratégie devait surtout permettre de déterminer l'influence de la nature du précurseur d'indium sur la morphologie, la taille, la cristallinité. . . des particules.

Par ailleurs, le fait qu'aucun pic d'oxyde ne soit présent sur les diffractogrammes ne permet pas pour autant d'exclure la formation d'oxyde amorphe. Des phénomènes d'oxydation ayant déjà été reportés dans la littérature pour des systèmes similaires [32, 33], nous avons choisi de tester des précurseurs ne contenant pas d'oxygène.

Synthèses à base de triméthylindium

Les premières synthèses visant à remplacer l'acétate d'indium faisaient intervenir le triméthylindium (TMI) en tant que source d'In. Ce dernier est un composé très réactif utilisé notamment dans les bâtis de croissance CVD (*Chemical Vapour Deposition*) et sa combinaison avec la stibine laissait entrevoir la possibilité d'abaisser la température de production de particules d'antimoniure d'indium bien cristallisées (à environ 100 °C), synonyme de réduction des coûts à plus grande échelle. La température d'injection a donc été fixée aux alentours de 120 °C : en effet, d'un côté le point d'ébullition du TMI ($T_{\text{éb}} = 134$ °C)

ne permet pas de travailler à plus haute température⁸ mais d'un autre côté le choix d'une température trop basse risque d'affecter la cristallinité des particules.

Malheureusement, l'utilisation du TMI comme source d'indium combinée à la stibine n'a pas donné les résultats escomptés. En effet, les particules obtenues se sont avérées être très peu stables : elles avaient tendance à précipiter avant même la phase de purification. Des observations par STEM révèlent d'ailleurs clairement que les échantillons provenant de synthèses réalisées à base de TMI sont exclusivement composés de petits amas polymorphes et polydisperses (figure 2.20).

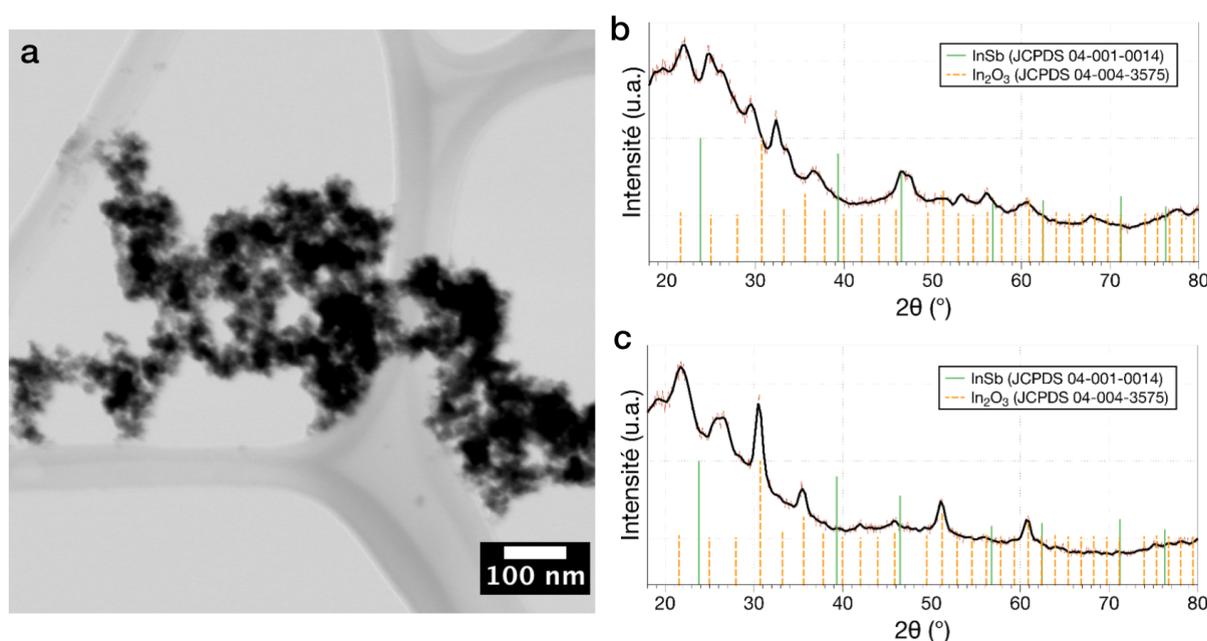


Fig. 2.20 | (a) Cliché STEM d'un échantillon obtenu en utilisant le triméthylindium comme source d'indium et (b) diffractogramme X associé. (c) Diffractogramme enregistré sur un échantillon ayant subi un recuit de 2 h à 200 °C. (source Cu, K α)

L'équilibre de réactivité entre le TMI et la stibine n'est donc probablement pas optimal. L'introduction d'une phase de recuit, loin d'améliorer la cristallinité des particules, a au contraire eu pour effet pernicieux d'oxyder davantage le matériau comme le montrent les diffractogrammes enregistrés pour différentes durées de recuit. Après une dizaine d'essais, il a finalement été décidé de remplacer le triméthylindium au profit d'une source plus semblable à l'acétate d'indium : le chlorure d'indium(III).

Synthèses à base de chlorure d'indium

Un essai de substitution directe de l'acétate d'indium par le chlorure d'indium (InCl₃) dans le protocole reproductible précédemment décrit a tout d'abord été expérimenté. Cette tentative s'est soldée par un échec : l'échantillon a précipité directement lors de la phase d'injection de la stibine. Même en jouant sur la nature des surfactants (notamment par l'introduction du dodécane-thiol à la place du couple acide myristique/dodécylamine), il n'a jamais été possible d'obtenir des particules stables dès l'étape d'injection de stibine.

8. Par ailleurs, une expérience préliminaire semblait suggérer qu'à une température supérieure à 160 °C la stibine se décomposait pour former des particules d'antimoine. Cette hypothèse s'est finalement révélée être inexacte : en effet, la stibine avait été injectée dans du solvant seul et ne pouvait donc pas réagir avec un autre composé. Au cours de ce travail, il est apparu que la stibine ne formait pas forcément des particules d'antimoine à des températures élevées (des synthèses à base de stibine ont été réussies jusqu'à 220 °C) à condition qu'un autre précurseur soit présent dans le milieu réactionnel.

Dans la littérature, un article de VINOKUROV *et al.* [26] fait état d'un protocole de synthèse permettant de produire des nanocristaux d'InP à partir d'InCl₃ et de phosphine dans un solvant coordonnant : la dodécylamine. Il paraissait donc intéressant de transposer cette stratégie au cas de l'antimoniure d'indium en remplaçant la phosphine par la stibine et en ajustant à la demande les conditions de synthèse (principalement les températures et durées de réaction). Une fois de plus, les divers échantillons obtenus en fin de synthèse semblaient très instables et leur purification était particulièrement ardue car la dodécylamine est solide à température ambiante ($T_{\text{éb}} = 27\text{--}29\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Par conséquent, les voies de synthèse mettant en œuvre le chlorure d'indium ne peuvent vraisemblablement pas être aisément adaptées au cas de l'InSb : elles ont donc rapidement été abandonnées.

Synthèses à base d'indium tris[bis(triméthylsilyl)amide]

Une ultime source d'indium alternative a été testée : il s'agit de l'indium tris[bis(triméthylsilyl)amide] (de formule chimique In[N(SiMe₃)₂]₃). À l'époque, l'idée provenait de l'examen d'une publication de YAREMA *et al.* [34] dans laquelle ce composé (non disponible dans le commerce) est utilisé pour la production de nanocristaux d'In et de In_{1-x}Sn_x extrêmement monodisperses. Des nanocristaux d'indium métallique peuvent ainsi être élaborés dans l'hexadécylamine (HDA) à 200 °C grâce à deux injections successives :

- Première injection : mélange d'indium(III) tris[bis(triméthylsilyl)amide] et de lithium bis(triméthylsilyl)amide solubilisés dans du toluène
- Seconde injection : triéthylborohydrure de lithium (le *super-hydrure* déjà rencontré précédemment)

Le *super-hydrure* réduit alors la source d'indium trivalente In[N(SiMe₃)₂]₃ en indium métallique au degré d'oxydation zéro, initiant ainsi la formation de germes. Une fois la réserve de *super-hydrure* épuisée — la source d'In étant introduite en large excès par rapport à ce dernier — les molécules d'In[N(SiMe₃)₂]₃ restantes se décomposeront alors graduellement à la surface des *nuclei*. La production de nanoparticules du type In_{1-x}Sn_x est aisément obtenue en ajoutant du bis[bis(triméthylsilyl)amide] d'étain(II)⁹ (Sn[N(SiMe₃)₂]₂) à la première solution injectée.

L'indium tris[bis(triméthylsilyl)amide] n'étant pas disponible dans le commerce, sa fabrication a été effectuée au laboratoire d'après BÜRGER [24]. Voici le détail des étapes suivies :

1. En boîte à gants, 6,6 mmol d'InCl₃ (1,46 g) ont été mélangées à du tétrahydrofurane (THF, 80 mL) dans un petit bécher à température ambiante (donnant lieu à un léger dégagement de chaleur). Après dissolution de l'intégralité de la poudre (au bout de 20 min), une solution incolore a été obtenue. 20 mmol de Li[N(SiMe₃)₂] (3,35 g) ont alors été mélangées à du THF (40–50 mL) dans un petit bécher, toujours à température ambiante.
2. La solution d'InCl₃ dans le THF a été introduite dans un ballon tricol de 500 mL préalablement placé sous atmosphère inerte. Une ampoule de coulée contenant la solution de lithien était fixée sur l'un des cols du ballon et quelques millilitres de cette solution ont été additionnés à température ambiante (aucune élévation de température n'a été observée).
3. Dans notre cas, le précipité blanc de LiCl n'est pas apparu et il a été décidé de chauffer le ballon tricol à 50 °C avant de poursuivre l'addition lente du lithien. De petits sauts de température ont été relevés, mais toujours pas de précipité blanc (sauf peut-être sur les parois au niveau de l'interface Ar/liquide).
4. Une fois l'addition terminée, le liquide contenu dans le tricol a été transféré vers un ballon de Schlenk de 250 mL puis pompé (pendant 3 h, sans chauffer) à l'aide de la rampe à vide afin d'évaporer le THF.
5. Sous argon, 18 mL d'hexane ont alors été introduits dans le ballon de Schlenk contenant un dépôt blanc/orangé. Le mélange a ensuite été agité à température ambiante puis à 40–50 °C. Une solution de couleur rougeâtre contenant un précipité blanc est apparue.

9. Ce composé est disponible dans le commerce.

6. Le ballon de Schlenk a été transféré en boîte à gants et son contenu a été laissé à décanter dans un tube de centrifugeuse. Le liquide a ensuite été filtré à deux reprises (sur membranes PTFE 0,45 microns) afin d'éliminer le précipité blanc (il s'agit normalement du LiCl) et on a ainsi obtenu une solution translucide de couleur rouge sang.
7. Un ballon contenant la solution précédemment formée a alors été connecté sur la rampe à vide et pompé afin d'éliminer l'hexane et de sécher le produit.
8. En boîte à gants, la poudre a enfin été récupérée et 2,26 g (3,8 mmol) de produit blanc/orangé globalement sec ont été recueillis.

Les divers essais de synthèse visant à mettre en présence cette source d'indium avec la stibine n'ont pas pu complètement être menés à bien car l'indium tris[bis(triméthylsilyl)amide] semblait se décomposer thermiquement avant même que l'injection de gaz ne puisse être lancée. Bien que prometteuse sur le papier, cette voie a rapidement été écartée faute de temps disponible pour son développement. La résolution des difficultés liées à la production et l'emploi de cette source d'indium conjointement à la stibine ne pouvait pas être raisonnablement envisagée faute de temps imparti.

Pour conclure, les protocoles mettant en jeu l'acétate d'indium sont incontestablement ceux qui semblent fournir les résultats les plus probants. L'effort d'investigation du rôle des autres paramètres de synthèse a donc été recentré sur le couple $\text{In}(\text{OAc})_3/\text{APT}$, car il s'agissait de la seule voie donnant des prémices de particules stables et bien cristallisées. Pour l'intégration des nanocristaux d'InSb au sein d'un dispositif opto-électronique, plusieurs verrous restaient à débloquent en priorité :

- l'obtention de particules entièrement cristallines, assorties d'un bon rendement de photoluminescence
- la production de nanocristaux dotés d'une faible dispersion en taille garantie, *in fine*, d'une bonne pureté de couleur
- l'accès à un contrôle précis de la taille moyenne permettant d'adapter au mieux la longueur d'onde d'émission à l'application visée.

L'une des clés permettant de résoudre au moins l'une de ces difficultés réside dans le choix des surfactants (ou ligands) mis en jeu lors de la synthèse.

2.2.4 | Sélection des surfactants

L'influence des ligands sur la réussite (ou l'échec) d'une synthèse de nanocristaux ne doit pas être sous-estimée. Depuis quelques années, notamment grâce à l'étude de PRADHAN *et al.* [35] sur la dynamique des ligands, il est plus facile de comprendre leurs différents rôles et ainsi l'importance revêtue par le choix approprié de ces composés. La synthèse de nanocristaux doit être imaginée comme étant un phénomène *dynamique* gouverné, entre autres, par l'agitation thermique. Les atomes constitutifs du futur nanocristal se défont en effet des ligands qui les entourent pour venir se lier à la surface de la particule, mais ce faisant d'autres atomes peuvent tout à fait quitter le nanocristal et venir s'entourer à nouveau de surfactants libres en solution. Cela n'empêche en rien la croissance de la particule puisque le *flux net* (que l'on peut définir comme la différence entre le nombre d'atomes qui se lient au nanocristal et le nombre d'atomes qui en partent) demeure largement positif dans des conditions de forte sursaturation. Il est d'ailleurs possible de décrire quantitativement ce flux en considérant que la particule est entourée d'une sphère de diffusion (régie par la loi de FICK) à l'intérieur de laquelle la concentration en monomères disponibles décroît de manière linéaire lorsqu'on se rapproche du nanocristal.

Dans le cas précis de la synthèse de nanocristaux d'antimoniure d'indium à partir du couple $\text{In}(\text{OAc})_3/\text{APT}$, l'*acide myristique* (MA) a tout d'abord été utilisé comme seul surfactant. Les raisons de ce choix sont simples : les acides gras dotés de chaînes comportant entre 12 et 14 atomes de carbone sont des composés largement employés pour les synthèses de nanocristaux à base d'acétate d'indium. Malheureusement, les premiers résultats obtenus par cette voie n'étaient pas très satisfaisants

notamment en ce qui concerne la dispersion en taille des particules et leur stabilité en solution. Il existe plusieurs options permettant d'améliorer le premier point : emploi d'un autre couple de précurseurs (option écartée d'emblée au vu des résultats exposés précédemment), choix d'un ligand alternatif ou ajout d'un co-ligand, ajustement de la température de réaction (ce point sera abordé ultérieurement)... La résolution du second problème — la mauvaise stabilité en solution — repose principalement sur le choix du ligand *ad hoc* et son introduction en quantité « suffisante » pour assurer une bonne couverture de la surface des particules. Quelques clichés TEM obtenus durant cette étude sont présentés sur la figure 2.21.

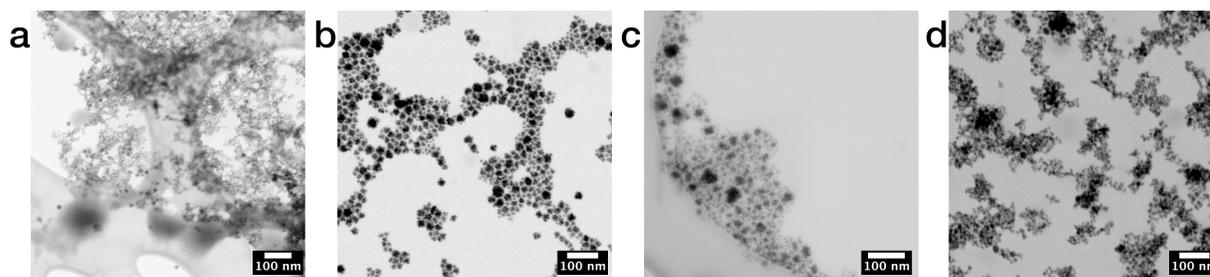


Fig. 2.21 | Clichés TEM d'échantillons produits sans DDA par injection à 120 °C (a) et avec DDA par injection à 130 °C (b), 140 °C (c) et 160 °C (d).

L'exploration de l'influence du ratio « source d'In:acide myristique » n'a pas révélé de modification significative de la stabilité des nanocristaux en solution (ni de leur dispersion en taille). Il a donc été décidé d'introduire un co-ligand, la *dodécylamine* (DDA), dans le double but de réduire la dispersion en taille des particules et d'améliorer leur stabilité en solution. L'utilisation d'un tel mélange d'acides et d'amines à longue chaîne alkyle a déjà été proposée dans la littérature, notamment par XIE *et al.* [36] pour la synthèse de nanocristaux d'InP/ZnS dotés d'un bon rendement quantique. D'après cette étude, l'amine semble activer le précurseur d'indium et le rend donc plus réactif (notons que cette explication demeure assez controversée [37]). Dans le cas présent, l'ajout de dodécylamine a permis une meilleure stabilité des particules à l'issue de la réaction. Par la suite, l'injection d'un surfactant additionnel — la trioctylphosphine (TOP) — juste avant l'étape de recuit a également permis d'améliorer la stabilité globale des nanocristaux en solution. D'autres combinaisons de surfactants ont été testées, ces résultats sont rassemblés dans le tableau 2.3.

Surfactant 1	Surfactant 2	Stabilité
Acide myristique		**
Octylamine		*
Dodécylamine		–
Acide myristique	Octylamine	–
Acide myristique	Dodécylamine	***

Tab. 2.3 | Combinaisons de surfactants testées pour la synthèse des nanocristaux d'InSb.
(– : mauvais ; * : moyen ; ** : bon ; *** : très bon)

Malgré les améliorations tangibles apportées par l'emploi de la dodécylamine sur la dispersion en taille et la stabilité en solution des nanocristaux obtenus par le protocole de synthèse élaboré précédemment, aucun signal de fluorescence ne pouvait encore être détecté. Par ailleurs, un effort supplémentaire sur la réduction de la dispersion en taille demeurerait également nécessaire afin d'envisager une éventuelle intégration de ces particules au sein d'un dispositif fonctionnel. L'influence de deux autres paramètres très importants, la température et la durée de réaction, a ensuite fait l'objet d'une

étude approfondie dans l'espoir de parvenir à résoudre les problèmes de photoluminescence et de polydispersité.

2.2.5 | Température et durée de réaction

Dans un schéma classique de synthèse de nanocristaux binaires par voie colloïdale, l'ajustement de la température et de la durée de réaction permet principalement d'obtenir différentes gammes de tailles. Lorsque la température choisie est élevée, la réaction entre les précurseurs est généralement plus violente et le taux de croissance des nanocristaux est donc d'autant plus rapide. Pour une durée de réaction identique, travailler à une température supérieure revient ainsi à produire des nanocristaux plus gros.

Le rôle du temps de réaction est quant à lui très simple : plus celui-ci sera court, plus les nanocristaux seront petits (à température identique). Cependant, la réalité n'est pas aussi triviale : par exemple, une réduction de température ne sera pas toujours possible car celle-ci aura de fortes chances d'entraîner une dégradation de la cristallinité des particules. De même, une augmentation de la température ou de la durée de réaction risquera de conduire à une précipitation de l'échantillon due à des tailles de nanocristaux trop importantes.

Le modèle de synthèse classique évoqué ci-dessus suppose que l'intégralité des précurseurs est disponible dans le milieu *dès le début de la réaction*. Ce pré-requis est obtenu soit par la mise en présence des deux précurseurs au départ (méthode de *heating up*), soit par l'injection quasiment instantanée de l'un des deux précurseurs à la température de synthèse (protocole de *hot injection*). Or, dans le cas présent, l'apport de stibine n'est pas instantané : d'une part sa production n'est pas immédiate et d'autre part les molécules de gaz sont transportées progressivement du ballon B vers le ballon A. Il est donc très délicat de vouloir agir sur la durée de réaction : si celle-ci est ramenée à une valeur trop faible, seule une faible fraction des molécules de SbH_3 produites pourra atteindre le milieu réactionnel proprement dit.

Par ailleurs, si le débit d'argon est augmenté afin de réduire le temps d'acheminement de la stibine vers le ballon A, le gaz « bullera » violemment dans le solvant et une large part des molécules de SbH_3 n'aura probablement pas le temps de se dissocier afin de réagir avec l'acétate d'indium. Ces deux phénomènes pourraient éventuellement être compensés par une augmentation du volume de stibine produit, avec tous les risques que cela comporte et sans véritable garantie de résultat. L'étude a donc été uniquement focalisée sur l'ajustement de la température de réaction ($T_{\text{réaction}}$) en jugeant principalement l'influence de cette dernière sur la cristallinité (déterminée par DRX), la dispersion en taille (évaluée d'après les clichés STEM) et la stabilité des particules (estimée par STEM et par contrôle visuel des solutions).

Conformément aux attentes, la cristallinité des particules s'améliore (tandis que leur stabilité se dégrade) lorsque la température de synthèse est élevée. Les diffractogrammes X enregistrés sur des échantillons produits à des températures de 155, 165 et 215 °C corroborent cette conjecture (figure 2.22).

Ainsi, l'intensité des pics caractéristiques de la structure InSb zinc-blende a tendance à croître lorsque la température de réaction augmente. Notons que les diffractogrammes enregistrés entre 165 et 215 °C ne présentent pas d'évolution notable. D'après ces données, tout porte donc à croire qu'il vaudrait mieux travailler aux alentours de 210 °C si l'on souhaite obtenir des particules de bonne qualité. Malheureusement, cela reste périlleux car dans cette zone de température la réaction est extrêmement rapide (le milieu réactionnel change brutalement de couleur sous l'effet de l'injection de stibine) et les particules obtenues ne sont pas stables en solution. Par la suite, la réaction a été optimisée grâce à une phase de recuit permettant de concilier l'injection à une température plus faible et la cristallinité convenable des particules.

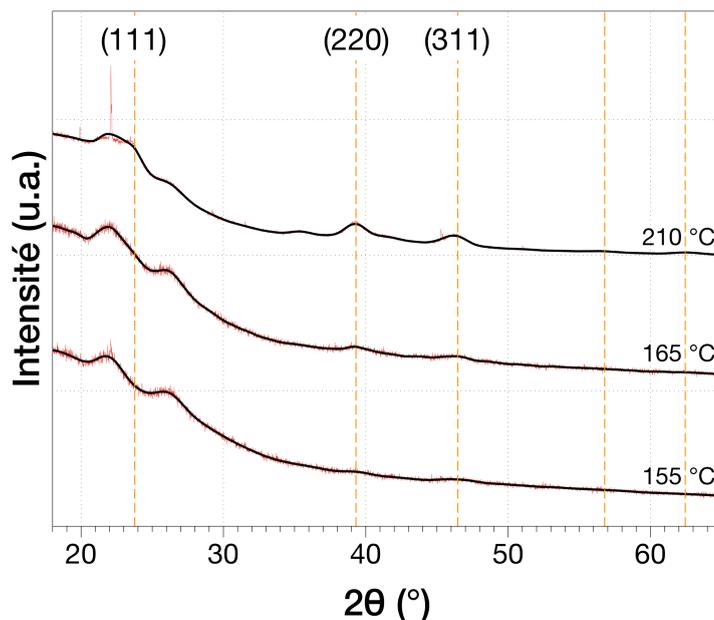


Fig. 2.22 | Diffractogrammes X (source Cu, $K\alpha$) permettant de visualiser l'évolution de la cristallinité des particules en fonction de la température de réaction. Les réflexions correspondant à la structure du matériau massif (JCPDS n° 04-001-0014) sont données pour comparaison (lignes oranges, en pointillé).

Des observations par microscopie électronique réalisées sur les échantillons produits à une température de l'ordre de 210 °C révèlent que ceux-ci sont en fait composés d'agrégats de petits nanocristaux (figure 2.23). Les clichés STEM dévoilent des particules au contour mal défini, d'apparence « floconneuse », d'une taille moyenne aux alentours de 100 nm. Grâce aux clichés HAADF (*High Angle Annular Dark Field imaging*) haute résolution, on s'aperçoit que les particules naissent effectivement de l'assemblage de plusieurs domaines cristallins dont les dimensions sont inférieures à 10 nm.

Tout laisse donc à penser que si la température est trop importante, les particules ne pourront pas être efficacement stabilisées durant la synthèse par les ligands sélectionnés et formeront de petits agrégats. Les résultats associés à l'étude de l'influence de la température de réaction sont rassemblés dans le tableau 2.4.

À la lumière de cette étude, il n'existe donc pas de température idéale permettant d'obtenir des particules à la fois stables, bien cristallisées et dotées d'une dispersion en taille satisfaisante. Afin de surmonter cette difficulté, l'injection de stibine est réalisée à une température garantissant une bonne stabilité et une polydispersité faible — c'est-à-dire aux alentours de 165 °C — et une opération de recuit est ensuite menée afin d'améliorer la cristallinité. Cependant, l'objectif premier consistant à obtenir différentes gammes de tailles n'a malheureusement pu être atteint ni en jouant sur la température, ni en rectifiant la durée de réaction. La marge de manœuvre est en effet relativement étroite dans les deux cas : réduire la durée d'injection revient à introduire de nouvelles inconnues sur la quantité de stibine à produire tandis qu'augmenter ou diminuer significativement la température peut conduire rapidement à des problèmes de stabilité et de cristallinité. Un dernier paramètre permettant dans certains cas de moduler la taille moyenne des particules a été analysé : la concentration en précurseurs.

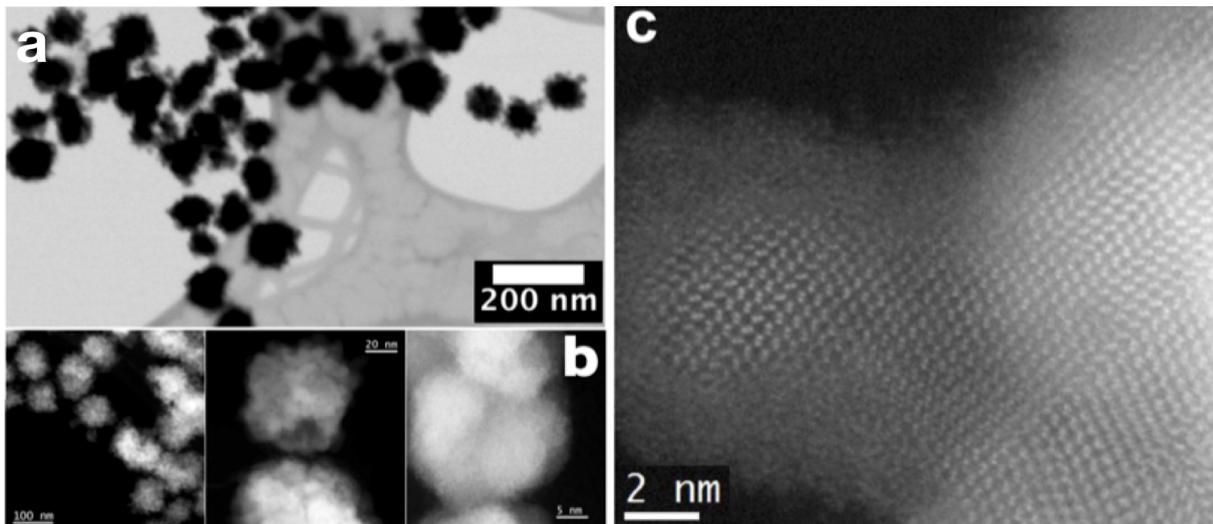


Fig. 2.23 | Clichés STEM (a) et HAADF (b et c) des particules produites à une température d'environ 210 °C.

$T_{\text{réaction}}$	Cristallinité	Dispersion en taille	Stabilité
85 °C	—	—	—
120 °C	*	—	—
135 °C	**	—	—
140 °C	**	—	—
145 °C	**	—	*
150 °C	**	—	**
155 °C	**	*	**
160 °C	**	**	**
165 °C	**	**	**
170 °C	**	**	*
185 °C	**	*	—
195 °C	**	*	—
215 °C	***	*	—

Tab. 2.4 | Influence de la température de réaction sur les propriétés structurales et morphologiques des nanocristaux d'InSb. (— : mauvais ; * : moyen ; ** : bon ; *** : très bon)

2.2.6 | Effets de la concentration

Considérons un schéma « traditionnel » de synthèse de nanocristaux binaires par *hot injection* d'un précurseur B dans une solution contenant un précurseur A. L'apport rapide de B au sein du milieu réactionnel — opéré de manière quasi-instantanée et sous agitation vigoureuse — va produire un certain nombre de germes de nanocristaux « AB ». Puis, les monomères de A et de B qui ne se seront pas liés lors de la phase de germination constitueront une réserve de précurseurs qui alimentera les nanocristaux en matière lors de leur croissance. Une augmentation de la concentration, obtenue par exemple en réduisant le volume de solvant contenant le précurseur A, rendra plus probable la rencontre des deux monomères lors de l'étape de formation des germes. Par conséquent, le capital de précurseurs A et B restant disponible pour la phase de croissance sera moindre et les nanocristaux seront ainsi plus petits.

L'utilisation d'une stratégie par voie gazeuse permet difficilement la modification du volume de solvant dans lequel l'injection a lieu : on imagine facilement que si ce dernier est trop faible, de nombreuses molécules de stibine s'échapperont du liquide et ne pourront ainsi pas réagir avec le précurseur d'indium. Dans notre cas, la solution la plus simple pour étudier l'influence de la concentration consistait donc à faire varier conjointement les nombres de moles d'acétate d'indium et de stibine mis en jeu. L'introduction d'une quantité différente d' $\text{In}(\text{OAc})_3$ s'accompagne naturellement d'un ajustement des quantités de ligands afin de maintenir le ratio précurseur:surfactant. Les proportions d'acide (H_2SO_4), de base (KOH) et de borohydrate de potassium (KBH_4) nécessaires à la production de stibine sont aussi ajustées en fonction des nombres de moles de tartrate de potassium et d'antimoine (APT) mis en jeu.

En multipliant la concentration en précurseurs d'In et de Sb par un facteur 2, il a été possible d'obtenir des particules légèrement plus petites comme le révèle une analyse des clichés de microscopie électronique HAADF (figure 2.24).

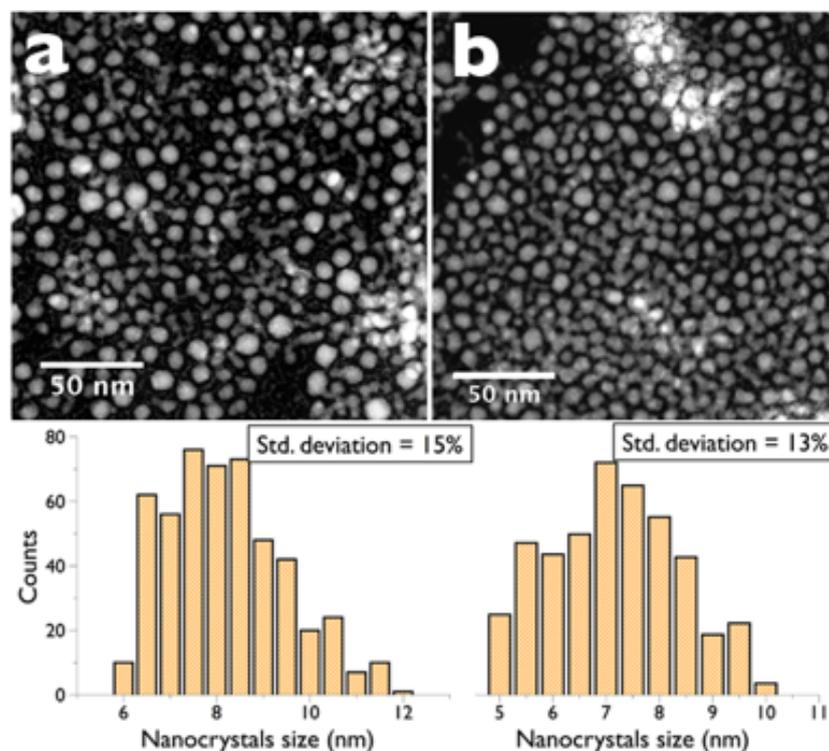


Fig. 2.24 | Clichés HAADF réalisés sur les particules obtenues selon le protocole optimisé décrit ci-après avec une concentration « normale » (a) et double (b). Les histogrammes de taille associés sont placés sous l'image correspondante.

Cette différence demeure malgré tout minimale : le diamètre moyen passe en effet de 8 nm pour la synthèse « standard » à environ 7,5 nm lorsque la concentration est doublée. Par ailleurs, les mesures de taille (qu'elles soient manuelles ou réalisées de manière automatique par un logiciel de traitement d'image) demeurent assorties d'une marge d'erreur non négligeable. Enfin, la comparaison des deux diffractogrammes X ne révèle pas de différence notable et en l'absence de signal de photoluminescence, il paraît donc risqué de vouloir conclure à une réelle diminution de la taille moyenne. Notons que la dispersion en taille a été réduite : cela provient du fait que le protocole utilisé pour élaborer ces particules bénéficiait déjà des améliorations décrites dans la partie suivante.

D'autres essais ont été réalisés sans davantage de succès : des synthèses effectuées en multipliant la concentration par un facteur 3 comme en la réduisant d'un facteur 1/2 ont toutes deux donné des échantillons rapidement instables. La marge de manœuvre est là encore limitée et même des variations de concentration à l'intérieur de celle-ci ne produisent pas de modifications notables. On peut regrettablement admettre que ce protocole ne permet *a priori* d'aboutir qu'à une unique taille moyenne de particules, les variations observées provenant certainement des incertitudes inhérentes aux mesures. Cependant, quelques améliorations ont tout de même pu être apportées au niveau du déroulement du protocole établi à partir du couple acétate d'indium / stibine notamment par l'ajout d'une étape de recuit et par un contrôle plus fin de l'injection de gaz. Celles-ci sont détaillées dans la partie suivante.

2.3 | Optimisation du protocole

Dans notre souci permanent d'élaboration de particules d'antimoniure d'indium présentant une bonne structure cristalline et une dispersion en taille la plus faible possible, quelques améliorations du protocole et du montage expérimental « standard » ont été intégrées au fur et à mesure de l'étude. Dans cette partie, deux ajouts majeurs seront évoqués : le passage par une phase de recuit des particules avant la fin de synthèse et la maîtrise de l'injection de gaz.

