



**HAL**  
open science

# Élaboration en continu de nitrures d'éléments III en conditions supercritiques et caractérisation de leurs propriétés optiques

Baptiste Giroire

► **To cite this version:**

Baptiste Giroire. Élaboration en continu de nitrures d'éléments III en conditions supercritiques et caractérisation de leurs propriétés optiques. Matériaux. Université de Bordeaux, 2016. Français. NNT : 2016BORD0066 . tel-01552302

**HAL Id: tel-01552302**

**<https://theses.hal.science/tel-01552302>**

Submitted on 2 Jul 2017

**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 PRÉSENTÉE  
POUR OBTENIR LE GRADE DE  
**DOCTEUR DE**  
**L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX**

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES  
SPÉCIALITÉ : Physico-Chimie de la Matière Condensée

Par Baptiste GIROIRE

**Élaboration en continu de nitrures d'éléments III en  
conditions supercritiques et caractérisation de leurs  
propriétés optiques**

Sous la direction de : Cyril AYMONIER et Alain GARCIA

Soutenue le 25 Mai 2016

Membres du jury :

M. MAGLIONE, Mario	Directeur de Recherche – ICMCB, Université de Bordeaux	Président
M. GACOIN, Thierry	Directeur de Recherche – LPMC, École Polytechnique	Rapporteur
M. BOISSIERE, Cédric	Directeur de Recherche – LCMCP, Université Pierre et Marie	Rapporteur
M. MASSON, Olivier	Professeur – SPCTS, Université de Limoges	Examineur
M. AYMONIER, Cyril	Directeur de Recherche – ICMCB, Université de Bordeaux	Directeur de thèse
M. GARCIA, Alain	Chargé de Recherche – ICMCB, Université de Bordeaux	Directeur de thèse
M. CARDINAL, Thierry	Directeur de Recherche – ICMCB, Université de Bordeaux	Invité
M. MARRE, Samuel	Chargé de Recherche – ICMCB, Université de Bordeaux	Invité







---

## REMERCIEMENTS

---

Ces travaux de thèse ont été effectués à l'Institut de Chimie de Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB-CNRS). Je tiens donc à remercier en premier lieu le directeur de l'institut, Mario MAGLIONE, de m'avoir accueilli au sein du laboratoire et d'avoir présidé mon jury de thèse.

Je voudrais également remercier M. Thierry GACOIN, directeur de recherche au Laboratoire de Physique de la Matière Condensée (LPMC) et professeur à l'école polytechnique et M. Cédric BOISSIÈRE, directeur de recherche au laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris pour avoir accepté de rapporter ce manuscrit.

Je tiens aussi à remercier particulièrement Olivier MASSON pour notre collaboration (présente et future) qui a permis de mettre en lumière la structure complexe de nos matériaux ainsi que d'avoir accepté d'être membre de mon jury de thèse.

Ce travail est le fruit d'une collaboration intense entre les groupes matériaux pour l'optique et fluides supercritiques de l'ICMCB. Je tiens à exprimer ma gratitude envers mes deux directeurs de thèse Alain GARCIA et Cyril AYMONIER pour l'intérêt qu'ils ont porté à mes travaux, la confiance qu'ils m'ont accordée et pour la bonne humeur lors de nos échanges tout au long de mes années de thèse. Je souhaite également remercier chaleureusement Samuel MARRE et Thierry CARDINAL pour toute l'aide qu'ils m'ont apportée et sans qui l'avancement de ces travaux n'aurait pas été le même. Travailler à votre contact au quotidien fut un plaisir.

Un grand merci également à tout le personnel de l'ICMCB avec qui j'ai eu la chance de collaborer notamment, Christine LABRUGÈRE (pour les analyses XPS), Sonia BUFFIÈRE et Marion GAYOT (pour les analyses MET et STEM), Éric LEBRAUD (pour les analyses RX), Stéphane TOULIN (service bibliothèque), Frédérique BONNET (secrétariat) ainsi que Carole MALBURET et Maité BELLOUMEAU (service mission).

J'ai évidemment une pensée pour Guillaume, Guy-Mou et Jean-Louis BOBET qui m'ont convaincu et permis de venir effectuer ma thèse à l'ICMCB.

Un grand merci à tous les membres du groupe III, je pense en particulier à Lucile, Jean-Charles-Maxime DESPARAILLOUS (ça c'est rugby), Téa, Guillaume, Kévin, Seb THOMAS, Véronique JUBERA et Alexandre FARGUES (pour les analyses optiques et la bonne humeur).

Un immense merci à tous les membres passés et présents du groupe VII notamment Manu, Cédric, Guillou et sa mère qui m'ont accueilli comme il se doit dans le laboratoire (et dans le bureau). Je pense aussi aux portugais Ricardo et Bruno, à Sandy, Céline, Samantha, Mathieu « le patron » CHAILLOU (et madame), Cyril PICON-QUILFEN, Arnaud ERRIGUIBLE, Nicolay, Matthieu, Romain, Aimery, Youhanidi et Marie Ç. J'ai bien sûr une pensée pour mes collègues de bureau qui ont eu le plaisir de me supporter à longueur de journées : Angela, Thomas qui est mon voisin de bureau et aussi mon voisin dans la vie, Lucile Henry, Tony FAUDEL, Marta, Alvaro et Raquel, avec qui la science avance. Je tiens également à remercier les trois stagiaires qui ont contribué à ces travaux de thèse : Maud et surtout Lorie DAVID.

---

Je tiens évidemment à remercier les étudiants des autres groupes de recherche du laboratoire notamment Stéphanie, Chomette, Laurent, Lucie, Mathias DA ROCHA et Solange avec qui on a partagé nos galères, échangé des conseils, des idées et surtout partagé de bons moments.

Le caractère international de ce projet m'a permis d'effectuer deux séjours à l'université de Tohoku à Sendai, au Japon et à l'université du Massachusetts à Amherst (MA) aux États-Unis. Je tiens donc naturellement à exprimer ma gratitude envers les professeurs Tadafumi ADSCHIRI et James J. WATKINS qui m'ont accueilli au sein de leurs équipes comme un membre à part entière, pour m'avoir permis d'utiliser leurs équipements et pour les nombreux échanges que nous avons partagé lors de mes séjours. Je tiens également à remercier particulièrement certains membres de leurs équipes : Seichii TAKAMI (Tohoku), Irene HOWELL, Feyza DUNDAR, Ben YAVITT et Dong Po SONG (UMass). J'ai forcément une pensée pour mes comparses de l'aventure japonaise que sont Chris STARKEY Andrejz LITZIMOVITZ.

Enfin, je ne remercierai jamais assez ma famille, en particulier mes parents, mon bien cher frère Xavier, ma bien chère sœur Émilie et leurs petites familles ainsi que mes mamies qui me soutiennent depuis toujours.

# TABLE DES MATIERES

<b>Introduction Générale.....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I :</b>	
<b>Vers la formation de quantum dots de nitrure d'éléments III.....</b>	<b>5</b>
<b>Chapitre II :</b>	
<b>Élaboration de nanoparticules de nitrure de gallium en continu.....</b>	<b>79</b>
<b>Chapitre III :</b>	
<b>Synthèse multi-sources pour l'élaboration de la solution solide <math>\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}</math>...</b>	<b>129</b>
<b>Conclusion Générale.....</b>	<b>209</b>
<b>Annexe.....</b>	<b>215</b>



## INTRODUCTION GENERALE

---

Depuis la découverte de l'électricité, les matériaux luminescents se sont substitués aux sources naturelles de lumière dans l'environnement de l'Homme. Les efforts en recherche et développement tout au long du 20<sup>ème</sup> siècle ont permis la mise en œuvre de dispositifs plus lumineux tout en étant moins consommateurs en énergie.

Ces matériaux sont essentiels au développement des systèmes :

- D'éclairage : LEDs, pc-LEDs,
- Laser : transmission de données, inscription laser, etc...,
- De bio-imagerie médicale : nano-traceurs, marqueurs fluorescents.

En science des matériaux, il existe deux voies envisageables pour l'émission de lumière : les matériaux dopés par les terres rares et les semi-conducteurs. Les applications de plus hautes technologies nécessitent une diminution en taille des systèmes employés. La réduction en taille des matériaux luminescents tout en conservant les propriétés ciblées constitue un défi. L'efficacité des matériaux dopés terre rare est fortement diminuée par la réduction en taille, c'est pourquoi notre choix s'est porté vers les semi-conducteurs qui présentent un grand intérêt du point de vue applicatif.

Ces travaux de thèse sont articulés autour des objectifs suivants :

- Le développement d'un procédé efficace pour la formation en continu de nanoparticules de nitrures d'éléments III en milieux fluides supercritiques,
- L'élaboration de nitrures d'éléments III de composition contrôlée,
- La caractérisation approfondie des propriétés optiques et des phénomènes de confinement quantique des matériaux élaborés,

Cette étude se focalise sur la formation en continu de nanoparticules de nitrures d'éléments III dans un fluide employé en conditions supercritiques, ce qui au début de ces travaux de thèse n'avait jamais été démontré. La solution solide  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) présente l'avantage de couvrir une importante gamme de largeurs de bande allant de l'ultraviolet à l'infrarouge, en contrôlant la composition. Les propriétés de ces semi-conducteurs permettent de couvrir des applications supplémentaires à celles liées à la luminescence telles que la photocatalyse et la détection de gaz.

Dans un premiers temps, tous les principes fondamentaux nécessaires à la compréhension de ces travaux seront exposés. Un état de l'art des applications des matériaux luminescents et du défi que constitue la miniaturisation des centres émetteurs sera tout d'abord décrit. Les phénomènes physiques régissant la luminescence des semi-conducteurs seront ensuite exposés. Les phénomènes de confinement quantique induits par la réduction en taille des particules de semi-conducteurs seront expliqués d'un point de vue fondamental et leurs intérêts d'un point de vue applicatif seront présentés. Puis, une description détaillée des structures, des propriétés et des voies d'élaboration des phases ciblées sera exposée. Enfin, l'apport de la voie fluide supercritique pour répondre aux objectifs de ces travaux sera démontré.

Dans une deuxième partie, la préparation de nanoparticules de nitrure de gallium dans un réacteur continu sera étudiée. Le développement d'un procédé microfluidique continu, permettant de limiter la présence de sources d'oxygène, pour l'élaboration de nitrures sera tout d'abord mis en avant. La stratégie employée est basée sur la formation de nitrure de gallium à partir d'un précurseur organométallique unique, le tris(diméthylamido) gallane, possédant une structure dimérique où des liaisons Ga-N sont déjà existantes. L'étude portera tout d'abord sur la décomposition de ce précurseur dans le cyclohexane ou l'hexane utilisé à des températures et pressions élevées (au-delà de leurs points critiques). Ensuite, l'effet de l'ajout d'ammoniac sur les nanomatériaux préparés et le mécanisme réactionnel envisagé sera discuté. Enfin, la modification des propriétés de surface *in situ* et *ex situ* des nanoparticules de GaN par l'oleylamine sera étudiée pour démontrer la possible stabilisation et fonctionnalisation de ces nanostructures.

L'étude des propriétés optiques des matériaux obtenus permettra de démontrer l'intérêt de la stratégie employée pour la formation de quantum dots de haute qualité ne présentant à priori pas de défauts. En outre, l'influence des paramètres opératoires (temps de séjour) sur les propriétés optiques des matériaux élaborés par notre méthode sera étudiée.

Dans le troisième chapitre, la stratégie envisagée pour la formation de nanoparticules de la solution solide  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) sera tout d'abord décrite. L'approche a consisté à mettre en contact une source métallique (d'indium et/ou de gallium) avec une source d'azote pour former la phase de composition désirée. La composition du produit final sera contrôlée par le rapport des ions In/Ga apportés par le(s) précurseur(s) métallique(s). Les sources métalliques choisies dans cette étude sont les halogénures, les acétylacétonates et les cupferronates. Les sources d'azote sélectionnées sont des dérivés des triméthylsilyles à savoir : la tris(triméthylsilyle)amine, l'azoture de triméthylsilyle ainsi que l'hexaméthylidisilazane.

Dans un premier temps, les diverses combinaisons de précurseurs en milieux supercritiques pour l'élaboration des nitrures d'éléments III binaires (GaN et InN) seront étudiées. La qualité des matériaux obtenus par ces méthodes sera déterminée sur la base de leurs caractérisations structurales et optiques. Il s'agit d'une étude de chimie exploratoire pour sélectionner les meilleurs précurseurs pour l'élaboration de la solution solide  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ).

Dans un second temps, l'élaboration de nitrures d'éléments III ternaires à partir principalement des halogénures et des cupferronates sera considérée. Le contrôle de la qualité du mélange atomique entre l'indium et le gallium sera assuré par des mesures en microscopie électronique à balayage en transmission couplée à l'EDS. Les propriétés optiques de différents points de la solution solide seront enfin examinées dans l'ultraviolet, le visible et le proche infrarouge.

Ces travaux de thèse s'inscrivent dans le cadre du projet « M3 » : « **M**ethods for **M**aterials-efficient **M**anufacturing ». Trois partenaires internationaux sont dans le projet : l'équipe du Pr. Tadafumi Adshiri de l'université de Tohoku à Sendai (Japon), l'équipe du Pr. James J. Watkins de l'université du Massachusetts (UMass) à Amherst (États-Unis) et notre équipe de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux. L'objectif de ce projet est le développement de nouvelles voies d'élaboration et de mise en forme de matériaux fonctionnels. Notre tâche dans ce projet a consisté en l'élaboration de nanomatériaux fonctionnels de taille contrôlée par la voie fluide supercritique. La mise en forme post-synthèse par nano-impression ou dans des films polymères transparents a été envisagée en collaboration avec le groupe du Pr. Watkins.

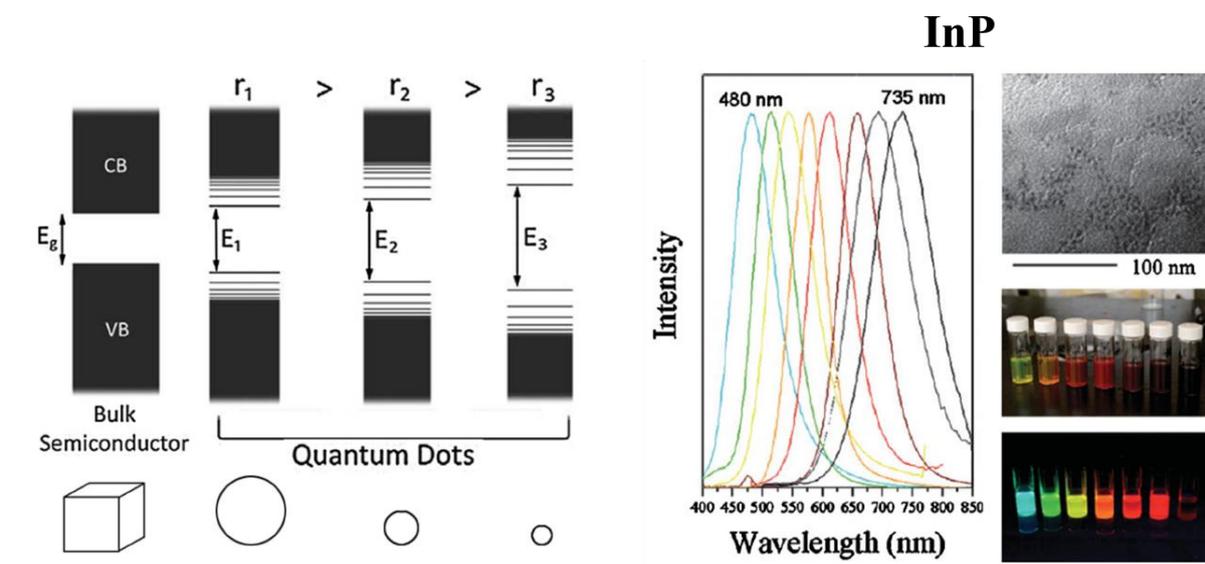
L'étude a été réalisée au sein de deux groupes de recherche de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux : le groupe « Matériaux pour l'optique » et le groupe « Fluides Supercritiques ». Ces travaux ont été soutenus par l'Agence Nationale de la Recherche (Projet ANR-12-G8ME-0002-01: « Sustainable manufacturing of solution-processed devices on flexible substrates using nanohybrid materials »).



# Chapitre I:

## Vers la formation de quantum dots de nitrures d'éléments

### III



**Mots Clés:** Semi-conducteurs, Quantum dots, Nitrures d'éléments III, Fluides supercritiques.

# SOMMAIRE

I.1. Introduction .....	8
I.1. Matériaux luminescents .....	9
I.1.1 Éclairage.....	9
I.1.1.1 Historique .....	9
I.1.1.2 Chiffres clefs et enjeux .....	11
I.1.2 Laser.....	12
I.1.3 Bio-imagerie .....	13
I.1.4 Défi de la miniaturisation pour les matériaux luminescents .....	14
I.1.4.1 Dopage par les terres rares.....	15
I.1.4.2 Semi-conducteurs .....	15
I.2. Semi-conducteurs .....	17
I.2.1 Définition d'un semi-conducteur .....	17
I.2.2 Luminescence des semi-conducteurs .....	18
I.2.3 Point quantique ou « quantum dot » .....	21
I.2.3.1 Définition des « quantum dots » .....	21
I.2.3.2 Effets de la morphologie sur le confinement quantique .....	23
I.2.3.3 Influence de la taille sur les propriétés optiques de QDs.....	24
I.3. Nitrures d'éléments III.....	27
I.3.1 Liaison nitrure en chimie du solide.....	27
I.3.2 Phases ciblées dans ces travaux de thèse.....	27
I.3.2.1 Nitrure de gallium .....	29
I.3.2.2 Nitrure d'indium .....	31
I.3.2.3 Solution solide (InGa)N.....	32
I.3.3 Applications envisagées pour (InGa)N .....	34
I.3.4 Elaboration de nitrures d'éléments III.....	35
I.3.5 Élaboration de QDs d'(InGa)N en solution .....	37
I.3.6 Elaboration de nitrures en conditions solvothermales ou supercritiques.....	39
I.3.6.1 Généralités sur les synthèses en système fermé (autoclave).....	39
I.3.6.2 Synthèse de nitrures d'éléments III en conditions solvothermales.....	39
I.3.6.1 Les cupferronates comme sources métalliques .....	43
I.4. Élaboration de matériaux en milieux fluides supercritiques .....	48
I.4.1 Définition et propriétés.....	48
I.4.2 Élaboration de (nano) matériaux en milieux fluides supercritiques.....	50
I.4.2.1 Germination/croissance et fluide supercritique.....	50

I.4.2.2	Élaboration continue de matériaux en milieux fluides supercritiques .....	55
I.4.2.3	Élaboration de semi-conducteurs en continu .....	60
I.4.2.4	Élaboration de nitrures en continu en milieux fluides supercritiques.....	62
I.5.	Conclusions .....	64

---

# Chapitre I. Vers la formation de quantum dots de nitrures d'éléments III

---

## I.1. Introduction

La première émission de lumière par un matériau semi-conducteur a été rapportée au début du 20<sup>ème</sup> siècle. C'est seulement depuis une vingtaine d'années que leur exploitation s'est démocratisée. Parmi ceux-ci, les nitrures d'éléments III, dont notamment les solutions solides  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  et  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) sont devenus des matériaux clés grâce à leurs excellentes propriétés optoélectroniques. Les avantages économiques et technologiques apportés par la démocratisation des diodes électroluminescentes (dérivées de l'utilisation de semi-conducteurs) pour les systèmes d'éclairages domestiques et publics sont exposés en préambule. De plus, d'autres applications, notamment les applications en puissance (Laser) et dans le biomédical sont envisagées pour ce type de systèmes.

Dans ce chapitre, les théories, les techniques de synthèse et les propriétés des matériaux mis en jeu dans ces travaux de thèse sont discutés. Les phénomènes régissant l'émission de lumière par des semi-conducteurs seront d'abord présentés. L'influence de la réduction de taille sur les propriétés des semi-conducteurs, communément appelée effets de confinements quantiques, sera ensuite exposée. Ce type d'effets ouvre la porte à de nouvelles applications (différentes de celles liées à la luminescence) pour les nitrures d'éléments III. Puis, les différentes méthodes de synthèse adaptées à la formation de nitrures, nécessitant généralement un bon contrôle de l'atmosphère réactionnelle, seront ensuite décrites. Notamment, un court état de l'art sur les différentes voies réactionnelles solvothermales reportées pour la préparation de nitrures dans la littérature sera présenté. Ensuite, l'intérêt des fluides supercritiques pour l'élaboration de ce type de phases sera discuté et illustré par la synthèse en conditions supercritiques et en continu de nanomatériaux contrôlés en taille. Des exemples de nano-cristaux de semi-conducteurs d'autres compositions élaborés par cette technique seront enfin présentés.

L'ambition de ce chapitre est de couvrir les principes fondamentaux nécessaires à la compréhension de ces travaux de thèse.

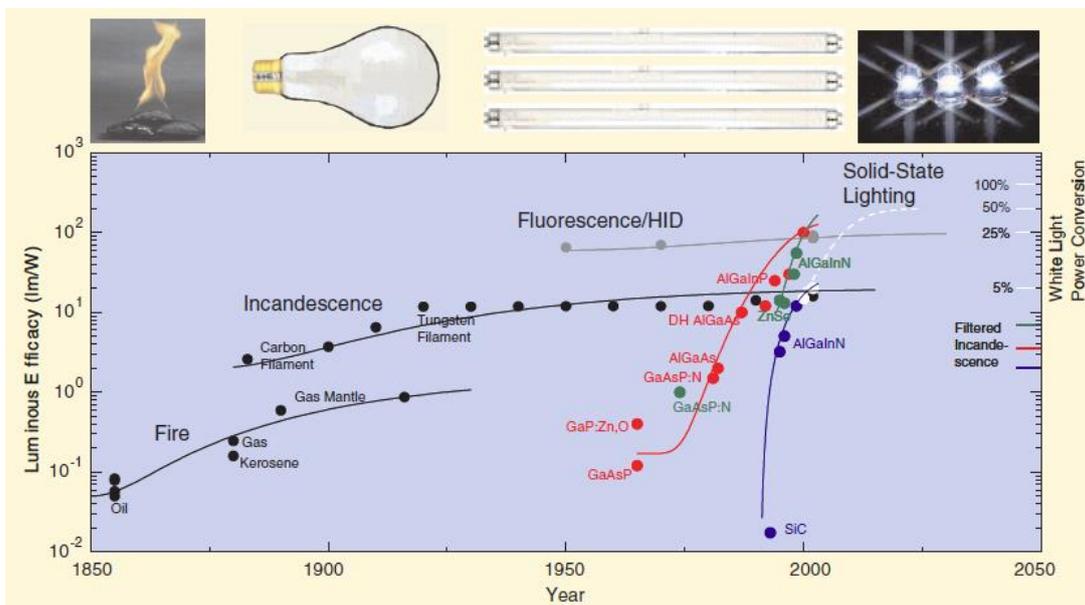
## I.1. Matériaux luminescents

Jusqu'au début du siècle précédent, seules des sources lumineuses dérivées de la nature (incandescence) étaient disponibles dans l'environnement de l'homme. Celles-ci sont maintenant de plus en plus écartées au profit de sources artificielles moins consommatrices en énergie et plus performantes. Cette partie présente un court historique des technologies d'émetteurs de lumière. Puis, les différentes applications liées à leur utilisation sont exposées : l'éclairage, les systèmes laser et le biomédical.

### I.1.1 Éclairage

#### I.1.1.1 Historique

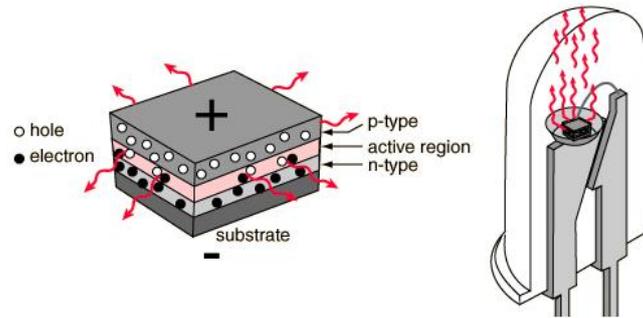
Une chronologie des différents systèmes développés pour l'éclairage est présentée Figure I-1.<sup>1</sup> Depuis la découverte de l'électricité au début du 19<sup>ème</sup> siècle, leur nombre a fortement augmenté. Au début des années 1900, les lampes à incandescence (au filament tungstène) et les lampes à décharge se sont largement répandues dans les pays développés. Le principe de fonctionnement de ces deux technologies est basé sur deux phénomènes différents : l'émission de radiations électromagnétiques visibles d'un corps chaud due à sa température (lampe à incandescence) et l'excitation d'un gaz ionisé (plasma) sous flux d'électrons (néon).<sup>2</sup> Ces deux principes ont été à la base de la majorité des lampes développées pendant plus d'un siècle.