2.3.1 | Influence de la phase de recuit

Pour de nombreux protocoles de synthèse de matériaux cristallins, il n'est pas rare de rencontrer une étape de recuit permettant de fournir aux atomes l'énergie qui leur est nécessaire pour se réorganiser. Dans le cas des nanocristaux cette étape peut également améliorer l'organisation interne des particules, au risque parfois de favoriser leur oxydation et le phénomène de maturation d'OSTWALD. Une attention particulière doit donc être portée sur cette phase de recuit afin qu'elle ne soit ni trop brutale, ni trop longue sinon la qualité des nanocristaux peut en pâtir. Dans le cas présent, des recuits effectués à des températures supérieures à 220 °C ont systématiquement conduit à une agrégation des particules durant cette étape.

Par conséquent, l'influence du recuit a été évaluée pour une température d'environ 210 °C afin de maximiser ses effets sans pour autant perdre la stabilité des nanocristaux. Par diffraction de rayons X (figure 2.25), il apparaît que le maintien à une température de 210 °C améliore la cristallinité des particules.

En effet, l'intensité relative des pics semble croître tandis que la « bosse » située aux alentours de $2\theta = 30^\circ$, que nous attribuons à une phase amorphe, disparaît à mesure que la durée de recuit augmente. Notons cependant que la largeur des pics caractéristiques ne varie pas, ce qui signifie que la taille des particules demeure inchangée tout au long de cette étape.

2.3.2 | Maîtrise de la durée d'injection

Dans le modèle classique de synthèse de nanocristaux binaires par *hot injection*, une séparation temporelle des phases de germination et de croissance est indispensable à l'obtention de particules

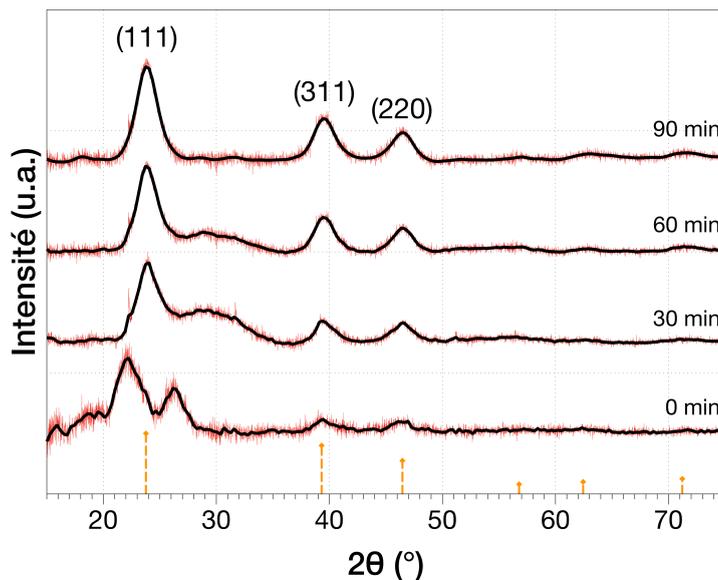


Fig. 2.25 | Diffractogrammes X (source Cu, $K\alpha$) enregistrés après 0, 30, 60 et 90 min de recuit à 210 °C. Les réflexions correspondant à la structure du matériau massif (JCPDS n° 04-001-0014) sont données pour comparaison (lignes oranges, en pointillé).

présentant une faible dispersion en taille. En pratique, l'injection de précurseur doit être réalisée promptement et sous agitation vigoureuse afin que la germination puisse être la plus homogène possible. Dans notre cas, l'injection de stibine ne permet pas l'apport quasi-instantané de l'intégralité du précurseur d'antimoine : d'une part, la réaction de production de stibine n'est pas immédiate et, d'autre part, une augmentation du débit de stibine générerait sa dissolution à l'intérieur du milieu réactionnel. Ce second problème paraît difficile à résoudre car il faudrait soit accroître le volume de solvant pour améliorer légèrement la dissolution du gaz — ce qui nécessiterait d'ailleurs une modification de toutes les quantités de matière mises en jeu, dont celle de la source d'antimoine — soit augmenter uniquement la quantité de stibine produite pour compenser les pertes lors de l'injection (avec tous les risques que cela entraîne).

Après réflexion, il a été décidé de modifier le montage expérimental afin de réduire autant que possible le temps d'injection de stibine. Pour compenser le fait que la production de stibine n'est pas subite, deux robinets ont été ajoutés (figure 2.26) : l'un près de l'arrivée de gaz du ballon B (V1) et l'autre juste à la sortie de la colonne servant à sécher la stibine (V2).

Lors de la synthèse de nanocristaux d'antimoniure d'indium, les robinets V1 et V2 sont fermés juste avant l'injection de la solution contenant le tartrate de potassium et d'antimoine qui permet de débuter le dégagement de stibine. Ils sont maintenus dans cette position durant environ 1 min afin que le gaz produit demeure confiné à l'intérieur de ce volume. V2 puis V1 sont ensuite ouverts afin de créer un apport important de stibine dans le milieu réactionnel. Si les modifications induites par cette nouvelle méthode n'ont pas été précisément quantifiées, un changement de couleur significativement plus rapide est tout de même observé dans ce cas : il semblerait donc que l'apport de gaz au début de la synthèse soit réellement plus important. Plus concrètement, des clichés STEM réalisés sur des échantillons obtenus *via* ce nouveau protocole révèlent que les particules ainsi obtenues présentent une dispersion en taille réduite (figure 2.27).

Le simple ajout de ces robinets permettant de confiner la stibine avant son injection entraîne une réduction tangible de la dispersion en taille : celle-ci passe en effet de plus de 20 % (pour l'ancien

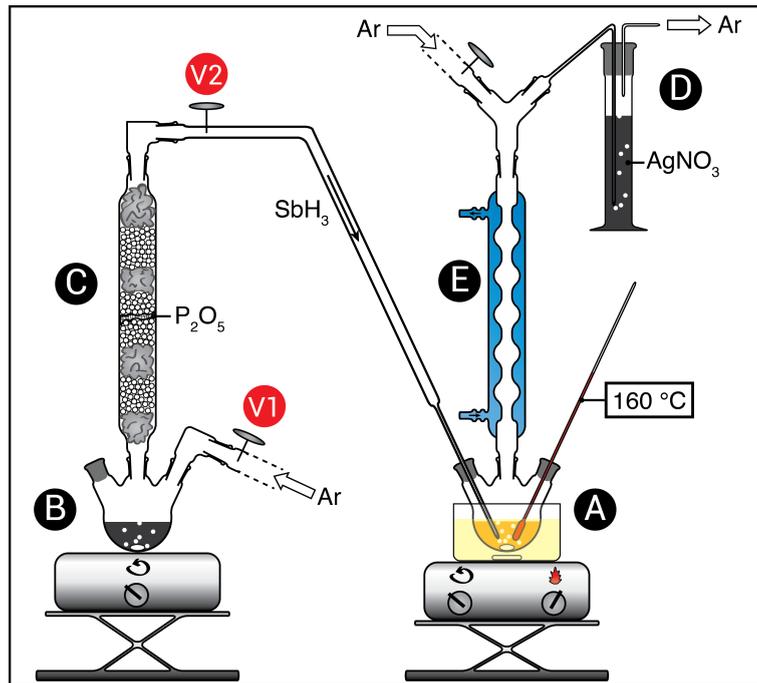


Fig. 2.26 | Schéma du montage modifié dans lequel deux robinets V1 et V2 ont été ajoutés afin de confiner la stibine lors de la réaction conduisant à sa production.

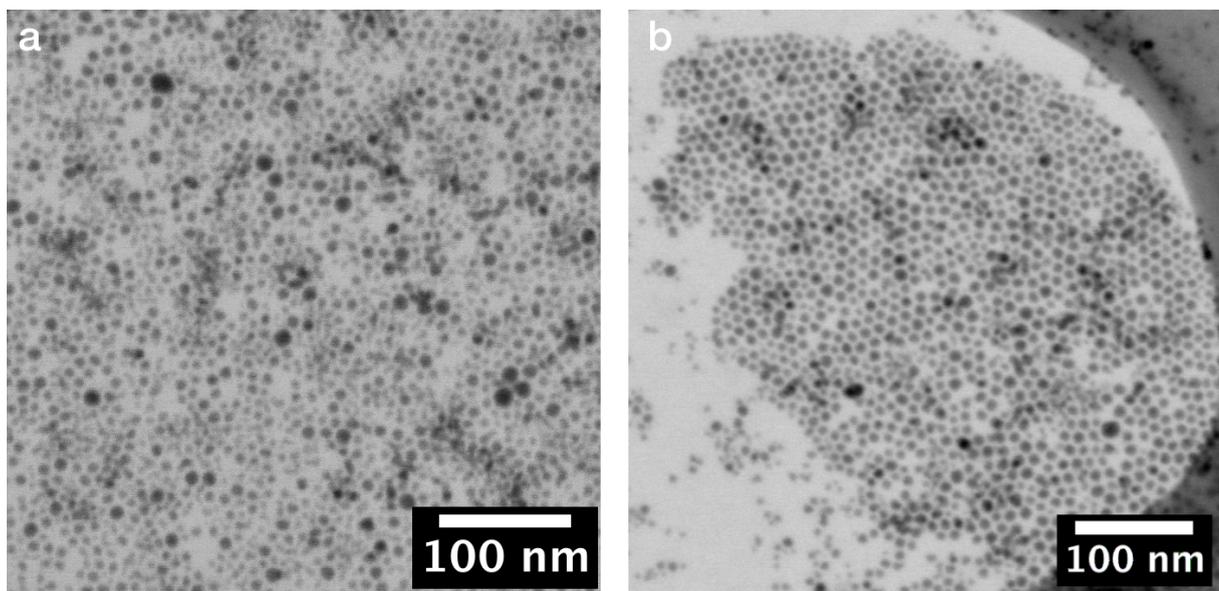


Fig. 2.27 | Clichés STEM des particules d'antimoniure d'indium obtenues (a) sans et (b) avec l'utilisation des robinets afin de confiner la stibine préalablement à son injection dans le milieu réactionnel.

protocole) à environ 13 % d'après les mesures effectuées sur les images STEM de la figure 2.27. En augmentant la durée de confinement de la stibine et en réduisant les volumes (du ballon B, de la colonne C ainsi que du tuyau reliant la colonne C au ballon A), il n'a pas été possible de réduire davantage la dispersion en taille des nanocristaux.

Après plus d'une centaine de synthèses distinctes, un protocole donnant des résultats plutôt satisfaisants semble tout de même avoir été identifié grâce aux enseignements tirés de l'étude laborieuse des conditions de synthèse (précurseurs, surfactants, températures, concentrations...) En tirant également parti des améliorations significatives apportées par l'ajout d'une étape de recuit et par une meilleure maîtrise de l'injection de gaz, les particules obtenues *via* ce protocole « optimisé » sont bien cristallisées, de dispersion en taille relativement faible et sont stables en solution pendant plusieurs mois. Ci-dessous est résumée la liste des étapes à suivre pour obtenir de tels nanocristaux afin que le lecteur désireux de reproduire cette synthèse puisse s'y retrouver plus aisément. Les caractérisations associées aux échantillons élaborés par cette voie sont également fournies.

2.3.3 | Résumé du protocole optimisé

Les quantités de matière employées sont les suivantes (en conservant les notations introduites par la figure 2.26) :

- Ballon A : 0,1 mmol (29,2 mg) d'acétate d'indium, 0,3 mmol (68,5 mg) d'acide myristique et 0,3 mmol (55,6 mg) de dodécylamine sont mélangées à 8 mL de 1-octadécène.
- Ballon B : 0,14 mmol (85,9 mg) de tartrate de potassium et d'antimoine et 0,21 mmol (11,3 mg) de borohydrate de potassium sont mises en présence d'une solution aqueuse de pH acide¹⁰.

L'injection de stibine dans le milieu réactionnel est typiquement réalisée aux alentours de 160 °C (± 5 °C) pendant une minute afin de séparer au mieux les phases de germination et de croissance. Une opération de recuit est alors conduite par une élévation de la température vers 210 °C pendant au moins une heure. Le milieu réactionnel est ensuite refroidi aux alentours de 60–70 °C à l'aide d'un bain de glace et quelques millilitres de chloroforme y sont progressivement injectés afin notamment de solubiliser les ligands en excès. Le mélange est ensuite purifié par l'ajout de 1 vol. d'éthanol suivi d'une centrifugation à 5 000 tr/min pendant 5 min¹¹. Les nanocristaux sont enfin redispersés dans environ 5 mL de chloroforme anhydre et stockés dans un flacon hermétique en boîte à gants. Les échantillons obtenus grâce à ce type de protocole ont été soumis à une batterie de caractérisations (morphologiques, structurales et optiques) afin d'évaluer la qualité des nanoparticules ainsi formées (figure 2.28).

D'après les clichés STEM, il s'avère tout d'abord que celles-ci sont de taille et de morphologie contrôlées : les particules sont en effet de forme plutôt sphérique et présentent un diamètre moyen de 8,8 nm pour une dispersion en taille d'environ 13 %. L'image TEM haute résolution (c) indique que les cœurs des nanoparticules sont monocristallins tandis qu'une analyse par transformée de FOURIER (d) révèle que les distances inter-atomiques coïncident avec celles de la structure observée dans le matériau massif. Ce résultat est en outre confirmé par le diffractogramme X (figure 2.29) sur lequel apparaissent clairement les pics associés notamment aux familles de plans (111), (220) et (311).

Dans ces conditions, la stoechiométrie des particules obtenues à l'issue de la synthèse est respectée, comme le prouve l'analyse EDX (*Energy Dispersive X-ray spectroscopy*, figure 2.30) réalisée sur un dépôt de nanocristaux d'InSb à la surface d'un morceau de silicium.

10. En pratique, rappelons que l'APT est d'abord mélangé à 1,5 mL de KOH(aq) à 0,8 M. Le KBH₄ est alors ajouté à cette solution, laquelle est finalement injectée dans le ballon B contenant déjà 3 mL de H₂SO₄(aq) à 1 M afin de débiter la production de stibine.

11. Remarque : ces opérations sont bien évidemment réalisées en boîte à gants et requièrent l'emploi de solvants anhydres afin de limiter les risques d'oxydation des particules.

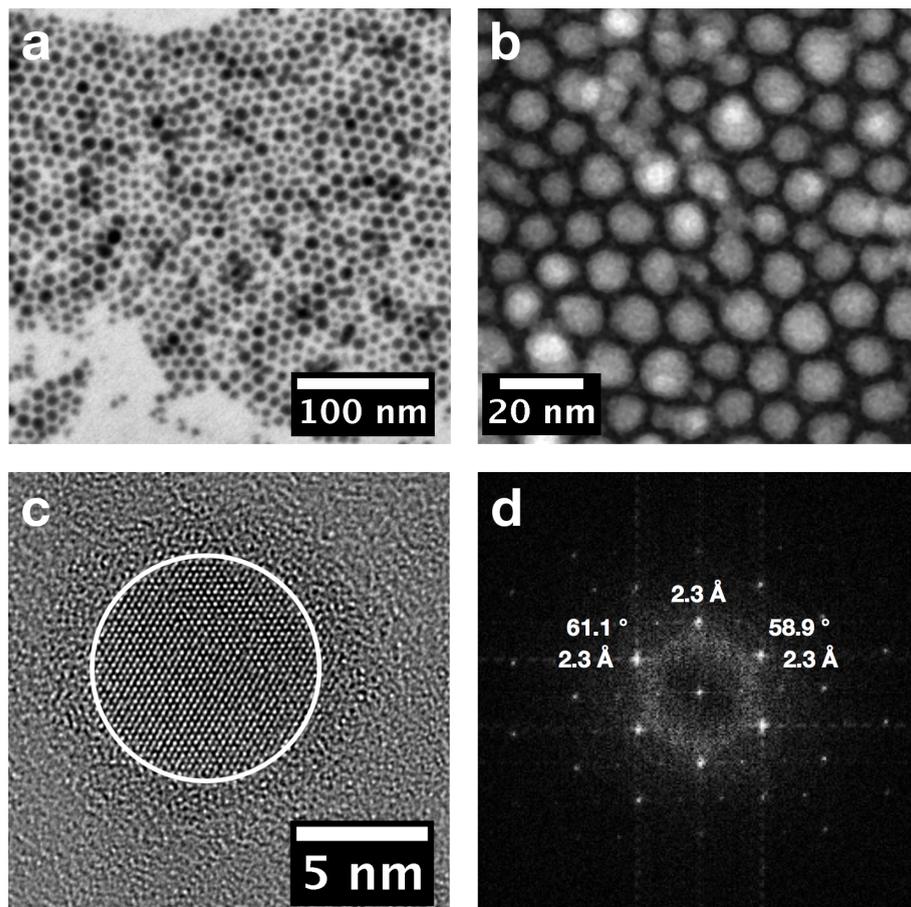


Fig. 2.28 | (a,b) Clichés STEM et TEM basse-résolution de l'un des meilleurs échantillons obtenus en utilisant l'acétate d'indium comme source d'indium. (c) Image TEM haute résolution et (d) image par transformée de Fourier associée.

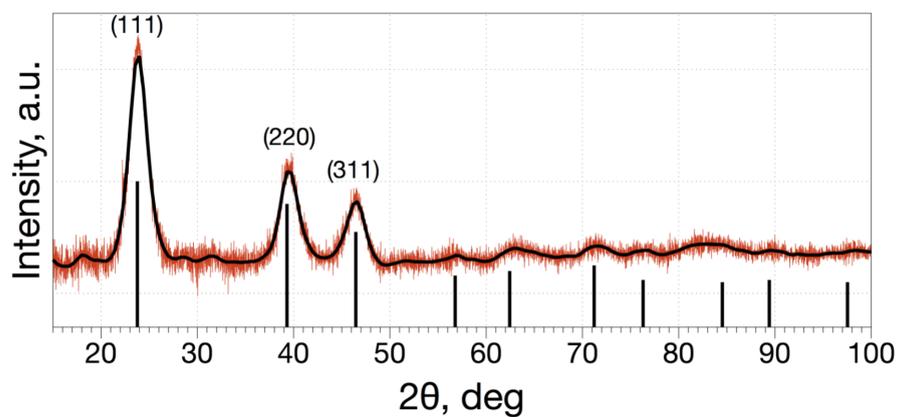


Fig. 2.29 | Diffractogramme (source Cu, $K\alpha$) enregistré sur un échantillon ayant subi un recuit de 1 h à 200 °C. Les réflexions correspondant à la structure du matériau massif (JCPDS n° 04-001-0014) sont données pour comparaison (lignes verticales noires).

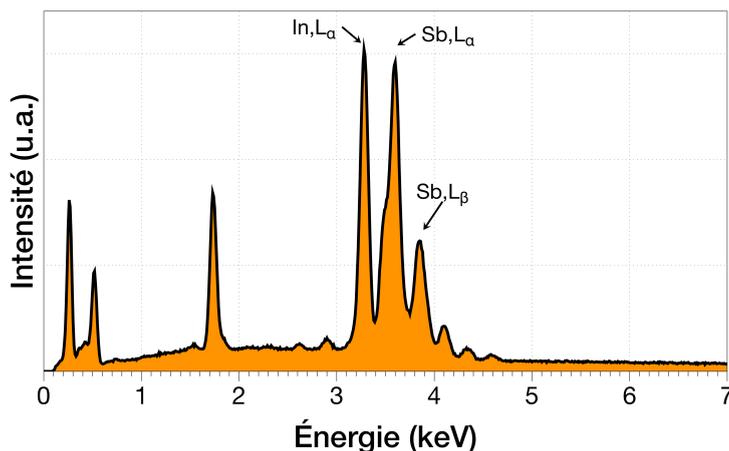


Fig. 2.30 | Analyse EDX de nanocristaux d'antimoniure d'indium d'un diamètre moyen de 8,8 nm obtenus par injection de stibine à 165 °C suivie d'un recuit à 210 °C pendant 1 h. Le spectre intégré indique une composition presque équi-atomique : $\text{In}_{0,48}\text{Sb}_{0,52}$.

Notons ici que la contribution de la phase amorphe observée auparavant a ici disparu. Celle-ci trouvait très probablement son origine dans un déséquilibre des quantités de matière de précurseur mises en jeu durant la synthèse et dans une durée trop faible de recuit. Les sources d'indium et d'antimoine étaient effectivement introduites dans un ratio de 1:1 lors des premières synthèses, avec typiquement 0,1 mmol d'acétate d'indium pour 0,1 mmol de tartrate de potassium et d'antimoine (APT). Or, d'une part la réaction de production décrite dans le papier de GUNN *et al.* [28] n'est pas totale (en ajustant au mieux les conditions expérimentales, le rendement maximal est d'environ 50 %) et d'autre part, une fraction non-négligeable de stibine ne se dissocie pas dans le milieu réactionnel lors de l'injection puisque le piège de nitrate d'argent noircit durant cette phase. Il est par conséquent légitime d'introduire une quantité d'APT supérieure à celle d' InAc_3 afin de compenser ces deux causes de pertes. Idéalement, les sources d'In (InAc_3) et de Sb (APT) sont ici introduites dans un ratio de 1:1,4. Au départ, il y a donc 2,8 fois plus d'atomes d'antimoine que d'atomes d'indium¹².

Enfin, des caractérisations optiques ont été menées afin de déterminer la position du *gap* de ces nanocristaux et donc de mettre en évidence le phénomène de confinement quantique attendu pour des objets de cette taille. D'après les prédictions théoriques exposées dans la partie État de l'art, la largeur de bande interdite — pour des particules d' InSb d'un diamètre de 8,8 nm — devrait raisonnablement se situer aux alentours de 0,7 eV, soit environ 1,8 μm . Le seuil d'absorbance a donc naturellement été recherché dans cette zone de longueurs d'onde. Pour ce faire, les nanocristaux ont dû être préalablement concentrés et transférés dans du tétrachloroéthylène *spectrophotometric grade* (TCE) : il s'agit en effet d'un solvant optiquement inactif (transparent) dans le proche infrarouge. Le spectre d'absorbance ainsi mesuré (figure 2.31) présente un seuil aux alentours de 2 200 nm (soit environ 0,6 eV). La comparaison de cette valeur avec les modèles théoriques introduits précédemment semble confirmer la tendance selon laquelle le modèle des liaisons fortes donne une meilleure estimation du *gap* en régime de confinement fort.

Remarquons que le spectre d'absorbance ne présente pas de pic excitonique : cela provient très certainement du fait que les nanoparticules possèdent une dispersion en taille encore trop importante. Plusieurs essais de précipitation sélective (s'appuyant sur des modèles décrits dans la littérature, se référer par exemple à [30, 38]) réalisés sur des échantillons finaux n'ont malheureusement pas permis d'isoler efficacement des fractions présentant une dispersion en taille significativement inférieure.

12. Chaque molécule d'APT contient en effet *deux* atomes d'antimoine tandis que chaque molécule d' InAc_3 ne possède qu'un seul atome d'indium.

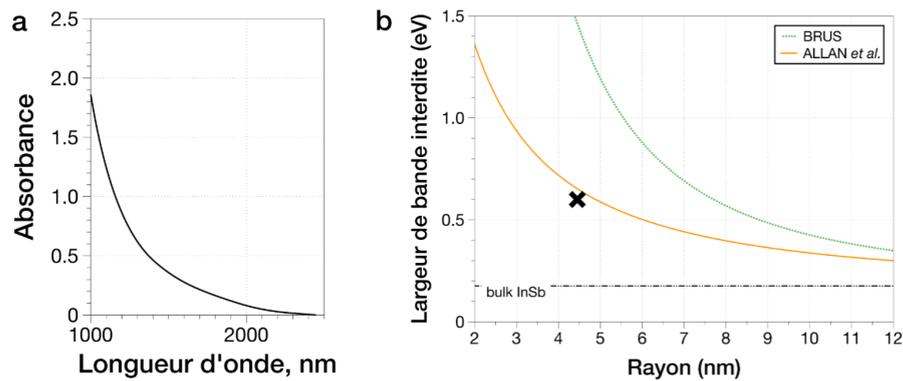


Fig. 2.31 | (a) Spectre d'absorbance proche infrarouge des NCx d'InSb d'un diamètre moyen de 8,8 nm dispersés dans le TCE. (b) Variations théoriques de la largeur de bande interdite, pour des nanocristaux d'InSb de forme sphérique, calculées par l'approximation de la masse effective (courbe verte). Largeur de bande interdite de ces mêmes nanocristaux dans le cadre du modèle des liaisons fortes (courbe orange). La position de la largeur de bande interdite des nanocristaux de 8,8 nm de diamètre, extraite des données d'absorbance, est représentée par une croix.

La mesure d'un signal de fluorescence aurait permis de valider opportunément la valeur de la largeur de bande estimée d'après le spectre d'absorption, ce qui n'a malheureusement pas été possible sur les échantillons fabriqués selon le protocole exposé ci-dessus. La partie qui suit a pour but d'apporter quelques éléments de réponse à cette absence de photoluminescence.

2.3.4 | Tentatives d'observation de la photoluminescence

Origine probable de l'absence de photoluminescence

En observant attentivement le cliché TEM haute résolution (figure 2.32), on peut apercevoir une sorte de coquille amorphe d'environ 1 nm qui semble enserrer le cœur de la particule. La présence de cette coquille introduit très probablement des états pièges dans le *gap* qui sont à l'origine de recombinaisons non-radiatives des porteurs photogénérés et empêchent sans doute la collecte d'un signal de photoluminescence émis par les nanocristaux. Les récentes études publiées par les groupes de TALAPIN [21] et KOVALENKO [23] font également état de la présence d'une coquille d'oxyde, qui semble fortement limiter les propriétés émissives des particules qui en sont dotées.

Comme nous l'avons vu précédemment, il n'a effectivement pas été possible de détecter un signal de fluorescence sur les particules purifiées en boîte à gants à l'issue de la synthèse selon la procédure de caractérisation « standard ». D'après les prévisions théoriques, il semblait légitime de s'attendre à ce que le pic de fluorescence des nanocristaux apparaisse dans une région spectrale comprise entre 1,5 et 2,5 μm puisque le *gap* estimé par le modèle des liaisons fortes pour des particules de 9 nm de diamètre est légèrement inférieur à 0,7 eV (soit environ 1,8 μm). Cependant, les spectrophotomètres disponibles au laboratoire ne disposaient pas de détecteurs permettant de mesurer un signal de PL dans cette gamme de longueurs d'onde. Quelques échantillons ont été envoyés à l'équipe de KOVALENKO en Suisse pour des caractérisations sur un appareil permettant d'atteindre 1,7 μm , mais aucun signal n'a finalement pu être détecté.

Contact a alors été pris avec un doctorant du CEA, Quentin BENOÎT À LA GUILLAUME, afin de réaliser des mesures de photoluminescence sur des échantillons solides refroidis aux environs de 10 K par de l'hélium liquide. Le fait d'abaisser la température de l'échantillon permet généralement de neutraliser les états pièges : dans notre cas, nous espérons nous affranchir de l'influence « négative » de la coquille et visualiser ainsi la photoluminescence provenant directement du cœur des particules. Grâce à un banc de mesure expérimental, la plage de détection a même pu être élargie exceptionnellement jusqu'à

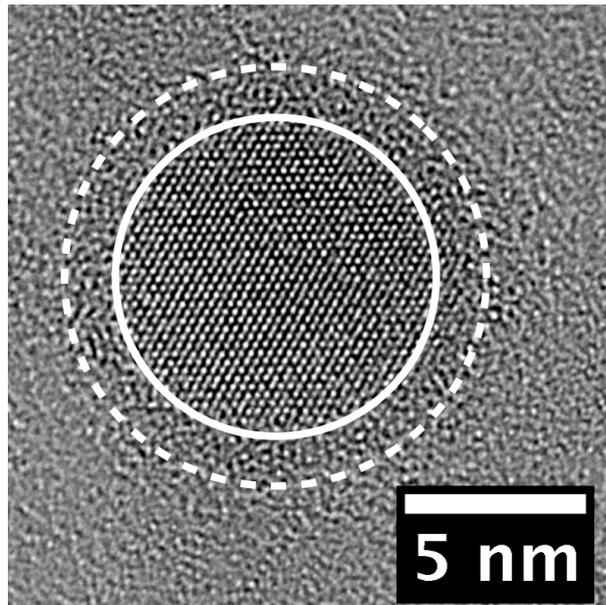


Fig. 2.32 | Cliché TEM permettant d'apercevoir la coquille amorphe entourant les particules d'antimoniure d'indium préparées selon notre protocole.

une longueur d'onde maximale de 3 microns. Plusieurs problèmes ont été rencontrés, la principale difficulté résidant dans le fait que le laser permettant d'exciter l'échantillon avait tendance à « graver » la couche de nanocristaux (qui avait été formée au préalable par un dépôt de quelques gouttes de solution concentrée sur un morceau de silicium recouvert d'une couche d'argent). La puissance du laser a donc été abaissée et le faisceau a été défocalisé de la surface de l'échantillon afin d'éviter la destruction de ce dernier. Mais cette solution présente un inconvénient de taille : en effet, plus l'intensité de la source est réduite, plus celle du signal de photoluminescence éventuellement émis par les nanocristaux sera faible. Malgré nos efforts, ces expériences n'ont pas permis de détecter un signal provenant des nanocristaux.

Plutôt que de tenter d'observer un hypothétique signal sur les particules présentant une coquille amorphe, nous avons alors rapidement tenté de mettre en place des stratégies permettant d'éviter la formation de celle-ci.

Suppression de la coquille amorphe

Dans un premier temps, il est important de déterminer si l'apparition de cette coquille a lieu durant la synthèse proprement dite (par exemple pendant le recuit), lors de la phase de purification ou même juste avant l'introduction de la grille TEM dans le microscope. Afin de tenter d'apporter quelques éléments de réponse à cette question, considérons les images TEM haute résolution des « grosses » particules polycristallines obtenues par injection de stibine à une température d'environ 210 °C (figure 2.23). Celles-ci ne présentent aucun signe d'oxydation aux joints de grains tandis qu'une enveloppe amorphe peut être distinguée autour de la particule entière. Comme dans le papier de KOVALENKO [23], il semblerait donc que la coquille amorphe ne se forme pas au cours de la synthèse, mais bien durant la phase d'exposition à l'air (pour la préparation ou l'introduction dans le microscope de la grille TEM, malgré toutes les précautions prises). Si tel est bien le cas, plusieurs stratégies peuvent alors être mises en œuvre pour contrer ce phénomène.

Des particules sujettes à l'oxydation de surface lors d'une exposition à l'air sont généralement passivées au préalable par la croissance *in situ* d'une coquille constituée d'un matériau peu sensible à la présence d'oxygène (il s'agit souvent du sulfure de zinc, ZnS). Le matériau de coquille doit être choisi de

telle sorte que le désaccord de paramètre de maille avec le cœur ne soit pas trop important. L'alignement des bandes doit également être pris en compte en fonction de l'effet recherché (voir chapitre 1). Une liste des candidats potentiels a ainsi été établie pour l'antimoniure d'indium (figure 2.33).

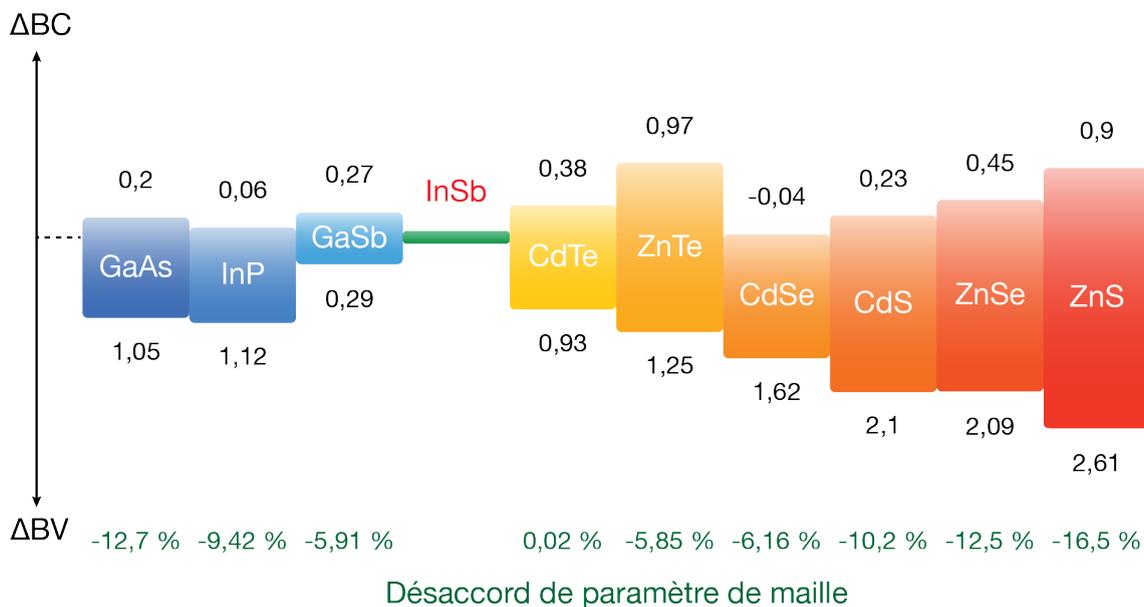


Fig. 2.33 | Désaccord de paramètre de maille et décalage dans le *bulk* des bandes de valence et de conduction (ΔBV et ΔBC , respectivement) de différents matériaux par rapport à l'antimoniure d'indium.

Malgré la très faible différence séparant le paramètre de maille de l'antimoniure d'indium de celui du tellure de cadmium (CdTe), cette option a été écartée d'emblée puisque l'objectif de ce travail de thèse visait essentiellement à bannir l'emploi de substances telles que le cadmium. Faute de temps disponible, des essais préliminaires de croissance d'une coquille d'antimoniure de gallium par échange cationique (remplacement partiel des cations d'indium par ceux de gallium) n'ont pas donné les résultats escomptés. Appliqué aux nanoparticules, l'échange cationique permet parfois d'accéder à des compositions et à des morphologies ne pouvant être obtenues par des voies de synthèse classiques. Ce phénomène repose sur différents paramètres : mobilité dans le cristal hôte et solubilité des cations (le cation « sortant » devant de préférence être plus soluble que le cation « entrant »), énergies de réseau et paramètres de maille avant et après transformation. . . [39, 40] Nous pensons que cette voie mériterait sans doute d'être explorée par la suite.

Enfin, on trouve dans la littérature plusieurs exemples décrivant des procédures permettant d'« attaquer » chimiquement la surface des nanocristaux issus de synthèses colloïdales afin d'en améliorer la photoluminescence. Cette technique a été développée en premier lieu par MIČIĆ *et al.* [41] : l'attaque de leurs nanocristaux de phosphore d'indium (InP) par une solution d'acide fluorhydrique (HF) dans du méthanol permet d'augmenter significativement le rendement quantique de fluorescence. D'après les auteurs, les ions fluor provenant de l'exposition au HF viendraient combler les lacunes de phosphore à la périphérie des particules d'InP tout en remplaçant également les atomes d'oxygène au sein de la couche d'oxyde. Une stratégie semblable a notamment été reprise par TALAPIN *et al.* [42] pour l'attaque photo-assistée de particules d'InP.

Cependant, de telles techniques nécessitent une longue phase de développement : en effet, si l'ajout d'acide est trop faible la coquille ne sera pas suffisamment « attaquée » et il n'y aura donc pas de gain significatif en termes de propriétés optiques. Dans le cas contraire, la particule risque d'être entièrement dissoute par l'acide. Là encore, faute de temps, la transposition de cette approche aux particules

d'antimoniure d'indium n'a quasiment pas pu être explorée. À nos yeux, cette piste intéressante reste donc également à suivre.

Bilan de partie

Le développement puis l'optimisation des conditions de synthèse des particules d'antimoniure d'indium par voie colloïdale ont occupé une place centrale tout au long de ce travail de thèse. Partant d'un état de l'art très succinct dans ce domaine, nous avons choisi de mettre au point un protocole par injection de gaz permettant l'élaboration de nanocristaux à partir de précurseurs disponibles dans le commerce. En raison de sa complexité, de nombreux essais auront été nécessaires à la compréhension de l'influence des différents paramètres intervenant lors de cette synthèse.

Après optimisation, les particules produites par notre protocole présentent un certain nombre de qualités : composition stœchiométrique, bonne cristallinité du cœur et dispersion en taille relativement faible. Il n'a cependant pas été possible de mesurer un signal de photoluminescence lors de la caractérisation de nos échantillons, ce qui constitue un obstacle majeur vers l'emploi de ces nanocristaux pour des applications opto-électroniques. Toutefois, des clichés de microscopie à haute résolution nous ont permis de mettre en évidence la cause de ce problème : les particules obtenues *via* notre protocole sont recouvertes d'une coquille amorphe, qui bloque vraisemblablement l'émission du cœur.

Bien que différentes approches aient été envisagées et succinctement testées afin de résoudre ce problème, l'échéance imposée par le calendrier ne nous a malheureusement pas permis de mener à bien ces tentatives. Nous avons donc décidé de nous orienter vers l'optimisation de la synthèse d'un autre matériau semi-conducteur III-V, le phosphure d'indium, en vue de fabriquer des dispositifs opto-électroniques à base de nanocristaux.

Bibliographie

- [1] JOURNAL OFFICIEL DE L'UNION EUROPÉENNE, « Directive 2012/18/UE du Parlement Européen et du Conseil du 4 juillet 2012 concernant la maîtrise des dangers liés aux accidents majeurs impliquant des substances dangereuses, modifiant puis abrogeant la directive 96/82/CE du Conseil », 2012. (cité en pages 28 et 35)
- [2] I. VURGAFTMAN, J. R. MEYER et L. R. RAM-MOHAN, « Band parameters for III–V compound semiconductors and their alloys », *J. Appl. Phys.*, vol. 89, no. 11, p. 5815–75, 2001. (cité en pages viii, 28, 35 et 78)
- [3] W. PIES et A. WEISS, *Landolt-Börnstein – Group III Condensed Matter*. SpringerMaterials, 2013. (cité en pages xv et 36)
- [4] J. R. CHELIKOWSKY et M. L. COHEN, « Nonlocal pseudopotential calculations for the electronic structure of eleven diamond and zinc-blende semiconductors », *Phys. Rev. B*, vol. 14, no. 8, p. 556–82, 1984. (cité en pages viii et 37)
- [5] M. OSZWALDOWSKI et M. ZIMPEL, « Temperature dependance of intrinsic carrier concentration and density of states effective mass of heavy holes in InSb », *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 49, no. 10, p. 1179–85, 1988. (cité en page 37)
- [6] L. E. BRUS, « Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites : The size dependence of the lowest excited electronic state », *J. Chem. Phys.*, vol. 80, no. 9, p. 4403–9, 1984. (cité en pages viii, 15, 19, 24, 38, 41 et 78)
- [7] L. E. BRUS, « A simple model for the ionization potential, electron affinity, and aqueous redox potentials of small semiconductor crystallites », *J. Chem. Phys.*, vol. 79, no. 11, p. 5566–71, 1983. (cité en pages viii, 15, 38, 41 et 78)
- [8] P. E. LIPPENS et M. LANNOO, « Calculation of the band gap for small CdS and ZnS crystallites », *Phys. Rev. B*, vol. 39, no. 15, p. 10935–42, 1989. (cité en pages 19, 20 et 38)
- [9] P. E. LIPPENS et M. LANNOO, « Comparison between calculated and experimental values of the lowest excited electronic state of small CdSe crystallites. », *Phys. Rev. B*, vol. 41, no. 9, p. 6079–81, 1990. (cité en pages 19 et 38)
- [10] G. ALLAN, Y. M. NIQUET et C. DELERUE, « Quantum confinement energies in zinc-blende III–V and group IV semiconductors », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 77, no. 5, p. 639–41, 2000. (cité en pages 29, 38, 39, 78 et 80)
- [11] A. TÊTU, J. CHEVALLIER et B. B. NIELSEN, « InSb Nanocrystals embedded in : Strain and melting-point hysteresis », *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 147, p. 141–3, fév. 2008. (cité en pages viii, 40 et 41)
- [12] H. USUI, S. ABE et S. OHNUMA, « InSb/Al-O Nanogranular Films Prepared by RF Sputtering », *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 48, p. 20589–93, 2009. (cité en pages viii, 40 et 41)
- [13] Y. NOSAKA, « Finite depth spherical well model for excited states of ultrasmall semiconductor particles : An application », *J. Phys. Chem.*, vol. 95, no. 13, p. 5054–8, 1991. (cité en pages viii, 19, 40 et 41)
- [14] E. R. GLASER, B. R. BENNETT, B. V. SHANABROOK et R. MAGNO, « Photoluminescence Studies of Self-Assembled InSb, GaSb, and AlSb Quantum Dot Heterostructures », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 68, no. 25, p. 3614–6, 1996. (cité en page 40)
- [15] K. ZHU, J. SHI, Y. WEI et L. ZHANG, « Preparation of InSb Nanocrystals Embedded in SiO₂ Thin Films », *Chinese Sci. Bull.*, vol. 43, no. 19, p. 1610–5, 1998. (cité en pages viii et 41)
- [16] E. AMBERGER et R. W. SALAZAR, « Mixed organometallic compounds of group V I. Synthesis of tris(trimethyl-group-IV)stibines », *J. Organomet. Chem.*, vol. 8, no. 1, p. 111–4, 1967. (cité en page 41)

- [17] C. M. EVANS, S. L. CASTRO, J. J. WORMAN et R. P. RAFFAELLE, « Synthesis and Use of Tris(trimethylsilyl)antimony for the Preparation of InSb Quantum Dots », *Chem. Mater.*, vol. 20, no. 18, p. 5727–30, 2008. (cité en pages [viii](#), [41](#) et [42](#))
- [18] S. SCHULZ et W. ASSENMACHER, « Temperature-Controlled Synthesis of Gallium Antimonide Nanoparticles in Solution », *Mater. Res. Bull.*, vol. 34, no. 12/13, p. 2053–9, 1999. (cité en page [42](#))
- [19] S. TAKE, « InSb Nanoparticle », 2009. (cité en pages [viii](#) et [43](#))
- [20] Y. LI, Z. WANG, X. DUAN, G. ZHANG et C. WANG, « Solvothermal Reduction Synthesis of InSb Nanocrystals », *Adv. Mater.*, vol. 13, no. 2, p. 145–8, 2001. (cité en pages [viii](#) et [43](#))
- [21] W. LIU, A. Y. CHANG, R. D. SCHALLER et D. V. TALAPIN, « Colloidal InSb Nanocrystals », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, p. 20258–61, déc. 2012. (cité en pages [viii](#), [ix](#), [44](#), [45](#), [50](#) et [69](#))
- [22] A. L. EFROS et M. ROSEN, « Quantum size level structure of narrow-gap semiconductor nanocrystals : Effect of band coupling », *Phys. Rev. B*, vol. 58, no. 11, p. 7120–35, 1998. (cité en page [45](#))
- [23] M. YAREMA et M. V. KOVALENKO, « Colloidal Synthesis of InSb Nanocrystals with Controlled Polymorphism Using Indium and Antimony Amides », *Chem. Mater.*, vol. 25, no. 9, p. 1788–92, 2013. (cité en pages [ix](#), [45](#), [46](#), [47](#), [50](#), [69](#) et [70](#))
- [24] H. BÜRGER, « Beiträge zur chemie der silicium-stickstoff-verbindungen. CVII. Darstellung, schwingungsspektren und normalkoordinatenanalyse von disilylamiden der 3. Gruppe : $M[N(SiMe_3)_2]_3$ mit $M = Al, Ga$ und In », *J. Organomet. Chem.*, vol. 33, no. 1, p. 1–12, 1971. (cité en pages [45](#) et [56](#))
- [25] L. LI, M. PROTIÈRE et P. REISS, « Economic Synthesis of High Quality InP Nanocrystals Using Calcium Phosphide as the Phosphorus Precursor », *Chem. Mater.*, vol. 20, no. 8, p. 2621–3, 2008. (cité en pages [ix](#), [47](#), [48](#), [53](#) et [83](#))
- [26] A. A. VINOKUROV, S. G. DOROFEEV, K. O. ZNAMENKOV, A. V. PANFILOVA et T. A. KUZNETSOVA, « Synthesis of InP Quantum Dots in Dodecylamine from Phosphine and Indium(III) Chloride », *Mendeleev Commun.*, vol. 20, p. 31–2, jan. 2010. (cité en pages [49](#) et [56](#))
- [27] J. ZHANG et D. ZHANG, « Photoluminescence and Growth Kinetics of High-Quality Indium Arsenide and InAs-Based Core/Shell Colloidal Nanocrystals Synthesized Using Arsine (AsH_3) Generated via Zinc Arsenide as the Arsenic Source », *Chem. Mater.*, vol. 22, p. 1579–84, fév. 2010. (cité en pages [ix](#) et [49](#))
- [28] S. R. GUNN, W. L. JOLLY et L. G. GREEN, « The heats of decomposition of arsine and stibine », *J. Phys. Chem.*, vol. 64, no. 9, p. 1334–5, 1960. (cité en pages [49](#), [50](#) et [68](#))
- [29] L. LI et P. REISS, « One-Pot Synthesis of Highly Luminescent InP/ZnS Nanocrystals without Precursor Injection », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, no. 35, p. 11588–9, 2008. (cité en pages [xi](#), [25](#), [53](#), [84](#), [87](#), [88](#), [89](#), [92](#) et [94](#))
- [30] D. BATTAGLIA et X. PENG, « Formation of High Quality InP and InAs Nanocrystals in a Noncoordinating Solvent », *Nano Lett.*, vol. 2, p. 1027–30, sept. 2002. (cité en pages [53](#) et [68](#))
- [31] S. TAMANG, G. BEAUNE, I. TEXIER et P. REISS, « Aqueous Phase Transfer of InP/ZnS Nanocrystals Conserving Fluorescence and High Colloidal Stability », *ACS Nano*, vol. 5, no. 12, p. 9392–402, 2011. (cité en page [53](#))
- [32] A. CROS-GAGNEUX, F. DELPECH, C. NAYRAL, A. CORNEJO, Y. COPPEL et B. CHAUDRET, « Surface chemistry of InP quantum dots : a comprehensive study », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 132, p. 18147–57, déc. 2010. (cité en pages [54](#) et [86](#))
- [33] H. VIRIEUX, M. LE TROEDER, A. CROS-GAGNEUX, W.-S. OJO, F. DELPECH, C. NAYRAL, H. MARTINEZ et B. CHAUDRET, « InP/ZnS Nanocrystals : Coupling NMR and XPS for Fine Surface and Interface Description », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, p. 19701–8, déc. 2012. (cité en pages [54](#) et [86](#))

- [34] M. YAREMA, S. PICHLER, D. KRIEGNER, J. STANGL, O. YAREMA, R. KIRCHSCHLAGER, S. TOLLABIMAZRAEHNO, M. HUMER, D. HÄRINGER, M. KOHL, G. CHEN et W. HEISS, « From Highly Monodisperse Indium and Indium Tin Colloidal Nanocrystals to Self-Assembled Indium Tin Oxide Nanoelectrodes », *ACS Nano*, vol. 6, no. 5, p. 4113–21, 2012. (cité en page 56)
- [35] N. PRADHAN, D. REIFSNYDER, R. XIE, J. ALDANA et X. PENG, « Surface ligand dynamics in growth of nanocrystals », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 129, p. 9500–9, août 2007. (cité en page 57)
- [36] R. XIE, D. BATTAGLIA et X. PENG, « Colloidal InP Nanocrystals as Efficient Emitters Covering Blue to Near-Infrared », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 129, p. 15432–3, déc. 2007. (cité en pages 58 et 83)
- [37] P. M. ALLEN, B. J. WALKER et M. G. BAWENDI, « Mechanistic Insights into the Formation of InP Quantum Dots », *Angew. Chem. Int. Edit.*, vol. 49, no. 4, p. 760–2, 2010. (cité en page 58)
- [38] C. B. MURRAY, D. J. NORRIS et M. G. BAWENDI, « Synthesis and Characterization of Nearly Monodisperse CdE (E = S, Se, Te) Semiconductor Nanocrystallites », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 115, no. 19, p. 8706–15, 1993. (cité en pages 24, 26, 28, 68 et 81)
- [39] B. J. BEBERWYCK et A. P. ALIVISATOS, « Ion Exchange Synthesis of III-V Nanocrystals », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, p. 19977–80, déc. 2012. (cité en page 71)
- [40] J. B. RIVEST et P. K. JAIN, « Cation exchange on the nanoscale : an emerging technique for new material synthesis, device fabrication, and chemical sensing », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 42, p. 89–96, sept. 2013. (cité en page 71)
- [41] O. I. MIČIĆ, J. SPRAGUE, Z. LU et A. J. NOZIK, « Highly Efficient Band-Edge Emission from InP Quantum Dots », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 68, no. 22, p. 3150–2, 1996. (cité en pages x, 71 et 82)
- [42] D. V. TALAPIN, N. GAPONIK, H. BORCHERT, A. L. ROGACH, M. HAASE et H. WELLER, « Etching of Colloidal InP nanocrystals with Fluorides : Photochemical Nature of the Process Resulting in High Photoluminescence Efficiency », *J. Phys. Chem. B*, vol. 106, no. 49, p. 12659–63, 2002. (cité en pages 71 et 81)

3 | Nanocristaux de phosphure d'indium

Sommaire

3.1 État de l'art	78
3.1.1 Paramètres physiques du phosphure d'indium	78
3.1.2 Impact de la taille sur la largeur de bande interdite	78
3.1.3 Synthèse de nanocristaux d'InP	81
3.2 Synthèse de nanocristaux d'InPZnS	87
3.2.1 Protocole expérimental	87
3.2.2 Caractérisations optiques	88
3.2.3 Étude synchrotron du déroulement de la synthèse	90
3.3 Synthèse de nanocristaux avec coquille à gradient de composition	94
3.3.1 Intérêt d'une coquille à gradient de composition	94
3.3.2 Protocole expérimental	94
3.3.3 Caractérisations optiques	95
3.3.4 Optimisation de la synthèse	97
Bibliographie	101

Les nanocristaux d'antimoniure d'indium produits à partir de stibine ne satisfaisant pas à toutes les exigences requises pour leur intégration en dispositif, il a été décidé de s'intéresser à des nanoparticules d'un autre matériau : le phosphure d'indium (InP). Les raisons de ce choix tiennent dans le fait que, comme l'antimoniure d'indium, le phosphure d'indium est un semi-conducteur constituant une alternative intéressante aux composés à base de substances toxiques (CdSe, CdTe...) et présentant potentiellement des gammes d'émission également situées dans le proche infrarouge et le visible, selon la taille des particules considérées.

La suspension des recherches (dans le cadre de cette thèse) sur l'optimisation des qualités optiques des nanocristaux d'antimoniure d'indium au profit de l'emploi du phosphure d'indium pour la réalisation des dispositifs relève également d'une décision stratégique. Ce changement de matériau au bout de deux années d'étude permettra, comme cela est décrit par la suite, de valider la méthode d'amélioration des qualités optiques des particules ainsi que leur intégration en dispositif. Cette démarche pourra ultérieurement servir de base de travail pour l'emploi de nanocristaux d'antimoniure d'indium au sein de structures similaires.

Dans cette partie sont principalement exposés les résultats des travaux visant à optimiser le rendement quantique de fluorescence des nanocristaux de phosphure d'indium et leur stabilité chimique via l'élaboration de structures cœur/coquille.

3.1 | État de l'art

3.1.1 | Paramètres physiques du phosphure d'indium

Structure cristalline

Dans le matériau massif, le phosphure d'indium présente une structure cristalline cubique de type « zinc-blende » dont le paramètre de maille à 300 K vaut $a_{\text{InP}} = 5,8687 \text{ \AA}$. [1] Comme pour l'InSb, le groupe d'espace associé à la structure zinc-blende du phosphure d'indium s'écrit $F\bar{4}3m$ (en notation de HERMANN-MAUGUIN).

Propriétés physico-chimiques

Quelques propriétés physico-chimiques utiles du phosphure d'indium sont listées dans le tableau 3.1 :

Paramètres	Valeurs
Masse molaire	145,79 g.mol ⁻¹
Densité	4,81 g.cm ⁻³
Constante diélectrique statique	12,5
Constante diélectrique optique	9,61
Point de fusion	1 062 °C
Conductivité thermique	0,68 W.cm ⁻¹ .K ⁻¹
Affinité électronique	4,38 eV
Température de DEBYE	425 K

Tab. 3.1 | Propriétés physico-chimiques utiles du phosphure d'indium. (d'après [2])

3.1.2 | Impact de la taille sur la largeur de bande interdite

Le phosphure d'indium est un matériau semi-conducteur présentant une largeur de bande interdite relativement faible : 1,35 eV à 300 K (dans le matériau massif). Par ailleurs, son rayon de BOHR excitonique est d'environ 15 nm. [3] En s'appuyant sur les deux modèles introduits précédemment, il est possible de tracer les variations théoriques de la largeur de la bande interdite en fonction du rayon des particules d'InP (figure 3.1).

Les variations obtenues par le modèle de BRUS [4,5] en fonction du rayon des particules d'InP sont données par

$$E = 1,35 + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2 \times 0,077 \times R^2} - 1,8 \frac{e^2}{4\pi \times 12,5 \times \epsilon_0 R} \quad (3.1)$$

Comme cela a été montré précédemment, les valeurs issues de ce type de calcul ne sont malheureusement pas toujours en accord avec les données obtenues expérimentalement : la courbe associée surestime en effet l'élargissement de la bande interdite pour des particules d'InP dont le rayon est faible. Grâce au modèle de ALLAN *et al.* [6], il est possible d'améliorer la cohérence avec l'expérience. Rappelons-en les expressions analytiques pour la plus haute orbitale moléculaire occupée (HOMO) et pour la plus basse orbitale moléculaire inoccupée (LUMO) :

$$E_{\text{HOMO}} = E_{\text{BV}} - \frac{1}{a_v D^2 + b_v D + c_v} \quad (3.2)$$

$$E_{\text{LUMO}} = E_{\text{BC}} + \frac{1}{a_c D^2 + b_c D + c_c} \quad (3.3)$$

où E_{BV} et E_{BC} sont les niveaux de la bande de valence (respectivement de conduction) du matériau massif. a_v , b_v , c_v , a_c , b_c et c_c sont des paramètres ajustés en fonction du matériau.

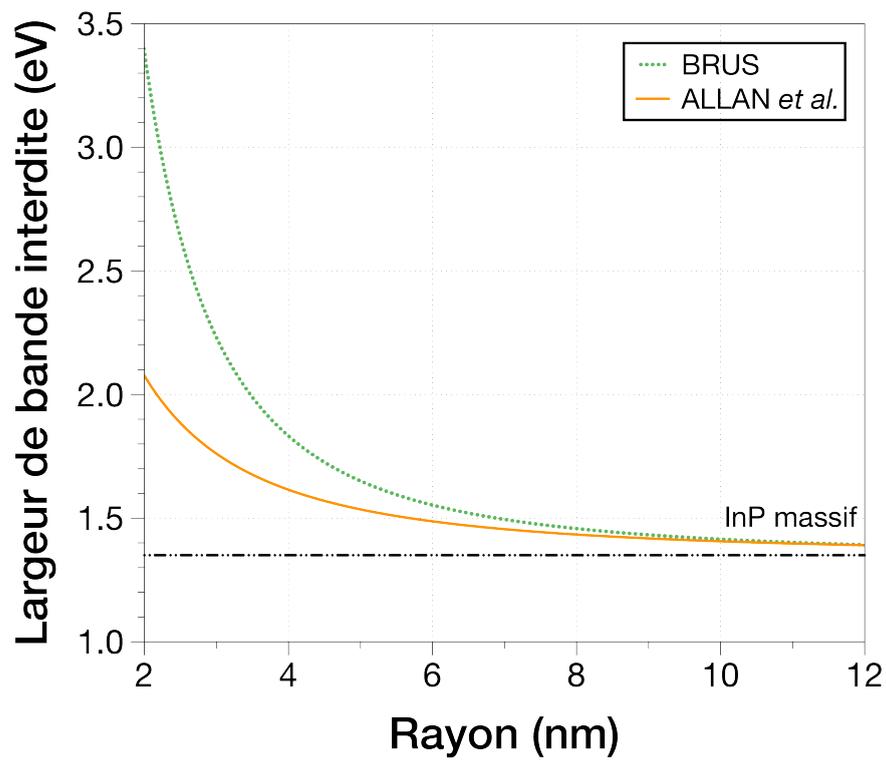


Fig. 3.1 | Variations théoriques de la largeur de bande interdite, pour des nanocristaux de phosphore d'indium de forme sphérique, calculées par l'approximation de la masse effective (courbe verte, en pointillés). Largeur de bande interdite de ces mêmes nanocristaux dans le cadre du modèle des liaisons fortes (courbe orange). La largeur de bande interdite du matériau massif (en noir) est également représentée pour comparaison.

Dans le cas du phosphure d'indium, on a :

$$a_v = 0,16151 \quad b_v = 0,65387 \quad c_v = 0,054157 \quad (3.4)$$

et

$$a_c = 0,04535 \quad b_c = 0,23340 \quad c_c = 0,20816 \quad (3.5)$$

Grâce aux équations précédentes, on peut aisément en déduire la variation de la largeur de bande interdite $E_g = E_{LUMO} - E_{HOMO}$.

À titre de comparaison, les courbes obtenues à partir des travaux de ALLAN *et al.* [6] pour le phosphure d'indium et l'antimoniure d'indium sont tracées sur la figure 3.2.

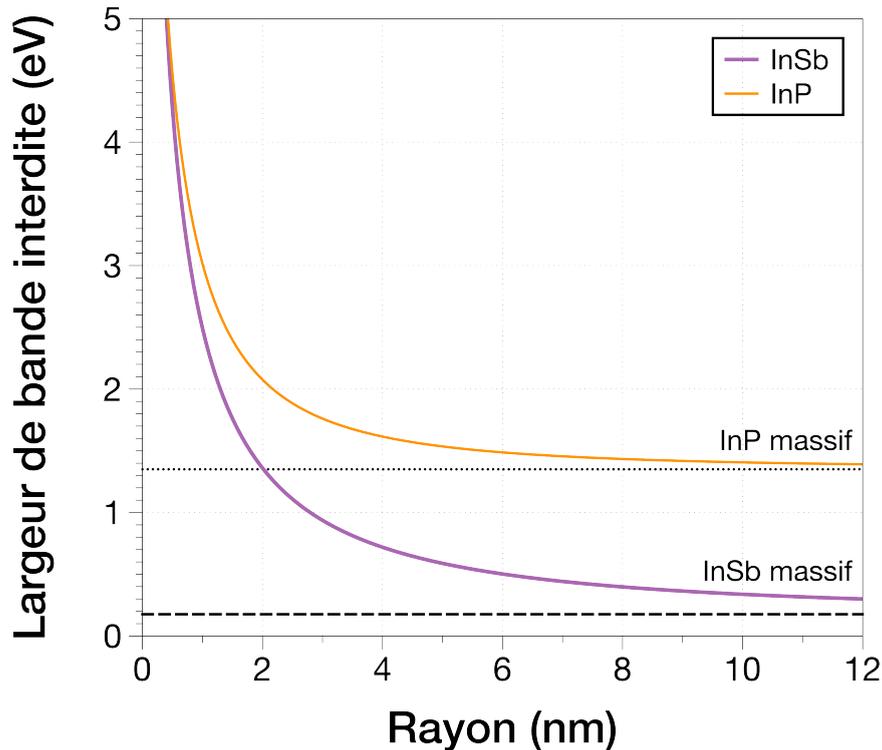


Fig. 3.2 | Variations théoriques de la largeur de bande interdite, pour des nanocristaux de phosphure d'indium (courbe orange) et d'antimoniure d'indium (courbe violette) de forme sphérique, calculées dans le cadre du modèle des liaisons fortes. Les largeurs de bande interdite respectives des matériaux massifs sont également représentées pour comparaison.

Ces données théoriques révèlent que les effets de la variation de la taille des particules d'InP sur celle de leur largeur de bande interdite sont moins importants que dans le cas de l'InSb, même à l'intérieur du domaine de confinement fort (c'est-à-dire pour des rayons de particules inférieurs à 5 nm environ). Malgré tout, la gamme de longueurs d'ondes théoriquement accessible aux nanoparticules de phosphure d'indium demeure importante : des nanocristaux d'InP d'un diamètre de 4 nm pourraient ainsi émettre de la lumière vers 600 nm (2,08 eV) — donc dans le rouge/orangé — tandis que des particules de 2,6 nm de diamètre auraient plutôt une émission dans le bleu, aux alentours de 480 nm.

Effectivement, ces prédictions théoriques ont pu être expérimentalement corroborées au travers de plusieurs études. Quelques protocoles permettant de produire des nanocristaux colloïdaux de phosphure d'indium sont d'ailleurs disponibles depuis les années 90 dans la littérature, contrairement au cas de l'antimoniure d'indium dont la synthèse chimique n'y était encore que très peu décrite au début de

cette thèse. Pour mémoire, les voies dites « chimiques » présentent de nombreux avantages sur leurs homologues « physiques » puisqu'elles permettent notamment de produire à bas coût et en grande quantité des nanocristaux dotés des propriétés optiques requises pour leur intégration en dispositif. Intéressons-nous donc maintenant aux différents protocoles de la littérature qui proposent des voies chimiques de production de nanocristaux colloïdaux de phosphure d'indium.

3.1.3 | Synthèse de nanocristaux d'InP

Synthèse de cœurs d'InP

L'une des premières méthodes de production de nanocristaux d'InP a été reportée dans la littérature par MIČIĆ *et al.* [7] en 1994. Elle s'appuie sur les travaux de MURRAY *et al.* [8] sur la synthèse de nanocristaux de type CdE (avec E = Se, S ou Te) dans un solvant coordonnant à haut point d'ébullition, constitué d'un mélange de trioctylphosphine (TOP) et d'oxyde de trioctylphosphine (TOPO). Dans le cas du phosphure d'indium, la réaction se déroule à température élevée (260–300 °C), dans ledit mélange de TOP/TOPO. Ces deux composés jouent le double rôle de solvant et de stabilisant vis-à-vis des nanoparticules. Le précurseur d'indium est un « chlorooxalatoindium » — un dimère préparé à partir de chlorure d'indium(III) et d'oxalate de sodium ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) dans l'acétonitrile (CH_3CN) — tandis que celui de phosphore est la tris(triméthylsilyl)phosphine ($\text{P}(\text{TMS})_3$). Ces deux précurseurs sont mélangés à l'ambiante puis chauffés aux alentours de 270 °C pendant 3 à 7 jours dans le mélange de TOP/TOPO. Les particules ainsi produites (figure 3.3) présentent un diamètre moyen d'environ 2,5 nm.

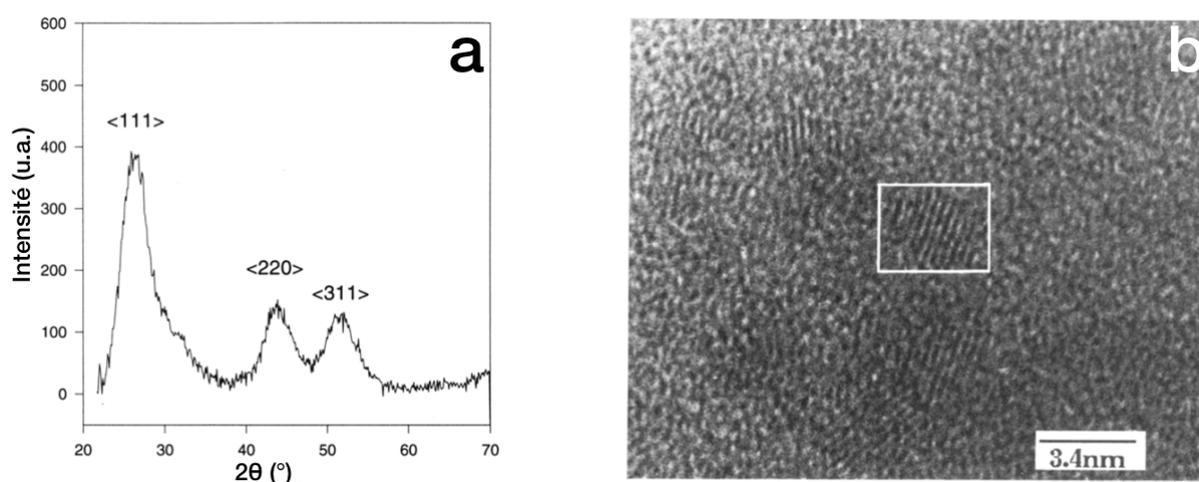


Fig. 3.3 | (a) Diffractogramme de rayons X et (b) cliché TEM haute résolution des nanocristaux d'InP préparés dans un mélange de TOP/TOPO. (d'après [7])

La structure de ces particules, déterminée par diffraction de rayons X, est de type zinc-blende c'est-à-dire semblable à celle de l'InP massif. Malheureusement, les propriétés optiques de ces particules ne sont pas satisfaisantes : en effet, la spectroscopie de photoluminescence ne permet de détecter qu'un large signal aux alentours de 700–775 nm qui est attribué à des états de surface. Ces travaux seront ensuite complétés par GUZELIAN *et al.* [9], notamment grâce à des techniques de précipitation sélective permettant de séparer l'échantillon final en différentes fractions dont les particules présentent une dispersion en taille réduite. Malheureusement, les efficacités d'émission caractéristiques des particules issues de ces protocoles demeurent très faibles (leur rendement quantique est typiquement inférieur à 1 %). Cette difficulté à obtenir des rendements significatifs sera ultérieurement attribuée à la présence de liaisons pendantes sur les atomes de phosphore situés à la périphérie des particules, qui agiraient comme des états pièges vis-à-vis des électrons photo-générés. [10]

Pressentant l'importance du rôle joué par l'état de surface des particules sur les qualités optiques

des nanocristaux, MIĆIĆ *et al.* ont proposé en 1996 une méthode originale consistant à « passiver » ces états pièges par le biais d'une attaque chimique photo-assistée (basée sur l'action combinée d'acide fluorhydrique et d'une source de lumière ultra-violette). [11] D'après les auteurs, cette technique permet d'atteindre des rendements quantiques de fluorescence de l'ordre de 30 % à température ambiante. Des spectres d'absorbance et de photoluminescence ont ainsi pu être enregistrés sur des échantillons de différentes tailles après traitement par l'acide fluorhydrique (figure 3.4).

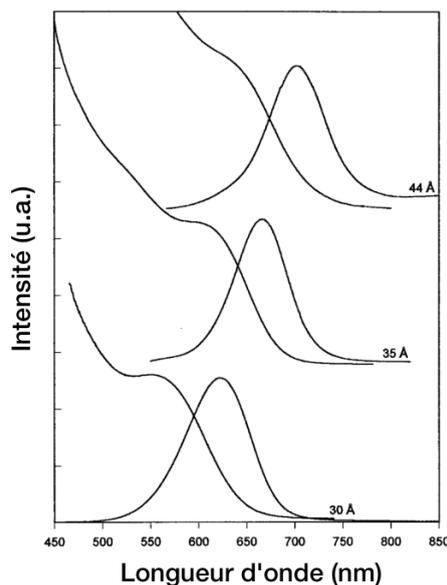


Fig. 3.4 | Spectres d'absorbance et d'émission à température ambiante des nanocristaux d'InP traités à l'acide fluorhydrique, pour différentes tailles de particules. (d'après [11])

Le mécanisme proposé pour rendre compte de cette augmentation du rendement quantique d'émission tient dans le remplissage des sites vacants en surface par les ions fluorure. Ces derniers seraient également susceptibles de se substituer aux atomes d'oxygène contenus dans la couche d'oxyde entourant les particules.

Cependant, l'intégration de nanocristaux dans des dispositifs en tant qu'émetteurs de lumière nécessite non seulement un excellent rendement de photoluminescence mais également une très bonne stabilité chimique des particules. S'inspirant des techniques déjà utilisées pour les nanoparticules de matériaux semi-conducteurs II–VI, les chercheurs ont alors tenté de faire croître des coquilles sur les cœurs d'InP afin notamment de réduire leur sensibilité à l'environnement chimique.

Synthèse de nanocristaux cœur d'InP/coquille

Dès 2001, HAUBOLD *et al.* [12] utilisèrent des précurseurs organométalliques afin de faire croître une coquille de sulfure de zinc (ZnS) sur les cœurs d'InP. Ils ont ainsi observé une nette amélioration du rendement quantique de luminescence (par un procédé lent à température ambiante), celui-ci atteignant 15 % après 3 jours et jusqu'à 23 % après 3 semaines¹.

Cherchant à réduire la contrainte interne induite par le désaccord de maille existant entre la coquille et le cœur, MIĆIĆ *et al.* [13] ont proposé la mise en œuvre d'une coquille de ZnCdSe₂. Cette tentative s'est soldée par une augmentation moindre du rendement d'émission, ce dernier atteignant seulement 5 à 10 %.

En 2007, un autre article décrivant une nouvelle procédure permettant la croissance d'une coquille

1. Soit une augmentation de l'émission d'un facteur 73 par rapport aux cœurs d'InP seuls !

de ZnS sur des cœurs d'InP est apparu dans la littérature. XIE *et al.* sont en effet parvenus à synthétiser des cœurs d'InP d'excellente qualité à des températures relativement basses (autour de 190 °C) en ajoutant une alkylamine primaire dotée d'un point de fusion bas afin d'activer le précurseur d'indium (un carboxylate d'In). [14] Après croissance de la coquille de ZnS à l'aide de soufre et de stéarate de zinc dans le 1-octadécène, un rendement quantique de fluorescence maximal de 40 % a pu être mesuré. Au laboratoire, LI *et al.* ont quant à eux décrit une méthode novatrice et bas coût de production des cœurs d'InP basée sur un dégagement *in situ* de phosphine à partir de phosphure de calcium (Ca_3P_2). [15] Cette approche (décrite en détails dans la partie précédente) permet également de fabriquer des particules relativement grandes sans pour autant sacrifier la dispersion en taille. Le rendement quantique atteint après croissance de la coquille est d'environ 20 %.