**Figure I-1** Chronologie de la commercialisation des technologies mises en œuvre pour l'éclairage

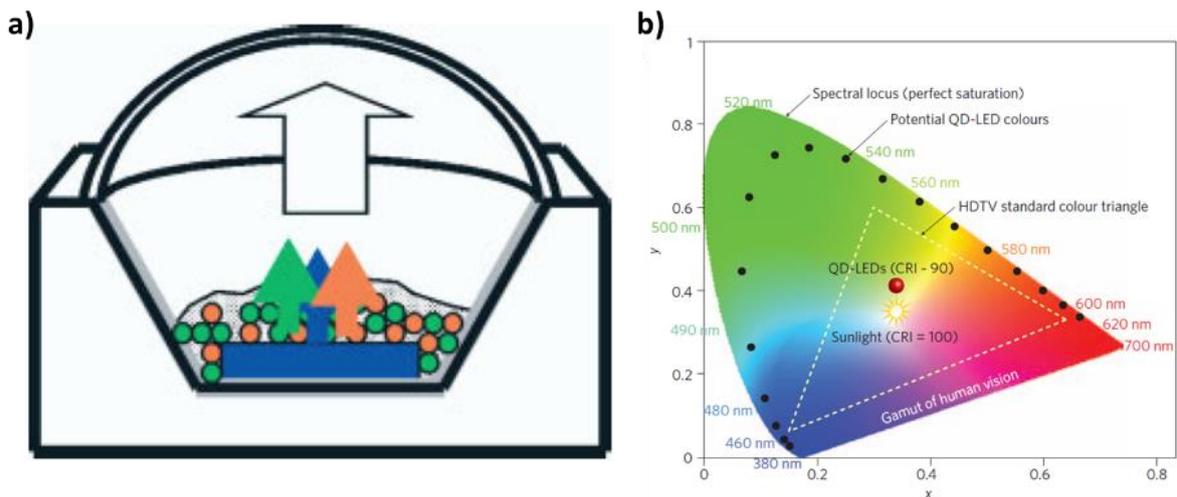
Ces technologies ont été continuellement améliorées au cours du temps afin, par exemple, d'augmenter leur durée de vie ou leur rendement lumineux. Cependant, ce type de systèmes bien que bon marché et faciles à produire sont de plus en plus délaissés pour être remplacés par des technologies plus efficaces, notamment les diodes électroluminescentes (DELs).

La structure basique d'une DEL est présentée Figure I-2.<sup>3</sup> Ce type de système a été reporté pour la première fois en 1962, à partir de phosphure de gallium dopé à l'arsenic, offrant une émission dans le rouge.<sup>4</sup>



**Figure I-2** Représentation schématique de la structure d'une diode électroluminescente

Ces systèmes permettent la production de photons à partir d'énergie électrique. La création de la paire électron-trou est assurée par le courant appliqué et sa recombinaison s'effectue dans la zone active (en rose Figure I-2). L'énergie du photon émis est dépendante de la bande interdite de cette hétérostructure. Ce n'est qu'à partir du début des années 1990 avec la découverte de la diode électroluminescente bleue que les DELs blanches ont commencé à être développées pour l'éclairage domestique.<sup>5</sup> Celles-ci reposent sur le principe de pcLED « phosphor converted LED » que l'on peut traduire par DEL à luminophores. Dans ces dispositifs, la DEL a un double rôle, celui d'émetteur de lumière mais aussi de source d'excitation des luminophores présents dans le système, voir Figure I-3a.



**Figure I-3** a) Représentation schématique d'un concept de diode électroluminescente blanche<sup>6</sup> et c) Diagramme trichromique CIE permettant de positionner les coordonnées chromiques d'une couleur<sup>7</sup>

Ainsi dans une DEL blanche typique, la DEL bleue représente la base du système et permet, en plus de son émission bleue, d'assurer la photo-excitation des autres sources de lumières (rouge, verte), l'addition de toutes ces couleurs d'émission permettant de générer une lumière blanche (Figure I-3b).

Un tableau récapitulatif des performances des technologies disponibles en 2011 est présenté Tableau I-1.<sup>8</sup>

Au fil du temps, les nouvelles technologies ont remplacé les précédentes augmentant drastiquement l'efficacité lumineuse. En Europe, les lampes à incandescence ne sont plus disponibles sur le marché depuis 2010.

**Tableau I-1** Récapitulatif des performances d'un panel de technologies de lampes disponibles sur le marché en 2011.

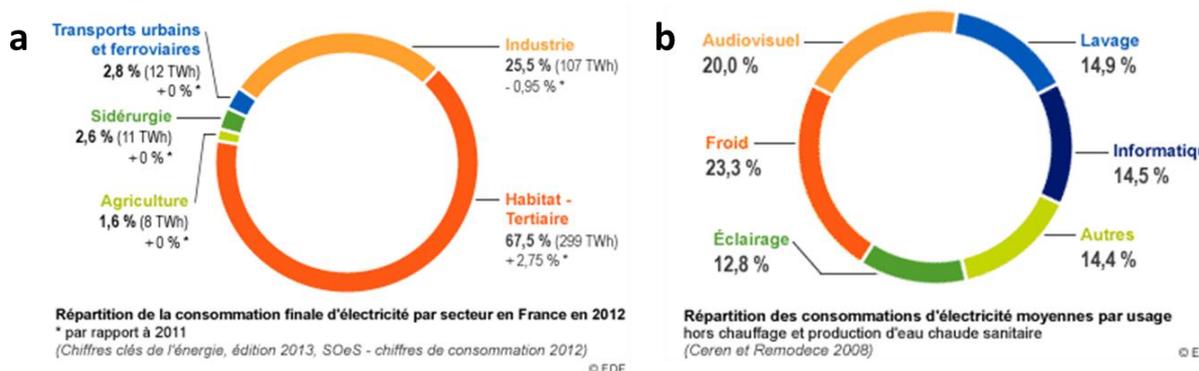
Technologie	Efficacité lumineuse (lm/W)	Durée de vie (heures)
Lampe à incandescence	10-19	750-2500
Halogène	14-20	2000-3500
Fluorocompact	40-70	10000
Vapeur de mercure	25-50	29000
Sodium (haute pression)	50-124	29000
DELs	20-100	15000-50000

En outre, les systèmes les plus récents basés sur les semi-conducteurs ont un double avantage : une durée de vie du produit augmentée par un facteur 20 conjuguée à une efficacité lumineuse améliorée (la plus élevée). Ces très bonnes performances ont un fort impact économique et écologique.

### I.1.1.2 Chiffres clefs et enjeux

Dans le monde, environ 20% de la production d'électricité est consommée pour la production de lumière : éclairage domestique et public.<sup>9</sup> Ceci représente une quantité importante de la consommation d'énergie mondiale et par conséquent des émissions de CO<sub>2</sub>.

En Europe, 14 % de l'électricité est consacré à l'éclairage. En France, on considère que 13% de la consommation de l'énergie passe dans l'éclairage (Figure I-4). Il est à noter que les DELs sont aussi exploitées dans les domaines de l'audiovisuel et de l'informatique (rétroéclairage des écrans).



**Figure I-4** Chiffres de la consommation d'énergie en France

La démocratisation depuis le début des années 1900, de systèmes aux rendements lumineux faibles tels que la lampe à incandescence (rendement lumineux de 5%) ou encore la lampe halogène (rendement lumineux de 30%) a conduit à une grande perte d'énergie.<sup>10</sup> Le remplacement de ces systèmes d'éclairage peu efficace permet de réaliser de grandes économies d'énergie. A titre d'exemple, dans l'union européenne, l'objectif fixé est la réduction de la production électrique liée à l'éclairage de 40 TWh d'ici 2020, ce qui correspond à la production annuelle moyenne de deux centrales nucléaires.<sup>11</sup> Le Tableau I-2 montre les économies prévisionnelles liées au remplacement complet du parc de lampes vers les DELs.

**Tableau I-2** Economies liées à l'utilisation de DELs : total ou seulement pour l'éclairage domestique.

Sources : lighting.phillips.com &amp; International Energy Agency

	<b>Economie potentielle</b>	<b>Mondial</b>	<b>Europe</b>	<b>Am. du Nord</b>	<b>Am. du sud &amp; centrale</b>	<b>Asie</b>	<b>Afrique et Moyen orient</b>
Total	Euros (milliards)	128	28	40	9	36	15
	CO <sub>2</sub> (Million de tonnes)	670	98	210	24	236	102
	Nombre de centrale opérant à 2 TWh/an	642	141	198	46	181	76
Eclairage domestique	Euros (milliards)	40	9	15	1	10	5
	CO <sub>2</sub> (Million de tonnes)	214	32	81	3	65	33
	Nombre de centrale opérant à 2 TWh/an	202	45	76	5	50	25

Dans l'hypothèse d'une conversion totale du parc de lampes vers les DELs, une réduction des émissions de CO<sub>2</sub> de 670 millions de tonnes serait réalisée, conjuguée à une économie de 128 milliards d'euros. La transition vers ce type de système représente donc à la fois un enjeu économique mais aussi un enjeu écologique.

Les performances des DELs sont intrinsèquement liées aux propriétés des semi-conducteurs qui les composent. Outre l'éclairage, de nombreuses applications liées à l'utilisation de matériaux luminescents du type semi-conducteurs ont émergé comme le laser et les marqueurs biologiques.

### I.1.2 Laser

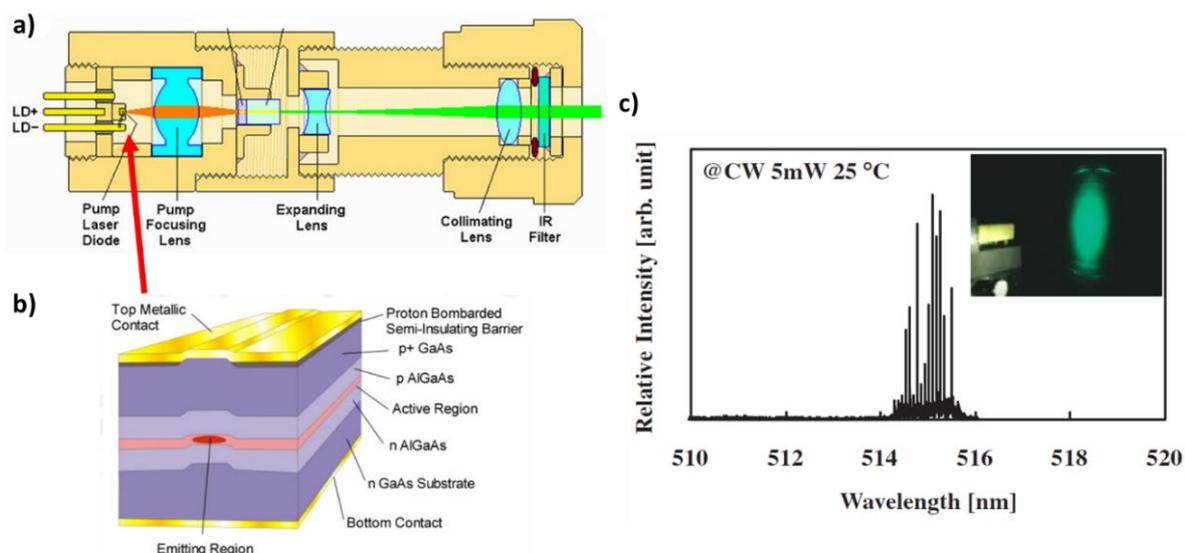
Les lasers de l'anglais "Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation" sont des systèmes d'amplification de lumière qui reposent sur une émission stimulée. Il existe une grande variété de lasers mais ils sont tous composés d'un milieu amplificateur et d'une zone de pompage ou cavité laser. Le milieu amplificateur est responsable de l'émission des photons et peut être liquide, gazeux ou solide. L'amplification de la lumière est effectuée dans une cavité, généralement composée de miroirs partiellement réfléchissants. Les faisceaux lumineux de hautes puissances ouvrent un grand panel d'applications, qui couvre de nombreux domaines allant du simple pointeur laser à la transmission de données intercontinentales :

- génération de lumière (DEL), pointeur laser (voir partie précédente),
- transmission de données,<sup>12</sup>
- spectroscopie,<sup>13</sup>
- santé : chirurgie oculaire,<sup>14</sup> chirurgie dentaire (traitement de caries),<sup>15</sup> traitement du cancer,<sup>16</sup>
- inscription laser (direct laser writing).<sup>17</sup>

(La liste présentée ci-dessus est non-exhaustive.) Ces applications nécessitent une calibration fine en longueur d'onde (faible largeur à mi-hauteur) et une haute puissance. Du point de vue de la science des matériaux, deux approches sont employées pour la génération de lumière : soit l'utilisation de semi-conducteurs, soit l'utilisation de matrices dopées par les terres rares (TR).

Les semi-conducteurs les plus répandus dans les lasers sont les tellures (PbTe),<sup>18</sup> les arséniures (InGaAs, AlGaAs),<sup>19</sup> les phosphures (InGaP, InP)<sup>20</sup> ainsi que le germanium et le silicium.<sup>21</sup> Du côté des matrices dopées terres rares, les phases les plus répandues sont à base de grenat d'yttrium et d'aluminium : Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (YAG), dopé Ce<sup>3+</sup>,<sup>22</sup> Nd<sup>3+</sup>,<sup>23</sup> Er<sup>3+</sup>,<sup>15</sup> ou codopé Nd/Cr.<sup>24</sup> L'utilisation de différentes terres rares permet des émissions dans le visible et dans l'infrarouge.

Plusieurs systèmes ont été développés avec ces matériaux. À titre d'exemple, le fonctionnement d'une diode laser (typiquement un pointeur laser) est présenté Figure I-5. Dans ce type d'appareil, l'émission de lumière est assurée par une DEL (voir Figure I-5b) et la zone de pompage est comprise dans une lentille (en bleu clair).



**Figure I-5** a) Représentation schématique d'une diode laser<sup>25</sup> b) élargissement sur la zone d'émission<sup>26</sup> et c) exemple de spectre obtenu pour une phase d'(InGa)N.<sup>27</sup>

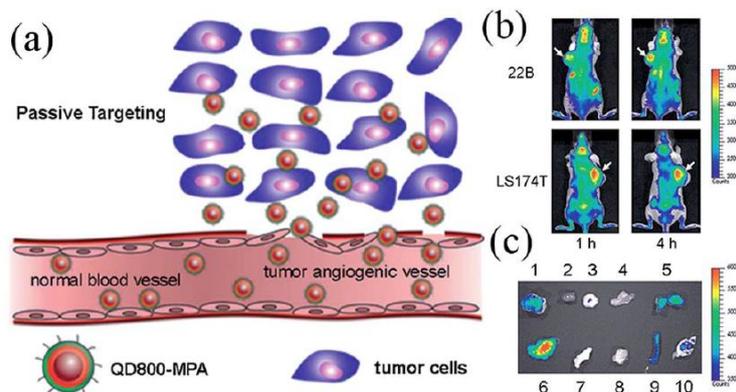
Des matériaux avec des lignes d'émissions très intenses et fines sont sélectionnés, un exemple de luminescence d'une hétérostructure à base d'(InGa)N étant présenté Figure I-5c. Dans les diodes laser, la puissance (l'intensité) du signal émis dépend de l'intensité incidente appliquée.

La partie suivante traite de l'intérêt des matériaux luminescents pour des applications de bio-imagerie (médicale), principalement pour des marqueurs biologiques.

### I.1.3 Bio-imagerie

L'utilisation de nanoparticules dans le secteur biomédical couvre un nombre conséquent d'applications, allant de la simple imagerie à l'administration de médicaments ciblée pour certaines pathologies.<sup>28,29,30</sup>

Les nanoparticules de matériaux luminescents sont de bons systèmes pour la bio-imagerie. Ils peuvent remplacer les systèmes hybrides organiques-inorganiques où la luminescence est assurée par les molécules organiques greffées à la surface d'une nanoparticule support qui apporte une autre fonctionnalité telle que le magnétisme.<sup>31</sup> Un exemple d'utilisation de quantum dots (QDs) pour la détection de tumeurs est montré Figure I-6, avec des mesures *in-vivo*.



**Figure I-6** a) Représentation schématique de l'interaction entre des QDs et des cellules cancéreuses, Imageries b) *in vivo* et c) *ex vivo* d'une souris infectée par une tumeur.

Une affinité avec les tumeurs ciblées est engendrée par modification de surface des QDs. Ainsi, il est possible de cibler des agents pathogènes de manière très précise. Après injection des QDs traceurs, il est

possible après une période d'incubation, de réaliser de l'imagerie *in vivo* (Figure I-6b) et ainsi contrôler la présence de l'agent pathogène visé.

Il existe un grand nombre de matériaux, semi-conducteurs ou autres, adaptés à ce type d'applications qui sont sélectionnés en fonction des longueurs d'onde d'absorption et d'émission ciblées.<sup>30,32</sup> Ceux-ci sont répertoriés dans le Tableau suivant.

**Tableau I-3** Comparaison des différents matériaux étudiés pour la bio-imagerie médicale. Données reprises des références 30 et 32

Types	Exemples	Taille (nm)	$\lambda_{\text{ex}}$ (nm)	$\lambda_{\text{em}}$ (nm)	Inconvénients	Applications
QDs	CdSe, CdTe, InP, CuInS <sub>2</sub> , CuInSe <sub>2</sub> & cœur@écorce	<10	Visible	Visible & PIR	Toxicité	Marqueurs fluorescents
NPs métalliques	Au, Ag, Cu, Pt, Pd	<2	UV-visible UV-bleu UV-visible	visible ~810 visible	Fonctionnalisation difficile	Imagerie cellulaire
NPs carbone	QDs de graphène et dérivés	10-100	Visible	Visible & PIR	Instabilité de PL	Marqueurs biologiques
NPs dopées Terres Rares	NaYF <sub>4</sub> :Yb <sup>3+</sup> , Er <sup>3+</sup> NaYF <sub>4</sub> : Er <sup>3+</sup> LiYF <sub>4</sub> :Nd <sup>3+</sup>	10-100	980 1490 514	Visible Visible PIR	Faible rendement quantique	Imagerie Administration de médicaments
NPs Si	Si	<5	UV	Visible	Élaboration	Imagerie longue durée

PIR = proche infrarouge, UV = ultraviolet

Les semi-conducteurs sont les matériaux qui présentent le meilleur rendement quantique<sup>32</sup> ainsi que la plus grande flexibilité dans les longueurs d'onde exploitables. Cependant, les systèmes les plus étudiés à savoir CdSe, CdTe, HgCdTe sont composés d'éléments toxiques et incompatibles avec le corps humain (dangereux à faible dose). Leurs utilisations nécessitent donc la formation de structures cœur@écorce (avec une écorce biocompatible) ce qui diminue les performances optiques des systèmes employés. L'emploi de semi-conducteurs III-V, non-nocifs, au lieu des II-VI peut apporter une réponse à cette problématique.<sup>33</sup>

Les matrices dopées par les terres rares possèdent de bonnes propriétés et une excellente sélectivité en longueurs d'onde mais souffrent d'un très mauvais rendement quantique *i.e.* 0,05-1,2 %<sup>32</sup>, ce qui nuit fortement à l'analyse. Elles sont cependant très étudiées et biocompatibles.

D'autres applications notables telles que la luminothérapie ou l'utilisation de la lumière dans l'industrie agroalimentaire ne sont pas discutées en détails dans cette partie.

Les matériaux luminescents ont des applications dans un grand panel de domaines. La demande en matériaux est donc conséquente. On remarque que deux voies sont possibles pour la génération de lumière : le dopage de matrices par les terres rares et les semi-conducteurs.

Les applications de plus hautes technologies nécessitent la réduction en taille des systèmes émetteurs donc des nanoparticules. Cette réduction en taille présente un défi au niveau de la science des matériaux discuté dans la partie suivante.

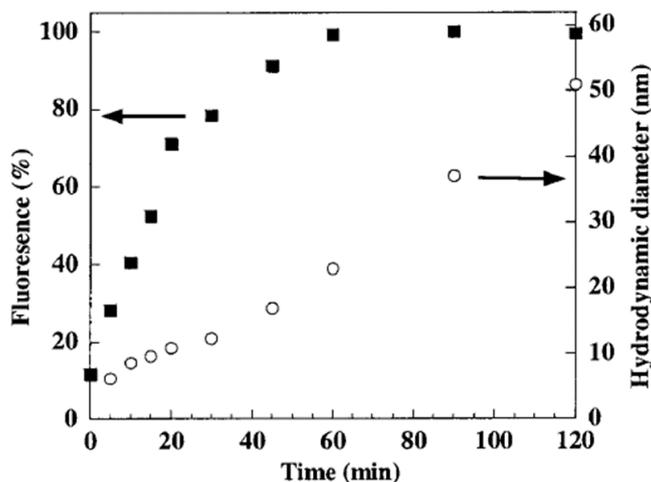
#### I.1.4 Défi de la miniaturisation pour les matériaux luminescents

Il existe deux types de systèmes luminophores (solides) actuellement compétitifs sur le marché : les matériaux dopés aux terres rares et les matériaux semi-conducteurs. La diminution en taille des systèmes émetteurs représente un défi technologique pour les deux voies.

### I.1.4.1 Dopage par les terres rares

L'insertion/dopage de terres rares telles que l'euporium, l'erbium ou l'ytterbium dans des matrices oxydes, nitrures ou autres permet la génération de lumière, à de faibles taux de dopage. En fonction de la terre rare utilisée, diverses longueurs d'onde d'intérêts sont accessibles.

Dans ces systèmes, la luminescence est dépendante : du taux de dopage, du degré d'oxydation de la terre rare employée et de la matrice hôte.<sup>34,35,36</sup> L'absorption du rayonnement incident peut se faire directement par la terre rare ou par la matrice hôte. La réduction en taille des matériaux dopés aux TR constitue un défi. En effet, lorsque des matériaux de taille nanométrique sont obtenus, une forte diminution de l'efficacité en luminescence est mesurée, telle que montrée Figure I-7.



**Figure I-7** Effet du temps de réaction et de la taille des particules sur le rendement lumineux de nanoparticules de  $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ .<sup>37</sup>

Pour le système considéré dans cet exemple,  $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ , une forte chute de la luminescence est observée lorsque la taille des particules passe en-dessous d'une vingtaine de nanomètres. Ce type de comportement est observé dans de nombreux systèmes dopés aux terres rares, ce qui est néfaste pour les applications envisagées (perte de rendement quantique).<sup>38</sup>

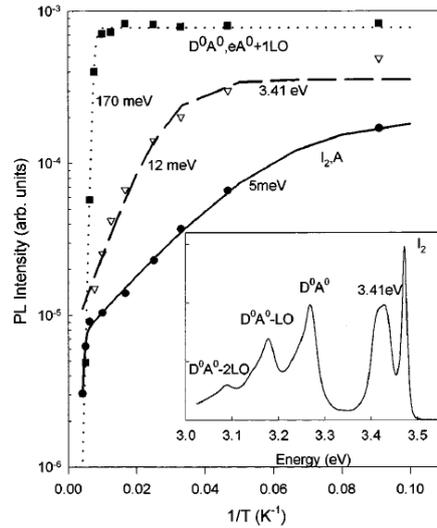
Un autre problème peut se poser pour l'utilisation de ces systèmes à l'échelle industrielle malgré les faibles quantités de terres rares employées : la criticité des terres rares (faible disponibilité, prix élevé), et donc faible quantité disponible pour certains éléments.

La réduction en taille des semi-conducteurs représente aussi un défi.

### I.1.4.2 Semi-conducteurs

Le principal défi concernant l'élaboration de semi-conducteurs de tailles nanométriques réside en la conservation de la cristallinité de la structure du matériau considéré tout en limitant la présence de défauts, ce qui peut influencer la structure et donc les propriétés optiques des matériaux. Cet aspect est discuté de manière plus détaillée dans la partie suivante (principalement I.2.2).

En outre, l'un des principaux problèmes pour la luminescence des semi-conducteurs est la conservation d'efficacité de luminescence avec la température.<sup>39</sup> L'effet de la température sur l'intensité lumineuse du nitrure de gallium est présenté Figure I-8. Cet effet n'est pas, en théorie, pas influencé par la diminution en tailles des particules.



**Figure I-8** Effet de la température sur les différentes contributions de la luminescence de GaN élaboré par HVPE.

À partir d'environ 15 °C, une forte diminution de la luminescence est observée pour ces échantillons. Ce type de comportement est représentatif de la luminescence des semi-conducteurs.

La voie choisie pour ces travaux de thèse est celle des semi-conducteurs, qui sont d'excellents absorbeurs de signaux. Ils présentent un avantage supplémentaire qui est d'avoir des applications dans d'autres secteurs que la luminescence telle que le photovoltaïque, l'électronique ou encore la catalyse. Notre choix s'est porté vers la solution solide  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  pour cette étude, qui couvre une importante gamme de largeur de bande allant de l'ultraviolet à l'infrarouge et dont l'élaboration représente un défi. Une description générale des propriétés des semi-conducteurs ainsi que de l'influence de la réduction de taille sur leurs propriétés est proposée dans la partie suivante.

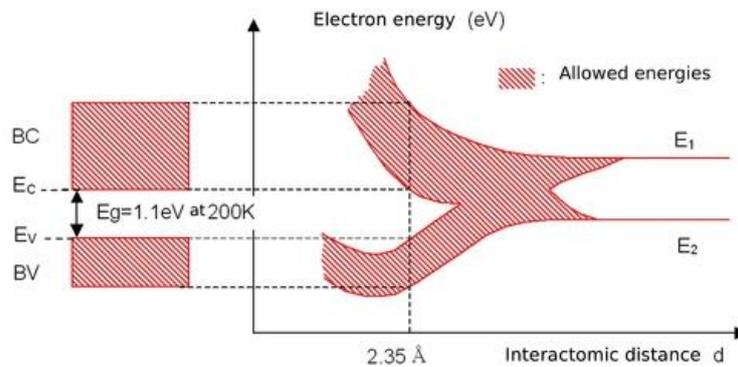
## I.2. Semi-conducteurs

Cette partie traite des généralités sur les semi-conducteurs et de l'influence de la diminution de taille sur leurs propriétés optiques.

### I.2.1 Définition d'un semi-conducteur

Lorsque deux mêmes atomes se rapprochent la fonction d'onde de leurs électrons se recouvre. Afin de satisfaire le principe d'exclusion de Pauli, les niveaux électroniques couplés en spin doivent prendre des énergies légèrement différentes de celle de l'atome isolé. Considérons maintenant un solide composé d'un nombre  $N$  d'atomes en interaction, celui-ci possède  $xN$  électrons qui peuvent occuper un nombre  $xN$  de niveaux, formant ainsi une bande homogène au lieu de niveaux d'énergie discrets.<sup>40</sup>

La distribution en énergie de ces niveaux dépend donc de la distance interatomique, que l'on peut assimiler au paramètre de maille dans un cristal. Par exemple, l'énergie de bande d'un cristal de silicium de structure diamant est montrée Figure I-9.<sup>41</sup>



**Figure I-9** Niveaux d'énergies autorisés dans un cristal de Si en fonction de la distance interatomique

Ainsi pour un solide avec une distance interatomique donnée, par exemple 2,35 Å pour Si, on observe une séparation distincte des niveaux d'énergie disponibles pour les électrons. La bande inférieure, bande de valence (BV), contient tous les électrons et ne peut donc pas transporter de courant. La bande supérieure, bande de conduction (BC), ne contient aucun électron. Si un électron se situe dans cette bande il peut sous l'influence d'un champ électrique se déplacer. Aucun électron ne peut être stabilisé entre ces deux bandes (*i.e.* bande interdite).

La probabilité de trouver un électron dans la bande de conduction est intrinsèquement dépendante de la largeur de la distance entre les deux bandes : la bande interdite. Dans un isolant, cette largeur est très grande et la densité d'électrons dans la bande de conduction est faible. Dans un métal, la bande interdite n'existe pas et la densité d'électron dans la bande de conduction est très élevée ( $\sim 10^{23} \text{ cm}^{-3}$ ). Généralement, on parle de semi-conducteur lorsque la valeur de bande interdite est inférieure à 3 eV avec une densité de porteurs de charge d'environ  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ .

Dans un solide cristallin, tel que le silicium ou le diamant, la distance interatomique est anisotrope car elle dépend de la direction cristallographique. Ainsi les structures de bande peuvent devenir très complexes. Deux types de structures de bande simplifiées sont présentées Figure I-10 (reprise de la référence 40).

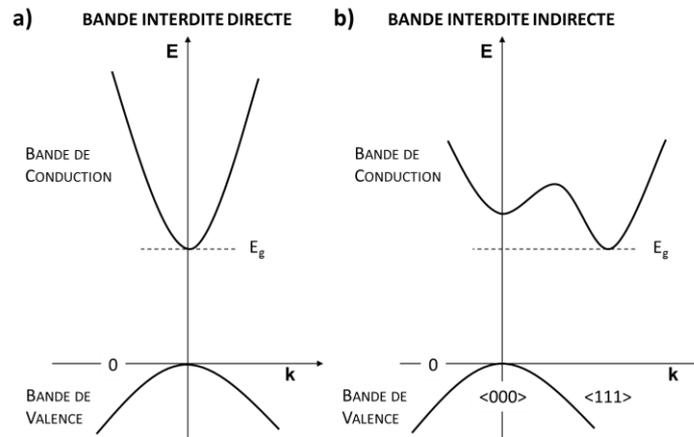


Figure I-10 Représentations schématiques simplifiées d'une bande interdite a) directe et b) indirecte

Les bandes de conduction ont des allures paraboliques du fait de la relation entre l'énergie cinétique d'un électron et la fonction d'onde,  $k$  :<sup>42</sup>

$$E = \frac{k^2 \hbar^2}{2m^*} \quad \text{Eq. I.1}$$

Où  $\hbar$  est la constante de Dirac ( $\hbar/2\pi$ ) et  $m^*$  est la masse effective d'un électron. Les bandes de valence sont représentées par des paraboles inversées qui illustrent le fait que si un électron pouvait être en mouvement dans ces bandes (remplissage incomplet), son accélération s'effectuerait dans la direction opposée à celle de la bande de conduction.

Dans le cas d'un semi-conducteur à bande interdite directe, le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont alignés (Figure I-10a). Cependant, dans certains cas, les interactions de tous les atomes voisins peuvent générer un minimum de la bande de conduction qui n'est pas centré à  $k_x = k_y = k_z = 0$  mais dans une direction cristallographique spécifique telle que la  $\langle 111 \rangle$  (Figure I-10b), il s'agit alors de semi-conducteurs à bande interdite indirecte.

Dans un système réel, les structures de bande d'un semi-conducteur sont plus complexes que le cas idéal décrit par les modèles simplifiés représentés Figure I-10.

Les propriétés des semi-conducteurs sont directement liées à la largeur de leur bande interdite et à la mobilité des porteurs de charges : les électrons et les trous. Les phénomènes de luminescence observés pour les semi-conducteurs sont directement liés à leurs structures de bande.

## I.2.2 Luminescence des semi-conducteurs

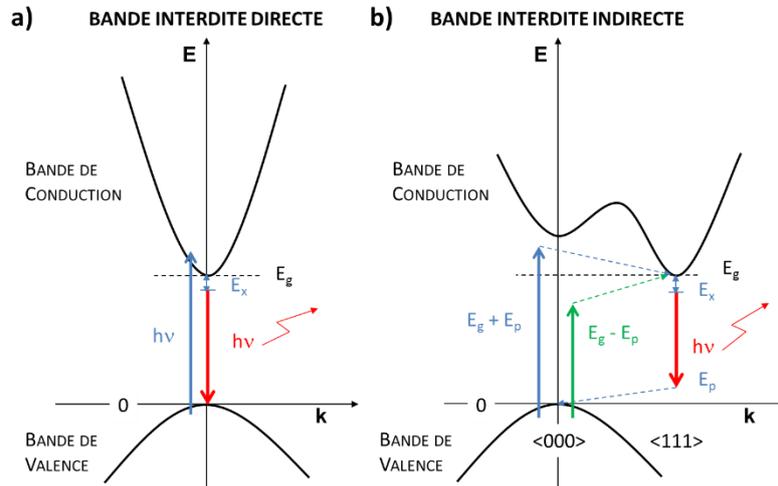
La luminescence d'un semi-conducteur est un procédé en deux étapes : premièrement, un électron doit être excité de la bande de valence vers la bande de conduction puis, ce sont la désexcitation et la recombinaison de la paire électron-trou qui génèrent une émission radiative (photon) ou non-radiative (phonon).

Le transfert d'un photon d'énergie supérieure à la valeur de la bande interdite entraîne la présence d'un électron dans la bande de conduction et d'un trou dans la bande de valence. Cet électron et ce trou peuvent se lier sous l'effet de l'attraction de Coulomb, on parle alors d'exciton. Un exciton libre ne porte pas de charge et est mobile dans le solide. L'énergie de liaison entre l'électron et le trou est définie par l'équation suivante :

$$E = \frac{2e}{\epsilon r} \quad \text{Eq. I.2}$$

Où  $e$  est la charge de l'électron,  $\epsilon$  la permittivité du milieu et  $r$  la distance entre l'électron et le trou. L'exciton est moins énergétique que la paire électron-trou libre. Celui-ci possède des niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène  $E_x$  proches de la valeur du gap ( $E_g$ ). À basse température, il est possible de mesurer des raies d'absorption correspondant à différents niveaux d'énergie excitonique  $E_x$ .<sup>40</sup>

La transition d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction, ou transition excitonique directe est décrite par une flèche bleue sur la Figure I-11a.



**Figure I-11** Transition directe d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction (en bleu, vert) et émission radiative (en rouge) dans un semi-conducteur de bande a) directe et b) indirecte

L'électron observe alors uniquement un changement de son énergie. Pour une transition dans une bande indirecte, le changement de l'énergie est conjugué à un changement de moment. Le changement de moment est alors assuré par la production d'un phonon (vibration de la maille), comme illustré Figure I-11b par les flèches bleue et verte, ce qui engendre une perte de rendement énergétique.

Le retour de l'électron à la bande de valence, ou recombinaison de l'exciton, peut s'accompagner d'une émission radiative, ce cas est représenté par les flèches rouges Figure I-11.

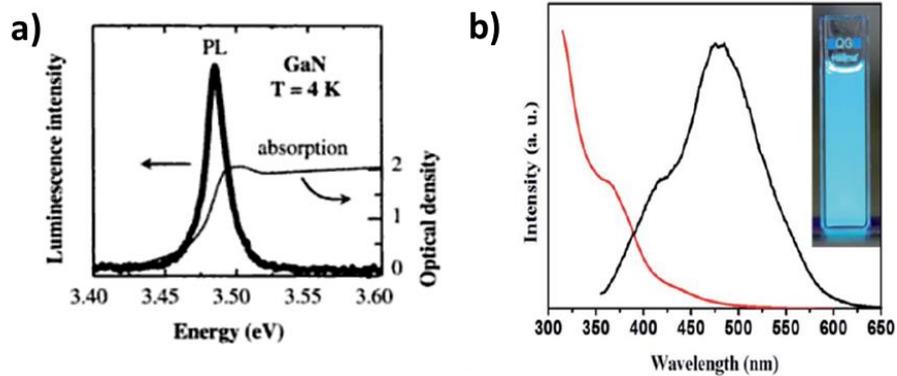
Dans un semi-conducteur direct, le moment est conservé, l'électron se stabilise alors dans un niveau  $E_x$  proche du minimum de la bande de conduction. L'énergie du photon émis, ou exciton libre, est exprimée par cette équation :

$$h\nu = E_g - E_x \tag{Eq. I.3}$$

L'émission est donc très fine. Il existe un nombre  $n$  (entier) de niveaux  $E_x$  proches de la valeur de la bande interdite, leurs nombres dépendant de la nature du semi-conducteur. De manière similaire au phénomène d'absorption, l'émission de l'exciton libre dans un semi-conducteur indirect doit s'accompagner de celle d'un phonon ( $E_p$ ) afin de prendre en compte le changement de moment. L'énergie de l'exciton libre émis pour un semi-conducteur indirect s'exprime alors :

$$h\nu = E_g - E_x - E_p \tag{Eq. I.4}$$

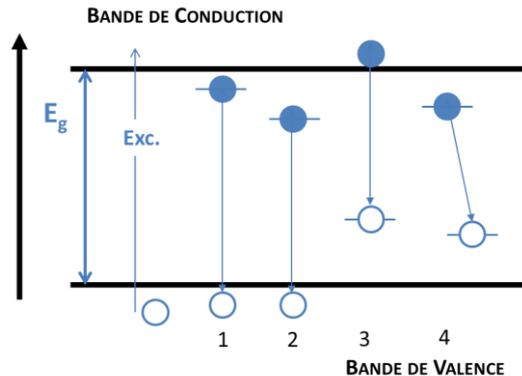
La différence entre ces deux types de bande interdite s'illustre parfaitement par la spectrophotométrie, comme démontrée Figure I-12.



**Figure I-12** Spectres d'absorption et de luminescence de semi-conducteurs à bandes interdites a) directe (GaN)<sup>43</sup> et b) indirecte (GaP)<sup>44</sup>

À l'aide de la spectroscopie (spectres de luminescence et d'absorption), la nature de la bande interdite peut être déterminée en fonction de l'écart entre les maxima des pics d'absorption et d'émission. Pour une bande interdite indirecte, un écart d'énergie important entre ces maxima est remarqué dû à l'émission de phonons.

En outre, le retour à la bande de valence peut aussi s'effectuer à partir de procédés non-radiatifs tels que par un processus Auger (transfert d'énergie à un autre électron de la bande de conduction), une émission multiple de phonons ou par des défauts de surface. Les défauts ont une grande influence sur la structure de bande des semi-conducteurs. En effet, les défauts peuvent permettre la stabilisation de niveaux énergétiques intermédiaires dans la bande interdite du semi-conducteur, influençant ainsi fortement ses propriétés. Un bref récapitulatif des différents types de défauts est représenté Figure I-13 (repris de Blasse<sup>45</sup>).



**Figure I-13** Représentation de défauts dans la bande interdite : 1. Émission d'un niveau proche de la bande de conduction vers un trou libre, 2. Émission d'un électron piégé dans un niveau profond vers un trou libre, 3. Recombinaison d'un électron libre avec un trou piégé et 4. Émission d'une paire de niveaux donneur-accepteur.

Ainsi les spectres de luminescence peuvent devenir très complexes. La présence de défauts peut aussi devenir souhaitable afin de cibler certaines longueurs d'onde d'émission ou d'autres propriétés, comme le magnétisme.<sup>46</sup>

De nombreux travaux ont été effectués sur l'élaboration de semi-conducteurs de tailles nanométriques, notamment pour l'élaboration de DELs en couches minces.

L'intérêt de la diminution en taille est double : possibilité de mettre en forme des matériaux (dépôts multiples de couches, particules isolées) mais aussi d'ajuster la structure de bande d'un semi-conducteur.

Des hétérostructures complexes de couches minces sont ainsi à l'origine de DELs de haute brillance.<sup>47</sup> Lorsque des tailles inférieures aux rayons excitoniques de Bohr sont atteintes, des phénomènes de confinement quantique peuvent être observés. La largeur de la bande interdite va alors directement dépendre de la taille des matériaux.<sup>48</sup>

Ces effets de confinements quantiques sont discutés plus en détails dans la partie suivante.

### I.2.3 Point quantique ou « quantum dot »

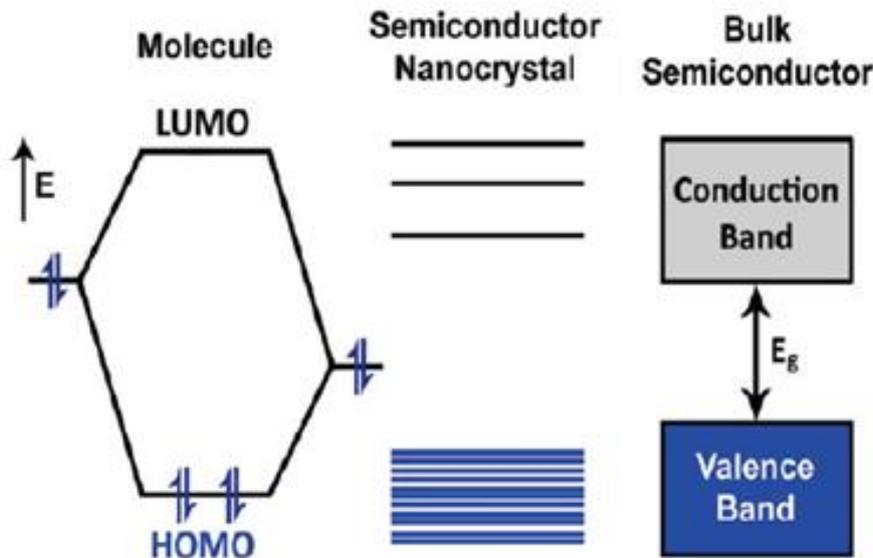
Des nanoparticules de semi-conducteurs de faibles tailles peuvent être soumises à des phénomènes de confinement quantique, où les propriétés de bandes de ces semi-conducteurs sont directement impactées par la réduction en taille des nanoparticules. Dans cette section, le confinement quantique est discuté ainsi que l'effet de la morphologie des nanostructures sur ce confinement. De plus, les intérêts de ces effets sur les propriétés des semi-conducteurs d'un point de vue fondamental et applicatif sont démontrés. Cette partie ne traitera pas des hétérostructures.

#### I.2.3.1 Définition des « quantum dots »

Les points quantiques ou « quantum dots » (QDs, terme utilisé dans la suite de ce manuscrit) sont des nanoparticules de semi-conducteurs, de diamètres inférieurs à deux fois leurs rayons excitoniques de Bohr. Dans un semi-conducteur, le rayon excitonique de Bohr,  $\alpha_b$ , correspond au rayon formé par la paire électron-trou (exciton) et est défini par l'équation suivante<sup>49</sup> (I.5) :

$$\alpha_b = \frac{h^2 \varepsilon}{e^2} \left[ \left( \frac{1}{m_e^*} \right) + \left( \frac{1}{m_h^*} \right) \right] \quad \text{Eq. I.5}$$

Où  $h$  est la constante de Planck (égale à  $6.62 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$ ),  $e$  est la charge d'un électron (égale à  $-1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$ ),  $\varepsilon$  est la constante diélectrique du matériau considéré,  $m_e^*$  et  $m_h^*$  sont les masses effectives des électrons et des trous, respectivement. Lorsque la taille du système considéré est inférieure à  $\alpha_b$ , on considère la paire électron-trou spatialement confinée, ce qui engendre une augmentation de son énergie. Ainsi, un quantum dot voit sa structure de bande et donc sa bande interdite modifiée. Une représentation schématique de ces changements est montrée Figure I-14.<sup>50</sup>



**Figure I-14** Représentation schématique de la bande interdite d'un quantum dot (au centre) en comparaison à celle d'un semi-conducteur massif (à droite) et d'une molécule (à gauche)

Deux modifications principales sont observées sur la bande interdite d'un QD par rapport à celle d'un semi-conducteur massif : une discrétisation des bandes de valence et de conduction en niveaux d'énergies finis (discrets) ainsi qu'une augmentation de la bande interdite  $E_g$ . La hausse de la largeur de bande par rapport à celle du semi-conducteur massif, notée  $\Delta E$ ,<sup>51</sup> qui correspond à un déplacement du bandgap vers le bleu, peut être exprimée par l'expression suivante :

$$\Delta E = \frac{\hbar^2}{8\mu R^2} - 1,786 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_{QD}\epsilon_0 R} \quad \text{Eq. I.6}$$

Où  $R$  est le rayon de la particule considérée,  $\mu$  la masse effective de l'exciton ( $1/\mu = 1/m_e^* + 1/m_h^*$ ),  $\epsilon_0$  la permittivité du vide ( $8,85 \times 10^{-12}$  F/m), et  $\epsilon_{QD}$  la constante diélectrique du quantum dot. Elle peut être exprimée en fonction de  $\Delta E$  par l'expression suivante,  $\epsilon_{3D}$  étant la constante diélectrique du bulk :

$$\epsilon_{QD} = 1 + \frac{\epsilon_{3D}}{1 + (\Delta E^2/E_g^2)} \quad \text{Eq. I.7}$$

La dépendance de la largeur de bande avec la taille des particules est établie avec l'équation I.6. Intuitivement, plus  $R$  devient faible plus  $\Delta E$  devient important et donc la largeur de bande ( $E_g$ ) des particules de petites tailles est plus importante.

La discrétisation des bandes de valence et de conduction observée pour les QDs se comprend à partir du modèle d'une particule dans une boîte (système à 0 dimension), de côté  $L_x, L_y, L_z$ . L'énergie du système est définie par l'équation I.8, où  $l, m$  et  $n$  sont des entiers :

$$E_{lmn} = E_g + E_{xl} + E_{ym} + E_{zn}, \text{ avec } E_{xl} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{L_x}\right)^2 l^2 \quad \text{Eq. I.8}$$

La densité électronique du système est alors simplement exprimée par l'équation I.9.<sup>42</sup> Il apparaît alors comme un atome artificiel, voir Figure I-15.<sup>52</sup>

$$\rho^{0D}(E) = 2 \sum_{lmn} \delta(E - E_{lmn}) \quad \text{Eq. I.9}$$

Contrairement aux systèmes 1D, 2D ou 3D, le confinement total dans la boîte quantique à 0D limite les énergies provenant des mouvements libres de l'électron. Seuls les niveaux discrets sont alors disponibles.

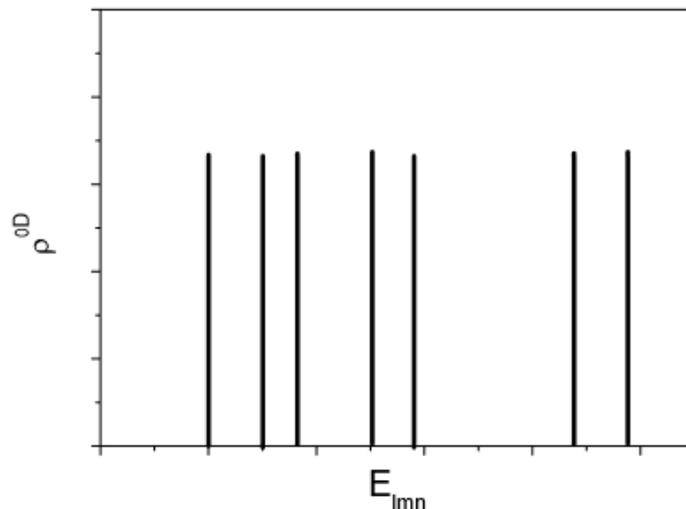
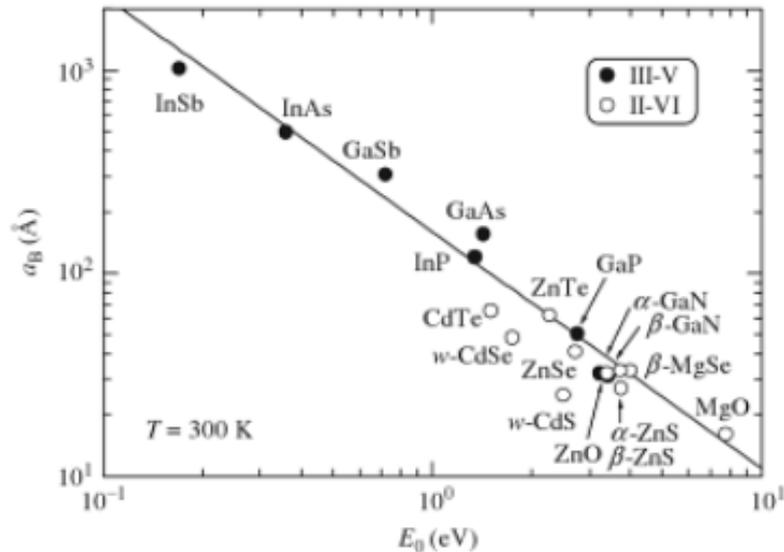


Figure I-15 Densité électronique d'un système à 0D.

Dans le cas d'un système réel, tel qu'un QD, un élargissement de ces niveaux discrets est observé dû à la distribution en taille des particules.<sup>53</sup>

Les phénomènes de confinement quantique ont donc une très grande influence sur les propriétés électroniques du semi-conducteur considéré. Cependant, ces effets ne sont pas observés à partir des mêmes tailles pour tous les matériaux à cause de différences de rayons excitoniques de Bohr,  $\alpha_0$ . Quelques exemples de rayons excitoniques de Bohr en fonction de la nature du matériau sont présentés Figure I-16.