XU *et al.* ont également reporté une méthode permettant la synthèse rapide de nanocristaux cœur/coquille d'InP/ZnS couvrant un large spectre d'émission, s'étalant du bleu jusqu'au proche infrarouge. [16] Assortis d'un rendement quantique de fluorescence d'environ 60 %, ces NCx sont obtenus par l'amélioration de la qualité de la surface des cœurs via l'introduction de zinc undécylénate et d'hexadécylamine (HDA) dans le milieu réactionnel, suivie de la croissance d'une coquille de ZnS à partir de diéthylthiocarbamate de zinc (figure 3.5).

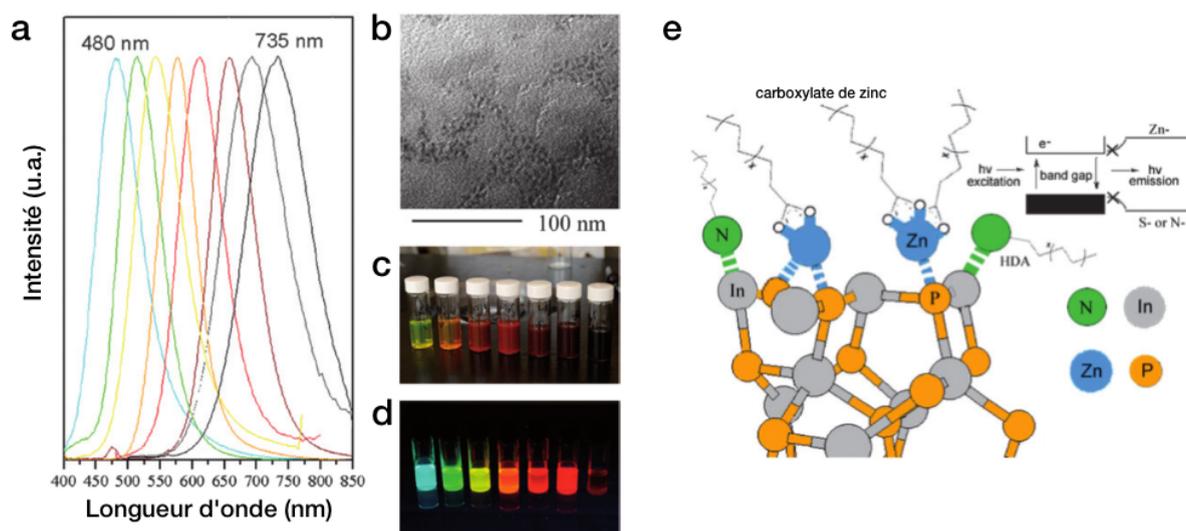


Fig. 3.5 | (a) Spectres de photoluminescence de nanocristaux cœur/coquille d'InP/ZnS de différentes tailles. (b) Cliché TEM (diamètre moyen des particules : 4,5 nm). Échantillons de nanocristaux de différentes tailles photographiés sous éclairage naturel (c) et sous lampe UV (d). (e) Mécanisme proposé pour expliquer la passivation des NCx d'InP. Les molécules de HDA et de carboxylate de zinc restent à la surface des particules et confinent les électrons excités au sein des bandes d'énergie du cristal. (d'après [16])

D'après les auteurs, le carboxylate de zinc possède une influence indéniable sur les défauts de surface et la distribution en taille des nanocristaux obtenus. L'ajout de ce composé permet en effet de diminuer les liaisons pendantes à la périphérie des particules, ce qui a pour effet d'accroître significativement leur rendement quantique de photoluminescence. Par ailleurs, le carboxylate de zinc stabilise la surface des nanocristaux et réduit la taille des germes : les longueurs d'onde d'émission sont ainsi décalées vers le bleu lorsque la concentration initiale en undécylénate de zinc est augmentée.

Le chlorure d'indium ($\text{In}(\text{Cl})_3$), choisi comme source d'In, forme *in situ* un complexe avec différents ligands. L'indium étant aisément réduit par de nombreuses bases de LEWIS, un mélange d'hexadécylamine (HDA) et d'acide stéarique (SA) est employé afin de former des complexes In(III)-ligand stables. Le

ratio HDA:SA est choisi de manière à éviter la réduction ou l'oxydation de l'indium (formation d' In_2O_3 ou d'In métallique, respectivement). En combinaison avec les carboxylates de zinc, des ligands fortement donneurs d'électrons, comme l'HDA, permettent ainsi de produire des cœurs d'InP fortement luminescents, dotés de rendements quantiques atteignant 30 %. Le fait que la suppression de l'HDA ou du carboxylate de zinc dans le mélange initial ne permette pas de dépasser des rendements de 5 % semble valider le mécanisme proposé sur la figure 3.5e.

En 2008 a été développé au laboratoire un protocole très simple conduisant à l'obtention de nanocristaux d'InP/ZnS sans injection de précurseur. [17] Cette nouvelle approche — reposant sur la différence de réactivité existant entre les précurseurs utilisés d'une part pour la croissance du cœur (myristate d'indium et $\text{P}(\text{TMS})_3$) et ceux employés pour l'obtention de la coquille d'autre part (stéarate de zinc et 1-dodécane-thiol) — consiste à mélanger tous les réactifs à température ambiante puis à les chauffer à une température de 250–300 °C. Les échantillons produits par cette méthode présentent une gamme d'émission comprise entre 480 et 590 nm, pour des rendements quantiques de fluorescence de 50–70 % (figure 3.6).

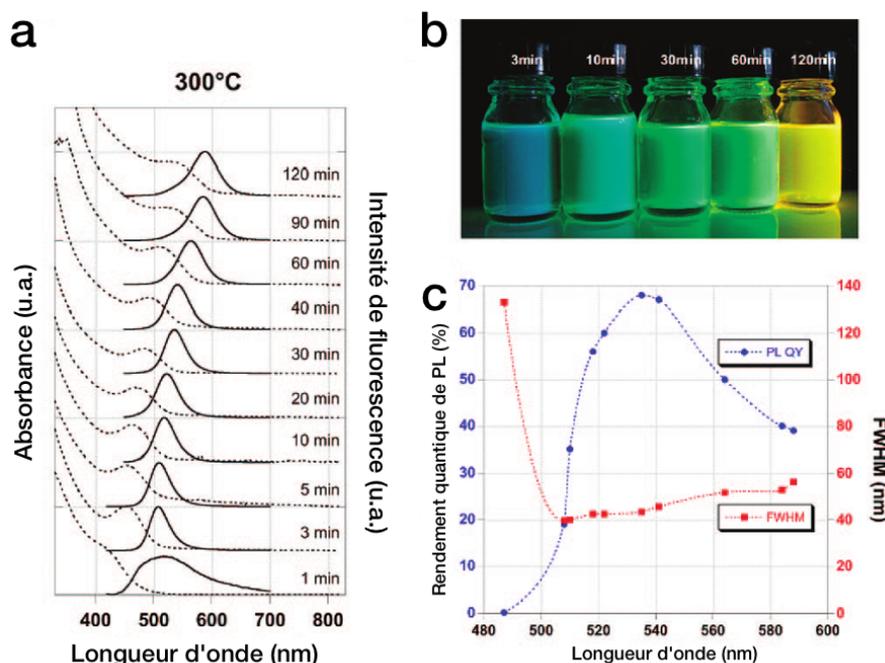


Fig. 3.6 | (a) Évolution des spectres de photoluminescence (excitation à 400 nm) et d'absorbance en fonction du temps de réaction (décalés verticalement pour plus de clarté). (b) Photographie de quelques échantillons placés sous lampe UV. (c) Évolution du rendement quantique de fluorescence et de la largeur du pic de photoluminescence (de gauche à droite, le temps de réaction augmente). (d'après [17])

Une étude complémentaire par spectroscopie XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*) a révélé que les particules obtenues par cette méthode sont en fait constituées d'une structure d'alliage InPZnS homogène, entourée d'une fine coquille de ZnS. [18] Dans le cas des nanocristaux produits par une méthode en deux étapes, cette même étude indique qu'une interface à gradient de composition est présente entre le cœur d'InP et la coquille de ZnS.

Ce n'est que vers le milieu de ce travail de thèse que sont apparus les premiers papiers traitant de l'intégration de nanoparticules d'InP dans des diodes électroluminescentes à base de *quantum dots* (appelées QLEDS ou QD-LEDS pour *Quantum Dot Light Emitting Diodes*). En 2011, le groupe de

BAE [19] a en effet publié un protocole de synthèse de nanocristaux InP/ZnSeS pourvus d'une coquille à gradient de composition (figure 3.7).

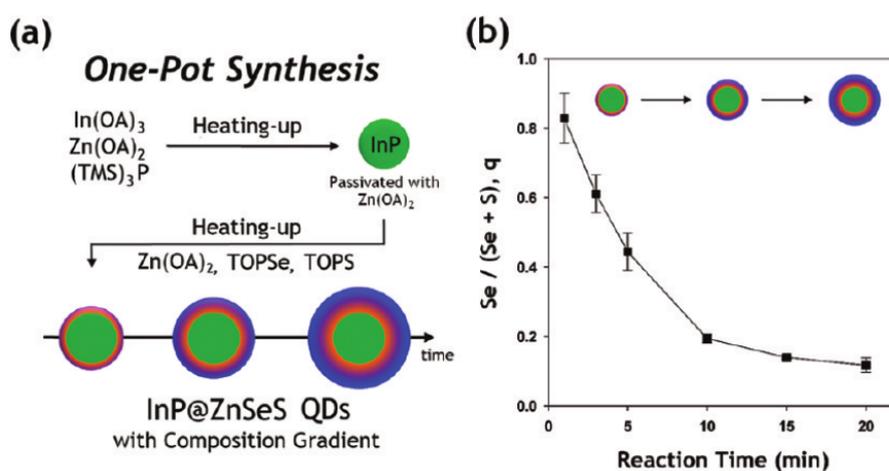


Fig. 3.7 | (a) Représentation schématique du protocole de synthèse permettant de produire des nanocristaux d'InP/ZnSeS. (b) Évolution temporelle de la proportion de sélénium dans la coquille, q , durant la formation de celle-ci. (d'après [19])

Cette dernière, dont le principal rôle est de relaxer les contraintes du réseau cristallin à l'interface entre le cœur et la coquille, est fabriquée en jouant sur la différence de réactivité entre les précurseurs de sélénium et de soufre (TOPSe et TOPS, respectivement).

Les nanoparticules dotées d'une telle structure concilient des valeurs de rendement quantique élevées (55 % environ) d'une part, et une bonne photo-stabilité d'autre part. L'épaisseur importante de la coquille les rend en outre peu sensibles à l'environnement chimique. Cette stabilité est attribuée à la relative uniformité induite par le gradient de composition, au confinement efficace des fonctions d'onde excitoniques, à la diminution de la couche superficielle d'oxyde et à la réduction du nombre de recombinaisons non-radiatives causées par photo-oxydation ou échange de ligands. L'intégration de ce type de particules dans des dispositifs QD-LED sera détaillée dans la partie suivante.

THUY *et al.* [20] ont publié en 2010 une analyse sur des particules d'InP/ZnS sous forme de solution colloïdale et d'assemblage compact à l'état solide (les nanocristaux ayant été produits selon le protocole de LI [21] évoqué ci-dessus). Cette étude montre que le pic du spectre de photoluminescence des QDs « à l'état solide » est décalé vers les plus grandes longueurs d'ondes par rapport à celui des NCx en solution. Des mesures de PL résolue en temps révèlent par ailleurs que les nanocristaux à l'état solide présentent un déclin de luminescence plus rapide que celui des particules colloïdales. L'apparition de ces phénomènes résulte de transferts d'énergie entre les NCx, qui sont rendus possibles par de faibles distances inter-particulaires dans le cas de l'assemblage compact.

En 2012, YANG *et al.* [22] ont décrit un protocole (très similaire au précédent) dans lequel une solution de myristate d'indium et de $P(TMS)_3$ dans l'ODE est chauffée à 300 °C en présence de stéarate de zinc ($ZnSt_2$) afin d'obtenir des cœurs d'InP dont la surface est enrichie en atomes de zinc. Le précurseur de soufre est alors injecté afin de permettre la croissance d'une coquille de ZnS. Par la suite, une coquille additionnelle de sulfure de zinc peut être obtenue par la décomposition du diéthylthiocarbamate de zinc. Ce protocole permet d'accéder à une gamme de photoluminescence plus large que celle qui est présentée dans l'étude précédente (figure 3.8).

La présence de la coquille en sulfure de zinc joue un rôle prépondérant dans l'augmentation du rendement quantique de fluorescence issu des nanocristaux d'InP. D'après les auteurs, les particules

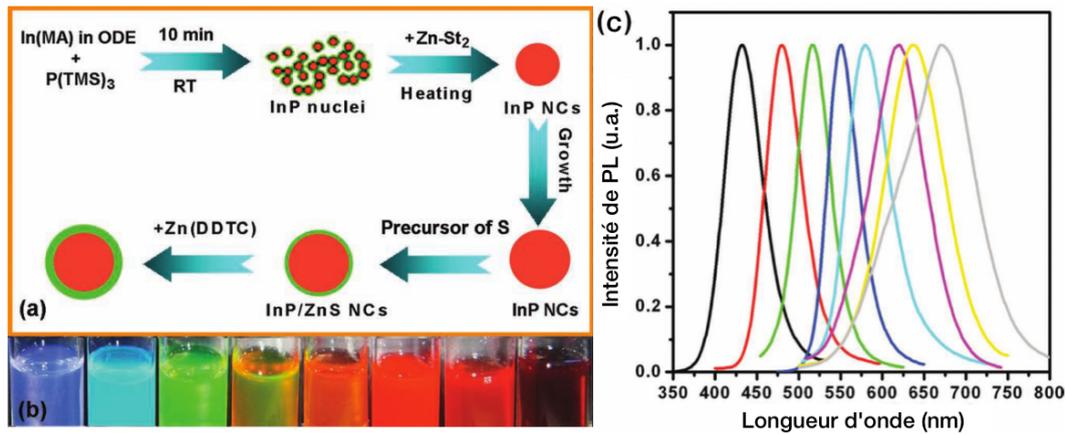


Fig. 3.8 | (a) Représentation schématique de la procédure de synthèse permettant l'obtention des nanocristaux d'InP/ZnS. (b) Photographie d'échantillons sous lampe UV pour diverses proportions InP:ZnS (c) Spectres de photoluminescence des nanoparticules ainsi obtenues en faisant varier les proportions InP:ZnS (de gauche à droite, ce rapport augmente). (d'après [22])

dotées d'un ratio InP:ZnS important possèdent une coquille trop faible pour que la passivation soit réellement efficace, abaissant ainsi le rendement quantique de fluorescence. Cependant, ce problème peut être résolu par la croissance d'une coquille supplémentaire sur les particules initialement obtenues : le rendement est alors amélioré, par exemple d'un facteur 3 (passant de 12 % à 38 %) pour les particules émettant dans le rouge. Par ailleurs, la présence d'une coquille épaisse confère aux particules une bonne photo-stabilité ce qui est particulièrement intéressant lorsqu'il s'agit de les intégrer dans un dispositif.

Au vu des différentes études publiées dans la littérature, il apparaît donc que la croissance d'une coquille — sur le cœur en alliage d'InZnP ou d'InPZnS — est indispensable à l'obtention de nanocristaux présentant à la fois des valeurs de rendement quantique de fluorescence et une stabilité compatibles avec leur intégration dans des dispositifs opto-électroniques fonctionnels. La présence d'un gradient de composition au sein de la coquille permettrait d'améliorer encore davantage leur stabilité chimique grâce à une meilleure adaptation du paramètre de maille par rapport au cœur, donc une meilleure relaxation des contraintes à l'intérieur du réseau cristallin.

En 2010, CROS-GAGNEUX *et al.* [23] ont publié une étude permettant de mieux comprendre la chimie de surface des nanocristaux d'InP synthétisés dans un solvant non coordonnant. Grâce à des analyses par RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) et spectroscopie infrarouge, ils ont notamment démontré que les particules de phosphure d'indium sont en réalité constituées d'un cœur d'InP (de structure zinc-blende identique à celle du matériau massif) entouré d'une coquille partiellement oxydée, qui est elle-même recouverte par des molécules organiques. Au sein de la première sphère de coordination, cette couche de passivation organique est composée de ligands palmitate fortement liés. La seconde sphère de coordination contient quant à elle des dialkylcétones : formées au cours de la réaction par un mécanisme de couplage décarboxylatif, ces dernières sont à l'origine de l'oxydation de la surface des cœurs d'InP.

Par la suite, la publication de VIRIEUX *et al.* [24] en 2012 a permis de sonder précisément la structure de la surface et de l'interface des QDs d'InP/ZnS produits à partir de carboxylates d'indium et de zinc. Les auteurs ont ainsi découvert que l'interface entre le phosphure d'indium et le sulfure de zinc comporte une couche constituée d'un mélange d'oxydes. Ceux-ci sont formés en milieu oxydant, dont l'apparition est due à des réactions secondaires se produisant non seulement pendant la synthèse des cœurs mais également au cours de la croissance de la coquille de ZnS. En raison de l'existence d'un fort désaccord de paramètre de maille entre l'InP et le ZnS (7,7 %), cette couche amorphe permet probablement de favoriser la croissance de la coquille. Par ailleurs, elle permet vraisemblablement de

justifier les rendements « modestes » rapportés dans la littérature pour ce genre de systèmes.

Au vu des résultats exposés ci-dessus, il a donc été décidé de chercher à optimiser le rendement de photoluminescence et la stabilité des nanocristaux cœur/coquille à base de phosphore d'indium.

3.2 | Synthèse de nanocristaux d'InPZnS

3.2.1 | Protocole expérimental

Principe

Les nanocristaux d'InPZnS sont obtenus selon la voie exposée dans la publication de LI *et al.* [17]. Pour cette synthèse — de type *heating-up* — les précurseurs d'indium, de phosphore, de zinc et de soufre doivent tout d'abord être mis en présence à température ambiante. Le chauffage rapide du milieu réactionnel permet ensuite d'atteindre la température requise pour que la germination et la croissance des nanocristaux d'InPZnS puissent avoir lieu. La croissance des particules est enfin stoppée par un refroidissement rapide de la solution, à l'aide d'un bain de glace. Cette technique, outre sa simplicité de mise en œuvre et son excellente reproductibilité, présente l'avantage de pouvoir éventuellement être reproduite à plus grande échelle.

Préparation du montage expérimental

Après vérification de la propreté de la verrerie, l'ensemble du dispositif expérimental — composé principalement d'une rampe à vide, d'un piège à azote liquide et d'un ballon connecté à l'extrémité d'un réfrigérant — est tout d'abord placé sous atmosphère inerte. Ce faisant, les précurseurs, le ligand et le solvant sont soigneusement pesés en boîte à gants et introduits au fur et à mesure dans un ballon tricol d'une capacité de 50 mL. Les extrémités de ce tricol sont obturées par des *septa* qui auront pour rôle de garantir l'étanchéité du montage tout en autorisant, si besoin est, l'introduction et le prélèvement de substances au moyen d'aiguilles métalliques.

En pratique, des solutions-mères à 0,1 mol/L contenant les précurseurs nécessaires pour cette synthèse sont élaborées au préalable (afin de faciliter la mise en œuvre du protocole et d'améliorer sa reproductibilité) :

- une solution de myristate d'indium dans le 1-octadécène, obtenue par chauffage sous vide à 100 °C pendant 1 h d'un mélange constitué de 1 mmol (292 mg) d'acétate d'indium et de 3 mmol (685 mg) d'acide myristique dans 10 mL d'ODE,
- une solution de stéarate de zinc dans le 1-octadécène, préparée en ajoutant 1 mmol (632 mg) de stéarate de zinc dans 10 mL d'ODE.

Le tricol renfermant le milieu réactionnel proprement dit reçoit tout d'abord 0,1 mmol de myristate d'indium et 0,1 mmol de stéarate de zinc (soit 1 mL de solution-mère à chaque fois). Sont ensuite ajoutées 0,1 mmol de dodécane-thiol (DDT, 20 mg) et autant de tris(triméthylsilyl)phosphine ($P(TMS)_3$, 25 mg). Le DDT joue ici un double rôle vis-à-vis des nanocristaux ultérieurement formés : en effet, ce thiol fournit l'apport en atomes de soufre nécessaire à la production des particules et sert également de surfactant. Composé pyrophorique et très réactif, le $P(TMS)_3$ est quant à lui employé comme source de phosphore. Enfin, l'ajout de 7 mL de 1-octadécène dans le tricol clôt cette phase préliminaire.

Germination et croissance des particules

Le ballon tricol évoqué ci-dessus (A, voir figure 3.9) est sorti de la boîte à gants et rapidement connecté à l'extrémité du réfrigérant (B) — qui est approvisionné en argon par l'intermédiaire de la rampe de SCHLENK — et placé au contact d'un bain de sels fondus sur une plaque chauffante dotée d'un système d'agitation.

Ce faisant, la température du milieu réactionnel contenu dans le ballon augmente rapidement (au rythme d'environ 2 °C/s) jusqu'à atteindre 300 °C. Elle est alors maintenue à cette valeur pendant

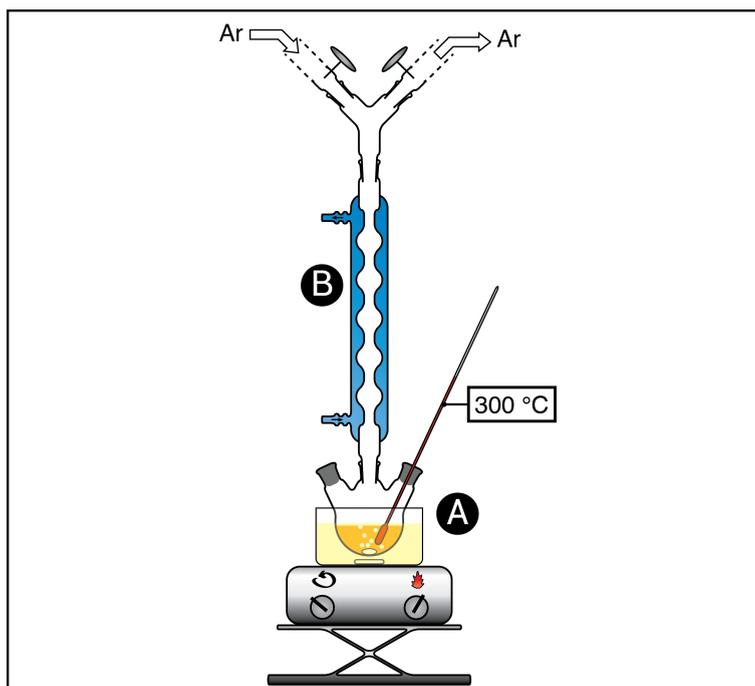


Fig. 3.9 | Schéma du montage expérimental employé pour la synthèse de nanocristaux d'InPZnS par *heating-up*.

environ 30 min : d'après les auteurs, il s'agit de la durée optimale permettant de maximiser le rendement quantique des nanocristaux issus de cette réaction. [17]

Fin de synthèse et purification

La phase de croissance des nanocristaux est ensuite interrompue par un refroidissement rapide du milieu réactionnel. Pour ce faire, un bain de glace est placé sous le ballon A durant quelques secondes². Plusieurs étapes successives de purification peuvent être menées ultérieurement par centrifugation/resolubilisation des nanoparticules à l'aide de solvants adaptés. Dans le cas présent, 5 mL de chloroforme, 5 mL de méthanol et environ 50 mL d'acétone sont ajoutés à la solution finale qui est alors centrifugée à 10 000 tr/min pendant 10 min dans des tubes spécifiques. Afin de limiter les pertes, la phase liquide est ensuite divisée en deux et chaque partie reçoit un équivalent en volume d'acétone avant d'être centrifugée à nouveau. Finalement, la solution contenue dans les tubes devient presque incolore : elle est donc jetée dans un récipient de récupération. De leur côté, les nanocristaux qui ont été « collés » à la paroi des tubes sous l'action de la force centrifuge sont aisément redispersés dans le chloroforme ou le tétrachloroéthylène.

3.2.2 | Caractérisations optiques

Absorbance et photoluminescence

Faute de temps disponible pour la réalisation d'analyses élémentaires, morphologiques ou structurales, les échantillons obtenus *via* le protocole détaillé ci-dessus ont exclusivement été soumis à des caractérisations optiques. Il semble en effet logique de vouloir évaluer en priorité les propriétés émissives des nanocristaux avant leur éventuelle intégration en dispositif. Des mesures d'absorbance et de photoluminescence ont ainsi été menées sur les particules d'InPZnS (figure 3.10).

La courbe d'absorbance présente un pic excitonique à 432 nm, signe d'une dispersion en taille étroite,

2. **Attention !** Le tricol doit être en mesure d'endurer le choc thermique important imposé par ce brutal refroidissement. On s'assurera donc au préalable que celui-ci ne présente pas de défauts (par exemple des microfissures) et on veillera à ne pas le heurter contre un objet quelconque lors du lavage ou de la phase préparatoire.

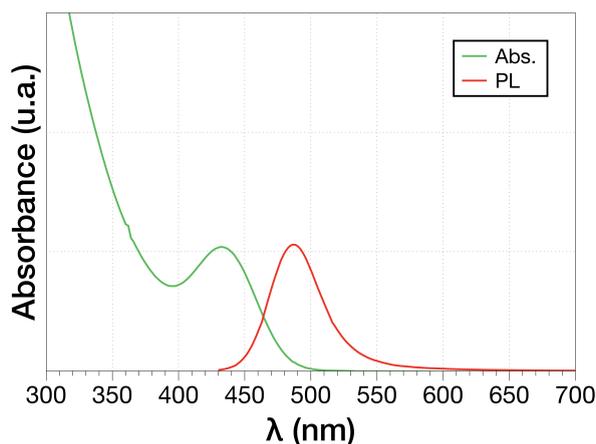


Fig. 3.10 | Absorbance (courbe verte) et photoluminescence (courbe rouge, excitation à 400 nm) des nanoparticules d'InPZnS synthétisées selon le protocole de LI *et al.* [17].

tandis que le maximum de photoluminescence se situe aux alentours de 487 nm (c'est-à-dire dans le vert). La largeur à mi-hauteur du pic de PL est de 45 nm : cette valeur plutôt faible confirme que l'échantillon est relativement monodisperse, ce qui constitue un point très positif. En effet, un échantillon présentant un spectre d'émission très resserré aura toutes les chances de permettre l'élaboration de dispositifs dotés d'une excellente pureté de couleur.

Rendement quantique

Le rendement quantique des nanocristaux d'InPZnS élaborés par la méthode de *heating up* a été évalué par rapport à un composé fluorescent de référence : la rhodamine 6G (se reporter au protocole décrit dans l'annexe B pour davantage de précisions). En comparant les pentes de l'intensité de PL intégrée en fonction de l'absorbance à 480 nm — pour des solutions de rhodamine 6G dans l'éthanol et des NCx d'InPZnS dans le chloroforme à différentes concentrations — le rendement quantique (RQ) des particules est estimé à 24 % (figure 3.11).

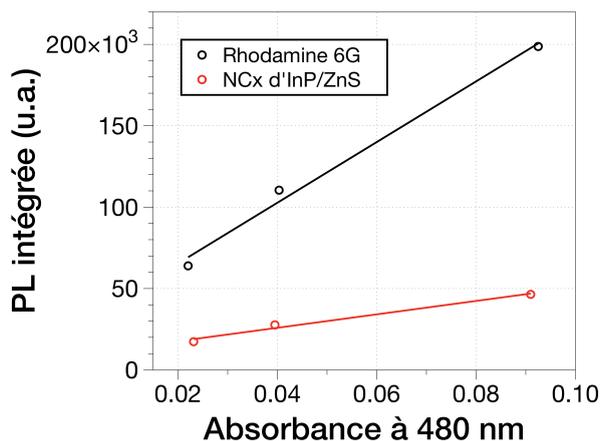


Fig. 3.11 | Photoluminescence intégrée en fonction de l'absorbance à 480 nm pour 3 solutions de rhodamine 6G dans l'éthanol et de nanoparticules d'InPZnS dans le chloroforme (RQ = 24 %).

La valeur de RQ mesurée est donc très inférieure à celle obtenue dans l'étude de LI *et al.* [17] dans des conditions similaires. Une telle différence pouvant probablement s'expliquer par une mauvaise manipulation, il a été décidé de reproduire ce protocole en redoublant de précautions. Même s'il

paraît peu vraisemblable qu'une seconde erreur ait pu avoir été commise par inadvertance, cette nouvelle tentative n'a malheureusement pas permis d'améliorer le résultat précédent. La boîte à gants permettant notamment de stocker le $\text{P}(\text{TMS})_3$ ayant subi quelques dysfonctionnements durant la période où ces particules ont été produites, il semblerait donc que la baisse de rendement quantique puisse raisonnablement être attribuée à une dégradation d'au moins un des produits intervenant dans cette synthèse.

Malheureusement, il n'a pour l'instant été possible ni de déterminer avec certitude la cause de cette différence de rendement, ni d'augmenter sensiblement la valeur de ce dernier. Un créneau d'expérimentation sur le synchrotron européen ESRF a entre temps été accordé à un membre de l'équipe pour lui permettre d'étudier *in situ* les premiers instants de l'élaboration de nanocristaux quaternaires par *heating-up*. Profitant de cette opportunité, nous avons décidé de préparer quelques échantillons afin d'analyser le déroulement du protocole de synthèse décrit ci-dessus.

3.2.3 | Étude synchrotron du déroulement de la synthèse

Préparation des échantillons

Pour les besoins de cette expérience, le milieu réactionnel initial (c'est-à-dire avant chauffage) requis pour la synthèse d'InPZnS par *heating-up* est tout d'abord préparé à l'intérieur de la boîte à gants. Des tubes capillaires très fins sont ensuite remplis de ce mélange, toujours sous atmosphère inerte. Ceux-ci sont enfin rapidement sortis de la boîte à gants puis scellés à l'aide d'une flamme. À l'issue de ces étapes, les échantillons proprement dits sont donc constitués de petits tubes capillaires — obturés à leurs extrémités — contenant toutes les espèces chimiques nécessaires à la production des nanocristaux. La manipulation des capillaires étant rendue très délicate en raison de leur fragilité, des échantillons de secours peuvent être fabriqués afin de pallier tout risque de casse.

Montage expérimental

À l'intérieur de la cabine expérimentale d'ID-01³ (ligne sur laquelle il nous a été permis de réaliser ces mesures), un capillaire est minutieusement placé sur le porte-échantillon muni d'un four « Linkam ». Ce dernier, commandé depuis l'ordinateur principal de la cabine de contrôle, a pour rôle de reproduire au mieux la montée en température effectuée au laboratoire pour la synthèse de particules d'InPZnS par *heating-up*. En pratique, ce four est solidaire d'un hexapode servant à aligner avec précision l'échantillon par rapport au faisceau incident. Une fois cette opération de réglage effectuée, le porte-échantillon n'est plus déplacé durant l'acquisition des données. L'enregistrement de l'intensité diffractée par l'échantillon, à différents stades de la synthèse, est assuré par un détecteur 2D « Maxipix » monté sur un goniomètre (figure 3.12).

Afin de mieux illustrer la configuration employée pour cette mesure, un schéma vu de dessus des principaux éléments est fourni sur la figure 3.13.

Ainsi, comme cela a été évoqué précédemment, l'échantillon demeure fixe pendant la mesure après avoir été aligné par rapport au faisceau incident. Seul le détecteur se déplace le long d'un arc de cercle, dans un plan parallèle au sol.

Exploitation des données brutes

Le détecteur Maxipix (figure 3.14a) utilisé pour cette expérience a été spécialement développé par l'ESRF. Conçu sur la base d'un assemblage de 2×2 puces, pour une surface totale de 512×512 pixels, il permet notamment d'effectuer des acquisitions rapides (jusqu'à 1,4 kHz) moyennant un temps mort de 290 μs seulement. Sa résolution spatiale est par ailleurs très bonne, puisque chaque pixel ne mesure que 55 μm . Les données brutes issues du Maxipix sont donc constituées d'images de 512×512 px (figure 3.14b).

3. Se reporter à l'annexe C pour de plus amples détails sur la théorie de la diffraction de rayons X et une présentation succincte du synchrotron européen ESRF.

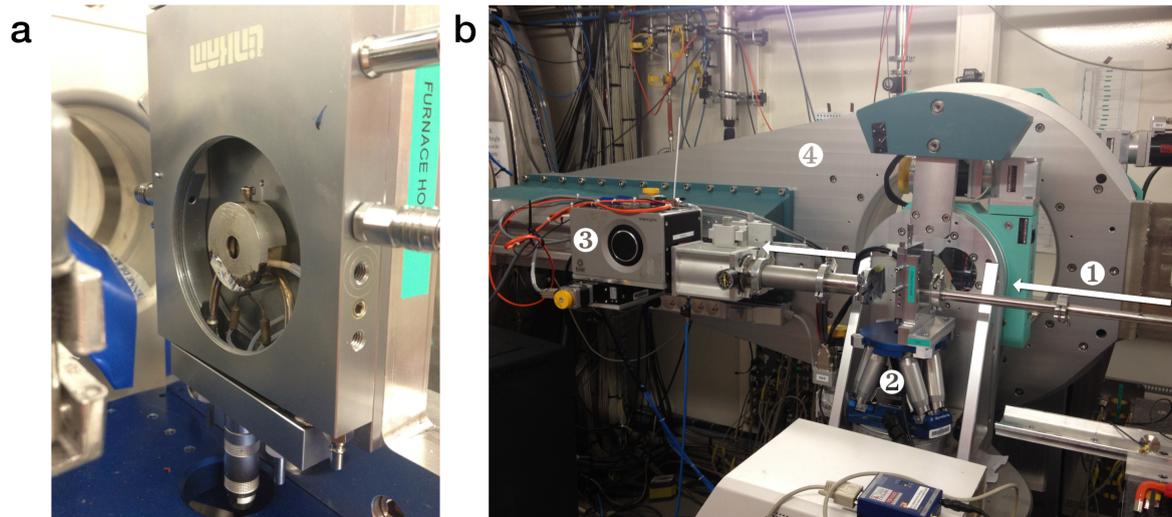


Fig. 3.12 | Photographies (a) du four destiné à reproduire la montée en température et (b) du dispositif expérimental employé pour l'analyse *in situ* de la croissance de nanocristaux par *heating-up*. (1) Faisceau de rayons X incident, (2) hexapode servant à aligner le porte-échantillon, (3) détecteur 2D Maxipix et (4) goniomètre permettant de déplacer le bras détecteur.