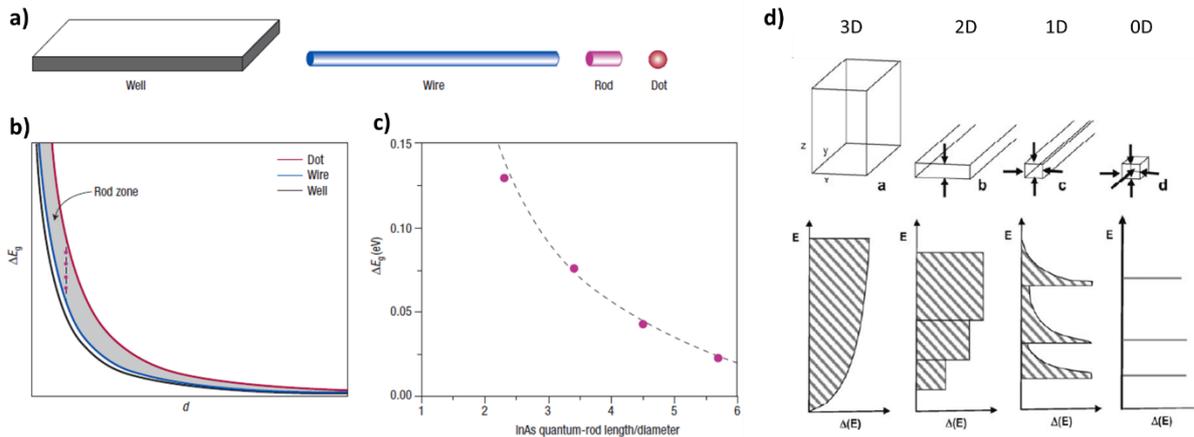
**Figure I-16** Rayons excitoniques de Bohr de semi-conducteurs de type II-VI et III-V

On voit qu'il existe une grande disparité entre les rayons excitoniques de Bohr des différents matériaux. En effet, des effets de confinement quantique peuvent être observés à partir de tailles proches de 100 nm pour InSb, alors que pour le MgO il faut descendre à des tailles inférieures à 2 nm. Il est à noter qu'il semble exister une corrélation directe entre l'énergie de la bande interdite du matériau,  $E_g$ , et son rayon excitonique de Bohr.

En outre, la morphologie de la nanostructure impacte aussi le confinement quantique du matériau. Les modifications de la structure de bande sont alors différentes de celles perçues par un QD.

### I.2.3.2 Effets de la morphologie sur le confinement quantique

La morphologie du matériau, qui peut être maîtrisée par la technique de synthèse utilisée, influence fortement sa structure électronique. Différentes morphologies peuvent être obtenues : un matériau massif (3D) : des nanofeuillets (2D), des nanofilaments ou nanobâtonnets (1D) ou des quantum dots (0D), comme présenté Figure I-17a. Le confinement quantique impact alors différemment un matériau de même nature.



**Figure I-17** Influence de la morphologie sur le confinement quantique. a) Différentes morphologies de semi-conducteurs, b) Dépendance de  $\Delta E_g$  en fonction de la morphologie et de la taille du semi-conducteur, c) Dépendance de la morphologie d'un filament sur  $\Delta E_g$ <sup>54</sup> et d) Influence de la morphologie sur la structure de bande.<sup>55</sup>

Les effets du confinement quantique sont fortement influencés par la morphologie du semi-conducteur considéré :

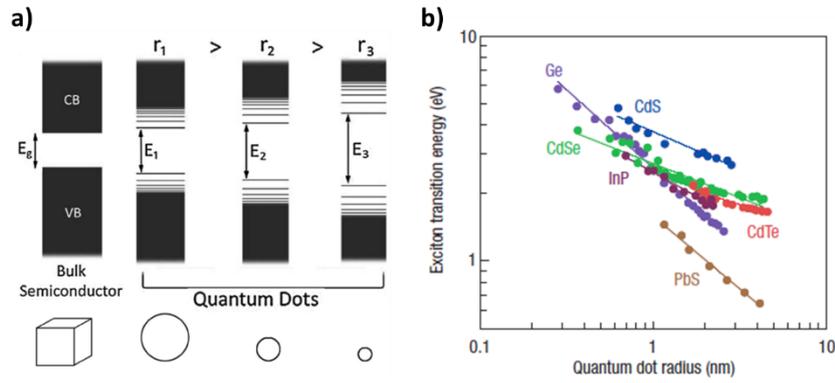
- L'augmentation de la bande interdite  $\Delta E_g$  avec la diminution de la taille des particules, est moins importante pour un feuillet (confinement sur une dimension) que pour un filament (confinement sur deux dimensions) que pour un QD (confinement sur les trois dimensions), comme démontré Figure I-17b. Il est à noter que lorsque la longueur d'un filament ou d'un bâtonnet est réduite vers des tailles de l'ordre de  $\alpha_b$ , l'augmentation de  $\Delta E_g$  en fonction de  $d$  se rapproche d'un QD (voir « rod zone », Figure I-17b et Figure I-17c).<sup>54</sup>
- La structure de bande du semi-conducteur massif, Figure I-17d, est aussi modifiée par la nanostructuration. Ainsi, le continuum de la bande de conduction prend une forme de marche pour des feuillets, un continuum avec des niveaux fortement préférentiels pour des filaments avant une discrétisation totale des niveaux d'énergies pour des QDs.<sup>55,56</sup>

Du fait du confinement quantique, la taille et la morphologie des nanostructures a une grande influence sur leurs propriétés, notamment leurs propriétés optiques.

### I.2.3.3 Influence de la taille sur les propriétés optiques de QDs

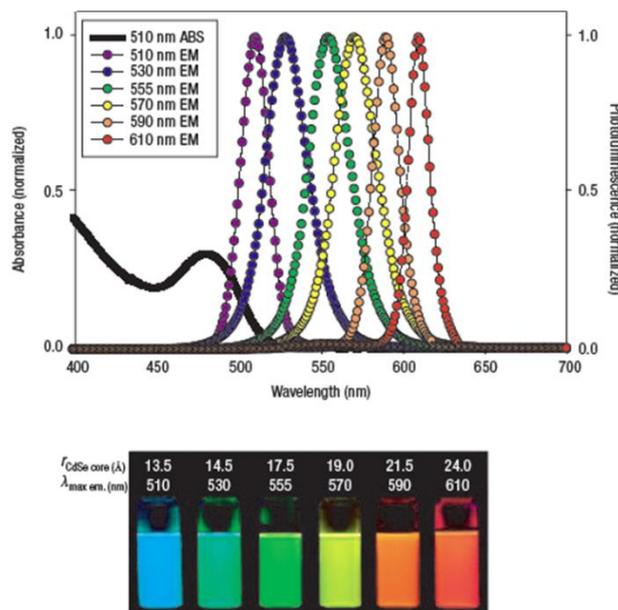
Les matériaux les plus étudiés vis-à-vis du confinement quantique sont les QDs de type II-VI tels que PbS,<sup>57</sup> CdSe et CdS ainsi que des particules d'architecture cœur@écorce CdSe@CdS,<sup>58</sup> qui possèdent des émissions de luminescence dans le visible. Dans une moindre mesure, les phases de type III-V dont les phosphures (InP)<sup>59</sup> et les arséniures (InAs, GaAs)<sup>60</sup> ont aussi été explorées.

La technique de synthèse de prédilection pour ce type de QDs est la voie en solution par injection à chaud où l'un des précurseurs est porté à température dans un ballon en présence d'un tensioactif (à forte concentration) et l'autre est injecté à l'aide d'une seringue, générant ainsi une forte sursaturation dans le milieu et donc des QDs de faible taille.<sup>48</sup> Il est possible de contrôler la taille des QDs en fonction du temps de réaction et donc la largeur de leurs bandes interdites, voir Figure I-18.



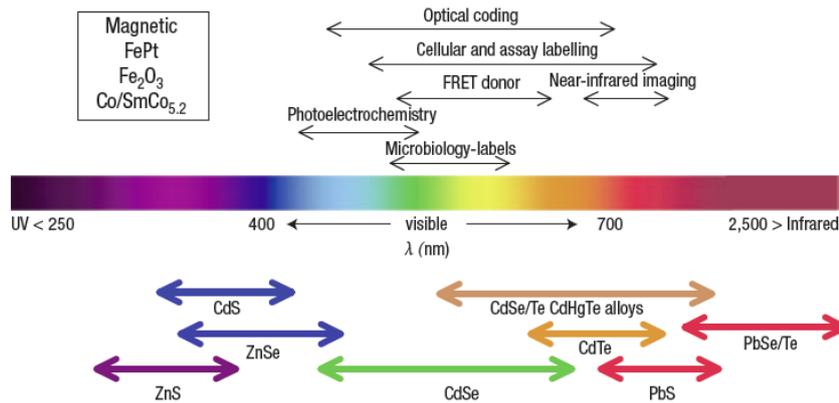
**Figure I-18** a) Influence de la taille d'un semi-conducteur sur sa structure de bande,<sup>61</sup> b) Energie d'un exciton en fonction de la taille des nanoparticules de différents matériaux clés<sup>62</sup>

La diminution en taille d'un QD augmente le confinement spatial de l'exciton, augmentant ainsi la bande interdite du semi-conducteur, tel que prédit par l'équation I.6. Certains matériaux, notamment ceux cités ci-avant (II-VI), voient ainsi leurs  $E_g$  et donc leurs émissions en luminescence se déplacer dans le visible. Par exemple, le CdSe a une émission modulable du rouge (650 nm) au bleu (450 nm) lorsque sa taille est réduite à 2 nm, comme présenté Figure I-19.



**Figure I-19** Spectres de photoluminescence de NPs de CdSe de tailles différentes, avec dessous une photo de différentes solutions sous excitation UV.

Les QDs de CdSe sont généralement calibrés en taille ce qui se traduit par une faible largeur à mi-hauteur (FWHM) d'émission. L'obtention de solutions colloïdales est primordiale en vue des applications visées pour ce type de QDs. Les QDs de chalcogénures (S, Se et Te) sont les systèmes les plus étudiés vis-à-vis des applications d'imagerie biomédicale. Un panel de longueurs d'onde d'émission accessible avec ces matériaux est présenté Figure I-20.<sup>63</sup>



**Figure I-20** Longueurs d’onde d’émission accessibles par les phases de QDs les plus répandues en corrélation avec les gammes de longueurs d’onde ciblées pour les applications biomédicales

Les QDs de CdSe sont donc ceux qui couvrent la plus large gamme de longueurs d’onde pour les systèmes II-VI. Cependant, on remarque qu’aucun système ne couvre la totalité des applications potentielles pour le secteur biomédical.

En substitution de ces systèmes, les nitrures, et notamment les nitrures d’éléments III, permettent en théorie de couvrir une gamme importante de largeurs de bandes interdites (longueur d’onde d’émission), de l’ultraviolet à l’infrarouge, en jouant à la fois sur les effets de confinement quantique mais aussi sur la composition chimique de la solution solide ((InGa)N, (AlGa)N ou (AlIn)N). Cette modulation et sélectivité de bande interdite permet d’envisager un nombre conséquent d’applications.

La partie suivante est par conséquent consacrée aux nitrures d’éléments III, qui sont des semi-conducteurs III-V, ainsi qu’à leurs propriétés et techniques d’élaboration les plus utilisées.

### I.3. Nitrures d'éléments III

L'azote est l'élément le plus abondant de l'atmosphère, il en compose 78 %. Cependant, on ne retrouve que de très faible quantité d'azote dans la croûte terrestre (0,5 mg/kg).<sup>64</sup> Ceci s'explique par la très forte stabilité chimique de la triple liaison de la molécule  $N_2$  (941 kJ.mol<sup>-1</sup>) conjuguée à la très forte enthalpie de formation de l'ion  $N^{3-}$  en partant de  $N^0$ . C'est pourquoi, au début des années 1990, seule une centaine de nitrures était recensée contre plus de dix milles oxydes.<sup>65</sup>

Cette partie traite ainsi de la liaison nitrure en chimie du solide puis des nitrures d'éléments III, de leur élaboration à leurs applications.

#### I.3.1 Liaison nitrure en chimie du solide

L'azote forme des liaisons très covalentes avec les éléments possédant une électronégativité proche de la sienne. Dans un nitrure, l'azote peut former une, deux, trois voire quatre liaisons avec l'élément considéré, ce qui engendre des structures très réticulées. Ainsi, des nitrures possédant une haute stabilité chimique, mécanique et thermique sont obtenus. Les nitrurosilicates illustrent bien ces propriétés.<sup>66</sup> Ces matériaux constituent d'excellents candidats comme matrices hôtes pour la formation de phosphores (luminophores) lorsqu'ils sont dopés avec des faibles taux de terres rares telles que l'euprimum ou le cérium.<sup>65,67</sup> L'étude des nitrures, et notamment de nouvelles techniques de synthèse est effectuée depuis le début des années 1990 (développement des nitrures d'éléments III, notamment BN, ou encore des nitrurophosphates<sup>65</sup>).

L'un des inconvénients rencontrés pour quelques nitrures binaires est leur stabilité thermique. Certains d'entre eux tels que le nitrure d'indium (le moins stable), discuté ci-après, se dissocient en formant du  $N_2$  et du métal (indium dans ce cas) à des températures relativement faibles *i.e.* 500 °C.<sup>68,69</sup>

De plus, l'oxygène et l'azote possèdent des propriétés cristallographiques proches :<sup>70</sup>

- rayon ionique : 1,46 Å pour N et 1,38 Å pour O,
- électronégativité : 3,0 pour N et 3,4 pour O,
- charge anionique : -3 pour N et -2 pour O.

Ces similarités permettent la formation d'oxynitrures, c'est à dire de structures où l'oxygène et l'azote sont répartis de manière homogène dans la structure.<sup>71</sup> Cependant, la majorité des éléments chimiques a une meilleure affinité avec l'oxygène qu'avec l'azote. La formation (de traces) d'oxydes est donc toujours envisageable lors de l'élaboration de nitrures. Le contrôle du milieu réactionnel est donc primordial.

La partie suivante discute des propriétés et de l'élaboration de nitrures d'éléments III, matériaux ciblés dans ces travaux de thèse.

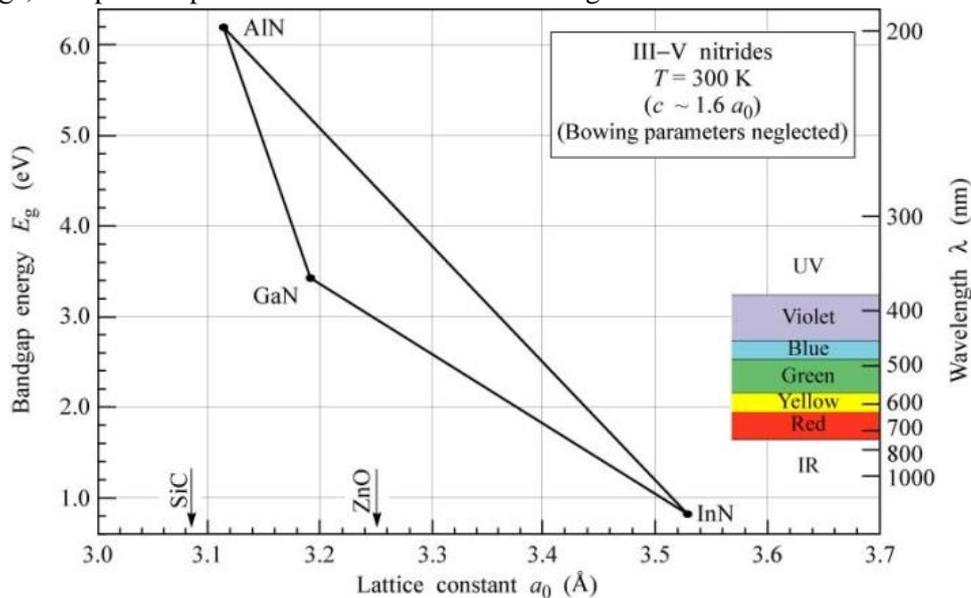
#### I.3.2 Phases ciblées dans ces travaux de thèse

Les semi-conducteurs de type III-V, phosphures, arséniures ainsi que les nitrures, sont des matériaux clés pour l'industrie du fait de leurs propriétés optoélectroniques.<sup>72,73,74,75</sup> Les nitrures d'éléments III (BN, AlN, GaN et InN) sont des semi-conducteurs possédant une bande interdite directe.<sup>76</sup>

	13	14	15	16
	5	6	7	8
	B	C	N	O
	BORON	CARBON	NITROGEN	OXYGEN
	13	14	15	16
	26.982	28.086	30.974	32.065
	Al	Si	P	S
	ALUMINIUM	SILICON	PHOSPHORUS	SULPHUR
2	10	11	12	
10	65.38	69.723	72.64	74.922
	Zn	Ga	Ge	As
	ZINC	GALLIUM	GERMANIUM	ARSENIC
8	112.41	114.82	118.71	121.76
	Cd	In	Sn	Sb
	CADMIUM	INDIUM	TIN	ANTIMONY
10	200.59	204.38	207.2	208.98
	Hg	Tl	Pb	Bi
	MERCURY	THALLIUM	LEAD	BISMUTH
				Po
				POLONIUM
12	(285)	(...)	(287)	(...)
	Cn	Uut	Fl	Uup
	OPERNOLIUM	UNUNTRIUM	FLEROVIUM	UNUNPENTIUM
				Lv
				LIVERMORIUM

Figure I-21 Semi-conducteurs de type III-V

Ces matériaux présentent l'intérêt d'être chimiquement stables à températures relativement élevées (sauf InN).<sup>77</sup> De plus, il est possible en réalisant les solutions solides  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  et  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ), de balayer une large plage de bandes interdites, permettant d'accéder à une émission de l'UV à l'infrarouge,<sup>78</sup> en passant par le visible comme démontré Figure I-22.<sup>79</sup>

Figure I-22 Energies de bande interdite et paramètres de maille des solutions solides  $(\text{AlGa})\text{N}$ ,  $(\text{InGa})\text{N}$  et  $(\text{AlIn})\text{N}$ .

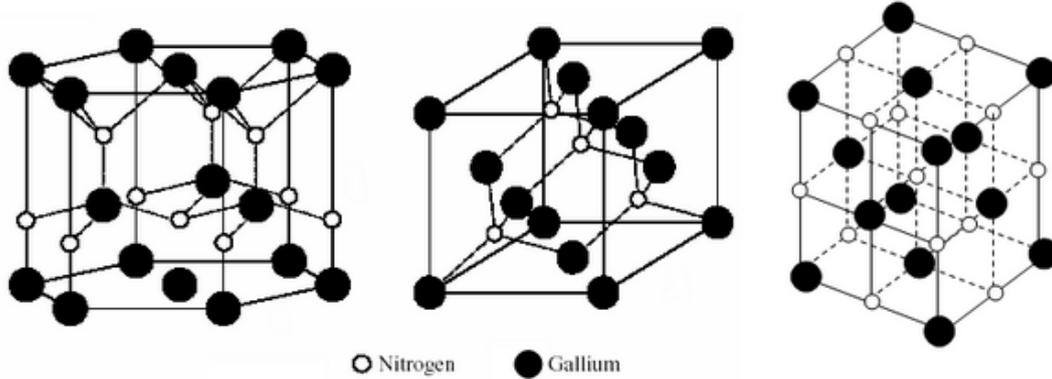
Les nitrures d'éléments III sont à la base du développement industriel des diodes électroluminescentes (DELs). GaN, est à l'origine du développement des DELs bleues et vertes de haute brillance.<sup>80,81</sup>

D'autres applications liées à l'élaboration d' $(\text{InGa})\text{N}$  de tailles nanométriques sont discutées dans la partie I.3.3 de ce chapitre.

Les propriétés structurales et optiques des phases binaires (GaN et InN) et ternaires  $(\text{InGa})\text{N}$  des nitrures d'éléments III ciblées dans ces travaux de thèses sont exposées dans la section suivante.

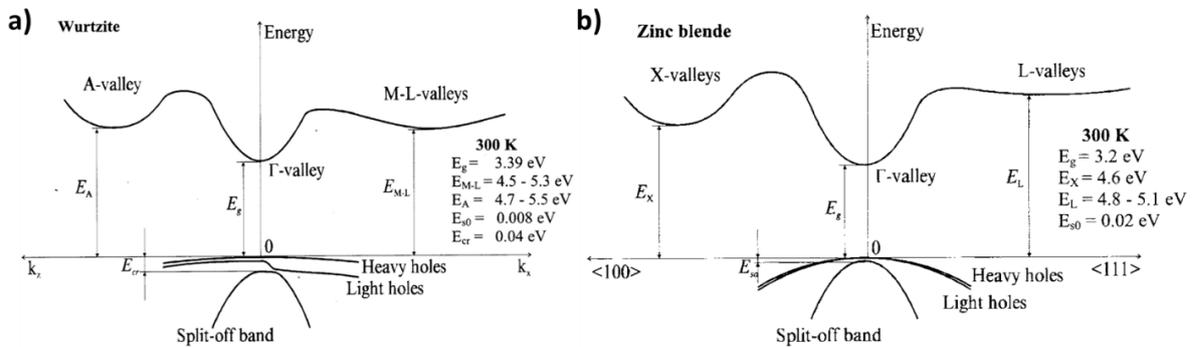
### I.3.2.1 Nitrure de gallium

Les nitrures d'éléments III possèdent généralement une maille cristalline hexagonale de type wurtzite. La symétrie cubique peut aussi être observée pour ces matériaux. Les structures connues pour le GaN sont représentées Figure I-23.<sup>82</sup>



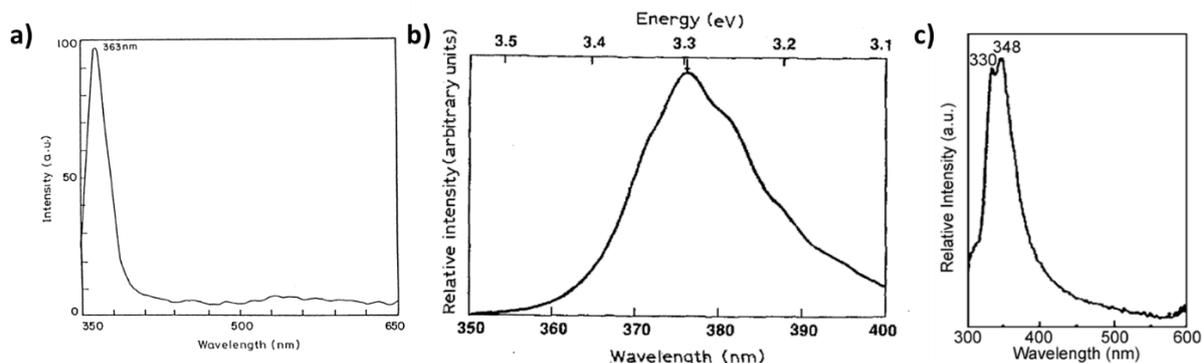
**Figure I-23** Représentation des mailles cristallines du GaN, de gauche à droite : wurtzite (hexagonale), zinc blende (cubique) et NaCl (cubique)

Il existe donc trois structures cristallines distinctes pour le nitrure de gallium qui ont les volumes de maille suivants : wurtzite ( $V_{\text{maille}} \sim 91 \text{ \AA}^3$ ), zinc blende ( $V_{\text{maille}} \sim 89 \text{ \AA}^3$ ) et NaCl ( $V_{\text{maille}} \sim 72 \text{ \AA}^3$ ). La différente organisation atomique dans les structures engendre des modifications dans la structure électronique du matériau et influence donc leur bande interdite. Ainsi, une modification d' $E_g$  significative a été démontrée, à la fois expérimentalement mais aussi en théorie. Une représentation simplifiée des diagrammes de bandes du GaN est proposée Figure I-24.<sup>83,84</sup>



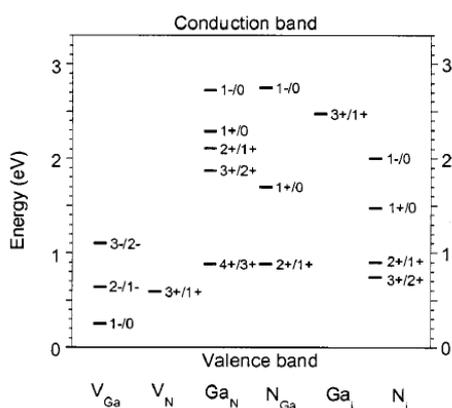
**Figure I-24** Représentations schématiques des structures de bande du GaN de structure : a) wurtzite et b) zinc blende

Le nitrure de gallium, dans les deux phases présentées ci-dessus, est donc un semi-conducteur à large bande interdite,  $E_g > 3 \text{ eV}$ . Une différence significative de 0,2 eV existe entre les phases wurtzite et zinc blende. La phase cubique de type NaCl est de loin la moins étudiée dans la littérature, c'est la phase la moins stable et qui requiert les conditions les plus drastiques de synthèse (très haute pression  $\sim 30 \text{ GPa}$ <sup>85</sup>). C'est pourquoi sa structure de bande n'est pas facilement accessible. De plus, la valeur de sa bande interdite est incertaine ; on peut par exemple recenser dans la littérature 1,83 eV<sup>86</sup> ou encore 1,01 eV<sup>87</sup>. Les propriétés optiques sont ainsi impactées par la structure du matériau. Les spectres de luminescence des trois phases sont présentés Figure I-25.



**Figure I-25** Spectres de photoluminescence du nitride de gallium : a) Würtzite<sup>88</sup>, b) Zinc Blende<sup>89</sup> et c) NaCl<sup>90</sup>

La luminescence de GaN se trouve dans l'UV pour la phase würtzite ( $\lambda_{\max} = 363$  nm) et zinc blende ( $\lambda_{\max} = 375$  nm), en accord avec la théorie. L'émission de PL de la phase NaCl (Figure I-25c) est centrée à  $\sim 350$  nm, ce qui est en désaccord avec les valeurs théoriques de bande interdite présentées auparavant. GaN présente une grande bande interdite et donc la présence de défauts est possible, ce qui peut avoir une forte incidence sur sa structure de bande. Il existe deux types de défauts : les défauts intrinsèques liés à la structure du matériau (lacunes, substitutions...) et les défauts extrinsèques liés à l'insertion d'éléments supplémentaires dans la structure. L'influence des défauts intrinsèques sur la structure de bande du GaN est présentée Figure I-26.<sup>91</sup>



**Figure I-26** Exemples de l'influence de défauts intrinsèques sur la structure de bande du GaN

Les défauts structuraux ont par conséquent une répercussion importante sur les propriétés de luminescence du matériau. Une lacune de gallium par exemple engendrera une émission à 2,3 eV ( $\sim 540$  nm) dans le visible. Un tableau récapitulatif des défauts extrinsèques est présenté ci-après.<sup>92</sup>

**Tableau I-4** Liste non-exhaustive de défauts extrinsèques dans GaN

Nature du dopant	Energie (eV)	Commentaire
Zn	3,3 – 3,2 – 2,6	Emission large
Mg	3,1	Paire donneur-accepteur
C	3 – 3,08	GaN cubique
P	2,9	Emission large
Cd	2,8	Emission large
Fe	1,3	Emission fine
As	2,6	Bande verte
Mn	1,27	Emission large

La présence de ces atomes, lorsqu'ils ne sont pas introduits volontairement dans le matériau, peut être due au précurseur de gallium utilisé ou à la technique d'élaboration. Dans cette optique, la spectroscopie de luminescence devient alors un outil de caractérisation permettant d'évaluer la qualité du matériau obtenu.

Les défauts peuvent être volontairement introduits dans le matériau pour cibler une luminescence bien précise, c'est le cas par exemple pour le silicium permettant d'induire une émission dans le jaune.<sup>93</sup> Aussi, le dopage peut être effectué pour contrôler une autre propriété telle que le magnétisme avec le cuivre ou le manganèse.<sup>46,94</sup>

Le nitrure d'indium présente des propriétés similaires au GaN, celles-ci sont présentées dans la partie suivante.

### I.3.2.2 Nitrure d'indium

Les structures cristallines du nitrure d'indium sont les mêmes que celles du nitrure de gallium (Figure I-23), la phase NaCl étant aussi stabilisée à haute pression vers 14 GPa (en transition solide). Celle-ci, est comme pour GaN, la phase la moins étudiée et la moins répandue.<sup>95</sup>

La valeur de la bande interdite et la structure de bande du nitrure d'indium ont été le sujet de nombreuses controverses dans la communauté. Longtemps, on a considéré sa valeur située aux alentours de 1,8-2,0 eV.<sup>96,97</sup> Cependant, depuis 10 ans de nouvelles études ont permis d'établir une valeur autour de 0,7 eV.<sup>98,99</sup> Des structures de bande théoriques pour l'InN de structure würtzite et zinc blende sont présentées Figure I-27.<sup>100</sup>

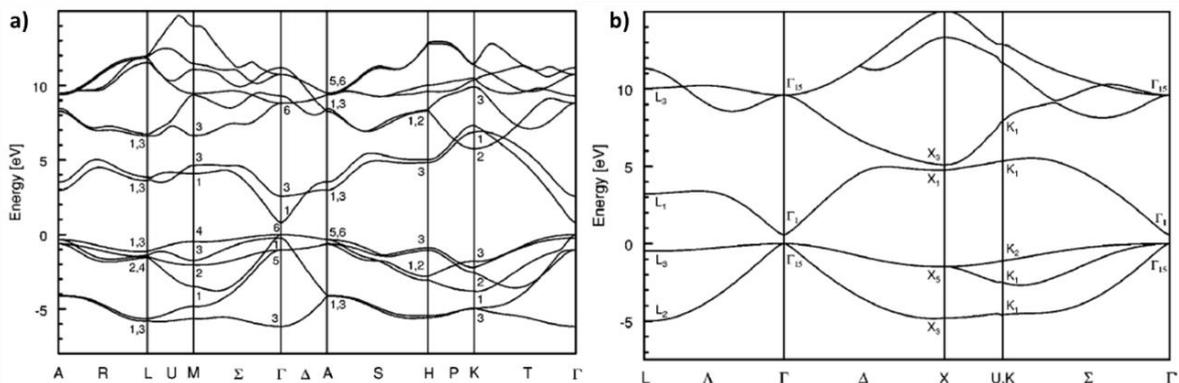
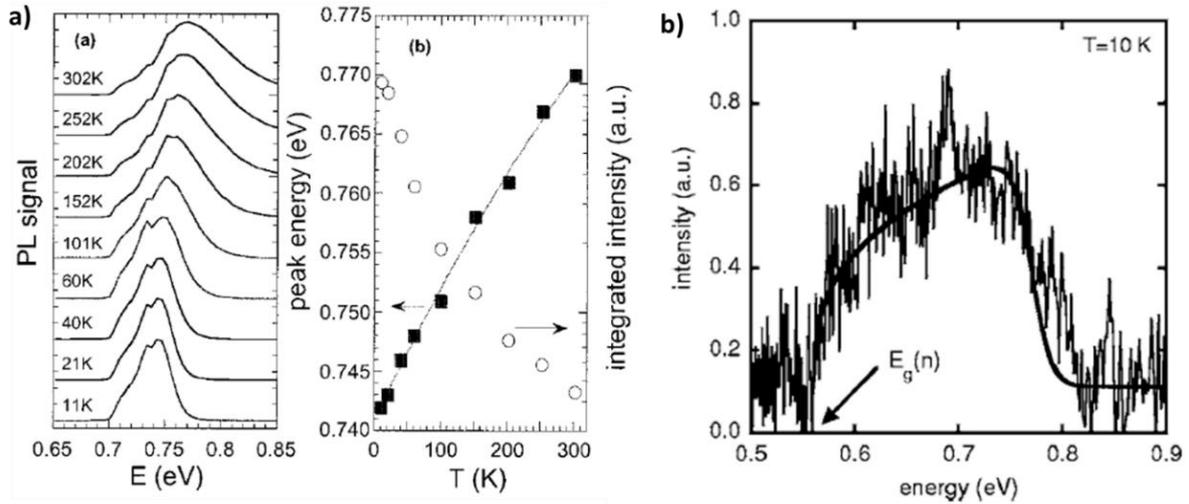


Figure I-27 Structures de bande théoriques pour le nitrure d'indium : a) würtzite et b) zinc blende

Ainsi, il est désormais conventionnellement accepté que les bandes interdites du nitrure d'indium sont de 0,7-0,8 eV et 0,59 eV pour la würtzite et la zinc blende, respectivement. Ces valeurs théoriques sont appuyées par des évidences expérimentales. Les spectres de photoluminescence correspondant à ces bandes interdites sont présentés Figure I-28.



**Figure I-28** Spectres de photoluminescence d'InN de structures a) hexagonale<sup>98</sup> et b) cubique.<sup>101</sup>

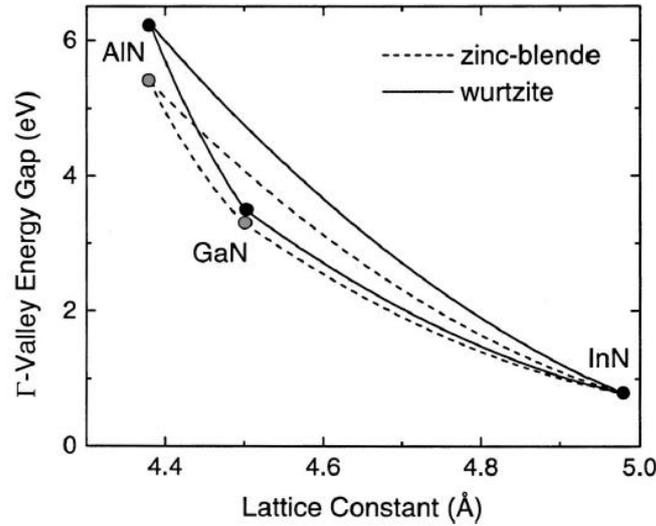
Des spectres de PL dans l'infrarouge sont en effet obtenus pour les deux phases d'InN. Similairement au GaN, un décalage de l'énergie d'émission (front d'émission) est observé pour la phase de symétrie cubique. On note aussi Figure I-28a qu'une dépendance entre la température, l'intensité et l'énergie du signal existe. Plus la température se rapproche de 0 K, plus l'énergie d'émission est basse, plus son intensité est élevée et plus sa largeur à mi-hauteur est fine. De manière générale, la luminescence infrarouge du nitrure d'indium nécessite des conditions de mesures particulières : une faible température et une source laser puissante.<sup>102</sup> Les échantillons ne présentent pas toujours de luminescence IR à température ambiante, une luminescence dans le visible étant alors parfois observée.<sup>103</sup>

En outre, le nitrure d'indium présente une haute concentration ainsi qu'une mobilité élevée des électrons dans sa bande de conduction,<sup>104</sup> ce qui est essentiel dans les applications optoélectroniques.

Les propriétés de la solution solide issue des deux phases binaires (InN et GaN) décrites précédemment sont étudiées dans la section suivante.

### I.3.2.3 Solution solide (InGa)N

La solution solide (InGa)N présente en réalité une variation de sa bande interdite différente du modèle simplifié présenté Figure I-22. En effet, cette évolution doit prendre en compte la structure cristalline du matériau et possède un paramètre de courbure, qui rend cette évolution non linéaire (Figure I-29).<sup>105</sup>



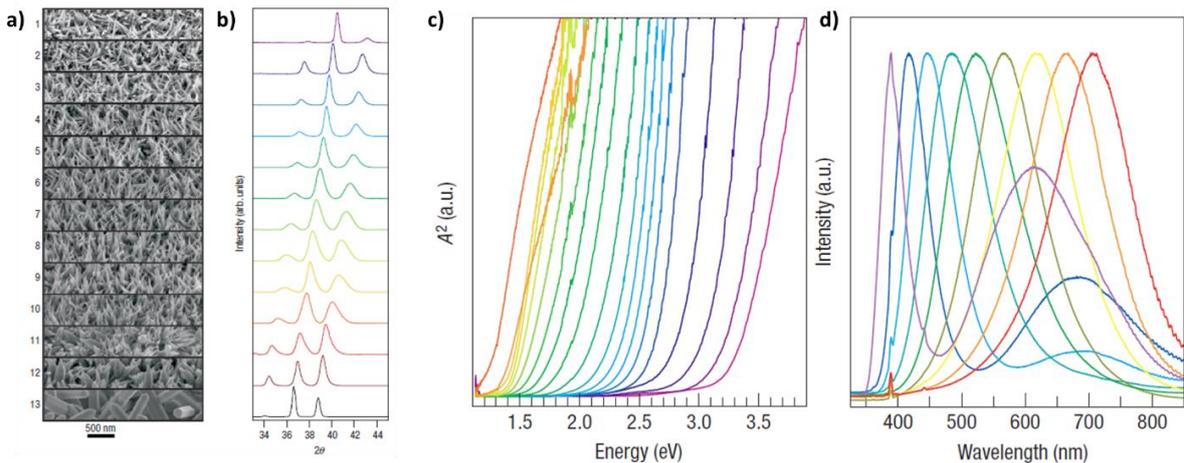
**Figure I-29** Énergie de la bande interdite en fonction du paramètre de maille des solutions solides (InGa)N, (AlGa)N et (InAl)N

L'évolution de l'énergie de la bande interdite d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  peut être estimée en fonction de  $x$  et du paramètre de courbure,  $c$ , à partir de l'équation suivante (I.10)<sup>105</sup> :

$$E_g(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}) = (1 - x)E_g(\text{InN}) + xE_g(\text{GaN}) - x(1 - x)c \quad \text{Eq. I.10}$$

Le paramètre de courbure a été estimé à 1 eV par Osamura *et al.*<sup>106</sup> Il semble prendre des valeurs légèrement plus élevées pour la solution solide de structure cubique, environ 1,4 eV.<sup>107</sup> Cette équation prend en compte les deux structures considérées : wurtzite et zinc blende ; il suffit alors d'adapter les valeurs de bande interdite considérées pour InN et GaN. Le paramètre de maille évolue en fonction de  $x$  de manière quasi-linéaire.

Un exemple récent d'élaboration de la solution solide complète est montré Figure I-30. Les matériaux préparés ci-dessous sont de structure hexagonale.<sup>108</sup>



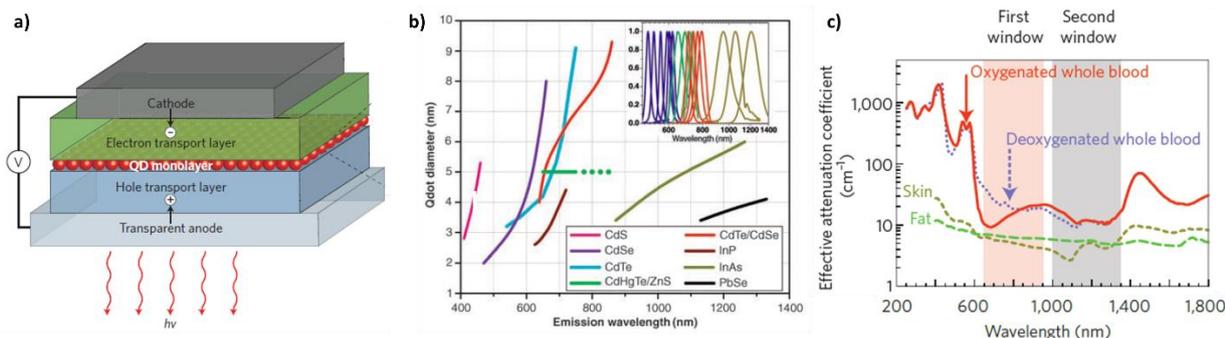
**Figure I-30** Caractérisation de la solution solide (InGa)N: a) Microscopie électronique, b) RX, c) Absorption UV et d) PL

On observe ainsi pour ces échantillons une modulation complète de la bande interdite avec la composition de la solution solide, Figure I-30b. Celle-ci s'accompagne d'une variation de la longueur d'onde maximum d'émission en photoluminescence. On remarque néanmoins la présence de défauts dans les compositions riches en gallium.

Du fait de la large gamme de bande interdite accessible pour cette solution solide, un grand nombre d'applications est possible, notamment toutes celles décrites dans la partie I.1 de ce chapitre. Une liste non-exhaustive d'exemples d'applications concrètes liées ou non à la luminescence est exposée dans la section suivante.

### I.3.3 Applications envisagées pour (InGa)N

Les premières applications envisageables pour ce type de matériaux sont évidemment liées à leurs propriétés de photoluminescence allant de l'UV à l'infrarouge, couvrant la majorité des longueurs d'onde des systèmes les plus étudiés (Figure I-31b).

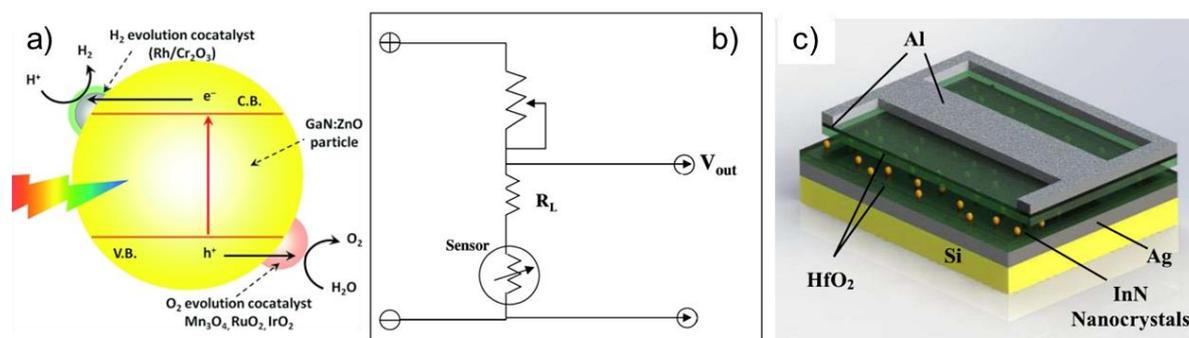


**Figure I-31** a) Représentation schématique d'un dispositif utilisant une monocouche de QDs<sup>7</sup>, b) Luminescence de différents QDs conventionnellement employés<sup>109</sup> c) Zone de transparence maximale des tissus du vivant<sup>110</sup>

La mise en forme de dispositif tel qu'une diode électroluminescente à partir d'une monocouche de QDs (Figure I-31a), permettant la mise en forme de dispositifs flexibles, est possible.<sup>7</sup> La luminescence résultante est dépendante de la bande interdite. De plus, le GaN (ou (InGa)N riche en Ga) peut être utilisé comme source de lumière UV-bleu permettant l'excitation d'autres luminophores dans un dispositif de diode électroluminescente.

L'élaboration de solutions colloïdales de QDs d'(InGa)N riches en In (et InN), permet de s'affranchir des contraintes liées à l'utilisation de cadmium et des chalcogénures (semi-conducteur II-VI), système QDs de référence pour ce type d'application. En effet, les QDs d'(InGa)N (et InN) présentant une émission contrôlée dans les régions proche infrarouge (entre 650 – 1350 nm) où les tissus organiques du vivant (corps humain) possèdent leurs maxima de transparence (Figure I-31c<sup>110</sup>) sont plus adaptés que le système CdSe, voir Figure I-31b. De plus, le nitrure d'indium est compatible avec le vivant et ne nécessite donc pas obligatoirement d'étape de mise en forme (cœur-écorce) supplémentaire avant son injection.<sup>111</sup>

Outre les applications liées à la luminescence, d'autres applications liées à l'utilisation de nanoparticules de GaN, d'(InGa)N ou d'InN ont été récemment explorées (Figure I-32).



**Figure I-32** Exemples d'applications pour des NPs de GaN et d'InN : a) Système de dissociation de l'eau par photocatalyse,<sup>112</sup> b) Détecteur de gaz,<sup>113</sup> c) Photo-détecteur dans le proche infrarouge<sup>114</sup>

Ainsi, des nanoparticules de GaN ont été combinées avec des NPs de ZnO afin d'adapter la bande interdite du système dans le visible, pour réaliser la photodissociation de molécules d'eau.<sup>112,115</sup> L'utilisation directe de QDs d' $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$  de bande interdite ciblée peut être envisagée pour ce type d'application. Aussi, des détecteurs de gaz ont été élaborés à partir de NPs de nitrure de gallium.<sup>113</sup> Ce type de système permet la détection fine de traces d'ammoniac, d'éthanol, d'hydrogène et de sulfure d'hydrogène. L'utilisation de nanoparticules (haute surface spécifique) permet un fonctionnement du système à température ambiante à contrario des détecteurs au GaN conventionnels qui requièrent des températures supérieures à 200 °C.<sup>76</sup>

Les nanoparticules de nitrure d'indium, sont impliquées dans des systèmes de photo-détection dans le proche infrarouge.<sup>114</sup> Ce type de technologie peut être adapté dans des systèmes optoélectroniques flexibles ou des cellules photovoltaïques. De plus récemment, des nouvelles applications à base d'InN ont émergé, notamment l'émission de signaux terahertz.<sup>116,117</sup>

Ces applications nécessitent l'utilisation de matériaux de haute qualité, c'est-à-dire homogène en taille, cristallins, avec une luminescence de haute intensité à température ambiante. La qualité des matériaux obtenus est intrinsèquement liée à leur voie d'élaboration. L'élaboration de matériaux riches en gallium ne présentant pas de défauts structuraux reste toujours un défi. Les méthodes les plus répandues pour la préparation de nitrures et notamment de nitrures d'éléments III sont discutées dans la section suivante.

### I.3.4 Elaboration de nitrures d'éléments III

L'élaboration de nitrures nécessite un contrôle drastique des propriétés du milieu réactionnel. En effet, la préparation de nitrures requiert :

- de réduire au minimum la concentration d'oxygène dans le milieu,
- une source nitrurante adéquate,
- l'utilisation de précurseur(s) adapté(s).

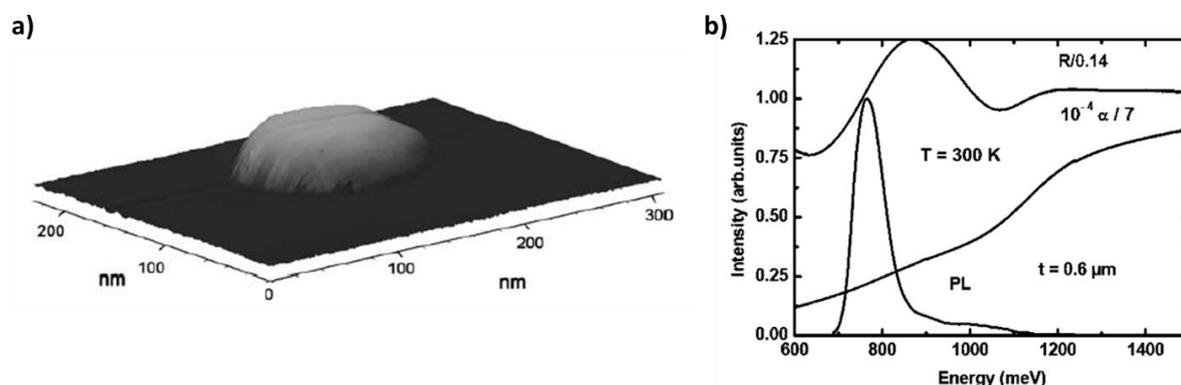
Il existe principalement trois types de synthèses recensées pour la synthèse de nitrures d'éléments III :

- les techniques de dépôts par pulvérisation (CVD, PVD), croissance par épitaxie<sup>118</sup>,
- les synthèses à l'état solide sous flux de gaz ( $\text{N}_2$ ,  $\text{NH}_3$ )<sup>119,120</sup>,
- les synthèses en solution<sup>121</sup>,

D'autres techniques plus originales ont également été reportées comme l'ablation laser.<sup>122</sup>

Les techniques les plus étudiées vis-à-vis de la préparation de nitrures d'éléments III sont les techniques de dépôts (CVD, PVD, MOVPE). Nakamura *et al.* (Lauréat du prix Nobel de physique 2014) ont développé ce type de techniques, principalement les dépôts par épitaxie en phase vapeur d'organométalliques (MOVPE), pour l'élaboration de GaN et (InGa)N. Généralement, le

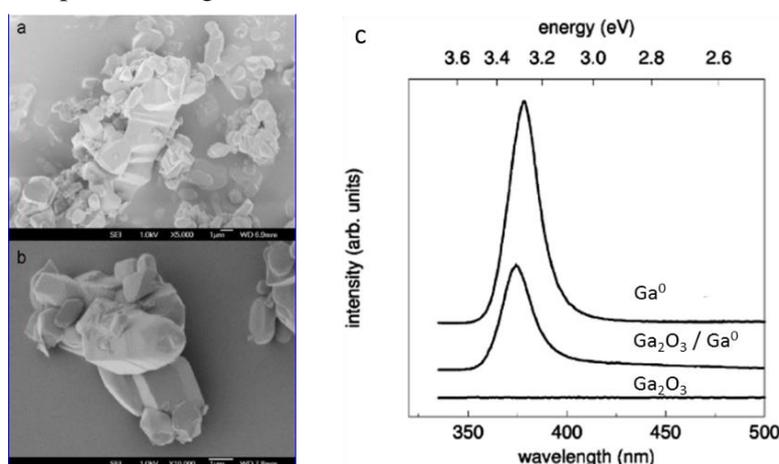
triméthylgallium ou le triméthylindium est combiné avec un plasma de  $N_2$  ou de  $NH_3$  et la germination du matériau s'effectue à la surface d'un support avec des paramètres de maille proches du GaN (typiquement Si ou AlN).<sup>118</sup> La morphologie du matériau est alors limitée à deux dimensions, en fonction des conditions et des méthodes employées ; des îlots, des nano-batônnets ou des couches sont obtenus. Un exemple d'îlot de nitrure d'indium obtenu par ce type de procédé sur un support en GaN est montré Figure I-33.<sup>123</sup>



**Figure I-33** Nitrure d'indium élaboré par MOVPE : a) image AFM et b) propriétés de luminescence

Les îlots obtenus font une centaine de nanomètre de large et environ 20 nm de hauteur. La dimension des nanostructures obtenues est dépendante de la température de dépôt ainsi que du rapport entre le triméthylindium et l'ammoniac. Une luminescence intense dans l'infrarouge (vers 0,8eV) confirme la formation d'InN hexagonale. La queue de luminescence jusqu'à 1,1 eV traduit la présence de défauts dans les matériaux élaborés. Des couches minces peuvent être obtenues par cette méthode.