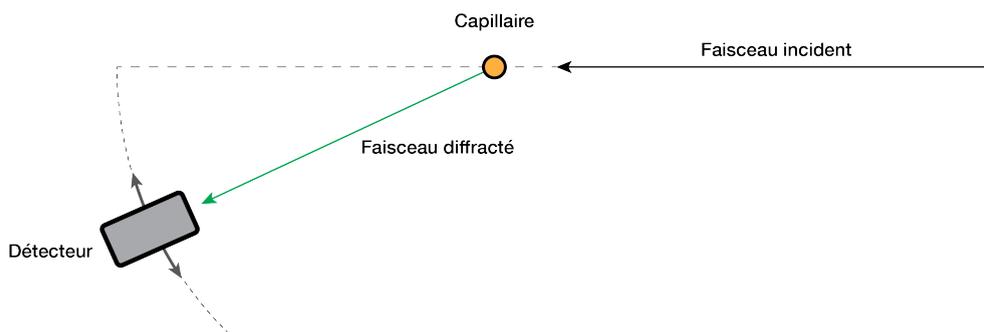


Fig. 3.13 | Schéma de la configuration retenue pour l'analyse de la croissance des nanoparticules par diffraction de rayons X (vue de dessus). Pour des raisons de clarté, l'échelle n'est pas respectée.

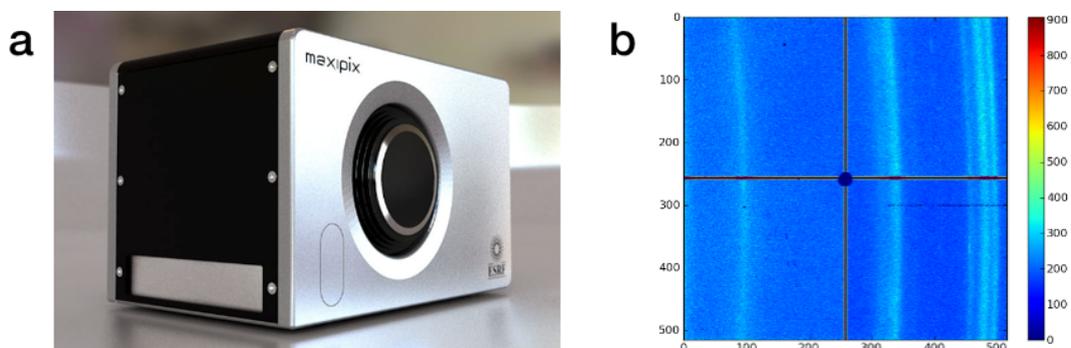


Fig. 3.14 | (a) Photographie d'un détecteur 2D Maxipix développé par l'ESRF. (b) Exemple de cliché enregistré par ce même détecteur.

Afin de collecter l'intensité diffractée par l'échantillon, le détecteur est tout d'abord légèrement décalé de l'axe du faisceau direct (également appelé *spéculaire*)⁴. L'acquisition d'une première image est réalisée dans cette configuration. Puis, le Maxipix est déplacé d'un angle faible par rapport au faisceau incident et une nouvelle image est alors enregistrée. Par commodité, cet angle est défini de telle sorte que la zone angulaire couverte par la seconde image recouvre légèrement celle « photographiée » par la première image⁵. Les autres clichés sont réalisés de la même manière par des déplacements successifs du détecteur, entrecoupés de courtes pauses pour l'acquisition des images. À l'aide d'un traitement informatique spécifique, les différentes images sont alors convenablement assemblées et l'intensité est intégrée afin de permettre l'obtention d'un diffractogramme « classique ».

Résultats expérimentaux

Afin d'observer le déroulement de la croissance des nanocristaux d'InPZnS selon le protocole précédemment décrit, des diffractogrammes ont été enregistrés à différents stades durant la montée en température. Ceux-ci sont rassemblés sur la figure 3.15.

En analysant ces données dans l'ordre chronologique de la synthèse (c'est-à-dire de bas en haut), on remarque que les diffractogrammes de l'échantillon à température ambiante et à 120 °C comportent tous deux un certain nombre de pics très fins. Ceux-ci peuvent raisonnablement être attribués à la présence de cristaux formés par les ligands. Par ailleurs, la bosse relativement large située aux alentours de $2\theta = 10^\circ$ traduit l'existence d'un ordre partiel au sein du liquide. En effet, le diffractogramme enregistré sur un capillaire contenant uniquement le solvant présent lors de la synthèse (le 1-octadécène) présente cette même bosse.

À partir de 250 °C, les pics attribués à la présence de cristaux formés par les ligands ont presque complètement disparu. Ceci laisse donc à penser que ces derniers ont été solubilisés lors de la montée en température. Vers 280 °C, la structure cristalline de l'InP apparaît clairement. Cependant, les pics associés sont relativement larges et peu intenses. Au bout de 30 min à cette température, l'intensité de ces derniers augmente légèrement par rapport au bruit de fond tandis que leur largeur semble diminuer.

Au bout d'environ 45 min, les mesures ne révèlent plus aucune évolution des pics de diffraction associés à la structure cristalline de l'InP : cela signifie que la croissance des particules est terminée. Un dernier diffractogramme est donc enregistré en fin de synthèse (figure 3.16).

La taille moyenne des particules présentes dans le capillaire à l'issue de la synthèse, estimée par la formule de SCHERRER, est d'environ 4 nm ce qui correspond aux dimensions reportées dans la publication de LI *et al.* [17]. En revanche, la structure des particules n'est pas identique à celle de la littérature : les pics observés pour les particules synthétisées selon cette voie sont en effet positionnés entre ceux de l'InP et ceux du ZnS. Ici, les particules ne sont donc constituées *a priori* que de phosphure d'indium. Nous pensons que cela s'explique par le fait qu'aucun système d'agitation ne permet d'homogénéiser la solution contenue dans le capillaire. Les conditions expérimentales ne sont donc pas identiques à celles du laboratoire.

Si la synthèse proposée par LI *et al.* [17] permet idéalement d'obtenir des particules dotées de rendements quantiques élevés (de l'ordre de 70 %), ces dernières demeurent toutefois relativement sensibles à leur environnement chimique et sont sujettes à des phénomènes de photodégradation. Ces deux problèmes doivent absolument être solutionnés avant d'envisager l'intégration des nanoparticules dans des dispositifs fonctionnels. Conformément aux échéances imposées par le calendrier de cette

4. En raison de leur sensibilité, les puces du Maxipix ne peuvent effectivement pas supporter une exposition, même brève, au faisceau direct. Le cas échéant, ces dernières s'en retrouveraient irrémédiablement détériorées.

5. Cette technique est comparable à celle que l'on met en œuvre pour la prise d'une vue panoramique à l'aide d'un appareil photo numérique. Des images sont enregistrées à intervalles réguliers de sorte que leurs bords se recouvrent : elles peuvent ensuite être assemblées par un logiciel spécialisé pour former le panorama souhaité.

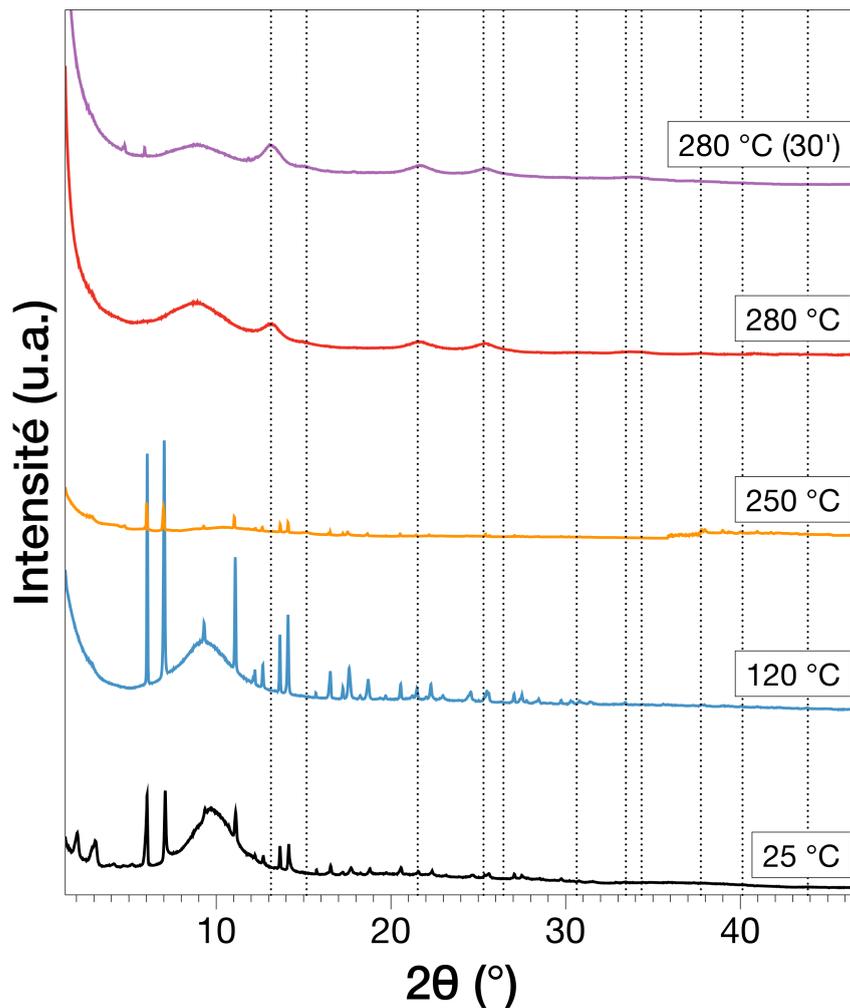


Fig. 3.15 | Diffractogrammes enregistrés durant la montée en température ($E = 16$ keV). Les courbes ont été décalées verticalement pour une meilleure lisibilité. Les lignes verticales en pointillés représentent la position des pics de diffraction du phosphore d'indium massif (JCPDS n° 00-032-0452).

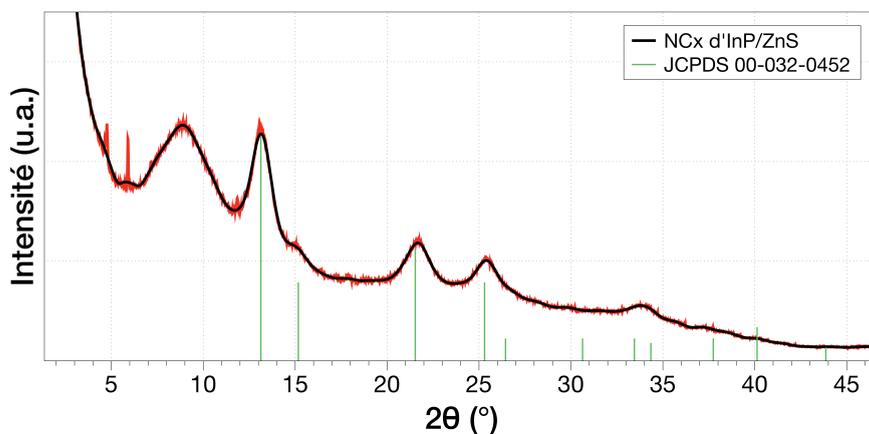


Fig. 3.16 | Diffractogramme enregistré sur l'échantillon obtenu en fin de synthèse ($E = 16$ keV). Les réflexions correspondant à la structure du matériau massif sont données pour comparaison (lignes vertes).

thèse, les travaux portant sur les nanocristaux d'InPZnS obtenus par le protocole de LI *et al.* [17] ont temporairement été mis de côté au profit de la production de nanoparticules recouvertes d'une coquille à gradient de composition. Nous verrons par la suite que celles-ci sont en effet mieux adaptées à une intégration ultérieure en dispositif électroluminescent.

3.3 | Synthèse de nanocristaux avec coquille à gradient de composition

3.3.1 | Intérêt d'une coquille à gradient de composition

Dans le cas du système InP/ZnS, la contrainte existant entre ces deux matériaux est très importante en raison d'un fort désaccord de paramètre de maille (7,7 %). Pour cette raison, il n'est pas possible de faire croître une coquille de sulfure de zinc d'une épaisseur supérieure à 1 nm sur un cœur de phosphure d'indium. Or, des coquilles d'une telle finesse rendent les particules particulièrement sensibles à leur environnement chimique et à l'exposition à la lumière. Cela compromet donc fortement leur stabilité et il n'est raisonnablement pas possible d'envisager leur intégration dans des dispositifs.

En s'inspirant des récents travaux publiés par le groupe de BAE [19], nous avons donc décidé de développer une synthèse de particules dotées d'une coquille à gradient de composition. Cette stratégie permet en effet de relaxer la contrainte entre le cœur (InP) et la coquille (ZnS) grâce à l'utilisation d'un matériau intermédiaire induisant un changement progressif du paramètre de maille au sein de la structure. Dans le cas présent, il s'agit du séléniure de zinc (ZnSe) dont le désaccord de paramètre de maille avec l'InP vaut 3,4 %. En vue d'intégrer à la fois le séléniure de zinc (permettant de relaxer la contrainte au sein du réseau) et le sulfure de zinc (servant à protéger le cœur) afin d'obtenir des particules dotées d'un excellent rendement quantique et d'une bonne stabilité, d'épaisses coquilles de ZnSeS présentant un gradient de composition radial ont dû être produites.

En pratique, il est possible de tirer parti du fait que la réactivité du précurseur de sélénium (TOPSe) est supérieure à celle du précurseur de soufre (TOPS). Ces deux substances sont donc simultanément introduites dans le milieu réactionnel, garantissant ainsi une excellente reproductibilité du protocole.

3.3.2 | Protocole expérimental

Principe

D'après les travaux du groupe de BAE [19], la synthèse débute par la fabrication des cœurs qui sont constitués de phosphure d'indium et de zinc. Puis, les précurseurs de sélénium et de soufre sont directement introduits dans le milieu réactionnel afin de produire la coquille à gradient de composition. Dans notre cas, il a été décidé de remplacer les germes d'InP par des particules d'InPZnS (préparées selon la technique de LI *et al.* [17] décrite au paragraphe 3.2.1).

Pour la mise en œuvre de ce protocole, une synthèse de nanocristaux d'InPZnS est donc préalablement réalisée par *heating-up* d'après la publication de LI *et al.* [17]. Puis, ces particules sont purifiées et redispersées dans du chloroforme. Elles sont ensuite transférées dans un ballon tricol, connecté à l'extrémité d'un réfrigérant lui-même relié à la rampe de SCHLENK. Par chauffage à l'aide d'un bain, le chloroforme est alors lentement évaporé hors du ballon et environ 5 mL de 1-octadécène sont enfin introduits dans ce dernier afin de resolubiliser les particules.

Croissance de la coquille

Les extrémités du tricol sont tout d'abord obturées par des *septa* qui auront pour rôle de garantir l'étanchéité du montage tout en autorisant, si besoin est, l'introduction et le prélèvement de substances au moyen d'aiguilles métalliques. L'ensemble est ensuite placé sous atmosphère inerte. Au préalable, des solutions-mères à 0,1 mmol/mL contenant les précurseurs nécessaires pour la croissance de la

coquille sont élaborées en boîte à gants (afin de faciliter la mise en œuvre du protocole et d'améliorer sa reproductibilité) :

- une solution de TOPSe (respectivement de TOPS), obtenue par chauffage à environ 200 °C d'un mélange constitué de 1 mmol de poudre de sélénium (respectivement de soufre) dans 10 mL de trioctylphosphine (TOP),
- une solution d'oléate de zinc (Zn(OA)_2), préparée en mélangeant 20 mmol d'acétate de zinc, 40 mmol d'acide oléique et 37,4 mL d'ODE dans un tricol de 100 mL placé sous vide primaire à 120 °C pendant environ une heure.

Dans le tricol renfermant le milieu réactionnel proprement dit sont alors simultanément injectés 0,05 mL de TOPSe, 0,95 mL de TOPS et 2,5 mL de solution (Zn(OA)_2) à 220 °C. Le ballon est ensuite rapidement chauffé jusqu'à 300 °C et la température est maintenue à cette valeur pendant environ 10 min (des prélèvements sont effectués toutes les 5 min).

Fin de synthèse et purification

La phase de croissance de la coquille à gradient de composition s'achève ensuite par un refroidissement rapide du milieu réactionnel. Pour ce faire, un bain de glace est placé sous le ballon durant quelques secondes. Plusieurs étapes successives de purification peuvent être menées ultérieurement par centrifugation/resolubilisation des nanoparticules à l'aide de solvants adaptés (conformément à la méthode décrite plus haut pour les nanocristaux d'InPZnS).

3.3.3 | Caractérisations optiques

Absorbance et photoluminescence

Des mesures d'absorbance et de photoluminescence ont été menées sur les particules à coquille de ZnSeS. Les prélèvements effectués toutes les 5 min durant la croissance de la coquille ont tout d'abord été analysés (figure 3.17).

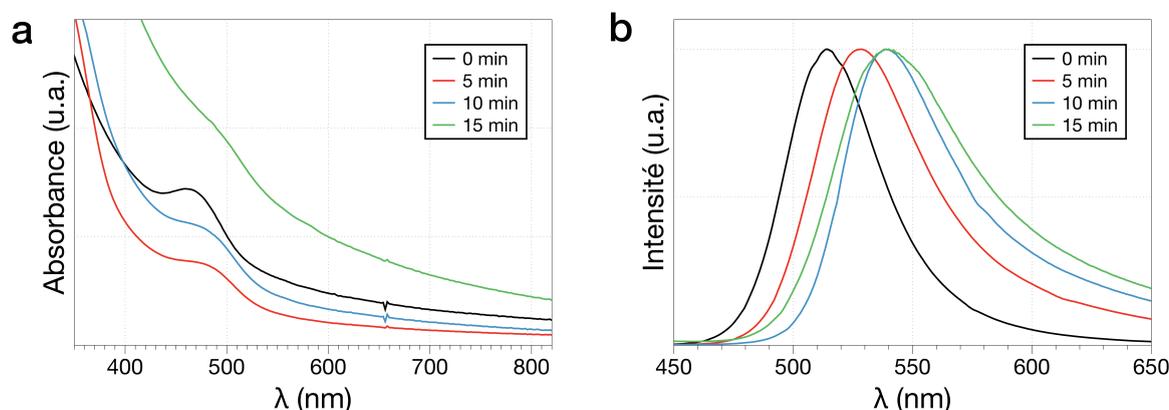


Fig. 3.17 | Courbes (a) d'absorbance et (b) de photoluminescence (excitation à 400 nm) des échantillons prélevés toutes les 5 min durant la croissance de la coquille de ZnSeS.

La courbe d'absorbance présente initialement un pic excitonique aux alentours de 470 nm, signe d'une dispersion en taille étroite. Au fil de la réaction, ce pic se décale peu à peu vers les hautes longueurs d'ondes et tend à disparaître. Le maximum de photoluminescence — qui se situe aux alentours de 515 nm au départ — est lui aussi progressivement déplacé vers les plus grandes longueurs d'onde tout en s'élargissant. Ce décalage vers le rouge s'explique par un confinement plus faible des porteurs de charge dans le cœur, notamment des électrons, par la coquille de ZnSe figure 3.18.

Ces résultats tendent également à indiquer que l'échantillon devient de plus en plus polydispersé à mesure que la croissance de la coquille a lieu. L'échantillon final, présentant un spectre d'émission plus

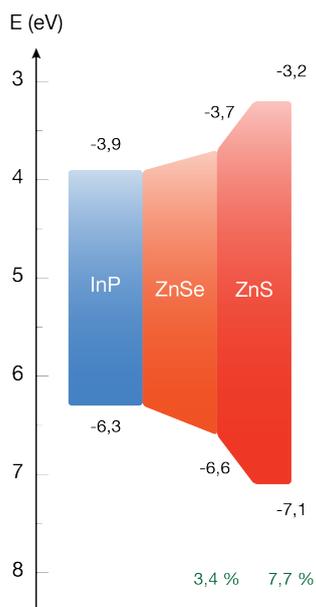


Fig. 3.18 | Représentation schématisée du diagramme de bandes associé à une structure théorique de nanocristaux d'InP recouverts par une coquille de ZnSe à gradient de composition. Les désaccords de paramètre de maille sont rappelés en vert. (d'après [19])

large, risque donc malheureusement de conduire à l'élaboration de dispositifs dotés d'une moins bonne pureté de couleur.

Rendement quantique

Le rendement quantique des nanocristaux d'InPZnSeS a ici encore été estimé par rapport à la rhodamine 6G (voir annexe B). En comparant les pentes de l'intensité de PL intégrée en fonction de l'absorbance à 480 nm — pour une solution de rhodamine 6G dans l'éthanol et pour une solution de NCx dans le chloroforme — le rendement quantique (RQ) des particules est d'environ 10 % (figure 3.19).

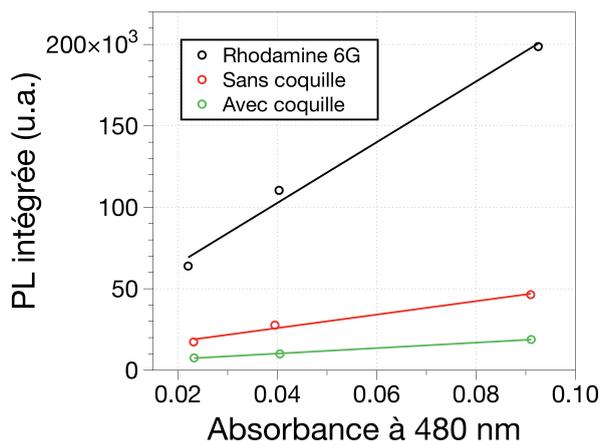


Fig. 3.19 | Photoluminescence intégrée en fonction de l'absorbance à 480 nm pour 3 solutions de rhodamine 6G dans l'éthanol et de nanoparticules dans le chloroforme avant (RQ = 24 %) et après (RQ = 10 %) croissance de la coquille de ZnSeS.

La croissance de la coquille n'a donc pas permis d'augmenter le rendement quantique des particules d'InP. Nous pensons que cela est peut-être dû à l'étape de purification des cœurs, durant laquelle ces

derniers sont exposés à l'air. Cependant, les nanocristaux dotés de cette coquille de ZnSeS à gradient de composition devraient être plus stables : on s'attend notamment à ce qu'ils soient beaucoup moins sensibles à leur environnement chimique. Pour l'élaboration des dispositifs, nous verrons par la suite que ces derniers donnent des résultats plutôt encourageants malgré leur rendement quantique assez faible.

Durant la période de réalisation des dispositifs (chapitre 4) et d'écriture de cette thèse, Tim SENDEN a développé de nouvelles voies de synthèse à l'occasion de son stage de Master au sein du laboratoire. Ses protocoles permettent d'obtenir des nanocristaux dotés de coquilles épaisses et d'un rendement quantique supérieur à celui des premiers tests. Le résultat final de ses travaux est présenté ci-dessous.

3.3.4 | Optimisation de la synthèse

Préparation des solutions de précurseurs

Pour la préparation du myristate d'indium ($\text{In}(\text{MA})_3$), 1 mmol d'acétate d'indium est mélangée sous atmosphère inerte à 3 mmol d'acide myristique (MA) et à 10 mL de 1-octadécène dans un ballon tricol de 50 mL relié à un réfrigérant. Cette solution est alors chauffée à 100–120 °C sous vide primaire, jusqu'à obtention d'une solution translucide (au bout d'environ une heure). Le montage est alors rempli d'argon puis refroidi à la température ambiante et le contenu du ballon est enfin transféré et stocké dans la boîte à gants.

Une solution-mère de stéarate de zinc ($\text{Zn}(\text{St})_2$), utilisée pour la croissance de la coquille de ZnSeS, est obtenue en mélangeant 1 mmol de $\text{Zn}(\text{St})_2$ et 5 mL d'ODE. Finalement, une solution de TOPS (respectivement de TOPSe) est préparée par dissolution de 4 mmol de poudre de soufre (respectivement de sélénium) dans 4 mL de trioctylphosphine (TOP).

Synthèse des nanocristaux cœurs en alliage d'InPZnS

À l'intérieur de la boîte à gants, 1 mL de solution de myristate d'indium (soit 0,1 mmol d' $\text{In}(\text{MA})_3$), 0,1 mmol de stéarate de zinc, 0,1 mmol de dodécane-thiol (DDT), 0,1 mmol de poudre de stéarate de zinc et 7 mL d'ODE sont introduits dans un ballon tricol de 50 mL. Puis, ce ballon est rapidement placé (toujours sous atmosphère inerte) à l'extrémité d'un réfrigérant lui-même connecté à une rampe de SCHLENK.

Le milieu réactionnel est ensuite rapidement chauffé jusqu'à 300 °C, sous agitation vigoureuse (à une vitesse typiquement supérieure à 400 tr/min). Lorsque la température atteint environ 100 °C (et que le mélange prend une apparence homogène), une solution de 0,1 mmol de $\text{P}(\text{TMS})_3$ dans 1 mL d'ODE est injectée dans le tricol au moyen d'une seringue.

Au cours de la phase de chauffage, la solution contenue dans le ballon prend progressivement une couleur jaune/orangé. Le mélange est alors maintenu à 300 °C durant environ 30 min pour permettre la croissance des nanocristaux cœur en alliage d'InPZnS. Une fois ce délai écoulé, le milieu réactionnel est refroidi aux alentours de 220 °C afin de stopper la réaction et de permettre l'élaboration de la coquille à gradient de composition.

Élaboration de la coquille de ZnSeS à gradient de composition

Pour la synthèse de la coquille de ZnSeS à gradient de composition, la solution de stéarate de zinc dans l'ODE et 1 mL de TOPSe + TOPS — le ratio molaire de TOPSe/(TOPSe+TOPS) étant pris égal à 0,1 — sont ajoutés au milieu réactionnel contenant les particules cœur à une température inférieure à 220 °C. Puis, ce mélange est chauffé jusqu'à 300 °C en 10 min et maintenu à cette température durant environ une heure. D'après nos observations, il semblerait que la rampe de température appliquée lors de cette étape ait une influence importante sur la valeur de rendement quantique des particules finales. Enfin, le milieu réactionnel est refroidi jusqu'à la température ambiante et les nanoparticules sont purifiées par centrifugation/resolubilisation à l'aide de solvants adaptés.

Purification des nanocristaux

Les nanocristaux sont purifiés par l'ajout d'un mélange de chloroforme et de méthanol (1:1 en volume) ainsi que de 10 équivalents en volume d'acétone. La solution ainsi obtenue est alors centrifugée à 8 000 tr/min pendant 5 à 10 min : le précipité recueilli à l'issue de cette étape est redispersé dans l'hexane afin de séparer les nanocristaux des résidus de stéarate de zinc n'ayant pas réagi durant la synthèse. De l'éthanol anhydre est enfin ajouté jusqu'à obtention d'une solution trouble et les nanocristaux sont isolés par centrifugation et redispersion dans de l'hexane ou du chloroforme.

Caractérisations optiques

L'absorbance et la photoluminescence d'une solution issue de la synthèse « optimisée » des nanocristaux d'InP dotés d'une coquille de ZnSeS à gradient de composition ont été mesurées (figure 3.20).

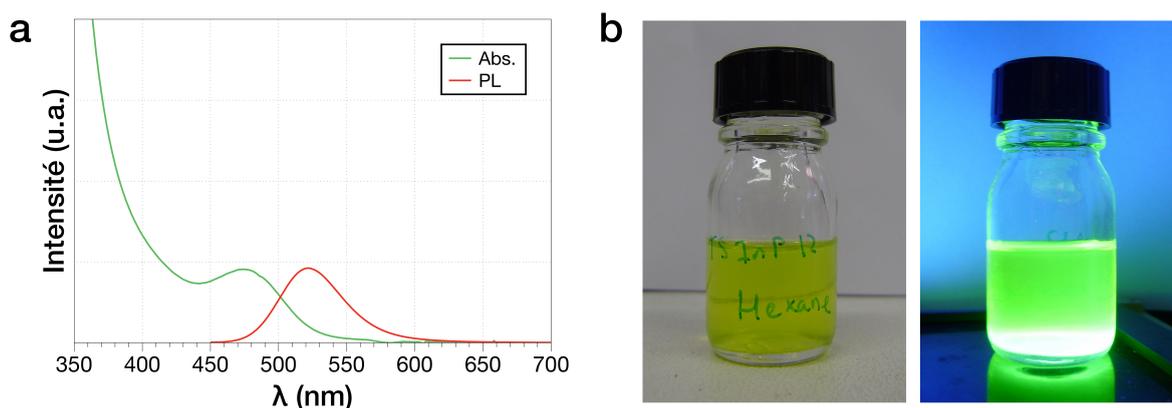


Fig. 3.20 | (a) Absorbance (courbe verte) et photoluminescence (courbe rouge, excitation à 420 nm) de l'échantillon « optimisé » de nanocristaux recouverts de coquilles à gradient de composition. (b) Photographie de ce même échantillon à la lumière ambiante (à gauche) et sous lampe UV (à droite).

Le spectre d'absorbance de cette solution présente un pic excitonique aux alentours de 475 nm tandis que le maximum de photoluminescence est situé à 522 nm. La largeur du pic de photoluminescence est par ailleurs relativement faible, de l'ordre de 60 nm. Enfin, le rendement quantique de cette solution a été évalué à 49 % (toujours par la même méthode que celle qui a été décrite dans les parties précédentes) et des tests de transfert de phase dans l'eau ont démontré l'excellente stabilité de ces particules. En outre, l'emploi du stéarate de zinc est avantageux à plusieurs titres : plus facile à préparer, il est surtout beaucoup moins onéreux que l'oléate de zinc utilisé dans la synthèse décrite par le groupe de BAE [19].

Conformément à nos attentes, ces derniers résultats particulièrement encourageants révèlent qu'il est possible de produire des particules d'InP à la fois très stables après leur transfert dans l'eau et dotées d'un bon rendement quantique. Après la rédaction de ce manuscrit, des tests visant à intégrer ces nanocristaux dans des structures de type QD-LED seront menés afin de valider leur potentiel en dispositif.

Bilan de partie

Dans la littérature, plusieurs publications font état de protocoles de synthèse très reproductibles permettant d'élaborer des nanocristaux de phosphure d'indium dotés d'excellents rendements quantiques. Les particules sont la plupart du temps recouvertes de coquilles de sulfure de zinc, dont la présence permet à la fois d'exalter les propriétés de luminescence du cœur tout en passant ce dernier, le rendant ainsi moins sensible à son environnement chimique. Mais l'épaisseur de telles coquilles n'est très souvent pas suffisante, notamment pour éviter les phénomènes de photo-dégradation observés dans les dispositifs opto-électroniques.

Une synthèse de nanocristaux constitués d'un alliage InPZnS, mise au point dans notre laboratoire, a dans un premier temps été reproduite. Les particules ainsi élaborées ont dans un second temps servi de base à l'élaboration de structures dotées de coquilles à gradient de composition relativement épaisses. Certes, les rendements quantiques mesurés sur nos échantillons sont parfois inférieurs aux valeurs observées dans la littérature, mais la stabilité de nos nanocristaux devrait être meilleure.

Si des progrès peuvent encore être réalisés en termes de rendement, nos nanoparticules dotées de coquilles à gradient de composition sont donc particulièrement adaptées à une intégration au sein de structures du type QD-LED.

Bibliographie

- [1] I. VURGAFTMAN, J. R. MEYER et L. R. RAM-MOHAN, « Band parameters for III–V compound semiconductors and their alloys », *J. Appl. Phys.*, vol. 89, no. 11, p. 5815–75, 2001. (cité en pages [viii](#), [28](#), [35](#) et [78](#))
- [2] W. PIES et A. WEISS, *Landolt-Börnstein – Group III Condensed Matter (Binary and ternary phosphides)*. SpringerMaterials, 2013. (cité en pages [xv](#) et [78](#))
- [3] H.-J. BYUN, W.-S. SONG et H. YANG, « Facile consecutive solvothermal growth of highly fluorescent InP/ZnS core/shell quantum dots using a safer phosphorus source », *Nanotechnology*, vol. 22, p. 235605, juin 2011. (cité en page [78](#))
- [4] L. E. BRUS, « Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites : The size dependence of the lowest excited electronic state », *J. Chem. Phys.*, vol. 80, no. 9, p. 4403–9, 1984. (cité en pages [viii](#), [15](#), [19](#), [24](#), [38](#), [41](#) et [78](#))
- [5] L. E. BRUS, « A simple model for the ionization potential, electron affinity, and aqueous redox potentials of small semiconductor crystallites », *J. Chem. Phys.*, vol. 79, no. 11, p. 5566–71, 1983. (cité en pages [viii](#), [15](#), [38](#), [41](#) et [78](#))
- [6] G. ALLAN, Y. M. NIQUET et C. DELERUE, « Quantum confinement energies in zinc-blende III–V and group IV semiconductors », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 77, no. 5, p. 639–41, 2000. (cité en pages [29](#), [38](#), [39](#), [78](#) et [80](#))
- [7] O. I. MIĆIĆ, C. J. CURTIS, K. M. JONES, J. R. SPRAGUE et A. J. NOZIK, « Synthesis and Characterization of InP Quantum Dots », *J. Phys. Chem.*, vol. 98, p. 4966–9, mai 1994. (cité en pages [x](#) et [81](#))
- [8] C. B. MURRAY, D. J. NORRIS et M. G. BAWENDI, « Synthesis and Characterization of Nearly Monodisperse CdE (E = S, Se, Te) Semiconductor Nanocrystallites », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 115, no. 19, p. 8706–15, 1993. (cité en pages [24](#), [26](#), [28](#), [68](#) et [81](#))
- [9] A. A. GUZELIAN, J. E. B. KATARI, A. V. KADAVANICH, U. BANIN, K. HAMAD, E. JUBAN, A. P. ALIVISATOS, R. H. WOLTERS, C. C. ARNOLD et J. R. HEATH, « Synthesis of Size-Selected, Surface-Passivated InP Nanocrystals », *J. Phys. Chem.*, vol. 100, p. 7212–9, jan. 1996. (cité en page [81](#))
- [10] D. V. TALAPIN, N. GAPONIK, H. BORCHERT, A. L. ROGACH, M. HAASE et H. WELLER, « Etching of Colloidal InP nanocrystals with Fluorides : Photochemical Nature of the Process Resulting in High Photoluminescence Efficiency », *J. Phys. Chem. B*, vol. 106, no. 49, p. 12659–63, 2002. (cité en pages [71](#) et [81](#))
- [11] O. I. MIĆIĆ, J. SPRAGUE, Z. LU et A. J. NOZIK, « Highly Efficient Band-Edge Emission from InP Quantum Dots », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 68, no. 22, p. 3150–2, 1996. (cité en pages [x](#), [71](#) et [82](#))
- [12] S. HAUBOLD, M. HAASE, A. KORNOWSKI et H. WELLER, « Strongly Luminescent InP/ZnS Core-Shell Nanoparticles », *ChemPhysChem*, vol. 2, no. 5, p. 331–4, 2001. (cité en page [82](#))
- [13] O. I. MIĆIĆ, B. B. SMITH et A. J. NOZIK, « Core-Shell Quantum Dots of Lattice-Matched ZnCdSe₂ Shells on InP Cores : Experiment and Theory », *J. Phys. Chem. B*, vol. 104, no. 51, p. 12149–56, 2000. (cité en page [82](#))
- [14] R. XIE, D. BATTAGLIA et X. PENG, « Colloidal InP Nanocrystals as Efficient Emitters Covering Blue to Near-Infrared », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 129, p. 15432–3, déc. 2007. (cité en pages [58](#) et [83](#))
- [15] L. LI, M. PROTIÈRE et P. REISS, « Economic Synthesis of High Quality InP Nanocrystals Using Calcium Phosphide as the Phosphorus Precursor », *Chem. Mater.*, vol. 20, no. 8, p. 2621–3, 2008. (cité en pages [ix](#), [47](#), [48](#), [53](#) et [83](#))
- [16] S. XU, J. ZIEGLER et T. NANN, « Rapid synthesis of highly luminescent InP and InP/ZnS nanocrystals », *J. Mater. Chem.*, vol. 18, no. 23, p. 2653–6, 2008. (cité en pages [xi](#) et [83](#))

- [17] L. LI et P. REISS, « One-Pot Synthesis of Highly Luminescent InP/ZnS Nanocrystals without Precursor Injection », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, no. 35, p. 11588–9, 2008. (cité en pages xi, 25, 53, 84, 87, 88, 89, 92 et 94)
- [18] K. HUANG, R. DEMADRILLE, M. G. SILLY, F. SIROTTI, P. REISS et O. RENAULT, « Internal Structure of InP/ZnS Nanocrystals Unraveled by High-Resolution Soft X-ray Photoelectron Spectroscopy », *ACS Nano*, vol. 4, no. 8, p. 4799–805, 2010. (cité en page 84)
- [19] J. LIM, W. K. BAE, D. LEE, M. K. NAM, J. JUNG, C. LEE, K. CHAR et S. LEE, « InP@ZnSeS, Core@Composition Gradient Shell Quantum Dots with Enhanced Stability », *Chem. Mater.*, vol. 23, no. 20, p. 4459–63, 2011. (cité en pages xi, 85, 94, 96, 98 et 112)
- [20] U. T. D. THUY, P. T. THUY, N. Q. LIEM, L. LI et P. REISS, « Comparative photoluminescence study of close-packed and colloidal InP/ZnS quantum dots », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 96, no. 7, p. 073102, 2010. (cité en page 85)
- [21] C. LI, M. ANDO et N. MURASE, « Facile Preparation of Highly Luminescent InP Nanocrystals by a Solvothermal Route », *Chem. Lett.*, vol. 37, no. 8, p. 856–7, 2008. (cité en page 85)
- [22] X. YANG, D. ZHAO, K. S. LECK, S. T. TAN, Y. X. TANG, J. ZHAO, H. V. DEMIR et X. W. SUN, « Full Visible Range Covering InP/ZnS Nanocrystals with High Photometric Performance and Their Application to White Quantum Dot Light-Emitting Diodes », *Adv. Mater.*, vol. 24, no. 30, p. 4180–5, 2012. (cité en pages xi, 85, 86 et 112)
- [23] A. CROS-GAGNEUX, F. DELPECH, C. NAYRAL, A. CORNEJO, Y. COPPEL et B. CHAUDRET, « Surface chemistry of InP quantum dots : a comprehensive study », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 132, p. 18147–57, déc. 2010. (cité en pages 54 et 86)
- [24] H. VIRIEUX, M. LE TROEDEC, A. CROS-GAGNEUX, W.-S. OJO, F. DELPECH, C. NAYRAL, H. MARTINEZ et B. CHAUDRET, « InP/ZnS Nanocrystals : Coupling NMR and XPS for Fine Surface and Interface Description », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, p. 19701–8, déc. 2012. (cité en pages 54 et 86)

4 | Réalisation de QD-LEDs

Sommaire

4.1	État de l’art des dispositifs de type QD-LED	104
4.2	Élaboration de dispositifs à partir de nanocristaux de phosphore d’indium	105
4.2.1	Techniques de dépôt des couches organiques et inorganiques	105
4.2.2	Optimisation de la qualité du dépôt de QDs	107
4.3	Élaboration des dispositifs	111
4.3.1	Propriétés des nanocristaux employés	111
4.3.2	Choix des matériaux	112
4.3.3	Caractérisations électro-optiques	115
	Bibliographie	121

Au fil des premières parties de ce document ont été abordées les différentes propriétés intrinsèques des nanocristaux colloïdaux à base de semi-conducteurs III–V. Intégrés au sein de dispositifs opto-électroniques, les propriétés de ces nano-objets prennent tout leur sens. En effet, les dispositifs hybrides qui résultent d’un tel assemblage peuvent théoriquement combiner les points forts de l’architecture OLED (bon contraste, faible temps de réponse, grand angle de vision...) et des nanoparticules inorganiques (pureté d’émission, robustesse et possibilité de dépôt par jet d’encre). Ainsi, les diodes électroluminescentes à base de *quantum dots* — les QD-LEDs — suscitent un intérêt croissant auprès de la communauté scientifique et surtout des industriels. En effet, la substitution des matériaux émissifs par des nanocristaux dans les structures de type OLED confère notamment au dispositif obtenu une pureté de couleur et une saturation remarquables.

Par ailleurs, l’utilisation de nanoparticules semi-conductrices comporte plusieurs autres avantages par rapport aux matériaux organiques standards. Sachant qu’un changement du diamètre des nanocristaux suffit à modifier la couleur émise, il est ainsi possible de réduire les coûts de développement et de fabrication par rapport à la mise au point et l’utilisation de molécules organiques. De nature inorganique, les particules sont également plus robustes et plus stables face aux problèmes de dissipation thermique dans les dispositifs. Enfin, les OLEDs classiques sont souvent sujettes à des problèmes d’hétérogénéité de cristallisation et de dégradation des couleurs dues aux différences de durées de vie des pixels bleus, verts ou rouges. L’utilisation d’un même matériau pour chaque couleur devrait permettre de s’affranchir de ces phénomènes indésirables.

Depuis le premier exemple de réalisation présenté en 1994 [1], les performances des QD-LEDs n’ont cessé de progresser grâce notamment à l’amélioration de l’architecture des dispositifs et à l’emploi de techniques de fabrication plus adaptées. Les progrès réalisés autour de la synthèse des nanocristaux et le recours à de nouveaux matériaux ont également contribué à ce succès. Un bref historique de cette évolution est relaté ci-dessous. Les résultats obtenus sur l’intégration de nanoparticules d’InP dans des structures de type OLED sont ensuite détaillés.

4.1 | État de l'art des dispositifs de type QD-LED

Le premier dispositif hybride QD-LED, développé par COLVIN *et al.* en 1994 [1], intègre une hétérostructure ITO/PPV¹/QDs de CdSe/Mg. Jouant selon la configuration retenue le rôle de couche de transport de trous (HTL : *Hole Transport Layer*) ou de matériau actif, les nanoparticules sont déposées par *spin coating*. Les auteurs ont pu remarquer que la couleur du dispositif change en fonction de la tension appliquée : à basse tension, l'émission provient principalement de la couche de nanocristaux tandis qu'à haute tension, c'est celle du PPV qui devient prépondérante. L'efficacité quantique externe (EQE) de ce dispositif demeure très faible, de l'ordre de 0,01 % seulement.

Il faudra attendre l'année 2009 pour voir apparaître de nouvelles études réellement marquantes dans le domaine, avec notamment la réalisation des premiers prototypes d'affichage. Les équipes de recherche de Samsung [2, 3] ont ainsi réussi à développer de petits écrans 4 pouces à matrice active (figure 4.1), d'une résolution de 320×240 pixels.

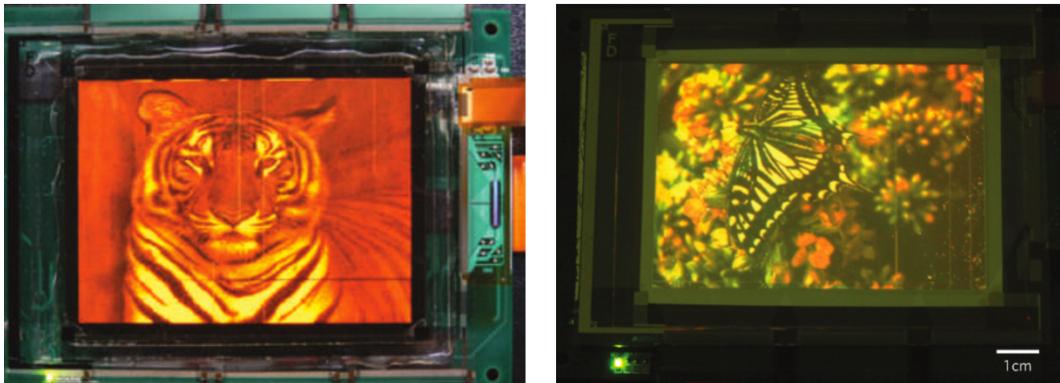


Fig. 4.1 | Prototypes d'écrans réalisés à partir de nanocristaux semi-conducteurs. (d'après [2, 3])

Ces deux exemples démontrent à la fois le potentiel industriel des QD-LEDs et l'intérêt porté par les géants de l'électronique à cette technologie. Depuis quelques années, plusieurs *start-ups* ont également vu le jour tant dans le domaine de la synthèse de nanoparticules (Ocean Nanotech, Evident Technologies, Nanoco, Attonucléi, Nanosys...) que dans celui des applications dérivées (QD-Vision).

Pendant ce temps, les recherches en laboratoire ont elles aussi progressé et il est rapidement apparu que l'obtention d'une QD-LED efficace passe nécessairement par l'optimisation des étapes d'injection, de transport et de recombinaison des porteurs. Grâce à de récents développements en termes d'ingénierie des bandes et en matière de techniques de dépôt, des luminance et des efficacités importantes sont désormais accessibles. [4, 5] Ainsi, en 2011, une luminance exceptionnelle de 68 000 cd/m² a été reportée sous une tension 4 V pour une diode verte à base de nanocristaux cœur/coquille de CdSe/ZnS. [6] Début 2013, des dispositifs présentant des performances comparables à celles des OLEDs classiques sont décrits dans la littérature (efficacité d'électroluminescence : 25 lm/W ; luminance maximale : 50 000 cd/m²) . [7]

Dans le cadre de cette étude, les structures des empilements ainsi que la méthode de dépôt des différentes couches sont naturellement inspirées des récents travaux réalisés au laboratoire. [8]

1. *p*-paraphénylène vinylène

4.2 | Élaboration de dispositifs à partir de nanocristaux de phosphure d'indium

4.2.1 | Techniques de dépôt des couches organiques et inorganiques

Véhicules de test

Les dispositifs sont élaborés sur des substrats de verre (diamètre 200 mm) sur lesquels des motifs ont préalablement été réalisés. Les véhicules de test QD-LED employés au cours de l'étude (figure 4.2) nécessitent différentes étapes de fabrication :

- production du *wafer* de 200 mm, avec ITO (*Indium Tin Oxide* : oxyde d'indium et d'étain), chrome pour la reprise des contacts et résine d'isolation des motifs
- dépôt des couches organiques, des métaux servant d'électrodes et du film de nanocristaux
- encapsulation par un capot de verre afin de protéger l'empilement contre l'oxydation.

En pratique, chaque *wafer* de verre-ITO comporte 12 dispositifs indépendants dont la surface est comprise entre 0,1 et 4 cm².

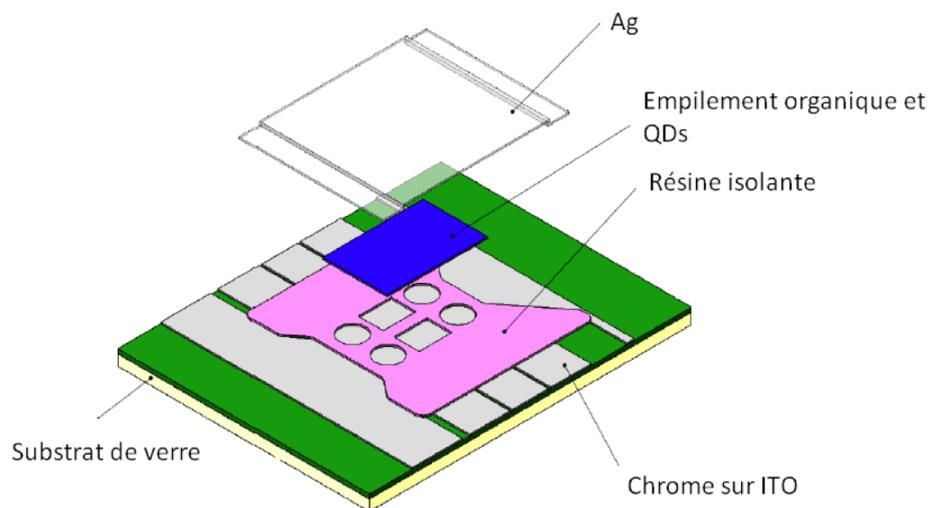


Fig. 4.2 | Schéma présentant les différents éléments constitutifs d'un dispositif de test QD-LED.

Dépôts par voie sèche

Comme cela a été évoqué précédemment, des petites molécules entrent traditionnellement dans le processus de fabrication des OLEDs. Le dépôt de ces composés est effectué en salle blanche par évaporation thermique à l'aide d'une machine appelée *cluster* (dotée de deux chambres pour les matériaux organiques et d'une chambre pour les métaux). Celle-ci contient des creusets dans lesquels sont placées les petites molécules que l'on souhaite déposer. Sous vide primaire, les résistances entourant les creusets chauffent ces derniers par effet JOULE jusqu'à ce que la tension de vapeur des petites molécules devienne supérieure à la pression résiduelle dans l'enceinte. Un cache est alors ouvert, permettant le dépôt des espèces chimiques au travers d'un « pochoir » (le *shadow mask*). L'épaisseur déposée peut être maîtrisée, à quelques nanomètres près dans le meilleur des cas, au moyen de balances à quartz. Les dépôts des métaux nécessitent des températures plus élevées : des creusets réfractaires sont alors utilisés.

Très commode, la technique de dépôt des matériaux de l'empilement OLED par évaporation thermique présente de nombreux avantages. Elle permet notamment de réaliser des dépôts localisés ou sélectifs directement pendant le processus de fabrication, grâce aux *shadow masks*. Toutes les opérations sont en outre conduites dans une même enceinte sous vide, garantissant ainsi l'absence d'oxygène et

d'impuretés. Malheureusement, une grosse partie des matériaux est gaspillée sur les parois du bâti : une proportion d'environ 5 % seulement sert réellement à la fabrication des couches actives. Au vu du coût des petites molécules employées, cette perte constitue un inconvénient de taille pour les industriels et explique en grande partie les prix prohibitifs des produits OLED actuellement disponibles sur le marché. En outre, la taille des écrans réalisés selon cette technique demeure limitée par la taille des bûts d'évaporation. Dans notre cas, les nanocristaux ne peuvent pas être évaporés : il a donc fallu trouver une autre technique afin de les déposer au sein de l'empilement.

Le LANGMUIR-SCHAEFER *stamping*

Les chercheurs ont réalisé très tôt que, pour pouvoir tirer pleinement parti des propriétés d'émission des nanocristaux, il est indispensable de déposer ces derniers en films compacts et homogènes afin d'éviter la présence de trous, de joints de grains et de zones interstitielles. [4] Si le film n'est pas continu, l'émission pourra en effet avoir lieu en dehors de la couche de *quantum dots* entraînant ainsi des pertes d'efficacité et une altération de la pureté de couleur du dispositif. Dans l'optique d'une transposition à l'échelle industrielle, la technique de dépôt du film de nanocristaux devra idéalement permettre d'obtenir une couche présentant les caractéristiques sus-citées tout en minimisant les coûts.

En ce qui concerne la présente étude, le choix s'est naturellement porté sur une technique développée au laboratoire : le LANGMUIR-SCHAEFER *stamping*. Peu gourmande en matière première, cette approche permet de produire par voie sèche des films homogènes et continus, conduisant à l'obtention de structures compactes sans altération des couches de polymères ou de petites molécules déjà présentes dans l'empilement. [8] Sa mise en œuvre se déroule comme suit :

1. Une cuve de LANGMUIR, en Téflon, est tout d'abord remplie d'eau déionisée et filtrée.
2. Des gouttes de solution colloïdale de nanocristaux dans le chloroforme sont alors déposées à la surface de l'eau de manière homogène, en plusieurs endroits. La présence de ligands organiques hydrophobes à la surface des particules garantit leur flottaison tandis que le chloroforme — très volatile et peu miscible avec l'eau — assure leur répartition à la surface.
3. Après évaporation du chloroforme et dispersion des nanocristaux, ces derniers sont comprimés à l'aide de deux barrières actionnées à vitesse très lente par des moteurs électriques. Au cours de cette étape, l'évolution de la pression de surface est contrôlée au moyen d'une balance de *Wilhelmy*.
4. Lorsque les nanocristaux sont suffisamment compactés et que la tension de surface atteint une valeur donnée, un tampon de polydiméthylsiloxane (PDMS) est alors délicatement approché de la surface de l'eau et brièvement mis en contact avec celle-ci puis retiré avec soin. De nature hydrophobe également, le tampon de PDMS permet de collecter un film de nanocristaux et un léger recuit à environ 70 °C permet d'éliminer l'eau résiduelle.
5. Dans la boîte à gants du *cluster* d'évaporation, en salle blanche, le tampon contenant les nanocristaux garantit le dépôt d'un film sec sur les couches de petites molécules déjà réalisées et les derniers matériaux de l'empilement peuvent enfin être évaporés.

Pour davantage de clarté, l'intégralité du processus est représentée de manière schématique sur la figure 4.3.

Alliant les avantages respectifs des techniques de *stamping* et de LANGMUIR-SCHAEFER, l'approche décrite ci-dessus présente de nombreux points forts : facilité de mise en œuvre, économie de matière et contrôle de l'épaisseur et de l'homogénéité. Si le principe de cette méthode peut paraître très simple, plusieurs paramètres doivent tout de même être optimisés avant que les films ne présentent les caractéristiques recherchées.

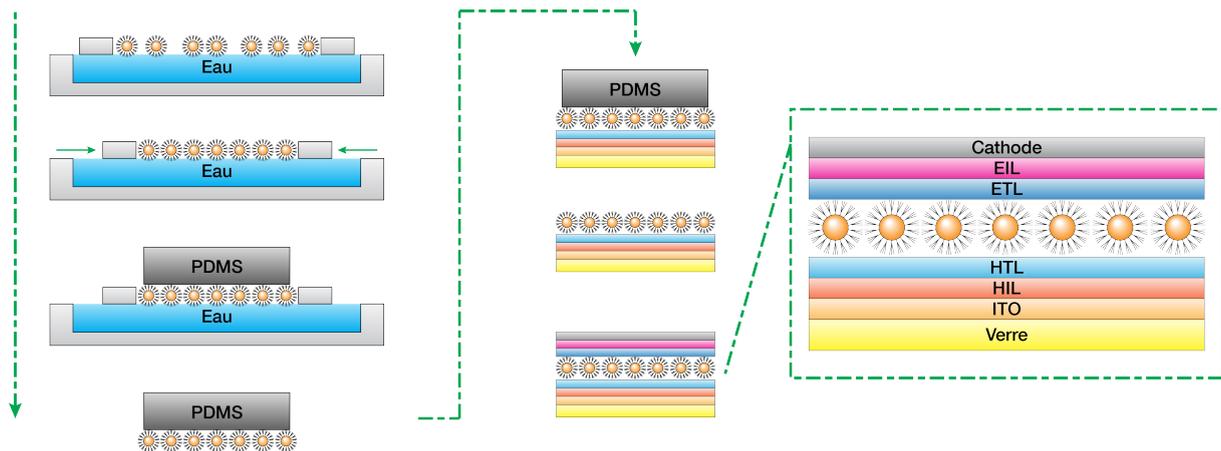


Fig. 4.3 | Schéma illustrant la méthode de LANGMUIR-SCHAEFER *stamping* qui permet de reporter, par voie sèche, un film de nanocristaux au sein de l'empilement QD-LED. (d'après [8])

4.2.2 | Optimisation de la qualité du dépôt de QDs

Préparation des tampons de PDMS

Le polydiméthylsiloxane est un élastomère transparent, doté d'une très faible énergie de surface (19,8 mN/m) provenant de la présence des groupements siloxane. Un tampon de PDMS peut ainsi relâcher facilement les molécules qui sont adsorbées à sa surface : il s'agit justement du phénomène recherché pour le report de la couche de nanocristaux dans l'empilement. Cette approche, historiquement décrite dans le cas de films de nanocristaux par BULOVIĆ *et al.* [9], a déjà été utilisée à plusieurs reprises au sein du laboratoire [8, 10].

Traditionnellement, les tampons de PDMS sont préparés en combinant un élastomère de base (*SYLGARD Silicone Elastomer-184*) et un agent durcisseur dans un rapport de 10:1. [11] Après un mélange vigoureux des deux précurseurs, l'ensemble est mis à dégazer par exemple sous une cloche à vide. Le mélange est ensuite transféré dans une boîte de Pétri où un morceau de silicium aura préalablement été placé. Ce dernier permettra de garantir une très faible rugosité de surface lorsque les tampons seront démoulés. Pour finir, 5 heures de recuit à 60 °C sont nécessaires pour que le PDMS réticule et durcisse. Après cette ultime opération, des morceaux de polymère sont découpés à la demande au moyen d'un cutter puis détachés délicatement du fond de la boîte (figure 4.4).

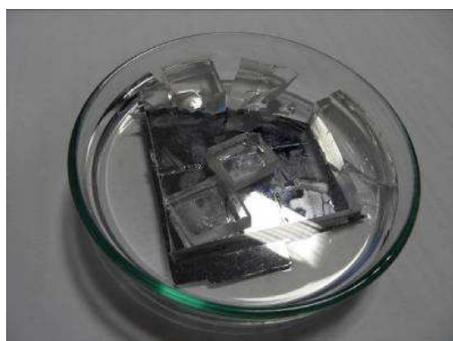


Fig. 4.4 | Photographie de la boîte contenant le substrat de silicium et le mélange nécessaire à l'élaboration des futurs tampons de PDMS.

Au début de l'étude, les tampons obtenus en suivant le protocole exposé ci-dessus étaient très cassants et ne se décollaient correctement du substrat de silicium que dans de rares cas. La proportion

de durcisseur par rapport à l'élastomère a tout d'abord été réduite — passant de 10:1 à 10:0,8 — sans amélioration notable de l'élasticité des tampons. Il a donc été décidé de ramener la durée d'étuvage à 2 h 15 au lieu de 5 h, ce qui a finalement permis d'obtenir une matière très facile à décoller et non cassante. La nécessité d'une telle modification par rapport au protocole standard provient certainement du fait que l'élastomère dont nous disposions datait de plus d'un an et avait dû commencer à durcir pendant son stockage au laboratoire.

Validation de l'état de la couche des nanocristaux pendant la compression

Les substances susceptibles de former des monocouches sont souvent *amphiphiles*² : une chaîne hydrophobe les rend insolubles dans l'eau tandis qu'une tête hydrophile leur permet de se disperser plus facilement tout en garantissant que les molécules restent à la surface. En pratique, lorsque de tels composés (contenus dans un solvant insoluble dans l'eau) sont déposés sur une surface d'eau à l'aide d'une micro-seringue, la solution se disperse rapidement afin de couvrir l'aire disponible. À mesure que le solvant s'évapore, une monocouche appelée « film de LANGMUIR » est formée (figure 4.5).

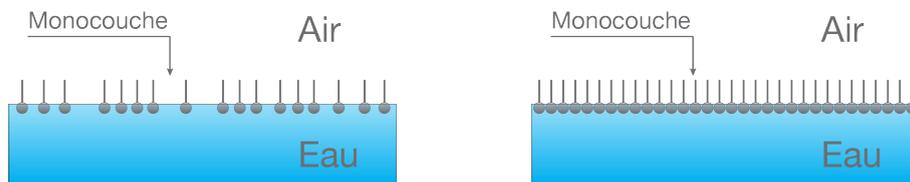


Fig. 4.5 | Illustration en coupe de la formation d'une monocouche à l'interface air/eau avant (à gauche) et après (à droite) compression.

Pour des films moléculaires, le tracé des courbes de la pression de surface en fonction de l'aire par molécule peut être interprété en considérant différents régimes. Lorsque l'aire accessible pour la monocouche est importante, la distance entre les molécules adjacentes est grande et leurs interactions sont faibles. Le film peut alors être considéré comme un gaz bi-dimensionnel. Dans ces conditions, la monocouche ne modifie quasiment pas la tension superficielle de l'eau. Tandis que la surface disponible est réduite à l'aide d'un système de barrières, les molécules commencent à se repousser entre elles. Dans cette configuration à deux dimensions, la grandeur analogue à la pression est appelée *pression de surface*, notée π . Elle est donnée par la relation

$$\pi = \gamma_0 - \gamma \quad (4.1)$$

où γ_0 représente la tension superficielle de la phase inférieure (ici, l'eau) et γ la tension de surface lorsque la monocouche est présente à l'interface.

L'illustration de la figure 4.6 met en évidence les différents régimes observés lors de la compression du film.

Dans le cas du film de nanocristaux, le palier signe de la transition entre la phase « gaz » et la phase « liquide » — lorsque les espèces chimiques se réorganisent afin de minimiser la surface du film — peut parfois tendre à disparaître puisque les ligands entourent totalement les nanocristaux : la phase de réarrangement n'a donc pas lieu.

Si l'aire disponible est encore réduite, lorsque les nanocristaux sont complètement repoussés les uns contre les autres (zone solide), la pression de surface atteint un maximum et le film formé finit par craquer : c'est le *collapse*. Ce dernier se traduit visuellement par l'apparition de lignes dues aux forces de cisaillement produites par la fermeture des barrières (figure 4.7). Si les dépôts de nanocristaux sont effectués après le *collapse*, il est facile d'imaginer que les dispositifs réalisés à partir de tels films seront nécessairement inhomogènes.

2. Une espèce chimique est dite amphiphile lorsqu'elle possède à la fois un groupe hydrophile et un groupe hydrophobe.

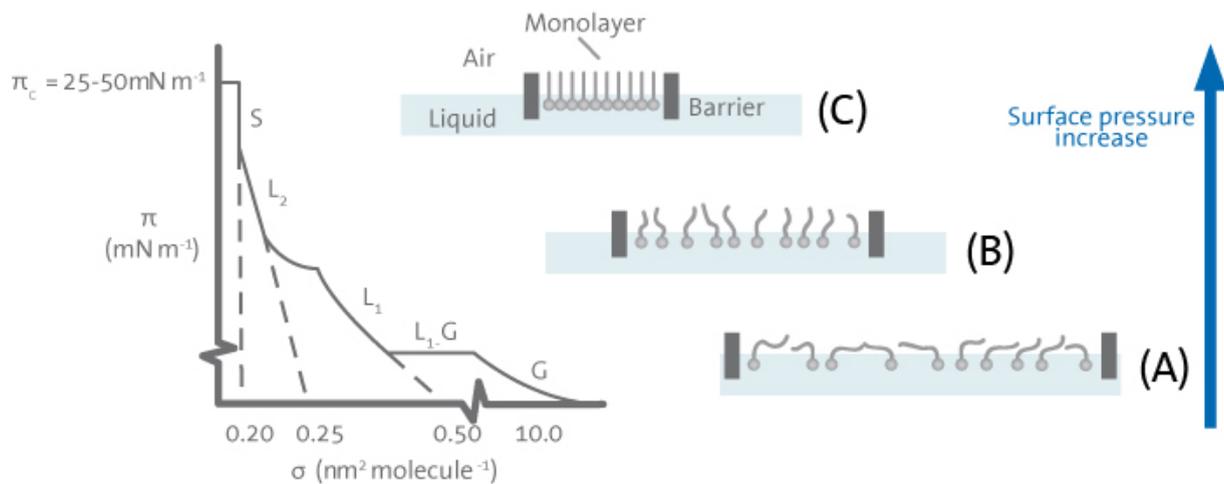


Fig. 4.6 | Représentation des « isothermes » de la pression de surface en fonction de l'aire pour un film de LANGMUIR et des molécules à différentes étapes.

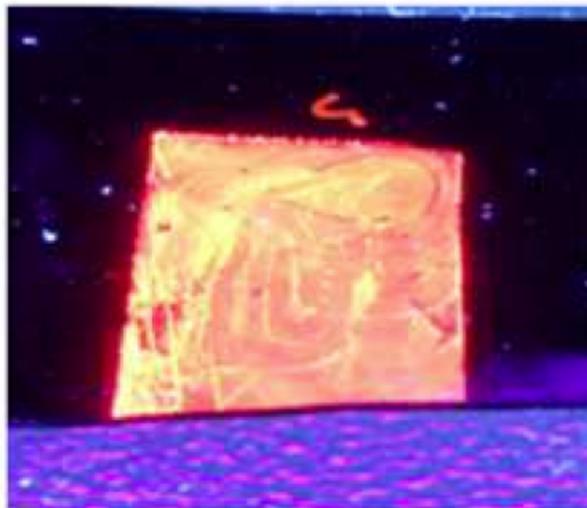


Fig. 4.7 | Photographie d'un film de nanocristaux ayant subi un *collapse*, observé sous lampe UV.

Sachant qu'il est essentiel de pouvoir former des films compacts, continus et d'une épaisseur proche de la monocouche, les nanocristaux doivent être récupérés à l'aide du tampon de PDMS juste avant le *collapse* (au moment où ceux-ci sont parfaitement compactés). Selon des études préliminaires, nous avons déterminé que la pression à atteindre dans les cas des nanoparticules à base d'InP serait d'environ 40 mN/m. Un exemple d'isotherme obtenu à partir d'une solution de nanocristaux d'InP/ZnS à 1 mg/mL est présenté sur la figure 4.8.

En pratique, les films sont beaucoup plus continus et homogènes lorsque la concentration de la solution de nanocristaux est faible. Une simple constatation permet d'expliquer ce phénomène : lorsque la dispersion d'une goutte de solution de nanocristaux sur l'eau est observée sous lampe UV, un vortex se forme au moment où celle-ci atteint la surface. Provenant de l'évaporation très rapide du chloroforme, ce phénomène met en mouvement les particules qui se dispersent sur un périmètre donné en s'éloignant du lieu de dépôt de la goutte. Lorsque la concentration de la solution de nanocristaux est élevée, une agglomération est clairement visible dans ces zones périphériques. En revanche, à faible concentration, davantage de gouttes de solution sont dispersées et la répartition des nanocristaux est donc beaucoup

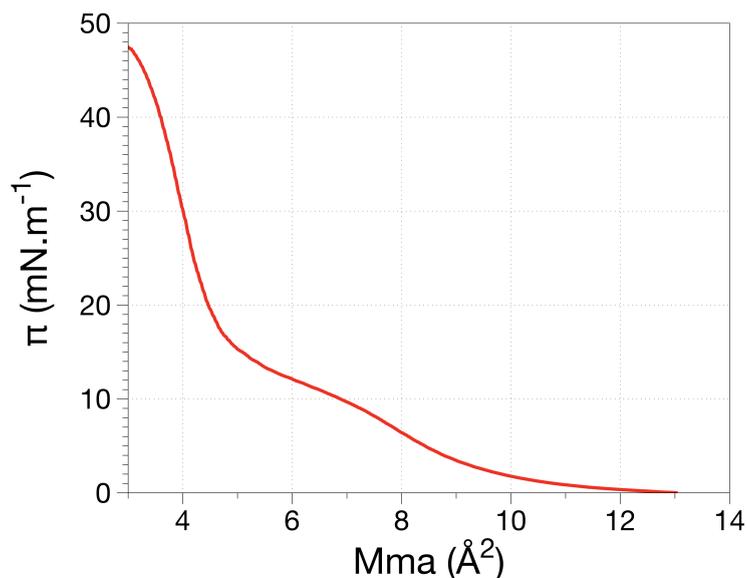


Fig. 4.8 | Exemple de courbe isotherme reliant la pression de surface à l'aire par molécule pour une solution de nanocristaux d'InP/ZnS à 1 mg/mL.

plus homogène. D'après les essais réalisés, il semblerait que l'emploi d'une solution de nanocristaux concentrée à 1 mg/mL permette de travailler dans des conditions optimales. Une photographie du dispositif expérimental utilisé est présentée ci-dessous (figure 4.9).

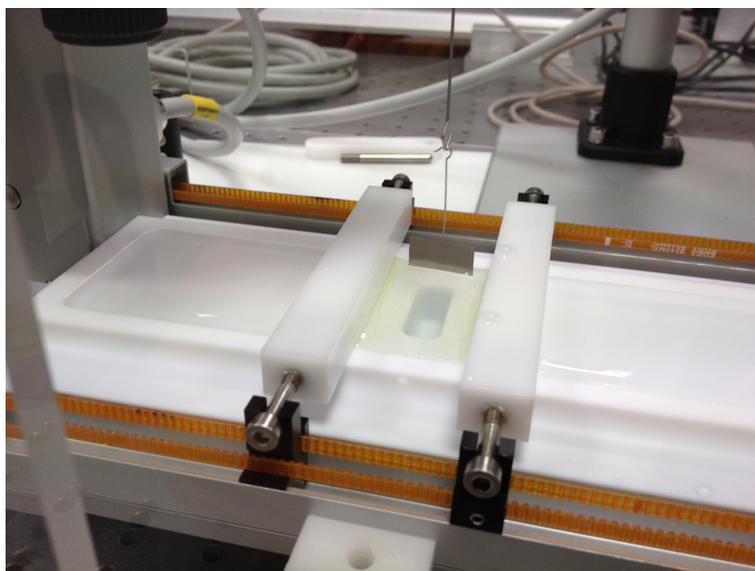


Fig. 4.9 | Photographie de la cuve de LANGMUIR lors de la compression d'un film de nanocristaux d'InP/ZnS.

La vitesse de fermeture des barrières en Téflon joue également un rôle important : trop élevée, elle ne laisserait pas le temps aux nanocristaux de se réorganiser correctement à la surface de l'eau. Compte tenu des faibles dimensions de la cuve employée (195×51 mm), celle-ci a été fixée à 5 mm/min : à cette vitesse, la phase de compression dure environ un quart d'heure. Les premières étapes d'optimisation de la qualité des films de nanocristaux ayant été menées à bien, des essais d'intégration en dispositifs ont ensuite été réalisés selon le protocole précédemment exposé (figure 4.3).

4.3 | Élaboration des dispositifs

Suite aux phases d'adaptation de la technique de dépôt aux nanoparticules dont nous disposions, l'étude a ensuite porté sur l'optimisation de l'empilement à réaliser pour obtenir un dispositif fonctionnel. Pour cela, il est tout d'abord nécessaire de connaître les niveaux HOMO/LUMO des nanocristaux introduits dans la structure de type OLED : ceux-ci ont en effet une influence directe sur le choix des autres matériaux mis en jeu.