L'élaboration de nitrures par voie solide requiert des températures élevées (proches de 1000 °C) et un flux de  $NH_3$  ou de  $N_2$ .<sup>124</sup> L'ammoniac possède un pouvoir nitrurant plus élevé que l'azote. La formation du nitrure se fait à partir du précurseur métallique ou oxyde.<sup>125,126</sup> Des exemples de matériaux obtenus par cette méthode sont présentés Figure I-34.



**Figure I-34** Images MEB de particules de nitrure de gallium élaborées à partir de a) d'un mélange de  $Ga_2O_3$  et de gallium métallique et b) uniquement de gallium métallique ; c) Spectres de PL après traitement en ammonolyse de divers précurseurs à 1000 °C

Les tailles de particules obtenues sont de l'ordre du micron ce qui s'explique par la haute température de synthèse employée. Elles présentent une structure hexagonale et une émission dans l'UV vers 375 nm. La nature du précurseur a une influence primordiale sur la qualité du matériau obtenu, l'utilisation de l'oxyde de gallium sans gallium métallique ne résulte pas en la formation de particules luminescentes.

En outre, l'utilisation de précurseurs organométalliques, comprenant déjà des liaisons Ga-N dans leurs structures, tels que le cyclotrigallazane ( $[\text{H}_2\text{GaNH}_2]_3$ )<sup>127</sup> ou le tris(diméthylamido) gallane ( $[\text{Ga}(\text{NMe}_2)_3]_2$ )<sup>128</sup> permet l'obtention de nanoparticules de GaN de structure cubique par pyrolyse sous argon à des températures relativement faibles (inférieures à 400 °C).

L'élaboration de nitrures en solution se fait par réaction entre un précurseur de métal et une source d'azote. Les différentes réactions chimiques étudiées sont discutées en détails dans la partie suivante. Ce type de synthèse est la plus adaptée à la préparation de nanoparticules isolées.<sup>129</sup> L'obtention de solutions colloïdales par cette voie est envisageable.

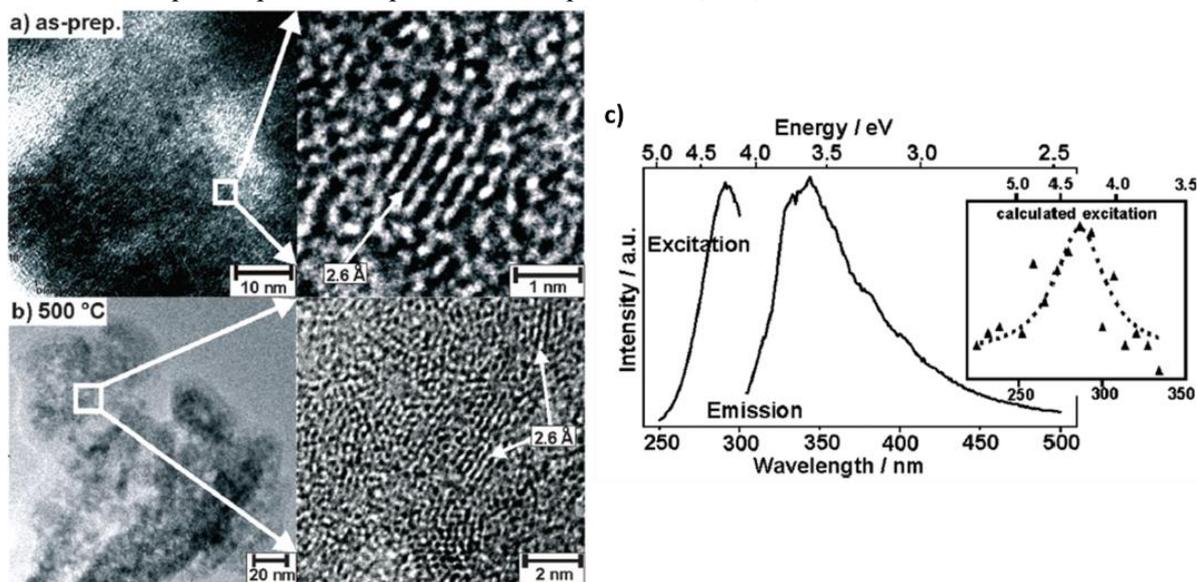
Parmi les voies existantes, la voie en solution semble être la mieux adaptée pour répondre à l'objectif de ces travaux à savoir : l'obtention de nanoparticules d'(InGa)N de faibles tailles, isolées. Dans la partie suivante, des exemples de nanoparticules d'(InGa)N obtenues en solution sont exposés. Puis, les réactions solvothermales menant directement aux phases ciblées sont présentées.

### I.3.5 Élaboration de QDs d'(InGa)N en solution

Nous nous intéressons ici uniquement aux procédés permettant l'élaboration de particules isolées de la solution solide (InGa)N. Seuls les résultats les plus récents seront exposés ci-après.

Récemment, en 2014, Fan *et al.* dans leur article de revue sur les synthèses de semi-conducteurs de type III-V ont conclu que la qualité des QDs de GaN obtenus par voies de synthèses en solution dont les solvothermales, discutées dans la partie suivante, est insuffisante pour les applications ciblées.<sup>76</sup>

Depuis cette revue, une nouvelle étude a démontré l'élaboration de QDs de GaN dans des micelles d'ammoniac liquide à partir d'un précurseur unique :  $\text{NaGa}(\text{NH}_2)_4\text{NH}_4$ <sup>130</sup>



**Figure I-35** a), b) Images de microscopie électronique et c) Spectres de photoluminescence de NPs de GaN par Gyger *et al.*<sup>130</sup>

Des NPs de 3-4 nm ont été obtenues à partir de ce procédé à -40 °C, voir Figure I-35a, leur cristallinité est améliorée après un traitement thermique à 500 °C. Ces QDs de GaN cubiques ont montré une forte luminescence dans l'ultraviolet. Celle-ci présente un décalage de leur émission de PL dans l'UV par rapport au GaN massif ainsi qu'une augmentation de leur bande interdite de 1,1 eV ce qui est en accord avec des phénomènes de confinement quantique.

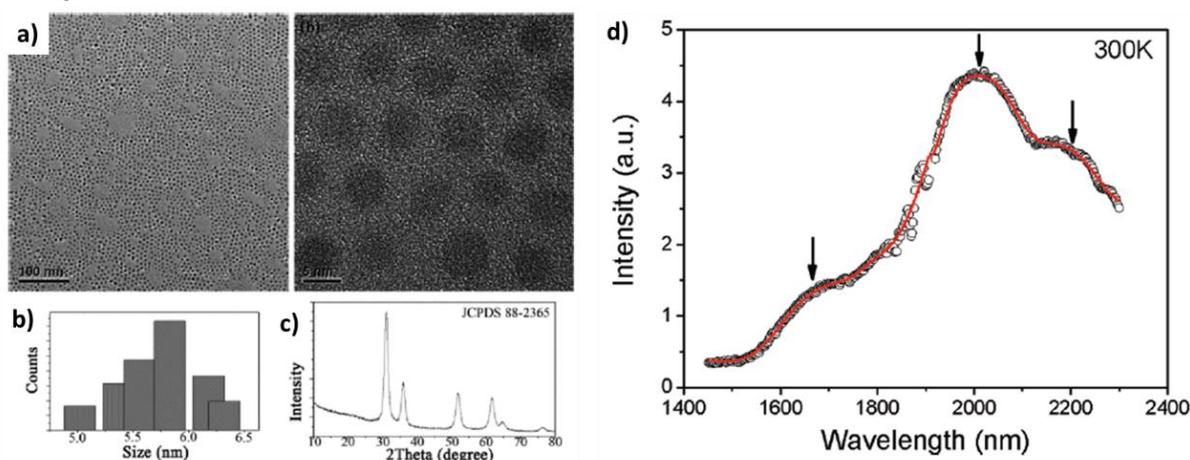
Cette étude présente les résultats les plus convaincants pour l'élaboration de nanoparticules de nitrure de gallium en solution.

L'élaboration de QDs d'InN en solution est généralement plus répandue dans la littérature. Ceux-ci ont été obtenus à partir d'une variété de réaction :

- de complexe métallique à l'urée<sup>131</sup>
- d'InBr<sub>3</sub> et NaNH<sub>2</sub><sup>121</sup>
- de décompositions de complexes d'azotures<sup>132</sup>

Cependant, les matériaux préparés par ces méthodes présentent parfois un mélange de phases cubiques et hexagonales et des luminescences dans le visible.

L'étude la plus convaincante traite de la nitruration directe de particules d'oxyde d'indium enrobées dans une couche de silice. Cette voie permet la formation de QDs d'InN après une étape de nitruration de 5 h sous ammoniac à 500 °C.<sup>111</sup> Des QDs d'InN cubiques de 5-6 nm sont obtenus par cette méthode, voir Figure I-36.



**Figure I-36** a) Images MET b) distribution en taille c) diffractogramme de rayons X et d) spectres de PL des nanoparticules d'InN préparées à partir d'oxydes d'indium.<sup>111</sup>

Une forte émission de PL dans l'infrarouge, centrée principalement vers 2000 nm a été mesurée sur cet échantillon (Figure I-36d), en accord avec la formation d'InN cubique (bande interdite de 0,6 eV).

L'élaboration de nanoparticules d'In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N en solution a principalement été envisagée à partir de nitrates et d'ammoniaque. La qualité des nanoparticules d'In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N préparées en solution n'est pas suffisante, on observe par exemple :

- des mélanges de phases GaN, InN et (InGa)N,<sup>133</sup>
- des mélanges de phases hexagonale et cubique,<sup>134</sup>
- de la luminescence de défauts.<sup>135</sup>

Cependant, l'obtention de QDs d'(InGa)N de haute qualité, c'est-à-dire homogène en taille, cristallins avec une luminescence de haute intensité à température ambiante, présente un fort intérêt pour de nombreuses applications, liées à la luminescence ou non. Il est en effet possible de moduler la largeur de bande interdite de 0,6 eV à 4,0 eV en contrôlant la composition et la taille des QDs d'In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N.

Une autre technique présentant un fort intérêt pour la formation de nitrures d'éléments III est la voie solvothermale où le solvant est à la fois porté à température élevée et sous pression, autogène ou non.

### I.3.6 Elaboration de nitrures en conditions solvothermales ou supercritiques

La voie de synthèse solvothermale offre l'avantage d'un bon contrôle des paramètres opératoires ainsi que l'exclusion de l'eau du milieu réactionnel. De plus, des travaux sur la croissance cristalline de nitrures et notamment de GaN ont été réalisés en conditions solvothermales.

#### I.3.6.1 Généralités sur les synthèses en système fermé (autoclave)

Les synthèses réalisées en conditions solvothermales sont définies comme des réactions effectuées dans un solvant au-delà de son point d'ébullition dans un autoclave (système fermé) sous pression (autogène).<sup>136</sup> Lorsque le solvant utilisé est l'eau pure, on parle de synthèses hydrothermales.

Deux paramètres sont à prendre en compte dans ce type de réactions : le paramètre chimique et le paramètre thermodynamique.

La nature (composition chimique) du/des précurseurs est primordiale au vu du matériau ciblé. Sa concentration a aussi un rôle important sur la morphologie des matériaux obtenus (sphères, bâtonnets, etc...).<sup>137</sup> Les mécanismes réactionnels sont aussi fortement influencés par les propriétés physico-chimiques (polarité) du solvant et les interactions précurseur-solvant. En outre, dans ce type de procédé, certains intermédiaires réactionnels métastables peuvent être stabilisés par le solvant,<sup>138</sup> réduisant ainsi l'énergie d'activation de la réaction.

Les paramètres thermodynamiques à prendre en compte dans les synthèses solvothermales sont la température, la pression générée et le temps de réaction. De manière générale, ces procédés sont effectués dans des conditions relativement douces (températures inférieures à 400 °C).

Cette technique de synthèse a été développée pour l'élaboration d'un grand nombre de matériaux dont notamment les chalcogénures,<sup>139</sup> les phosphures,<sup>140</sup> les matériaux carbonés (diamant),<sup>141</sup> les fluorures,<sup>136</sup> les arsenures<sup>142</sup> et les nitrures.<sup>143</sup>

De plus, ce type de synthèse permet l'obtention de matériaux dans des phases métastables telles que le diamant dans des conditions plus douces que conventionnellement : à des températures inférieures à 800 °C et à des pressions inférieures à 1500 bar.<sup>144</sup>

#### I.3.6.2 Synthèse de nitrures d'éléments III en conditions solvothermales

Les synthèses en conditions solvothermales réalisées en autoclaves sont idéales pour l'élaboration de matériaux non-oxydés de par le contrôle du milieu réactionnel offert par ces systèmes fermés. Il est possible d'exclure la présence d'oxygène du système avec un choix judicieux du/des solvants et des précurseurs (et de leur pureté).

Un nombre important de nitrures, principalement de phases binaires, ont été élaborés en conditions solvothermales dans des systèmes fermés. La synthèse de nitrure requiert généralement l'utilisation de solvants anhydres (même si l'eau peut être utilisée dans certains cas) et d'une source à pouvoir nitrurant adaptée à la source métallique. Le tableau ci-après présente différentes synthèses réalisées pour l'élaboration de nitrures à l'aide d'une variété de sources d'azote, de solvants et de conditions (Tableau I-6). Il est à noter que la majorité des synthèses se fait à des pressions autogènes, c'est-à-dire que la pression est dépendante du taux de remplissage du réacteur.

**Tableau I-6** Exemples de synthèses de nitrures en conditions solvothermales

Matériau	T (°C)	P (bar)	Temps	Précurseurs	Solvant	Référence
GaN	280	autogène	12 h	GaCl <sub>3</sub> / Li <sub>3</sub> N	Benzène	<sup>145</sup>
InN	300	autogène	6-96 h	InCl <sub>3</sub> / HMDS	Toluène	<sup>146</sup>
AlN	350-550	800-1200	5 jours	Al / NH <sub>3</sub> NH <sub>4</sub> Cl	NH <sub>3</sub>	<sup>147</sup>
h-BN	550	autogène	8 h	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> HCl	Hydrazine	<sup>148</sup>
(c-, h-)BN	350	autogène	3 jours	BBr <sub>3</sub> / NaN <sub>3</sub>	Benzène	<sup>149</sup>

Dans tous les cas, le précurseur de l'élément à nitrurer est soluble dans le solvant utilisé, cependant la source d'azote, telle que LiNH<sub>2</sub>, ne l'est pas forcément dans les conditions normales de température et de pression. Les sources les plus utilisées sont les halogénures du fait de leur disponibilité commerciale à haute pureté (3N, 5N) et de leur solubilité élevée dans les solvants organiques ciblés. De plus, ils sont disponibles sous forme anhydre et ne nécessitent pas d'étape de purification supplémentaire avant leur utilisation.

### Chimie des réactions employées

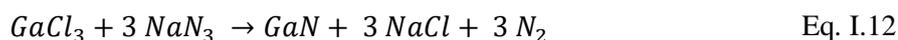
Une variété de réactions chimiques à partir de différentes sources d'azote et de « métal », ont permis l'obtention des phases souhaitées, à partir de nitrures (Li<sub>3</sub>N),<sup>145</sup> d'azotures (NaN<sub>3</sub>),<sup>149</sup> d'amides<sup>150</sup> ou d'ammoniac (NH<sub>3</sub>).<sup>147</sup> Le choix des précurseurs peut viser à la formation d'un intermédiaire réactionnel métastable (Figure I-37), dont la décomposition mène au nitrure souhaité et/ou à la formation de produits de réaction stables tels que NaX ou NH<sub>4</sub>X (X = Cl, Br, I), qui se forment rapidement, permettant ainsi à la réaction de nitruration entre les espèces en solution d'avoir lieu. Quelques voies réactionnelles ont été privilégiées ; des exemples sont montrés ci-dessous :

Les précurseurs lithiés, notamment Li<sub>3</sub>N, permettent l'élaboration de GaN :



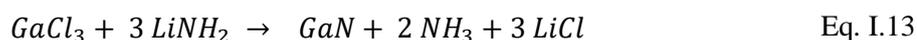
La force motrice de cette réaction est la formation du produit LiCl, très stable et insoluble dans les solvants apolaires utilisés.<sup>151</sup>

Les azotures, dont principalement l'azoture de sodium, ont permis l'élaboration de nitrures lorsqu'ils sont combinés avec des halogénures :

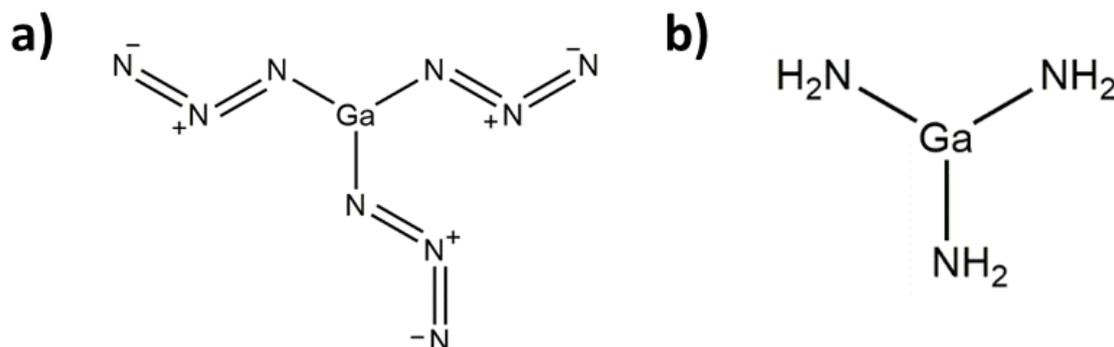


Cette réaction passe par la formation d'un intermédiaire réactionnel de type M(N<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (ici M = Ga), voir Figure I-37a, très instable et réactif qui se décompose en nitrures *via* le dégagement d'azote.

D'une manière similaire, les amides tels que LiNH<sub>2</sub> ou NaNH<sub>2</sub> réagissent avec des halogénures pour former les nitrures souhaités.<sup>150</sup>



Ces réactions s'effectuent avec la formation de sels (LiCl ou NaCl) et passent par la formation d'un intermédiaire stable de formule M(NH<sub>2</sub>)<sub>x</sub> (Figure I-37b). Les nitrures d'éléments III ont notamment pu être identifiés après ce type de réaction.<sup>152</sup>



**Figure I-37** Structures moléculaires des intermédiaires des réactions a) entre GaBr<sub>3</sub> et NaN<sub>3</sub> et b) GaCl<sub>3</sub> et LiNH<sub>2</sub>

Similairement aux réactions d'ammonolyse, des nitrures peuvent être élaborés par contact direct du métal avec l'ammoniac en conditions solvothermales mais à des températures plus basses.



Ce type de réaction s'effectue généralement à très haute pression et avec d'importants temps de contact (quelques jours) afin de favoriser la pénétration de la molécule d'ammoniac dans le métal, et donc la formation du nitrure souhaité. De plus, il est nécessaire d'avoir la présence d'un « flux », tel que NH<sub>4</sub>X (X = Cl, Br, I) afin de favoriser le transport des espèces lors de la réaction.<sup>153</sup>

Les solvants aromatiques cycliques, dérivés du benzène, présentant une très faible miscibilité avec l'eau et permettant ainsi d'éviter les réactions parasites qui mènent à la formation d'oxydes ou d'oxynitrures, sont les plus communément employés (Tableau I-6).<sup>154,155</sup>

Cependant, la synthèse de nitrures a pu être démontrée dans l'eau distillée, avec l'exemple du nitrure de silicium α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.<sup>156</sup>

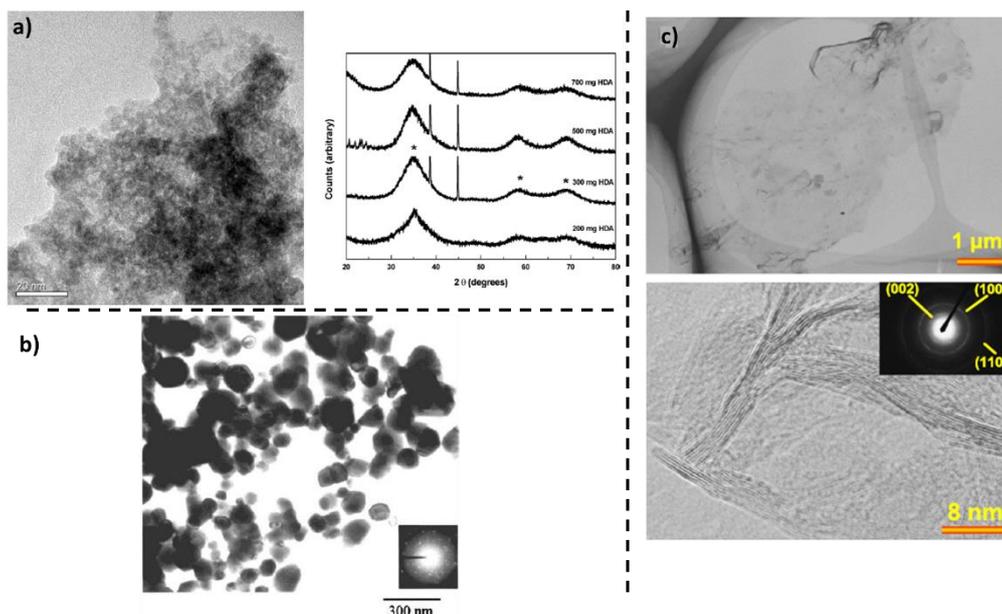
Les propriétés de quelques matériaux issus des réactions précédentes sont présentées ci-après.

### *Propriétés des nitrures préparés par voie solvothermale*

Des exemples de tailles de nanoparticules de nitrures obtenues par voie solvothermale pour différents matériaux sont présentés Figure I-38, notamment du nitrure de gallium.

Une grande disparité existe entre les différentes tailles et morphologies obtenues en fonction des conditions synthèses, notamment de la présence ou non de tensioactifs (Figure I-38a et b), de la nature du solvant, des précurseurs et du temps de réaction. En effet, des particules de tailles micrométriques<sup>155</sup> et nanométriques<sup>157</sup> peuvent être obtenues. Cependant une grande distribution en taille est observée (Figure I-38b), ce qui peut nuire aux propriétés finales du matériau.

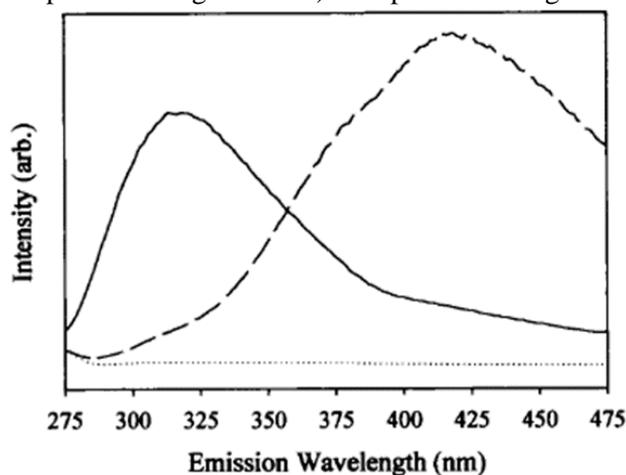
Les particules de GaN élaborées en conditions solvothermales possèdent une structure cubique. Celles préparées à partir d'amidures de lithium et de chlorure de gallium (Eq I.13, Figure I-38a) présentent une contamination au carbone.



**Figure I-38** Images de microscopie électronique de matériaux élaborés en conditions solvothermales : a) GaN en présence de CTAB (diffractogramme DRX rajouté),<sup>150</sup> b) GaN sans surfactant<sup>158</sup> et c) h-BN<sup>148</sup>

Généralement, les matériaux obtenus présentent une très bonne cristallinité, voir plan cristallin du BN Figure I-38c (et diffractogramme DRX Figure I-38a), ce qui est attendu après de long temps de réactions. Les propriétés optiques des nanoparticules de GaN ne sont pas toujours rapportées dans la littérature. On peut l'expliquer par la présence de défauts dans les matériaux, qui nuisent notamment à la luminescence des matériaux obtenus.

Les propriétés de luminescence de GaN issu de la réaction entre le chlorure de gallium et l'azoture de sodium (correspondant aux particules Figure I-38b) sont présentées Figure I-39.



**Figure I-39** Spectres de photoluminescence de NPs de GaN élaborées à partir d'azoture dans le toluène (trait plein), dans le THF pour une excitation à 250 nm.

Les réactions dans le toluène produisent des NPs émettant fortement dans l'UV, avec une émission décalée dans l'UV par rapport au matériau massif, indiquant des phénomènes de confinement quantique. Cependant, une queue d'émission dans le visible est observée, en accord avec la présence de défauts dans le matériau préparé. Ce type d'émission de défauts est très fortement visible lorsque le produit est élaboré dans le THF, démontrant les limitations de cette voie de synthèse pour l'obtention de GaN de haute qualité et l'influence de la nature du solvant sur la qualité des matériaux élaborés.

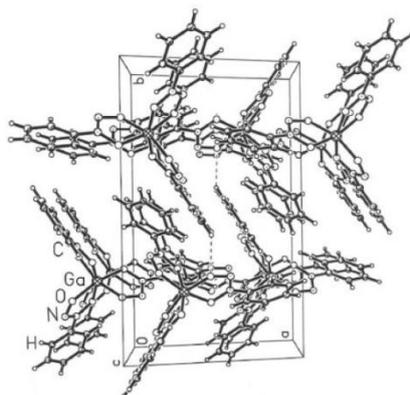
D'autres réactions en conditions solvothermales, à partir de sources métalliques originales, les cupferronates, permettent la formation de nitrures.

### I.3.6.1 Les cupferronates comme sources métalliques

#### Réactivité des cupferronates

De manière similaire aux complexes à l'urée,<sup>159,160,131</sup> Rao *et. al.* ont démontré que les cupferronates sont des sources métalliques adéquates pour la formation de nitrures.<sup>146,161</sup>

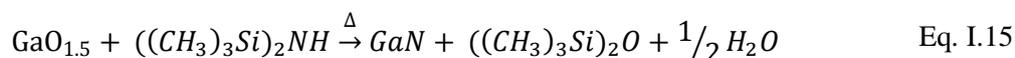
La structure cristalline du cupferronate de gallium a pu être résolue et est présentée Figure I-40.<sup>161</sup>



**Figure I-40** Structure cristalline du cupferronate de gallium.

Ce solide comprend 31 atomes autres que l'hydrogène par maille unitaire. Les atomes de gallium sont compris dans un octaèdre formés par les 6 atomes d'oxygène des groupements de cupferron. La distance moyenne des liaisons Ga-O est de 1,966 Å. Les trois unités de cupferron autour de l'atome de gallium ont une conformation hélicoïdale. L'analyse thermogravimétrique de ce composé sous atmosphère inerte montre une forte perte de masse à 230 °C, correspondant à sa décomposition.<sup>161</sup>

La réaction du cupferronate de gallium avec l'HMDS en conditions solvothermales permet l'obtention de nitrure de gallium. Les auteurs suggèrent, en s'appuyant sur des données RMN, que la réaction s'effectue à partir de la décomposition du cupferronate en nanoparticules d'oxyde de gallium « GaO<sub>1.5</sub> ». Ces nanoparticules d'oxydes natives sont ensuite nitrurées par l'hexaméthylsilazane selon l'équation suivante (I.15) :

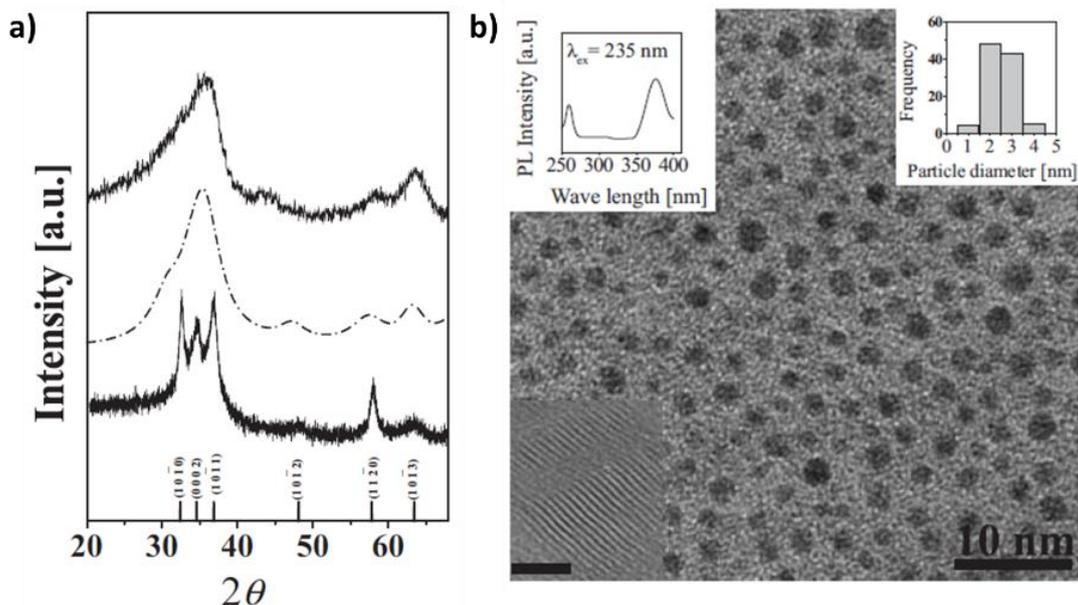


La nitruration de ces nanoparticules, très réactives, s'accompagne de la formation d'eau et d'hexaméthylsiloxane. Il est aussi possible de préparer du cupferronate d'indium qui possède une réactivité similaire.<sup>146</sup> Les propriétés de matériaux issus de ce type de réactions sont exposées dans la partie suivante.

#### Propriétés de nitrures d'éléments III préparés à partir de cupferronates

La combinaison du gallium avec le cupferron a été principalement utilisée pour l'extraction du gallium de divers gisements.<sup>162</sup> Rao *et. al.* sont les seuls à notre connaissance à avoir envisagé l'utilisation de cupferronates pour l'élaboration de nitrures.

Comme énoncé précédemment, la combinaison de cupferronate de gallium avec l'HMDS en condition solvothermale résulte en la formation de nanoparticules de GaN. La réaction entre ces deux précurseurs est réalisée dans 7 mL de toluène à 240 °C (en dessous de la température critique du toluène) dans un autoclave de 23 mL, en présence d'un tensioactif : le bromure de cetyl-triméthylammonium (CTAB). Les réactions sont effectuées avec un fort excès en HMDS, à savoir 4 mL d'HMDS (19 mmol), qui est mis en contact avec 4  $\mu\text{mol}$  de  $\text{Ga}(\text{cup})_3$ . Les propriétés des matériaux obtenus dans ces conditions sont montrées Figure I-41. Les particules récupérées sont lavées à l'éthanol absolu et séchées à 40 °C avant caractérisation.

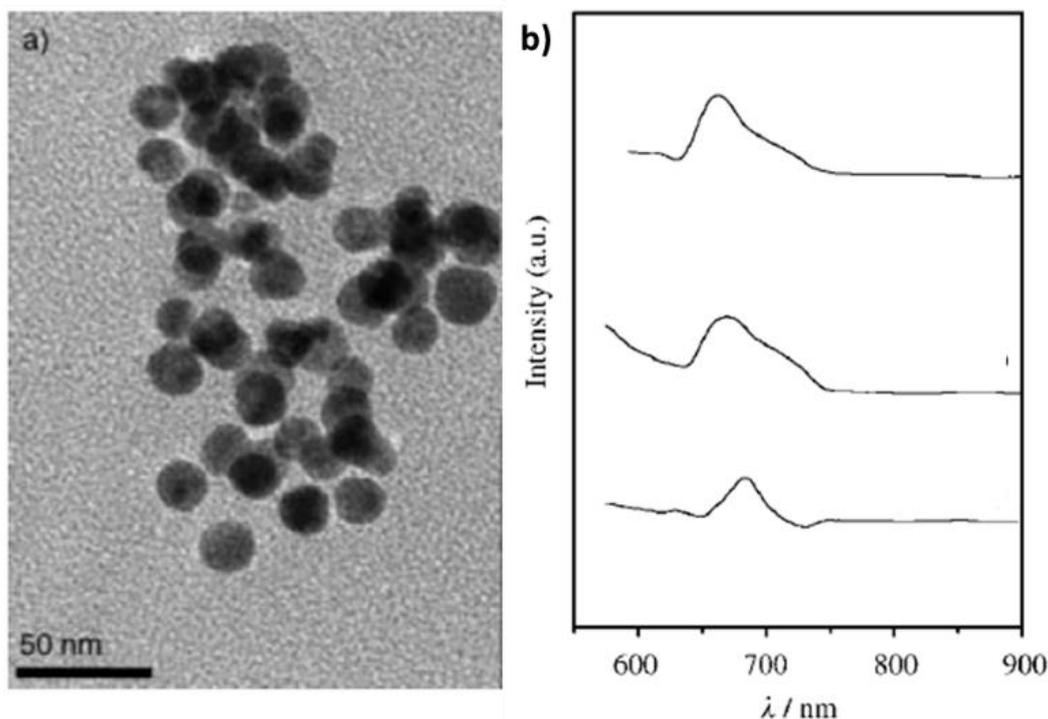


**Figure I-41** a) Diffractogrammes des rayons X, de haut en bas : post-synthèse, simulé et après recuit à 400 °C sous  $\text{NH}_3$  pour des NPs de 4 nm et b) Image MET et en insert image haute résolution (échelle 2 nm), la distribution en taille, et le spectre d'émission en PL des nanoparticules de GaN de 2,5 nm.

Les particules obtenues présentent une structure wurtzite (diffractogramme pour des particules de 4 nm, préparées sans CTAB). Des particules de taille plus petite, environ 2,5 nm sont récoltées après ajout de CTAB dans le milieu réactionnel. Des plans sont observables en haute résolution (pour tous les échantillons), les distances inter-planaires sont en accord avec l'obtention de GaN.

Les spectres de photoluminescence confirment la préparation de GaN. Deux émissions distinctes sont mesurées. La première, centrée à 265 nm, témoigne des phénomènes de confinement quantique en accord avec la faible taille des NPs (2,5 nm). La seconde, à 375 nm, est plus en adéquation avec l'élaboration de GaN massif. Cette émission traduit la présence d'une seconde population de particules de plus grande taille et donc d'un problème d'homogénéité.

Une image représentative de nano-cristaux d'InN collectés après réaction du cupferronate d'Indium ( $\text{In}(\text{cup})_3$ , 0,2 mmol) avec HMDS (24 mmol) dans le toluène à 265 °C en conditions solvothermales en présence de CTAB, est montrée Figure I-42.<sup>146</sup>



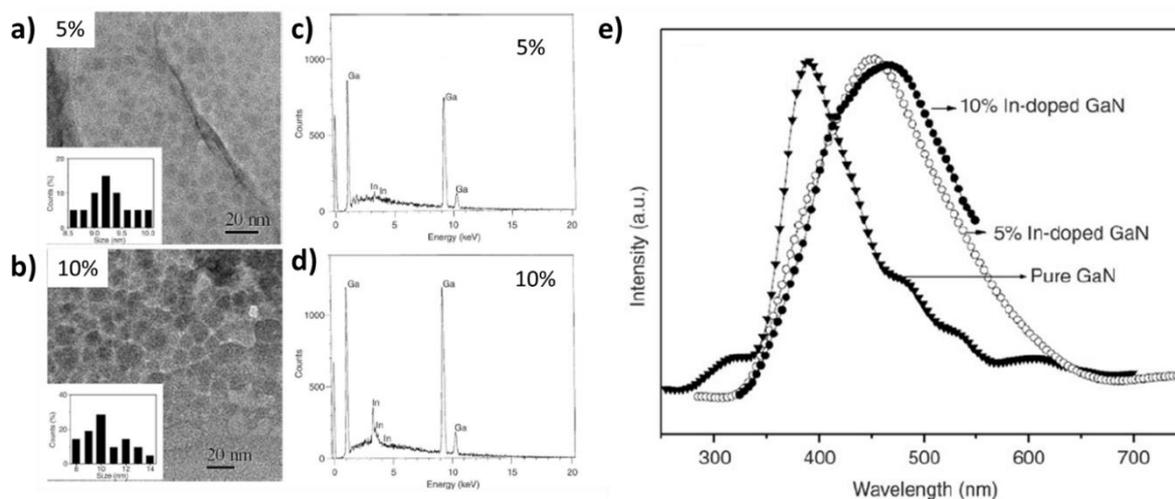
**Figure I-42** a) Image MET et b) spectre PL (celui du haut) de NPs d'InN élaborées à partir du cupferronate d'indium.

Comme pour le GaN, les NPs d'InN préparées possèdent une structure hexagonale (würtzite validée par la DRX). Leur taille moyenne est plus élevée : 15 nm. Les particules sont nanocristallines et présentent des distances inter-planaires de 0,27 nm correspondant à la distance entre deux plans {101} du nitrure d'indium hexagonal.

Sur ces échantillons, aucune émission dans l'infrarouge n'a pu être détectée. En revanche, une émission dans le visible centrée à 660 nm caractéristique à la présence de défauts dans le matériau est détectée.<sup>163</sup>

Les cupferronates de gallium et d'indium sont donc adaptés pour la préparation des nitrures binaires correspondants en synthèses solvothermales. De façon naturelle, la synthèse de la phase ternaire (InGa)N a été ensuite étudiée.

L'élaboration en conditions solvothermales des échantillons d'(InGa)N s'effectue à partir de la décomposition de la solution solide de cupferronates de gallium et d'indium  $Ga_xIn_{1-x}(cup)_3$  en présence d'HMDS (4 mL) dans le toluène (6 mL) à 300 °C pendant 24 heures dans un autoclave.<sup>164</sup> Seuls des résultats concernant de faibles taux d'indium sont rapportés dans cette étude à savoir 5 et 10 % atomique. Les nanoparticules obtenues lors de ces synthèses ont une taille d'environ 10 nm (Figure I-43a et I-43c). La présence gallium et d'indium sur les deux échantillons est démontrée par spectroscopie EDS (Figure I-43b et I-43d). Le bon rapport In/Ga est confirmé à l'aide de ces analyses. Les spectres d'émissions en photoluminescence sont présentés Figure IV-43e.



**Figure I-43** a), b) Images MET et c), d) spectroscopie EDX de l'échantillon contenant 5% d'indium et 10% d'indium. Spectres d'émissions de photoluminescence des échantillons d'(InGa)N comparés à celle du GaN

Les émissions des particules d'(InGa)N sont, contrairement à celle du GaN, dans le visible. Les maxima d'émissions sont centrés à 450 nm et 460 nm, pour une concentration d'indium de 5% et 10% atomique, respectivement. Un écart plus important de ces maxima est attendu pour ces deux compositions. En effet, si l'on se rapporte à l'équation I.10 permettant le calcul théorique de la largeur de bande interdite, on prévoit une énergie de gap de 3,1 eV pour  $\text{In}_{0,5}\text{Ga}_{0,95}\text{N}$  et 2,9 pour  $\text{In}_{10}\text{Ga}_{90}\text{N}$ , ce qui correspond à une émission vers 400-410 nm et 430-440 nm, respectivement. Les deux échantillons ont donc certainement une composition proche. La ségrégation des atomes d'indium dans l'échantillon «  $\text{In}_{0,10}\text{Ga}_{0,90}\text{N}$  », à partir d'une certaine concentration, pour former des particules plus riches en indium peut expliquer la similitude des deux émissions détectées.

Aucune autre composition de la solution solide n'a été préparée ou discutée par les auteurs. Ils concluent cependant sur le grand potentiel de cette méthode pour l'élaboration de compositions plus riches en indium et de la possibilité de réaliser une autre solution solide de nitrures d'éléments III, ( $\text{AlGa}$ )N.

### *Avantages et inconvénients des synthèses solvothermales de nitrures*

L'élaboration de nitrures en autoclave et sous conditions solvothermales présente l'avantage d'avoir une très bonne maîtrise de l'atmosphère de réaction. De plus, un nombre important de précurseurs a été étudié, sans qu'ils soient obligatoirement solubles dans le solvant dans les conditions normales de température et de pression.

En outre, les matériaux obtenus ne présentent généralement pas de contamination par l'oxygène et possèdent une très bonne cristallinité. Les matériaux obtenus possèdent cependant une mauvaise homogénéité au niveau de leurs morphologies et de leurs dispersions en tailles. Ils sont parfois polycristallins. Mais l'inconvénient majeur des procédés exposés ci-avant est la longueur des temps de réactions. L'échelle de temps considérée est exprimée en heures ou en jours de réactions plutôt qu'en minutes.

Ce mauvais contrôle de morphologie et de la taille des NPs peut avoir d'importantes répercussions sur les propriétés physiques des matériaux obtenus, telle que la structure de bande. Ce qui par exemple, pour le nitrure de gallium, peut se traduire sur les propriétés optiques du matériau (Figure I-41b).<sup>161</sup> En effet, lors de la préparation solvothermale de GaN à partir de cupferronate de gallium et d'HMDS dans du toluène à 230 °C en présence de CTAB (tensioactif), deux émissions sont observées en photoluminescence, centrées à 270 et 370 nm. L'observation de ces deux émissions traduit la présence en solution de deux populations : des particules de petites tailles ( $d \sim 2.5$  nm) inférieures au rayon

excitonique de Bohr responsable de l'émission à 270 nm et des particules de plus grandes tailles dont l'émission est centrée à 370 nm. Ce type de phénomène n'est pas souhaitable au vu de l'utilisation de semi-conducteurs dans des dispositifs de hautes technologies, car ils correspondent à des pertes d'énergies et donc un moins bon rendement.

Ce bref état de l'art met en avant un nombre conséquent de sources métalliques et d'azote convenables pour la formation de nitrures. Les halogénures et les cupferronates semblent être les sources métalliques les plus performantes et sont en plus, parfaitement solubles dans les solvants organiques. Par contre, les meilleures sources d'azote à savoir  $\text{NaN}_3$  et  $\text{LiNH}_2$  ne le sont pas dans les conditions normales de température et de pression. Il est donc impossible d'envisager l'extrapolation directe de ces réactions vers un système continu. En outre, la précipitation de sels en grande quantité *i.e.* 3 équivalents (équation I.11) comme produit de réactions peut poser des problèmes de pollution des matériaux obtenus.

Un récapitulatif des avantages et des inconvénients de chaque procédé est présenté dans le Tableau I-5.

**Tableau I-5** Avantages et inconvénients des techniques d'élaboration de nitrures

Technique d'élaboration	Avantages	Inconvénients	Références
Dépôts	Haute cristallinité Contrôle de la taille Contrôle de la structure	Morphologie 2D Défauts de structures Nécessité d'un support Coût de production	102,118,165
Etat solide sous flux de gaz	Grandes quantités Haute cristallinité	Etat de surface Défauts extrinsèques (carbone) Long temps de réaction	120,166,128
Synthèse en solution	Contrôle de la taille Conditions douces Accessibilité	Faibles quantités Sensible à l'oxygène	76,121,129

Les synthèses en solution (solvothermales) sont les mieux adaptées pour répondre aux principaux objectifs de ces travaux de thèse, à savoir : l'élaboration de nanoparticules de nitrures de compositions contrôlées ne présentant pas de défauts structuraux. Cependant, les autres objectifs, notamment le contrôle de la morphologie ainsi que l'obtention de particules de tailles inférieures à 10 nm (et monodisperses) semblent difficiles à atteindre en conditions solvothermales.

C'est pourquoi, nous avons sélectionné la voie supercritique en continu comme voie de synthèse pour ces travaux de thèse. Celle-ci a démontré son intérêt pour la préparation de nano-cristaux de différents matériaux : oxydes, phosphures, sulfures et métaux ; mais l'élaboration de nitrures par cette technique reste un défi.

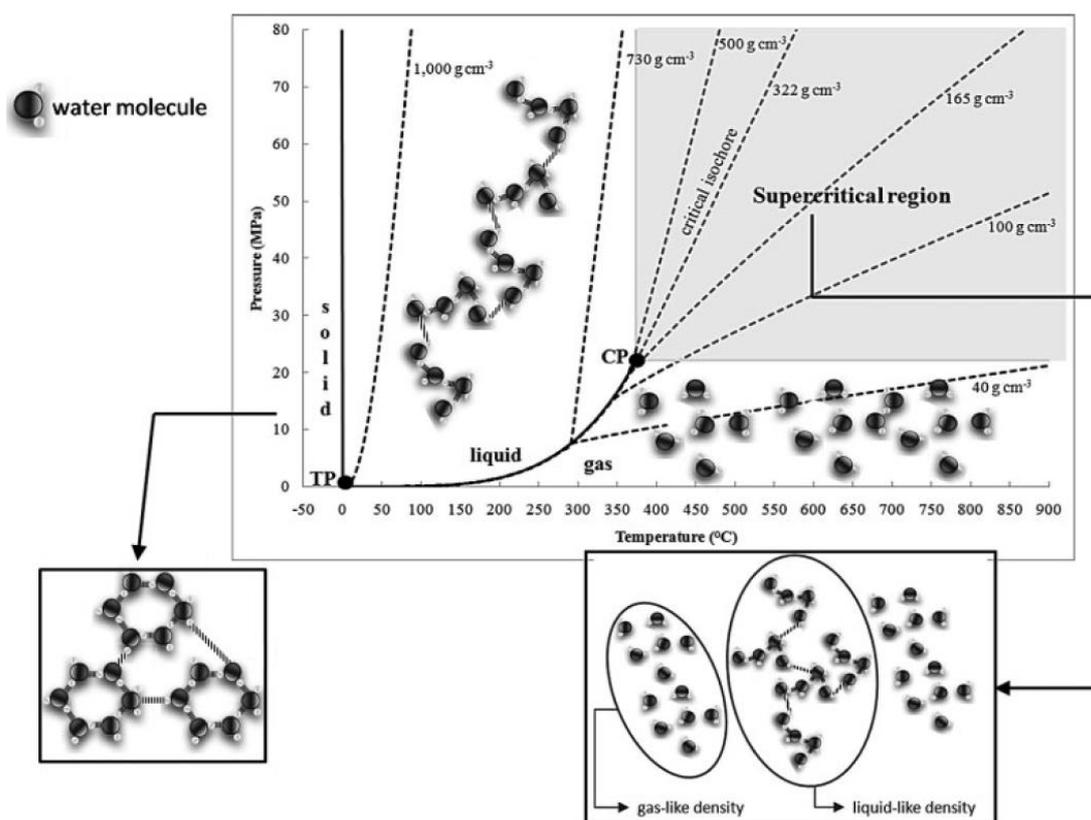
Une description des propriétés des fluides supercritiques et de leurs apports pour l'élaboration de nanomatériaux est présentée dans la partie suivante. L'utilisation et l'intérêt des fluides supercritiques en continu sont ensuite exposés. Des exemples de quantum dots de hautes qualités obtenus par cette voie sont ensuite présentés.

## I.4. Élaboration de matériaux en milieux fluides supercritiques

Les milieux fluides supercritiques (FSC) ont été largement étudiés, du fait de leurs propriétés spécifiques, dans des applications telles que l'extraction de molécules,<sup>167,168</sup> la synthèse de matériaux,<sup>169,170</sup> le traitement de l'eau,<sup>171</sup> et le recyclage des matériaux.<sup>172</sup> Dans cette partie, une description des propriétés (ajustables) des fluides supercritiques et de leur intérêt dans la formation de nanomatériaux est présentée.

### I.4.1 Définition et propriétés

Les fluides supercritiques sont des solvants ou des mélanges de solvants mis en œuvre au-delà de leur température critique ( $T_c$ ) et de leur pression critique ( $p_c$ ). Chaque solvant possède son propre point critique, défini par sa température et pression critique. A titre d'exemple, le diagramme de phase pression-température de l'eau est présenté Figure I-44. Le domaine supercritique correspond à la zone dans laquelle le fluide est utilisé au-delà de sa pression et température critique, grisée sur la figure ci-dessous. Lorsqu'un fluide est mis en œuvre en dessous de sa pression critique et/ou en dessous de sa température critique, on dit que celui-ci est sous-critique (ou proche-critique).