4.3.1 | Propriétés des nanocristaux employés

Détermination des niveaux HOMO/LUMO

Pour l'intégration en dispositifs, trois solutions de nanocristaux à base d'InP ont principalement été testées : un échantillon d'InP/ZnSeS synthétisé au laboratoire, ainsi que deux solutions de particules achetées chez Aldrich dont les émissions sont respectivement situées dans le rouge (630 nm) et le vert (530 nm). Les QDs d'Aldrich, initialement en solution dans le toluène, ont dû être transférés dans le chloroforme par précipitation à l'aide de méthanol. En effet, le toluène possède un point d'ébullition supérieur à celui du chloroforme (111 °C contre 61 °C) et ne permettra donc pas une bonne répartition des particules à la surface de l'eau contenue dans la cuve de LANGMUIR.

Afin d'optimiser l'empilement OLED, nous souhaitons déterminer les niveaux des nanocristaux d'InP/ZnSeS par électrochimie. Cependant, le temps nous a manqué pour résoudre les problèmes rencontrés avec cette méthode. Les niveaux des nanocristaux ont donc dû être estimés de manière approximative (figure 4.10) en se basant sur les courbes théoriques d'évolution de la largeur de bande interdite en fonction de la taille (voir chapitre 3) pour des particules d'InP³. Les diamètres moyens sont quant à eux calculés à partir des spectres de photoluminescence.

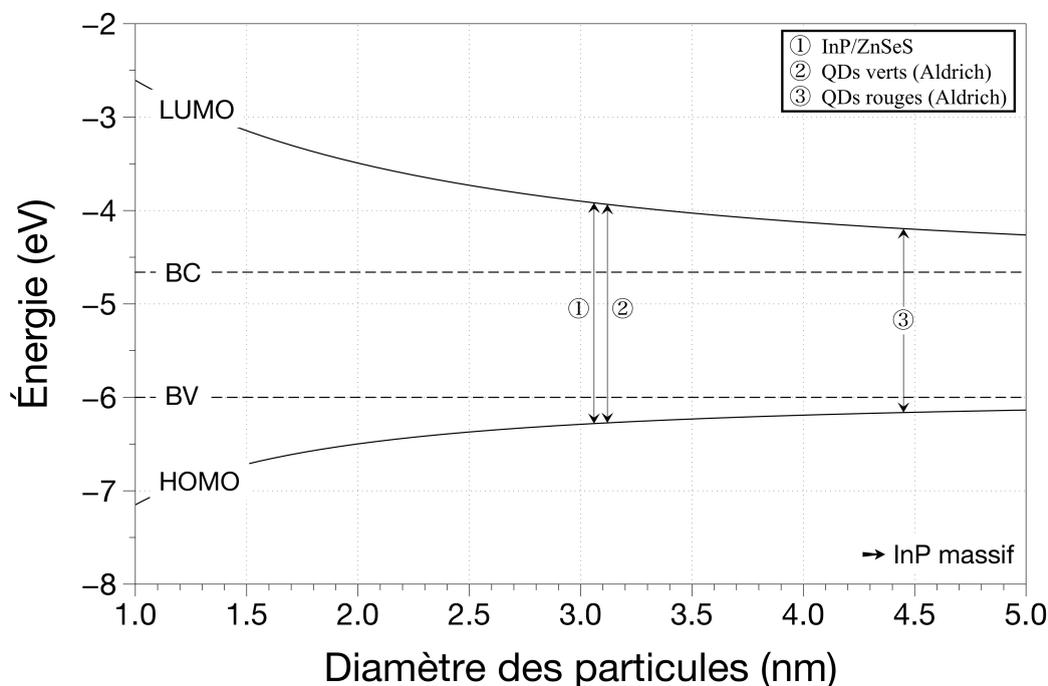


Fig. 4.10 | Estimation de la position des niveaux HOMO/LUMO associés aux différents nanocristaux employés pour la réalisation de dispositifs électroluminescents.

3. Ce modèle ne rend pas compte la présence du sulfure de zinc dans les particules réelles, mais permet tout de même d'estimer approximativement la position des niveaux HOMO/LUMO.

Estimation du rendement quantique de fluorescence

Des mesures de rendement quantique de fluorescence par rapport à une solution de Rhodamine 6G dans l'éthanol (voir annexe B) ont également été conduites pour les trois échantillons précédemment cités. Les propriétés des nanocristaux employés sont résumées dans le tableau 4.1.

Échantillon	Pic de PL	Rendement	Niveau HOMO	Niveau LUMO
InP/ZnSeS	540 nm	10 %	-6,3 eV	-3,9 eV
QDs verts (Aldrich)	530 nm	22 %	-6,3 eV	-3,9 eV
QDs rouges (Aldrich)	630 nm	4 %	-6,2 eV	-4,2 eV

Tab. 4.1 | Caractéristiques des nanocristaux utilisés pour l'intégration en QD-LEDs.

À première vue, le lecteur pourrait légitimement s'interroger sur l'intérêt d'intégrer des nanocristaux présentant des rendements quantiques aussi faibles. Mais le temps disponible ne permettant raisonnablement pas de se livrer à l'optimisation complète des dispositifs, il a été convenu de focaliser l'étude sur l'obtention d'une « preuve de concept » portant sur l'intégration de nanocristaux III-V dans des dispositifs de type OLED. Ce travail peut donc être perçu comme une validation préliminaire, notamment en ce qui concerne les nombreux paramètres liés au dépôt de la couche de nanocristaux et à l'empilement. Cependant, quelques pistes permettant d'améliorer les performances de nos QD-LEDs seront le plus souvent possible mises en exergue dans la suite de ce document.

4.3.2 | Choix des matériaux

Différents empilements ont été testés, partant des résultats reportés dans la littérature. [8, 12, 13] La détermination des épaisseurs optimales, réalisée au sein du laboratoire, repose sur trois données essentielles :

- les résultats de simulations optiques (logiciel SETFOS)
- les valeurs des longueurs de diffusion des porteurs de charges dans les matériaux considérés
- l'équilibre des charges

Dans le cas présent, l'ajustement de la cavité optique ne nécessite pas d'être approfondi puisque les dispositifs finaux sont de type *bottom emission* : la lumière est en effet émise à travers le substrat de verre-ITO. Les calculs théoriques semblent indiquer que les niveaux HOMO des nanocristaux à base d'InP sont probablement assez bas, aux alentours de -6,3 eV. Il est donc surtout apparu indispensable de trouver un matériau transporteur d'électrons (ETL : *Electron Transport Layer*) possédant lui aussi un niveau HOMO situé dans cette gamme d'énergie.

Le niveau HOMO du matériau ETL devrait même être légèrement inférieur à celui de la couche émettrice afin de garantir un blocage efficace des trous, participant ainsi au bon équilibre des charges à l'intérieur du dispositif. Cependant, il n'existe à notre connaissance aucun matériau ETL permettant de satisfaire idéalement cette exigence. Les exemples de réalisations de QD-LEDs à base de nanocristaux d'InP rencontrés dans la littérature [12–15] recourent à un matériau nommé « TPBi ».

Ne disposant pas de ce composé au laboratoire, nous avons décidé de réaliser la couche de transport des électrons à partir de matériaux intervenant couramment dans la fabrication de dispositifs OLED — l'Alq₃, le Bphen, le BCP et le TestET — et dont les niveaux sont très voisins de ceux du TPBi (tableau 4.2).

Les différentes configurations testées en faisant varier la nature du matériau ETL sont résumées sur la figure 4.11.

Matériaux ETL	Niveaux HOMO (eV)	Niveaux LUMO
Alq3	-5,7	-3,1
TestET	-6	-3,1
TPBi	-6,3	-2,8
BCP	-6,4	-2,9
Bphen	-6,4	-3

Tab. 4.2 | Niveaux énergétiques des matériaux ETL.

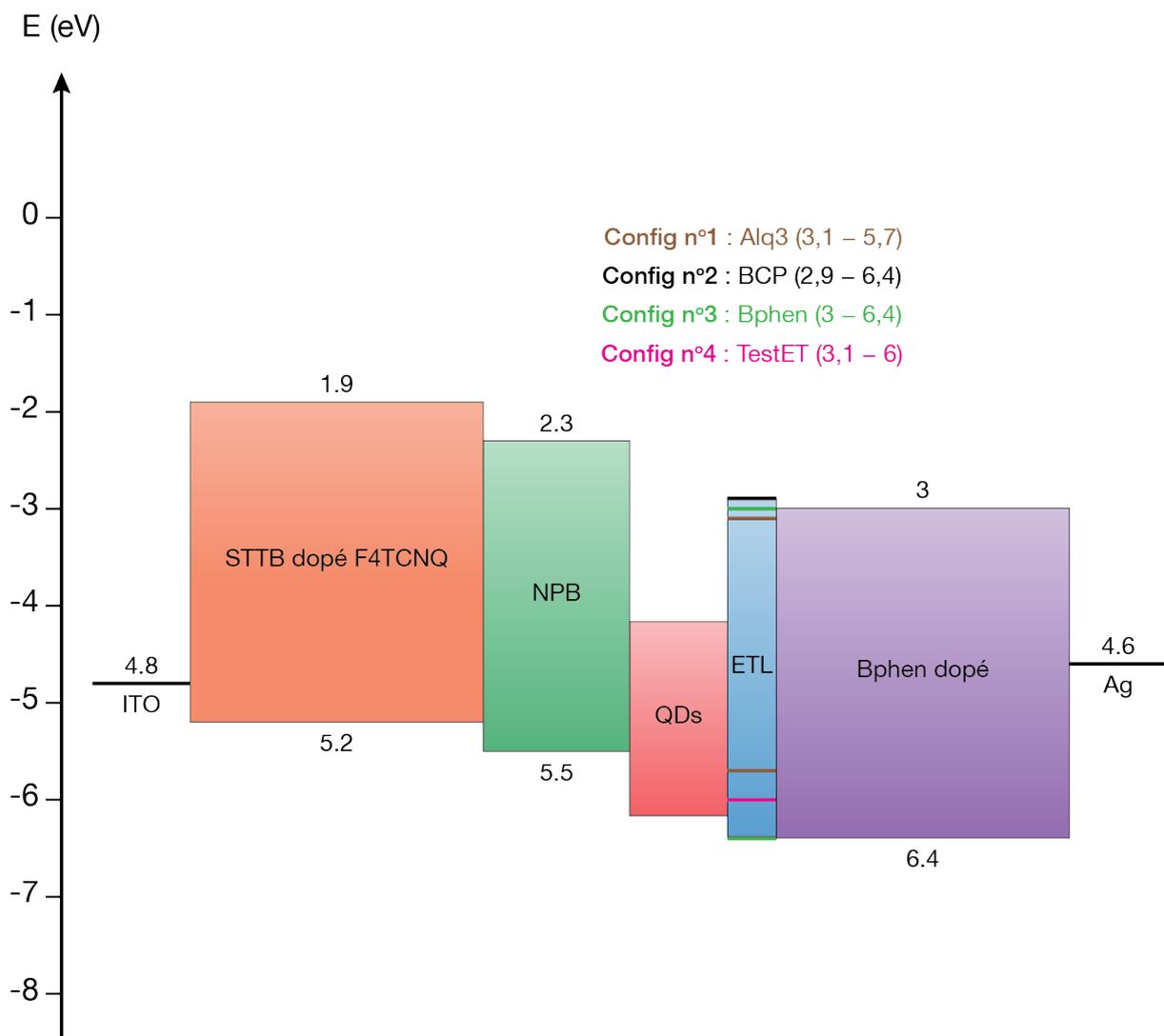


Fig. 4.11 | Schéma des différents empilements réalisés.

Un véhicule de test a donc été réalisé pour chaque configuration. Par plaque, les QD-LEDs ont en pratique été élaborées à partir de deux dépôts de nanocristaux distincts pour chacune des trois solutions (de NCx) précédemment citées soit six diodes au total, plus une diode témoin sans QDs. Cette démarche permet de multiplier les tests en faisant par exemple varier l'épaisseur de la couche transférée (figure 4.12).

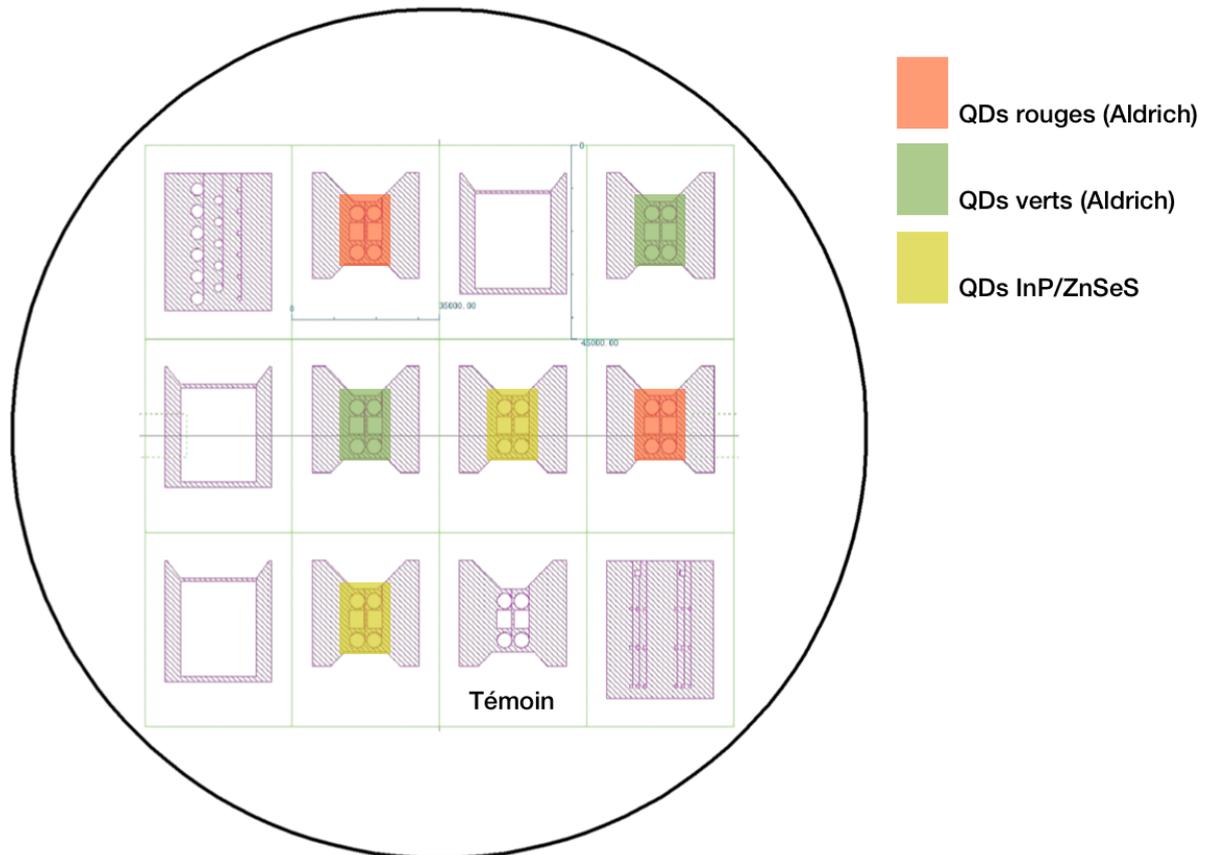


Fig. 4.12 | Représentation schématique du véhicule de test réalisé sur un *wafer* de 200 mm. Les carrés de couleur indiquent les zones couvertes par les différents films de nanocristaux après transfert.

L'Alq₃, matériau souvent utilisé pour la réalisation d'OLEDs standard, a rapidement dû être écarté en raison de son émission trop proche de celle des nanocristaux employés qui fluorescent dans le vert à 485 nm. En effet, l'analyse des diodes issues de l'intégration de ces derniers ne permet pas de distinguer les contributions exactes provenant de l'Alq₃ d'une part, et de la couche active à base de QDs d'autre part.

Quant aux empilements contenant du BCP et du Bphen, ils n'ont pas non plus permis de distinguer une émission nette de la part des nanocristaux au sein du dispositif. Sachant que la technique de transfert n'était pas encore bien optimisée à l'époque, la qualité médiocre des films de nanocristaux transférés a probablement joué un rôle prépondérant dans l'échec de ces tests.

Tout en renforçant les efforts consistant à ajuster les paramètres de dépôt, un ultime matériau ETL a été mis à l'épreuve : le TestET. Cette configuration (n°4) a donné des résultats encourageants : pour la première fois, l'enregistrement d'un spectre d'émission sous une tension de 5 V révèle en effet une contribution pouvant provenir de la couche de particules (figure 4.13). Dans ce cas, il s'agit des nanocristaux InP/ZnSeS dotés d'une coquille à gradient de composition.

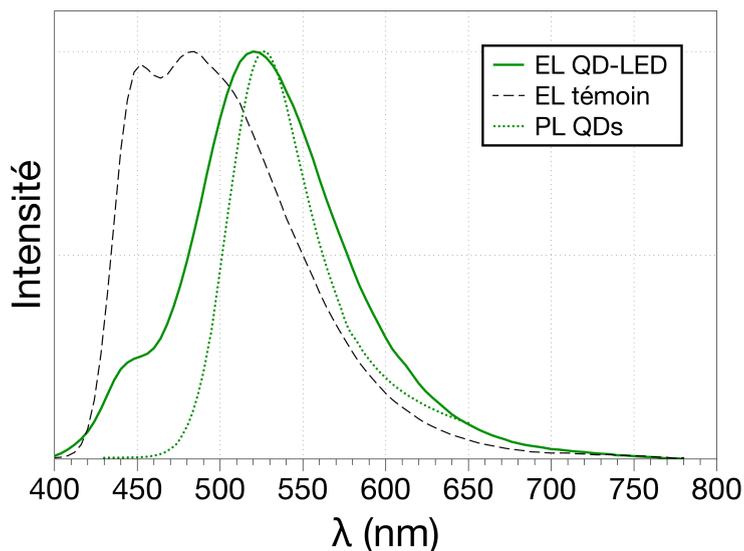


Fig. 4.13 | Spectre d'électroluminescence (EL, courbe pleine verte) sous 5 V d'un dispositif élaboré selon la configuration n°4 et dans lequel ont été intégrés des nanocristaux dotés de coquilles ZnSeS. Les spectres d'EL de la diode témoin sans QDs (courbe noire) et de photoluminescence des QDs en solution (PL, excitation : 400 nm, courbe verte en pointillés) sont fournis pour comparaison.

Au vu de ces observations prometteuses, il a par la suite été décidé de poursuivre la réalisation de dispositifs tests sur le modèle de la configuration n°4 en modifiant uniquement les paramètres de dépôt des nanocristaux.

4.3.3 | Caractérisations électro-optiques

Dispositifs réalisés à partir des QDs d'Aldrich

Sans faire varier l'empilement et en conservant toujours le TestET comme couche ETL (configuration n°4, figure 4.11), des essais ont été réalisés en modifiant la nature et la morphologie de la couche émettrice c'est-à-dire du film de QDs. Parmi les trois types de nanocristaux présentés ci-dessus, seuls les QDs émettant dans le vert et le rouge achetés chez Aldrich ont été utilisés pour cette première plaque. La méthode de dépôt étant mieux maîtrisée qu'au début des tests, il a été décidé de fabriquer trois diodes pour chaque solution de nanocristaux (en faisant varier les épaisseurs transférées, soit six diodes au total plus un témoin). En effet, les résultats préliminaires semblaient indiquer que l'électroluminescence ne provenait pas uniquement de la couche de nanocristaux mais s'accompagnait aussi d'émissions caractéristiques du NPB et du TestET. Pensant que l'épaisseur de la couche n'était pas suffisante pour « absorber » les porteurs injectés dans le dispositif, nous avons donc décidé de vérifier cette hypothèse.

La faible stabilité sous tension des dispositifs réalisés n'a malheureusement pas permis de réaliser des caractérisations complètes de ces derniers. Cependant, chaque mesure a été précédée d'une acquisition du spectre d'électroluminescence sous une tension d'environ 5 V afin de repérer d'éventuelles contributions provenant d'une émission de la couche de nanocristaux. Dans le cas des diodes réalisées à partir des QDs émettant dans le rouge (Aldrich), on remarque ainsi que l'émission est légèrement décalée par rapport au témoin (figure 4.14).

Par rapport au dispositif témoin (sans nanocristaux), on observe une légère modification des spectres d'électroluminescence enregistrés pour les diodes à base de QDs émettant dans le rouge. Leur émission tend effectivement à se décaler vers la position du pic de photoluminescence mesuré en solution. Cependant, la lumière émise par ces QD-LEDs n'est clairement pas rouge : cela s'explique en partie

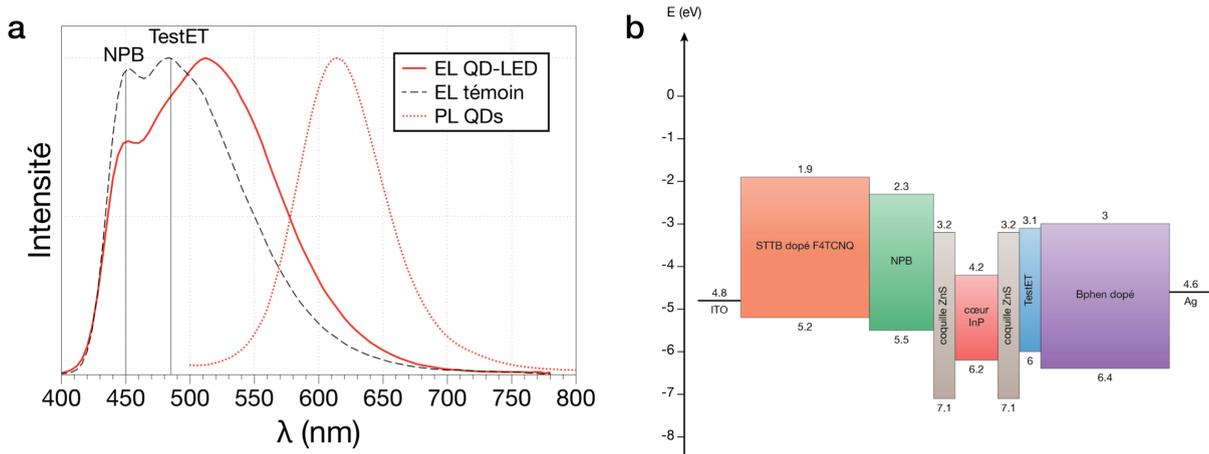


Fig. 4.14 | (a) Spectre d'électroluminescence (courbe pleine rouge) sous 5 V d'un dispositif élaboré selon la configuration n°4 et dans lequel ont été intégrés des nanocristaux d'Aldrich émettant dans le rouge. Les spectres d'EL de la diode témoin (courbe noire) et de photoluminescence des QDs en solution (excitation : 480 nm, courbe rouge en pointillés) sont fournis pour comparaison. (b) Schéma théorique de l'empilement réalisé.

par le fait que la couche de nanocristaux est relativement inhomogène, produisant ainsi de nombreuses fuites à l'intérieur de la structure. En outre, le faible rendement quantique de ces nanocristaux (4 %) laisse à penser que les porteurs injectés ne pourront pas se recombiner efficacement au sein de la couche active proprement dite. L'excès de charges n'ayant pu être « absorbé » par le film de QDs, celles-ci se recombinent donc majoritairement dans les autres matériaux (ici le NPB sort à 450 nm et le TestET à 485 nm).

Les observations semblent en revanche indiquer que l'épaisseur de la couche de nanocristaux n'est pas en cause : l'augmentation de celle-ci n'induit pas d'amélioration tangible du spectre d'émission des dispositifs. Bien au contraire, les diodes élaborées à partir de films de QDs plus épais ont tendance à se dégrader durant les ultimes phases de dépôt des matériaux de l'empilement (TestET, Bphen dopé et électrode d'argent).

Les diodes réalisées à partir des QDs émettant dans le vert (Aldrich) donnent lieu à des spectres d'émission semblables, où la contribution provenant de la couche de nanocristaux est toujours accompagnée d'une émission d'autres matériaux présents dans l'empilement (figure 4.15).

En comparant les spectres d'électroluminescence mesurés pour les diodes à base de QDs émettant dans le vert au dispositif témoin, on constate comme précédemment que leur émission tend effectivement à se décaler vers la position du pic de photoluminescence mesuré en solution. Toutefois, la lumière produite par ces QD-LEDs n'est pas véritablement verte. Malgré un rendement quantique (22 %) supérieur aux particules précédemment testées, ces QDs ne parviennent encore pas à recombiner efficacement l'intégralité des charges issues des électrodes.

Quelques conclusions peuvent être formulées à l'issue des caractérisations de cette plaque. Tout d'abord, il est inutile de chercher à transférer des films de nanocristaux épais dans l'empilement. Le cas échéant, cela semble nuire à la stabilité de la QD-LED en donnant souvent lieu à un phénomène de noircissement⁴. La mise en œuvre du dépôt de QDs (répartition des particules à la surface de l'eau, qualité du *stamp*, séchage à l'étuve) doit ensuite être réalisée avec le plus grand soin afin que des films compacts et homogènes puissent être produits. Enfin, l'optimisation passera nécessairement par

4. Le plus souvent, ce dernier est déjà présent avant la mesure.

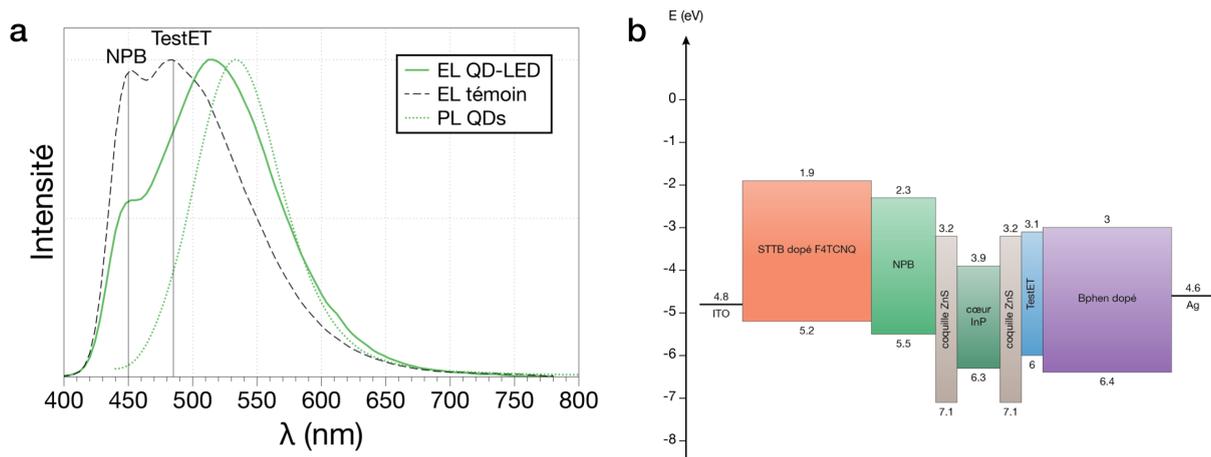


Fig. 4.15 | (a) Spectre d'électroluminescence (courbe pleine verte) sous 5 V d'un dispositif élaboré selon la configuration n°4 et dans lequel ont été intégrés des nanocristaux d'Aldrich émettant dans le vert. Les spectres d'EL de la diode témoin (courbe noire) et de photoluminescence des QDs en solution (excitation : 420 nm, courbe verte en pointillés) sont tracés pour comparaison. (b) Schéma théorique de l'empilement réalisé.

l'utilisation de nanocristaux dotés du rendement quantique le plus important possible afin de donner lieu à un maximum de recombinaisons radiatives au sein de la couche active et non dans les autres matériaux de l'empilement.

Dispositifs réalisés à partir des QDs InP/ZnSeS du laboratoire

Faute de temps disponible pour l'optimisation du rendement des nanocristaux synthétisés au laboratoire, la seconde et dernière plaque test a reçu uniquement des dépôts issus de la solution contenant les particules InP/ZnSeS à gradient de composition qui avaient donné des premiers résultats encourageants (voir figure 4.13). L'objectif de ce dernier essai consistait à réaliser des QD-LEDs suffisamment stables pour qu'au moins l'une d'entre elles puisse être caractérisée complètement sans se dégrader.

Par rapport au dispositif témoin, les diodes à base de nanocristaux InP/ZnSeS synthétisés au laboratoire présentent des spectres d'électroluminescence similaires à celui observé précédemment lors des tests préliminaires concernant le choix du matériau ETL (figure 4.16).

L'allure de la réponse sous tension du dispositif QD-LED comporte toujours une contribution attribuée à l'émission du NPB, mais celle-ci est légèrement plus faible qu'auparavant. Cela s'explique partiellement par une meilleure maîtrise de la technique de dépôt des nanocristaux, améliorant ainsi la qualité des couches transférées. Comme cela a été évoqué ci-dessus, la caractérisation complète des diodes contenant les QDs n'est pas aisée en raison de leur faible stabilité sous tension. Les mesures effectuées sur les QD-LEDs de cette dernière plaque ont donc été réduites au domaine des tensions positives uniquement afin de minimiser les risques d'endommagement des dispositifs.

La tension de seuil à partir de laquelle la source QD-LED s'allume est maintenant plus faible, de l'ordre de 3,5 V, ce qui constitue un point positif. Les évolutions de la densité de courant et de la luminance ont donc été relevées (figure 4.17).

Il apparaît que les courants de fuite avant l'émission du dispositif à base de nanocristaux sont très élevés, ce qui provoque certainement un échauffement à l'intérieur de ce dernier. Ces courants de fuite peuvent avoir plusieurs causes : inhomogénéités, mauvaise efficacité des couches de blocage...

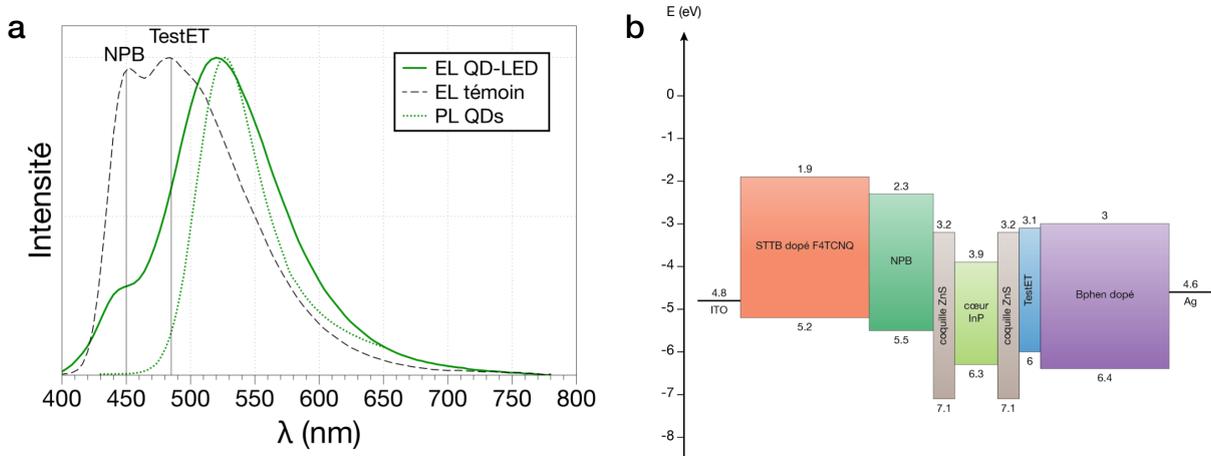


Fig. 4.16 | (a) Spectre d'électroluminescence (courbe pleine verte) sous 8 V d'un dispositif élaboré selon la configuration n°4 et dans lequel ont été intégrés des nanocristaux InP/ZnSeS émettant dans le vert. Les spectres d'EL de la diode témoin (courbe noire) et de photoluminescence des QDs en solution (excitation : 400 nm, courbe verte en pointillés) sont donnés pour comparaison. (b) Schéma théorique de l'empilement réalisé.

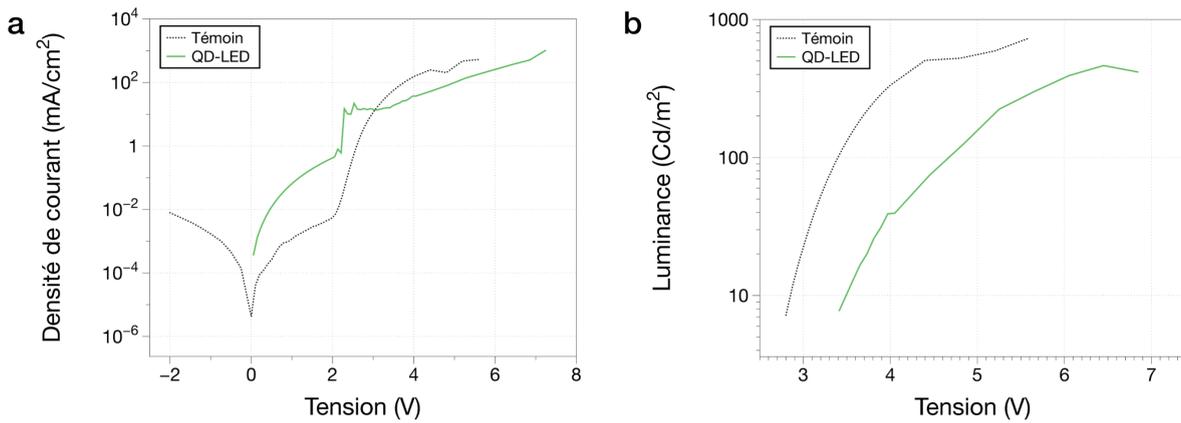


Fig. 4.17 | Évolution de la densité de courant (a) et de la luminance (b) en fonction de la tension appliquée pour la diode témoin (en pointillés noirs) et pour la QD-LED à base de nanocristaux (ligne pleine verte).

Afin de valider qu'au moins une partie de l'émission de nos QD-LEDs provient effectivement de la couche de nanocristaux, une mesure de photoluminescence a été réalisée sur l'empilement complet et sur le dispositif témoin sans QDs. En ajoutant à cette dernière courbe le spectre de photoluminescence enregistré sur les particules (en solution), il est possible de modéliser — moyennant un facteur d'ajustement de 0,18 ainsi qu'un léger décalage de 12 nm — la courbe de fluorescence observée pour la QD-LED (figure 4.18). Le *fit* ainsi réalisé présente une allure presque similaire à celle du dispositif contenant les nanocristaux.

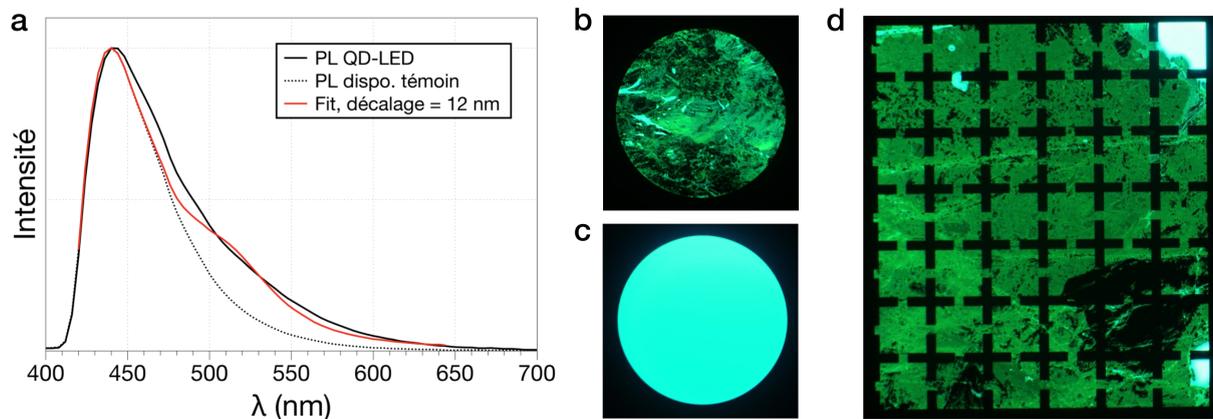


Fig. 4.18 | (a) Spectres de photoluminescence d'une diode à base de nanocristaux InP/ZnSeS (courbe pleine, en noir) et du dispositif témoin sans QDs (en pointillés noirs). Le spectre de fluorescence de la QD-LED peut être modélisé en ajoutant le signal de PL du dispositif témoin d'une part, et la courbe de PL des nanocristaux en solution multipliée par un facteur de 0,18 et décalée de 12 nm d'autre part. Photographie d'une QD-LED (b) et du dispositif témoin (c) sous une tension de 6 V. (d) Photographie, sous 6 V, d'une QD-LED de forme rectangulaire permettant de mettre en évidence les inhomogénéités du dépôt de nanocristaux.

Si ce dernier essai confirme bien que les QDs jouent réellement un rôle dans l'émission de lumière, les photographies des QD-LEDs révèlent en revanche que les films de nanocristaux transférés présentent toujours des imperfections. En effet, leur épaisseur n'est pas constante et ils présentent un certain nombre de trous ce qui est particulièrement néfaste à l'équilibre des porteurs au sein de l'empilement.

Bilan de partie

Plusieurs enseignements peuvent être tirés à la lueur des tests préliminaires d'intégration des nanocristaux à base d'InP dans des dispositifs de type QD-LED. Tout d'abord, une bonne maîtrise de la technique de dépôt est absolument indispensable à l'obtention de films homogènes et compacts qui permettront ainsi d'élaborer des diodes de qualité. L'optimisation des différents paramètres liés à la mise en œuvre de la technique de LANGMUIR-SCHAEFER *stamping* (purification de la solution de nanocristaux, concentration, qualité des tampons...) ne doit donc pas être négligée. Un soin particulier doit ensuite être apporté à la synthèse de QDs présentant un rendement quantique suffisant. Comme nous l'avons vu, dans le cas contraire l'émission « parasite » provenant d'autres couches de la structure sera prépondérante. Il faut également s'assurer que les nanocristaux demeurent bien stables tout au long du procédé de dépôt. Enfin, les caractéristiques des dispositifs devraient sans doute pouvoir être améliorées en ajustant plus finement la nature de l'empilement et les épaisseurs de couches.

En bref, les dispositifs réalisés au cours de cette étude et les caractérisations qui en découlent permettent de valider une première étape vers la réalisation de QD-LEDs à base de nanocristaux d'InP et attestent de la pertinence des stratégies employées.

Bibliographie

- [1] V. L. COLVIN, M. C. SCHLAMP et A. P. ALIVISATOS, « Light-emitting diodes made from cadmium selenide nanocrystals and a semiconducting polymer », *Nature*, vol. 370, no. 6488, p. 354–7, 1994. (cité en pages 1, 103 et 104)
- [2] K.-S. CHO, E. K. LEE, W.-J. JOO, E. JANG, T.-H. KIM, S. J. LEE, S.-J. KWON, J. Y. HAN, B.-K. KIM, B. L. CHOI et J. M. KIM, « High-performance crosslinked colloidal quantum-dot light-emitting diodes », *Nat. Photonics*, vol. 3, p. 341–5, 2009. (cité en pages xii et 104)
- [3] T. H. KIM, K.-S. CHO, E. K. LEE, S. J. LEE, J. CHAE, J. W. KIM, D. H. KIM, J.-Y. KWON, G. AMARATUNGA, S. Y. LEE, B. L. CHOI, Y. KUK, J. M. KIM et K. KIM, « Full-colour quantum dot displays fabricated by transfer printing », *Nat. Photonics*, vol. 5, p. 176–82, 2011. (cité en pages xii et 104)
- [4] Q. SUN, Y. A. WANG, L. S. LI, D. WANG, T. ZHU, J. XU, C. YANG et Y. LI, « Bright, multicoloured light-emitting diodes based on quantum dots », *Nat. Photonics*, vol. 1, p. 717–22, nov. 2007. (cité en pages 104 et 106)
- [5] W. K. BAE, J. KWAK, J. W. PARK, K. CHAR, C. LEE et S. LEE, « Highly Efficient Green-Light-Emitting Diodes Based on CdSe@ZnS Quantum Dots with a Chemical-Composition Gradient », *Adv. Mater.*, vol. 21, p. 1690–4, mai 2009. (cité en page 104)
- [6] L. QIAN, Y. ZHENG, J. XUE et P. H. HOLLOWAY, « Stable and efficient quantum-dot light-emitting diodes based on solution-processed multilayer structures », *Nat. Photonics*, vol. 5, p. 543–8, 2011. (cité en page 104)
- [7] B. S. MASHFORD, M. STEVENSON, Z. POPOVIC, C. HAMILTON, Z. ZHOU, C. BREEN, J. STECKEL, V. BULOVIĆ, M. G. BAWENDI, S. COE-SULLIVAN et P. T. KAZLAS, « High-efficiency quantum-dot light-emitting devices with enhanced charge injection », *Nat. Photonics*, vol. 7, no. 5, p. 407–412, 2013. (cité en page 104)
- [8] H. BOURVON, S. LE CALVEZ, H. KANAAN, S. MEUNIER-DELLA-GATTA, C. PHILIPPOT et P. REISS, « Langmuir–Schaeffer Monolayers of Colloidal Nanocrystals for Cost-Efficient Quantum Dot Light-Emitting Diodes », *Adv. Mater.*, vol. 24, no. 32, p. 4414–8, 2012. (cité en pages xii, 104, 106, 107 et 112)
- [9] L. KIM, P. O. ANIKEEVA, S. COE-SULLIVAN, J. STECKEL, M. G. BAWENDI et V. BULOVIĆ, « Contact printing of quantum dot light-emitting devices », *Nano Lett.*, vol. 8, p. 4513–7, déc. 2008. (cité en page 107)
- [10] D. ALDAKOV, D. TONDELIER, S. PALACIN et Y. BONNASSIEUX, « Ethanol-mediated metal transfer printing on organic films », *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 3, p. 740–5, mars 2011. (cité en page 107)
- [11] A. KUMAR, H. A. BIEBUYCK et G. M. WHITESIDES, « Patterning Self -Assembled Monolayers : Applications in Materials Science », *Langmuir*, vol. 10, no. 8, p. 1498–511, 1994. (cité en page 107)
- [12] J. LIM, W. K. BAE, D. LEE, M. K. NAM, J. JUNG, C. LEE, K. CHAR et S. LEE, « InP@ZnSeS, Core@Composition Gradient Shell Quantum Dots with Enhanced Stability », *Chem. Mater.*, vol. 23, no. 20, p. 4459–63, 2011. (cité en pages xi, 85, 94, 96, 98 et 112)
- [13] X. YANG, D. ZHAO, K. S. LECK, S. T. TAN, Y. X. TANG, J. ZHAO, H. V. DEMIR et X. W. SUN, « Full Visible Range Covering InP/ZnS Nanocrystals with High Photometric Performance and Their Application to White Quantum Dot Light-Emitting Diodes », *Adv. Mater.*, vol. 24, no. 30, p. 4180–5, 2012. (cité en pages xi, 85, 86 et 112)
- [14] Y. KIM, T. GRECO, C. IPPEN, A. WEDEL et J. KIM, « Indium phosphide (InP) colloidal quantum dot based light-emitting diodes designed on Flexible PEN substrate », *2013 IEEE 5th International Nanoelectronics Conference (INEC)*, p. 425–7, jan. 2013. (cité en page 112)

- [15] X. YANG, Y. DIVAYANA, D. ZHAO, K. S. LECK, F. LU, S. T. TAN, A. P. ABIYASA, Y. ZHAO, H. V. DEMIR et X. W. SUN, « A bright cadmium-free, hybrid organic/quantum dot white light-emitting diode », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 101, no. 23, p. 233110, 2012. (cité en page 112)

Bilan et perspectives

L'objectif principal de ce travail de thèse consistait dans un premier temps à synthétiser puis caractériser des nanocristaux à base de matériaux semi-conducteurs III–V. Dans un second temps, ces particules devaient être intégrées au sein de dispositifs opto-électroniques, en remplacement de la couche active organique des empilements OLED standards.

Cette étude a donc débuté par la mise au point d'un protocole chimique permettant d'élaborer des nanocristaux d'antimoniure d'indium, matériau dont la toxicité est inférieure à celle des chalcogénures de cadmium. En dépit de l'attrait que suscitent les propriétés physiques étonnantes des *quantum dots* d'antimoniure d'indium, seules quelques très rares publications faisaient initialement état de synthèses de particules à base de ce matériau. Outre leur forte dispersion en taille, ces nanocristaux n'étaient pas dotés de dimensions suffisamment faibles pour que le phénomène de confinement quantique puisse y être observé, et ne permettaient donc pas d'exploiter pleinement les formidables capacités de ce composé.

Au prix d'un travail de longue haleine, nous avons finalement réussi à identifier un assortiment de précurseurs et de surfactants — tous disponibles dans le commerce — ainsi que des conditions opératoires permettant de produire des nanocristaux d'antimoniure d'indium par le biais d'une injection de gaz. De nombreux essais ont en effet été nécessaires à la compréhension de l'influence de différents paramètres (nature des précurseurs et des ligands, température de réaction, durée d'injection, phase de recuit, etc.) sur les caractéristiques morphologiques et structurales des particules finales. Ainsi, les *quantum dots* d'antimoniure d'indium obtenus selon notre synthèse optimisée possèdent une composition stœchiométrique, un diamètre moyen de 8 nm, une dispersion en taille inférieure à 15 % et un seuil d'absorbance situé vers 2,2 μm .

Malheureusement, aucune photoluminescence n'a pu être détectée sur les particules élaborées selon notre protocole malgré une bonne cristallinité de leur cœur. Ce phénomène, probablement causé par la présence d'une coquille amorphe visible sur les images de microscopie à haute-résolution, constitue un obstacle majeur à l'emploi de nos nanocristaux au sein de dispositifs opto-électroniques. À notre avis, le problème pourrait être résolu par le développement de stratégies fondées sur des mécanismes tels que l'échange cationique ou l'attaque contrôlée des particules par de l'acide fluorhydrique. La première voie pourrait permettre de passiver la surface de la particule à l'aide d'un matériau tel que l'antimoniure de gallium, tandis que la seconde devrait éliminer la coquille amorphe et créer une couche protectrice par l'inclusion d'atomes de fluor dans le réseau. L'identification de conditions opératoires excluant l'emploi de précurseurs contenant des atomes d'oxygène représente également une alternative digne d'intérêt.

Le temps imparti ne nous permettant pas d'explorer convenablement les pistes précédemment évoquées, nous avons décidé de poursuivre notre objectif d'intégration de *quantum dots* III–V dans des dispositifs opto-électroniques en nous tournant vers un matériau non moins intéressant : le phosphore d'indium. Si quelques synthèses de nanocristaux à base de ce matériau conduisent à l'obtention d'excellentes propriétés luminescentes, la plupart des particules obtenues par ces procédés ne demeurent pas moins recouvertes de coquilles souvent fines. Ces dernières ne pouvant garantir la bonne photostabilité des cœurs, nous avons choisi d'élaborer des structures comportant des coquilles à gradient de composition.

Jusqu'alors peu évoquée dans la littérature, cette stratégie permet notamment d'accéder à des épaisseurs supérieures, gage d'une meilleure photo-stabilité ainsi que d'une excellente résistance à l'oxydation lors des étapes d'élaboration du dispositif. Les derniers résultats de cette étude sont particulièrement encourageants, puisque des nanocristaux pourvus d'une coquille de passivation épaisse — tout en conservant une valeur de rendement quantique d'émission de presque 50 % — ont finalement pu être synthétisés. La poursuite de ces travaux pourrait sans doute être orientée vers l'exploration de protocoles de synthèse donnant accès à la production de particules dotées de rendements de photoluminescence supérieurs, tout en conservant une excellente stabilité.

Enfin, partant des échantillons produits au fil de l'avancement des travaux concernant l'amélioration de la stabilité des nanocristaux de phosphore d'indium, nous avons entrepris la réalisation de dispositifs de type QD-LED. En moins de trois mois, des démonstrateurs présentant clairement une émission provenant en partie de la couche de nanocristaux ont été élaborés. En dépit des problèmes auxquels nous sommes toujours confrontés, ces résultats demeurent très encourageants : en effet, si nos démonstrateurs présentent des caractéristiques encore modestes, leur marge de progression est très importante. Ainsi, tout porte à croire qu'une amélioration des propriétés des particules et de leur dépôt, alliée à une optimisation de l'empilement, permettrait à de telles diodes électroluminescentes d'atteindre le niveau d'exigence requis pour des applications « grand public ».

A | Matériaux entrant dans la fabrication des OLEDs et QD-LEDs

Les noms complets et le rôle des différents matériaux utilisés dans les empilements OLED et QD-LED sont rassemblés dans le tableau ci-dessous.

Appellation	Nom complet	Rôle
AlQ ₃	Tris-(8-hydroxyquinoline)aluminium	ETL
BCP	Bathocuproïne	ETL
Bphen	Bathophenanthroline	ETL
NPB	N,N'-Di-[(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl]-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine	HTL
PVK	Poly(N-vinylcarbazole)	HTL
TPD	N,N'-Bis(3-méthylphényl)-N,N'-diphénylbenzidine	HTL
Spiro-TPD	N,N'-Bis(3-méthylphényl)-N,N'-diphényl-9,9-spirobifluorene-2,7-diamine	HIL

Tab. A.1 | Nom complet et rôle des principaux matériaux évoqués dans ce document qui entrent dans la fabrication des OLEDs/QD-LEDs.

Leurs formules chimiques sont détaillées sur la figure A.1.

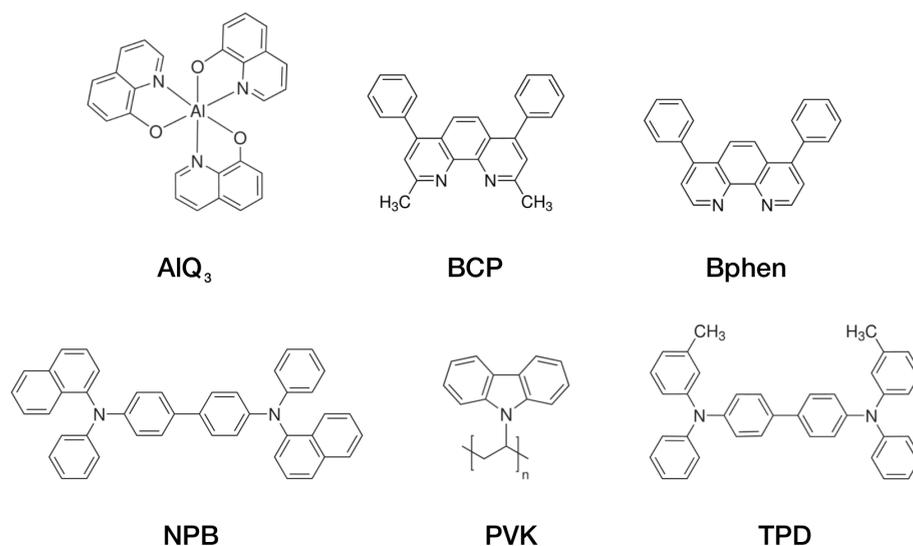


Fig. A.1 | Formules chimiques de différents matériaux employés pour réaliser des dispositifs OLEDs et des QD-LEDs.

B | Mesure du rendement quantique

Le calcul du rendement est ici réalisé de manière approximative en comparant la photoluminescence des particules synthétisées à celle d'une solution référence à base d'un composé connu : la Rhodamine 6G. En effet, le rendement quantique de fluorescence (RQ) est défini comme le rapport entre le nombre de photon émis et le nombre de photons absorbés par l'échantillon

$$RQ = \frac{\text{nb photons émis}}{\text{nb photons absorbés}} \quad (\text{B.1})$$

Il est ainsi possible de déterminer le rendement quantique d'un échantillon inconnu ($RQ_{\text{éch}}$) en comparant la photoluminescence intégrée de ce dernier avec celle d'un composé fluorescent standard, de rendement $RQ_{\text{réf}}$ connu, par la formule

$$RQ_{\text{éch}} = RQ_{\text{réf}} \cdot \frac{I_{\text{éch}} \cdot A_{\text{réf}} \cdot n_{\text{éch}}^2}{I_{\text{réf}} \cdot A_{\text{éch}} \cdot n_{\text{réf}}^2} \quad (\text{B.2})$$

où I représente la PL intégrée, n l'indice de réfraction et A l'absorbance. Cette équation peut être reformulée comme suit

$$RQ_{\text{éch}} = RQ_{\text{réf}} \cdot \frac{I_{\text{éch}}/A_{\text{éch}}}{I_{\text{réf}}/A_{\text{réf}}} \cdot \frac{n_{\text{éch}}^2}{n_{\text{réf}}^2} \quad (\text{B.3})$$

En pratique, les échantillons de nanocristaux sont comparés à une solution de Rhodamine 6G dans l'éthanol dont le rendement $RQ_{\text{réf}}$ est de 95 % sous excitation à 480 nm. Des solutions de nanocristaux et de Rhodamine pour diverses concentrations — présentant des valeurs d'absorbance à 480 nm identiques et inférieures à 0,1 — sont alors excitées à cette même longueur d'onde et les spectres de fluorescence sont enregistrés puis intégrés. Les valeurs des intensités intégrées sont alors tracées en fonction de la densité optique : il suffit enfin de comparer les pentes des droites ainsi obtenues pour l'échantillon et pour la référence (figure B.1) en prenant en compte les indices optiques respectifs des solvants employés¹.

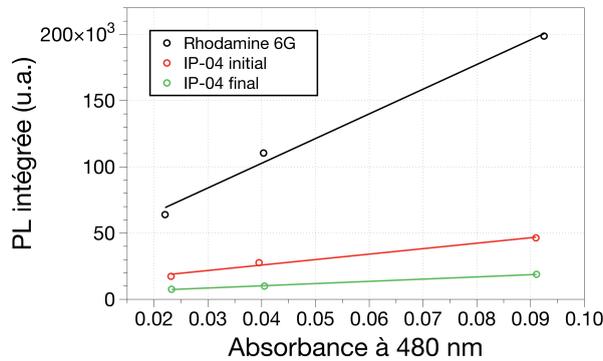


Fig. B.1 | Photoluminescence intégrée en fonction de l'absorbance de solutions de Rhodamine 6G et de nanocristaux, pour différentes concentrations.

1. Les indices optiques valent 1,45 pour le chloroforme et 1,36 pour l'éthanol.

C | Diffraction de rayons X

La diffraction de rayons X est une technique expérimentale très performante, donnant accès à des informations telles que la composition chimique, les dimensions mais également l'arrangement cristallin d'une structure orientée. Elle permet en outre de connaître l'état physique du matériau considéré. Tout au long de cette annexe sont brièvement rappelées les relations fondamentales qui fixent les bases théoriques de l'interaction des rayons X avec un cristal.

Ce sont ces notions qui nous permettent d'exploiter les résultats obtenus à l'issue des séances d'expériences. Seront également présentés le principe de fonctionnement de la source synchrotron européenne ainsi que les avantages qui résultent de l'utilisation d'un tel appareil.

C.1 | Rappels théoriques

Lors de leur interaction avec la matière, les rayons X sont à l'origine d'un déplacement du nuage électronique des atomes par rapport à leur noyau. Les oscillations ainsi produites provoquent l'émission d'une onde électromagnétique de fréquence similaire : il s'agit du phénomène de diffusion RAYLEIGH. Dans le cas où le matériau est doté d'une structure cristalline, c'est-à-dire lorsque les atomes sont rangés selon des plans atomiques, le résultat de l'interaction de l'onde incidente avec la structure est encore plus intéressant. En effet, sachant que la longueur d'onde des rayons X est comparable aux distances inter-atomiques, des phénomènes d'interférences entre les ondes diffusées par les atomes de l'édifice sont observés.

Les interférences entre rayons diffusés peuvent être alternativement constructives ou destructives, les flux de photons réémis étant ainsi importants ou au contraire très faibles selon la direction de l'espace considérée. Cette anisotropie de l'intensité lumineuse transmise conduit à employer le terme de « diffraction » pour caractériser l'interaction des rayons X avec le cristal. Les directions de l'espace dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées *pics de diffraction*, sont déterminées par la loi de BRAGG :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \tag{C.1}$$

où d_{hkl} représente la distance inter-réticulaire, θ le demi-angle de déviation, λ la longueur d'onde des rayons X et n l'ordre de réflexion ($n \in \mathbb{N}$). La figure C.1 illustre l'application de la loi de BRAGG dans une configuration simplifiée.

Dans le cadre de nos mesures, cette loi constitue la base théorique permettant d'identifier les éléments à l'origine des pics observés ainsi que l'orientation cristalline des structures à l'intérieur de l'échantillon. Des études structurales *in situ* faisant appel aux notions développées ci-dessus ont été notamment réalisées grâce à l'utilisation d'une source permettant d'atteindre les qualités de brillance et de faible divergence requises : le synchrotron européen ESRF.

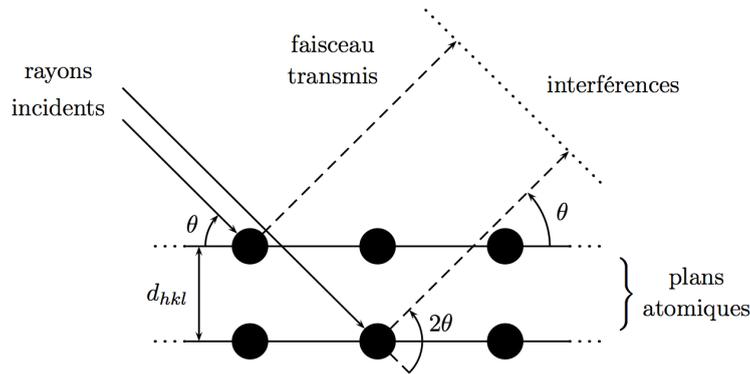


Fig. C.1 | Illustration de la loi de BRAGG. Les rayons X provenant de la source atteignent l'échantillon sous l'incidence θ . Ils sont alors diffusés par les atomes de la structure, rangés selon des plans atomiques réguliers. La différence de marche introduite entre les rayons transmis produit des interférences qui sont à l'origine du phénomène de diffraction.

C.2 | Présentation concise de l'ESRF

Au cœur de l'*European Synchrotron Radiation Facility* (ESRF), la lumière synchrotron est produite lorsque des électrons de haute énergie circulant dans un anneau de stockage sont déviés par des champs magnétiques. Suite aux progrès spectaculaires récemment réalisés en physique des accélérateurs, électronique, informatique, mais également en technologies du magnétisme et du vide, cette source de lumière synchrotron dite de « troisième génération » produit des faisceaux de rayons X très intenses. Différents organes, schématisés sur la figure C.2, permettent d'arriver à un tel résultat :

L'accélérateur linéaire (linac) Au départ du linac, des électrons sont émis par un canon à électrons. Ces derniers sont regroupés sous forme de « paquets », et progressivement accélérés par un champ électrique, à l'intérieur d'une chambre à vide, où ils atteignent rapidement une vitesse très proche de celle de la lumière.

Le booster synchrotron Avant d'entrer dans l'anneau de stockage, les électrons doivent atteindre leur énergie finale, soit 6 GeV. Cette dernière est obtenue dans un accélérateur de 300 m de circonférence, nommé *booster synchrotron*. Ce *booster* contient des cavités accélératrices ainsi que des aimants de courbure qui, comme leur nom l'indique, forcent les électrons à suivre une trajectoire courbe. La force du champ magnétique doit être augmentée progressivement de façon synchronisée avec la montée en énergie des électrons, ce qui explique l'emploi du terme « synchrotron ». Dès que les électrons atteignent l'énergie de 6 GeV — en à peine 50 ms — ils sont envoyés dans l'anneau de stockage.

L'anneau de stockage D'une circonférence égale à 844 mètres, l'anneau de stockage est l'endroit où les électrons circulent pendant des heures à l'intérieur d'un tube pompé dans l'ultravide. Au cours de leur voyage dans l'anneau, les électrons passent dans différents types d'aimants : aimants de courbure, onduleurs et aimants de focalisation.

Les aimants de courbure 64 aimants de courbure sont répartis dans l'anneau de stockage. Leur fonction principale, comme dans le *booster*, est de forcer les électrons à suivre une trajectoire courbe.

Les aimants de courbure sont aussi une source de lumière synchrotron. Selon la théorie de MAXWELL, lorsque des électrons sont soumis à une accélération, ils émettent des ondes électromagnétiques. Du fait que les électrons sont ultrarelativistes (de très haute énergie), la lumière est émise tangentiellement à la trajectoire des électrons, sous forme d'un faisceau étroit et très intense. Ce faisceau est ensuite dirigé vers une ligne de lumière dans le hall expérimental. La lumière émise grâce à un aimant de courbure couvre une large gamme de longueurs d'onde,

allant des micro-ondes jusqu'aux rayons X durs.

Les aimants de focalisation Plusieurs lentilles magnétiques — ou aimants de focalisation — sont utilisées pour concentrer le faisceau d'électrons afin de le rendre le plus fin possible.

Les onduleurs Des structures magnétiques formées d'une série de petits aimants permanents à polarité alternée, appelées onduleurs, forcent les électrons à suivre une trajectoire sinusoïdale. Les faisceaux de lumière émis à chaque courbure se recouvrent et interfèrent les uns avec les autres, générant ainsi un faisceau final beaucoup plus intense que le faisceau produit par un seul aimant. Il en résulte que les photons émis sont concentrés sur des énergies spécifiques (le fondamental et les harmoniques), ce qui augmente considérablement la brillance du faisceau. En agissant sur l'entrefer de l'onduleur, il est possible de régler ce dernier pour obtenir la brillance maximale à l'énergie désirée.

Les cavités accélératrices À chaque tour, les électrons perdent un peu de leur énergie du fait du rayonnement qu'ils émettent, mais également à cause des collisions avec les molécules d'air résiduelles de l'anneau de stockage. Afin de compenser ces pertes, des cavités accélératrices sont mises en marche pour ré-accélérer les électrons et leur rendre leur énergie nominale.

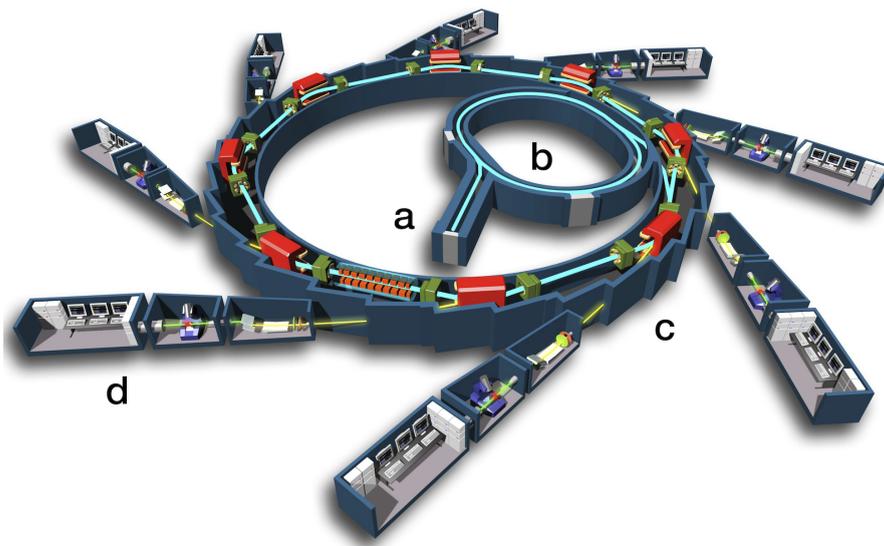


Fig. C.2 | Schéma de principe du synchrotron ESRF. (a) Linac : les particules sont produites grâce à un canon à électrons et subissent une première accélération. (b) *Booster synchrotron* : second accélérateur dont le rôle est d'augmenter l'énergie des particules jusqu'à ce qu'elle atteigne 6 GeV. (c) Anneau de stockage : les électrons vont y tourner plusieurs heures durant, produisant le rayonnement synchrotron à chacun de leurs changements de trajectoire. (d) Ligne de lumière : ensemble des équipements disposés tout autour de l'anneau qui assurent le traitement et l'exploitation du rayonnement synchrotron.

À la sortie des onduleurs et des aimants de courbure, les faisceaux de rayonnement synchrotron produits sont dirigés vers des lignes de lumière disposées tout autour de l'anneau dans le hall expérimental. Jour et nuit, les chercheurs y soumettent leurs échantillons de matière aux rayons X. Sur le pourtour de l'anneau de stockage de l'ESRF sont réparties 42 lignes de lumière : les lignes BM (pour *bending magnets*) en sortie d'aimants de courbure et les lignes ID (pour *insertion devices*) au niveau des onduleurs. Chaque ligne de lumière est spécialisée, soit dans une technique, soit dans un domaine de recherche.

C.3 | Description d'une ligne de lumière

Une *ligne de lumière* se compose généralement de trois parties distinctes :

La cabine optique Les instruments que l'on rencontre dans une cabine optique (fentes, filtres, monochromateurs, miroirs...) conditionnent le faisceau de lumière pour une expérience particulière. Le rôle du monochromateur est de sélectionner une énergie spécifique parmi le large spectre d'énergies possibles. Cette sélection s'opère en réalisant la diffraction des rayons X par des monocristaux de silicium. Ceux-ci sont refroidis pour éviter d'être déformés par la charge thermique de la lumière synchrotron. Les miroirs constituent également des éléments d'optique essentiels, permettant de focaliser le faisceau de rayons X sur l'échantillon à une échelle sub-micronique.

La cabine expérimentale L'espace de travail autour de l'échantillon peut être extrêmement complexe. La performance qui consiste à envoyer un faisceau micrométrique sur des objets nanométriques exige une rigueur extrême dans le positionnement de l'échantillon et dans sa visualisation. Les mouvements de l'échantillon sont donc assurés par des moteurs de grande précision et les données de diffraction sont collectées par divers détecteurs adaptés aux configurations rencontrées.

La cabine de contrôle Le fonctionnement d'une ligne de lumière est contrôlé par un logiciel spécifique, qui combine la fonctionnalité de chaque composant de la ligne avec la procédure globale de l'expérience qu'il faut mener à bien. L'interface de commande doit également être capable de gérer un grand nombre de scénarios de façon autonome.

Ces éléments sont représentés sur la figure C.3.

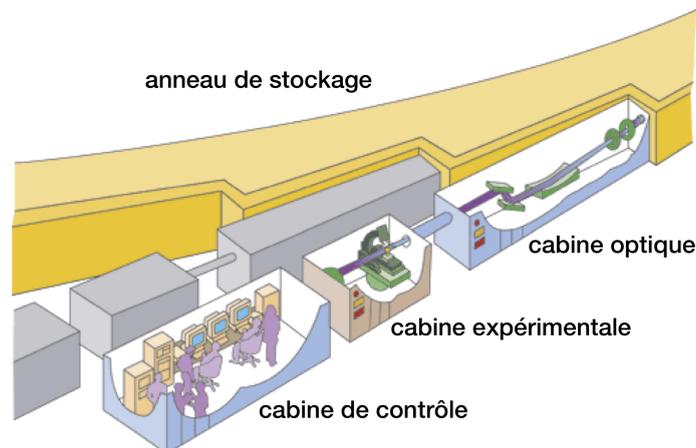


Fig. C.3 | Schéma descriptif des différents organes composant une ligne de lumière.

D | Préparation des échantillons

D.1 | TEM/STEM

Pour toutes les caractérisations par microscopie électronique, nous avons utilisé des grilles TEM en cuivre recouvertes d'une fine couche de carbone (*holey carbon*) de marque Ted Pella (aucun pré-traitement de la grille n'a été réalisé). Typiquement, une grille est tout d'abord délicatement placée sur un *wipe* (chiffonnette) de micro-électronique, puis une ou deux gouttes de solution concentrée de NCx dans le chloroforme sont déposées sur la grille, l'excès de solution étant absorbé par le *wipe*. Les grilles sont enfin laissées à l'air pendant 30 min pour laisser sécher le solvant.

D.2 | Diffraction de rayons X

Pour toutes les caractérisations par diffraction de rayons X au laboratoire, un substrat de silicium désorienté (disque de Si provenant d'un lingot monocristallin coupé selon une orientation particulière afin qu'aucun signal provenant de ce dernier n'apparaisse durant la mesure) a été utilisé. Quelques gouttes d'une solution de NCx dans le chloroforme sont déposées au centre du substrat jusqu'à évaporation du solvant. Le substrat est alors plongé dans une solution d'éthanol durant quelques secondes avant d'être séché. Cette opération a pour but d'éliminer les surfactants et donc d'éviter l'apparition de pics « parasites » durant la mesure. Cette opération est répétée plusieurs fois jusqu'à l'obtention d'une couche épaisse de NCx sur le substrat (plusieurs micromètres).

D.3 | Analyse élémentaire

La préparation des substrats pour l'analyse EDS est relativement proche de celle qui est exposée ci-dessus pour la diffraction de rayons X. Sur un morceau de silicium cristallin (0,5 cm×0,5 cm), plusieurs gouttes d'une solution de NCx dans le chloroforme sont déposées sur le substrat et jusqu'à évaporation du solvant. Ensuite, le substrat est plongé dans une solution d'éthanol pendant quelques secondes avant d'être séché. Cette opération sert à retirer le maximum de surfactants afin de ne pas fausser la mesure. La procédure est répétée jusqu'à l'obtention d'une couche de quelques micromètres. La qualité de l'analyse ainsi que son temps de mesure sont directement liées à l'épaisseur du film déposé.