**Figure I-44** Diagramme de phase pression-température de l'eau. TP correspond au point triple et CP au point critique.<sup>173</sup>

Dans le domaine supercritique, les propriétés physico-chimiques du fluide – masse volumique ( $\rho$ ), viscosité ( $\eta$ ) et diffusivité ( $D$ ) – sont intermédiaires entre celles du liquide et de celles du gaz, comme démontré Tableau I-7. En résumé, il est possible de faire de la chimie comme dans un liquide dans un environnement qui se comporte comme un gaz.

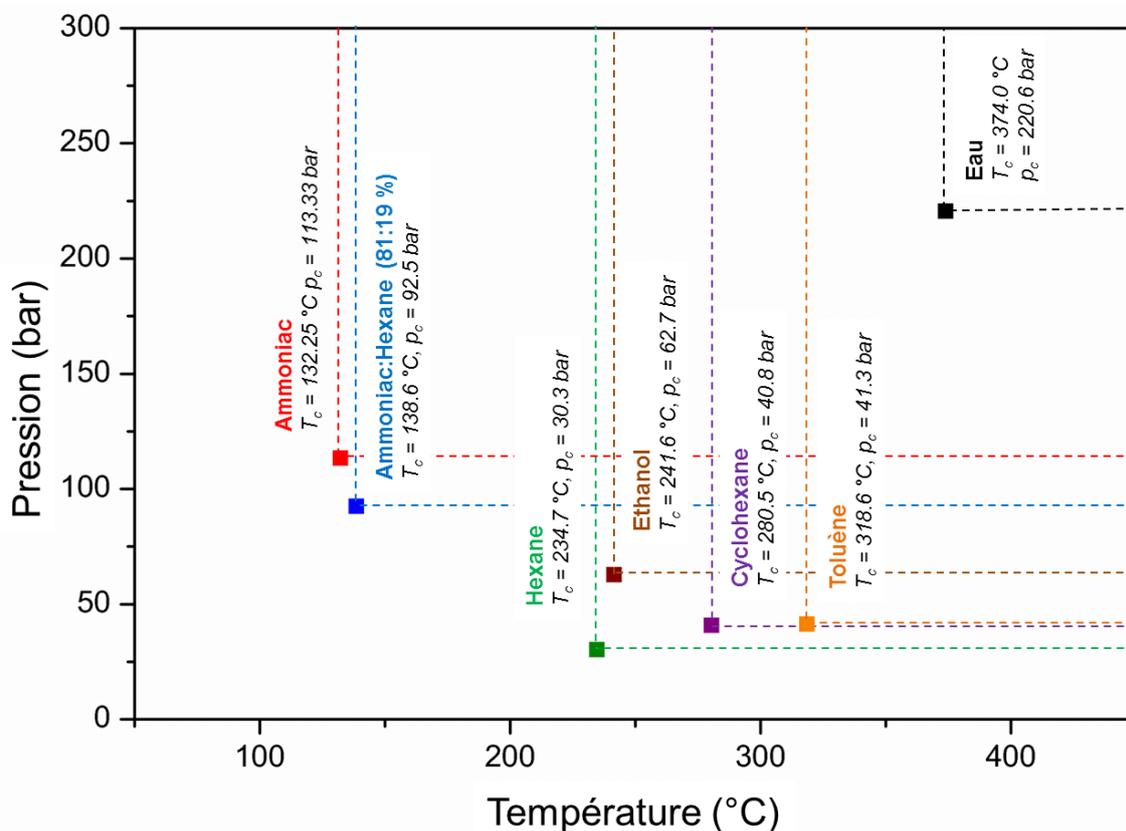
Il est à noter qu'il est possible, dans le domaine supercritique, de contrôler et d'ajuster les propriétés du solvant dans une certaine gamme, en faisant varier la température et/ou la pression, tel que démontré dans la zone grisée (par les courbes en pointillés représentant les masses volumique) Figure I-44.

**Tableau I-7** Ordre de grandeur des propriétés thermophysiques des fluides du liquide au gaz<sup>174</sup>

	$\rho$ (kg.m <sup>-3</sup> )	$\eta$ (mPa.s)	D (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )*
<b>Gaz</b>	1	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-1</sup>
<b>FSC</b>	300-800	0.03-0.1	10 <sup>-4</sup>
<b>Liquide</b>	1000	1	10 <sup>-5</sup>

\* Coefficient de diffusion d'une petite molécule dans un fluide donné

De plus, la variation de ces propriétés est dépendante de la nature du fluide utilisé. Une grande disparité des coordonnées critiques (températures et pressions) est observée pour différents solvants (Figure I-45). Les coordonnées critiques des différents solvants et mélanges de solvants sont obtenues à l'aide du logiciel Refprop ®.<sup>175</sup>



**Figure I-45** Points critiques de différents solvants considérés pour cette étude. L'eau est indiquée à titre comparatif.

Les solvants les plus utilisés sont l'eau et le dioxyde de carbone. L'eau, par exemple, observe une chute de sa constante diélectrique lors du passage en supercritique, ce qui permet la mise en solution de composés apolaires d'une part et la précipitation des inorganiques, d'autre part.<sup>176</sup> Il est donc possible de remplacer des solvants organiques par l'eau (supercritique) dans certains procédés chimiques, ce qui présente un intérêt écologique et économique.<sup>177</sup>

Dans un premier temps, l'étude des fluides supercritiques a été conduite en système fermé, mais depuis la fin des années 1990, ils ont pu être appliqués à des systèmes continus.<sup>178</sup>

Les modifications des propriétés thermophysiques observées dans le domaine supercritique permettent un grand nombre d'applications. En fonction de la gamme de conditions expérimentales (T, p, voire  $\rho$ ) et de la chimie souhaitée, un nombre important de solvants sont mis en œuvre. Les applications visées dans la littérature sont en rapport avec :

- Les procédés de transfert de masse tel que l'extraction de composés organiques, dont la caféine par le dioxyde de carbone supercritique,<sup>167</sup>
- L'énergie : le stockage du CO<sub>2</sub>,<sup>179</sup> ou encore la catalyse,<sup>180,181</sup>
- Le recyclage de matériaux composites,<sup>172,182</sup>
- La conversion de la biomasse : avec le traitement de l'eau,<sup>183</sup> ou la décomposition de la cellulose,<sup>184,185</sup>
- Les transformations de phases telles que la précipitation de matière organique par effet anti-solvant<sup>186,187</sup> et la synthèse de matériaux.<sup>188,169</sup>

Il est à noter que tous les procédés présentés ci-dessus présentent des applications à l'échelle industrielle. De manière générale, ce type de procédés s'inscrit dans une optique de développement durable où l'on peut s'affranchir de solvants nocifs.<sup>189,177</sup>

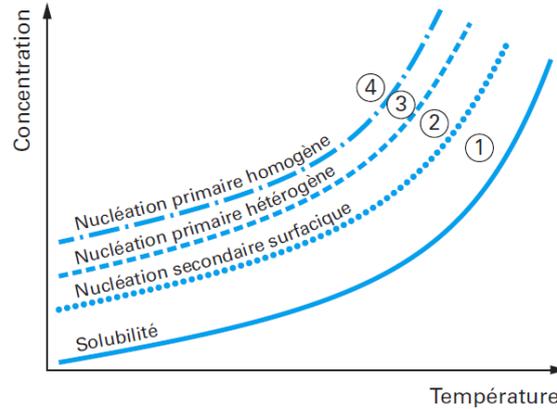
Dans les années 1990, Adschiri *et al.* ont démontré la possibilité d'élaborer des (nano)matériaux (CeO<sub>2</sub>, Ba<sub>0.6</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) à l'aide des FSC et en continu.<sup>190,191</sup> Ce fût le début d'important travaux de recherche sur l'élaboration de matériaux en milieux FSC. Dans la prochaine partie, l'intérêt des propriétés des fluides supercritiques pour la formation de nanoparticules est ainsi discuté.

## I.4.2 Élaboration de (nano) matériaux en milieux fluides supercritiques

Un grand nombre de nanomatériaux a pu être élaboré à l'aide des milieux fluides supercritiques, qui comme les synthèses par voies liquides, font partie des approches « bottom-up ». Les modifications des propriétés des fluides dans les conditions supercritiques sont en effet très favorables à la formation de matériaux de tailles nanométriques et influent sur les paramètres de germination/croissance et notamment sur la sursaturation.

### I.4.2.1 Germination/croissance et fluide supercritique

Il existe plusieurs mécanismes de formation de matériau par l'approche « bottom-up ». Afin de mieux les appréhender, le diagramme concentration de soluté en fonction de la température est présenté Figure I-46.<sup>192</sup> Sur ce schéma, les limites de zones métastables, dépendantes de la concentration en soluté et donc de la sursaturation sont représentées associées aux différents types de germination.



**Figure I-46** Représentation schématique de l'effet de la température et de la concentration en soluté sur les zones de germination

Dans la zone 1, seule la germination secondaire de contact, qui nécessite la présence de germes en suspension au préalable, est possible. Ce type de germination est initié par des phénomènes de micro-attribution dû à des collisions entre cristaux.<sup>193</sup> Dans la zone 2, la germination secondaire surfacique c'est-à-dire germination sur une surface énergétique d'un autre cristal, a lieu, toujours grâce à la présence antérieure de germes en solution.

A l'opposé, les zones 3 et 4 sont des zones de sursaturations plus élevées où la germination primaire, sans présence au préalable de germes en solution est favorisée. Ce sont ces phénomènes de germination homogène (zone 4), et dans une moindre mesure de germination hétérogène (zone 3), qui se produisent lors de la précipitation de matériau inorganique en solution.<sup>194</sup> Ceux-ci concernent directement notre étude et sont donc décrits plus en détails dans la partie suivante.

### Germination primaire homogène

La formation de (nano)particules par germination homogène nécessite la création d'une sursaturation de soluté. Une solution ayant un soluté à une concentration supérieure à sa limite de solubilité, donc en sursaturation, possède une forte énergie libre de Gibbs. Le système réduit alors son énergie par l'agrégation du soluté, qui par additions successives d'atomes (ou de molécules unitaires) engendre la formation de germes cristallins. La réduction (la modification) de l'énergie libre de Gibbs ( $\Delta G_v$ ) est la force motrice de la germination.<sup>194</sup> Celle-ci est dépendante de la concentration en soluté ( $C$  en mol.L<sup>-1</sup>) et est définie par l'équation (I.16) suivante :

$$\Delta G_v = -\frac{k_b T}{\Omega} \ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -\frac{k_B T}{\Omega} \ln(1 + \sigma) \quad \text{Eq. I.16}$$

Où  $k_B$  correspond à la constante de Boltzmann ( $1.38064852 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2} \text{ K}^{-1}$ ),  $T$  la température (en K),  $\Omega$  le volume atomique (en m<sup>3</sup>),  $C$  la concentration en soluté et  $C_0$  la concentration du soluté à l'équilibre ou solubilité (en mol.L<sup>-1</sup>). On peut définir la sursaturation ( $\sigma$ ) du milieu par l'équation suivante (I.17) :

$$\sigma = \left(\frac{C - C_0}{C_0}\right) \quad \text{Eq. I.17}$$

De ce fait, lorsque la sursaturation du milieu est nulle,  $\Delta G_v$  est nulle, on a donc pas de germination dans le système. En revanche, si  $C > C_0$ ,  $\Delta G_v$  devient négatif et la formation de germes devient alors spontanée (Figure I-46, zone 4).

Pour simplifier la démonstration, considérons la formation d'un germe sphérique de rayon  $r$ . Lors de sa formation, celui-ci va posséder une énergie de surface et une énergie volumique qui vont être antagonistes et dépendantes de sa taille. Le changement d'énergie volumique ( $\Delta\mu_v$ ) s'exprime selon l'équation suivante :

$$\Delta\mu_v = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v \quad \text{Eq. I.18}$$

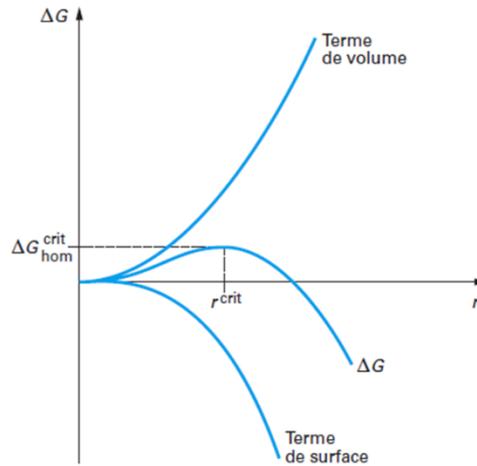
Cette réduction d'énergie ( $\Delta G_v$  négatif si on forme des germes) est contre-balançée par l'augmentation de l'énergie de surface accompagnant la formation de nouveaux germes.

$$\Delta\mu_s = 4\pi r^2 \gamma \quad \text{Eq. I.19}$$

Où  $\gamma$  est la tension de surface entre le germe et le milieu (liquide). L'enthalpie libre de formation  $\Delta G$  est donc donnée par :

$$\Delta G = \Delta\mu_v + \Delta\mu_s = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma \quad \text{Eq. I.20}$$

Afin de mieux appréhender le caractère antagoniste de ces deux énergies, une représentation schématique est proposée Figure I-47, où les évolutions du terme de volume, du terme de surface et de  $\Delta G$  en fonction de la taille du germe sont présentées.



**Figure I-47** Enthalpie libre de formation du germe en fonction de son rayon

On peut définir, à partir de cette figure, le rayon critique  $r^{crit}$ , à partir duquel le germe formé est stable. Lorsque la taille du germe est inférieure au rayon critique, celui-ci se redissout dans le milieu, alors qu'un germe de taille supérieure est stable en solution et peut donc continuer à croître. Lorsque  $r = r^{crit}$  le germe est métastable. Au rayon critique,  $d\Delta G/dr = 0$ , on peut donc définir  $r^{crit}$  par :

$$r^{crit} = -2 \frac{\gamma}{\Delta G_v} = \frac{2\Omega\gamma}{k_B T \ln(1 + \sigma)} \quad \text{Eq. I.21}$$

On peut alors définir l'enthalpie libre de germination ( $\Delta G^{crit}$ ) à partir des équations I.20 et I.21.

$$\Delta G^{crit} = \frac{16\pi\gamma}{(3\Delta G_v)^2} \quad \text{Eq. I.22}$$

Donc,  $\Delta G^{crit}$  représente la barrière énergétique à franchir pour former un germe stable et  $r^{crit}$  représente le rayon minimum d'un germe sphérique stable. Lors de l'élaboration de nanoparticules,  $r^{crit}$  représente la taille minimale des particules obtenues.

Il est cependant possible de diminuer le rayon critique ainsi que l'enthalpie libre de germination d'un système défini, notamment en augmentant  $\Delta G_v$  et/ou en diminuant la tension de surface ( $\gamma$ ) entre le germe et le milieu tel que démontré dans les équations I.21 et I.22. En outre, l'équation I.16 démontre que  $\Delta G_v$  est fortement dépendante de la sursaturation du milieu. Ainsi, la nature du solvant, la température de réaction ou l'addition de tensioactifs ont une influence sur ces paramètres et donc sur la taille finale des particules.

Un autre paramètre important au regard de la formation de nanoparticules est la fréquence de germination,  $R_N$ , qui correspond au nombre de germes formés par unité de temps et de volume de solution.<sup>192</sup> Celle-ci est proportionnelle :

- à la probabilité,  $P$ , d'une fluctuation thermodynamique de l'enthalpie libre de germination ( $\Delta G^{crit}$ ),
- au nombre d'espèces en croissance par unité de volume,  $n$ , correspondant, ici, à  $C_0$ ,
- à la fréquence de saut réussit des espèces en croissance,  $\Gamma$ .

Ainsi,  $R_N$  est définie par l'équation suivante :

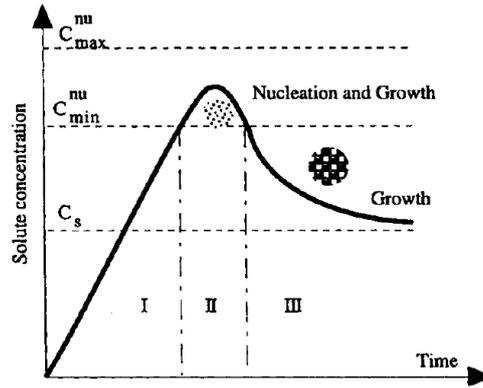
$$R_N = n\Gamma P = \left\{ \frac{C_0 kT}{3\pi d^3 \eta} \right\} \exp\left(-\frac{\Delta G^{crit}}{kT}\right) \quad \text{Eq. I.23}$$

Où  $d$  correspond au diamètre des espèces en croissance et  $\eta$  à la viscosité du milieu.

À partir de l'équation I.23, on comprend qu'une concentration initiale élevée, une faible viscosité et qu'une faible enthalpie de germination mène à la formation d'un nombre important de germes. De plus, à concentration initiale égale, une fréquence de germination plus importante se traduit par une taille moyenne de germes plus faible.

Les phénomènes de germination homogène peuvent être observés dans des liquides, des gaz et même des solides (verres).<sup>194</sup> De par leurs propriétés thermophysiques, voir Tableau I-7, les fluides supercritiques présentent un fort intérêt pour la formation de nanomatériaux. En effet, ceux-ci présentent de faibles densités ainsi que des fluctuations locales de densités (zones denses et moins denses) ce qui engendre une augmentation de la sursaturation et donc de  $\Delta G_v$  comparé aux solvants dans leurs conditions normales de T et p, à concentration initiale égale. De plus, les FSC possèdent de très faibles viscosités, augmentant la fréquence de nucléation, voir équation I.23, or pour une concentration de soluté fixe, un nombre plus élevé de germes correspond à une taille de particules finale plus faible.

La formation de particules se rapporte à un procédé thermodynamique : (I) génération d'une sursaturation, puis (II) la germination, suivie (III) d'une étape de croissance, celui-ci est illustré Figure I-48.



**Figure I-48** Représentation schématique du procédé de nucléation et de croissance ultérieure. (Référence : M. Haruta and B. Delmon, *J. Chim. Phys.*, 1986, 83, 859)

Lorsque la concentration du soluté augmente avec le temps, aucune germination n'a lieu même lorsque la concentration dépasse  $C_0$ , la concentration à l'équilibre. La nucléation se produit uniquement à partir du moment où la concentration excède une valeur qui correspond à la barrière énergétique de germination,  $\Delta G^{crit}$ , définie dans l'équation I.22. Après cette étape de nucléation, la concentration en germes diminue jusqu'à repasser en dessous de la concentration correspondant à  $\Delta G^{crit}$ , en-dessous de laquelle tous les germes sont redissous dans le milieu. À partir de ce point, le soluté est uniquement consommé pour les étapes de croissances ultérieures.

Les conditions rencontrées dans les FSC, principalement la forte sursaturation, sont à l'origine d'une germination éclair, où la grande majorité du soluté est consommée dans l'étape de germination, laissant peu de précurseur(s) pour les étapes ultérieures de croissance.<sup>195,196</sup> Ainsi, les particules préparées par cette voie de synthèse présentent de faibles tailles en moyenne.<sup>197,191</sup>

Dans notre système et plus généralement dans les synthèses en continu, la possibilité d'avoir de la nucléation hétérogène n'est pas exclue (même en considérant l'absence totale d'impureté solide dans le milieu) ce qui peut permettre l'élaboration de structures complexes telles que des architecture de type cœur@écorce.

### Germination primaire hétérogène

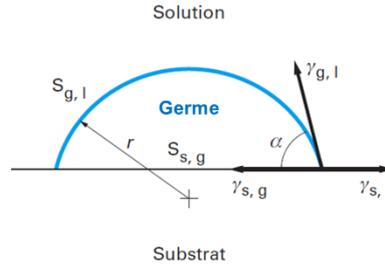
La germination primaire hétérogène, en solution, se produit lors de la formation du germe avec un support solide ou substrat.<sup>192</sup> Trois énergies interfaciales sont alors mises en jeu :

- entre le germe et le liquide,  $\gamma_{g,l}$ ,
- entre le germe et le substrat,  $\gamma_{g,s}$ ,
- entre le substrat et le liquide,  $\gamma_{s,l}$ .

Ces trois énergies sont reliées par l'équation de Young :

$$\gamma_{s,l} = \gamma_{g,s} + (\gamma_{g,l} \cos \alpha) \quad \text{Eq. I.24}$$

Où  $\alpha$  est l'angle de contact du germe avec le substrat, tel que montré Figure I-49. En considérant de nouveau une géométrie de germe sphérique avec un rayon de courbure  $r$ , la résolution du système démontre que le rayon de courbure critique pour la germination hétérogène est similaire à celui défini pour une particule sphérique lors d'une germination homogène, voir équation I.21.



**Figure I-49** Représentation schématique des interactions entre le germe, le liquide et le substrat

Donc, la barrière énergétique à franchir, c'est-à-dire l'enthalpie libre de germination hétérogène  $\Delta G_{hét}^{crit}$ , peut être exprimée en fonction de celle définie pour la germination homogène et de l'angle de contact  $\alpha$  de la manière suivante :

$$\Delta G_{hét}^{crit} = \left( \frac{1}{2} - \frac{3}{4} \cos \alpha + \frac{1}{4} \cos^3 \alpha \right) \Delta G_{hom}^{crit} \quad \text{Eq. I.25}$$

L'influence de l'angle de contact est donc importante :

- si  $\alpha$  tend vers  $0^\circ$ , le germe est dit « mouillant », alors  $\Delta G_{hét}^{crit}$  tend vers 0 et la germination sera très fortement favorisée énergétiquement,
- si  $\alpha = 90^\circ$ , le facteur vaut 1/2, alors  $\Delta G_{hét}^{crit} = \Delta G_{hom}^{crit} / 2$ ,
- si  $\alpha = 180^\circ$ , il n'y a aucune interaction entre le substrat et le germe, alors  $\Delta G_{hét}^{crit} = \Delta G_{hom}^{crit}$ .

La valeur maximale du facteur étant égale à 1, l'enthalpie de germination hétérogène est généralement inférieure à l'enthalpie de germination homogène. La barrière énergétique à franchir étant réduite par la présence d'un substrat, celui-ci « catalyse » la nucléation. De plus, on note que plus l'interaction entre le germe et le substrat est grande (=  $\alpha$  faible), plus l'abaissement de  $\Delta G_{hét}^{crit}$  sera important.

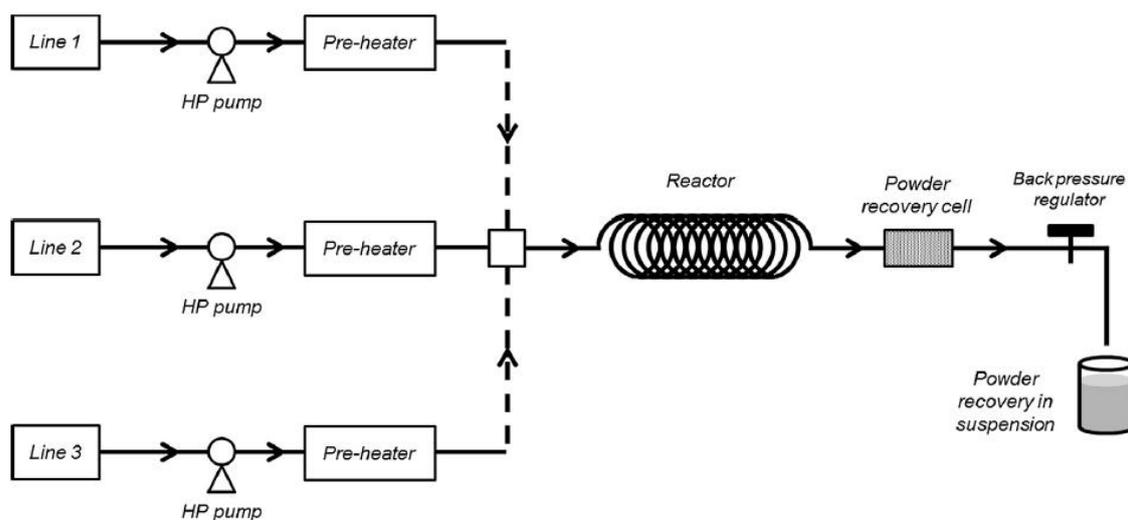
D'une manière similaire à la germination homogène, les propriétés thermophysiques de FSC favorisent la germination par rapport à la croissance. Dans la prochaine partie, l'élaboration de nanomatériaux de différentes compositions contrôlées en taille, et en morphologie en conditions supercritiques et en continu est discutée.

#### I.4.2.2 Élaboration continue de matériaux en milieux fluides supercritiques

Le principe général de l'élaboration en continu de matériaux en milieux fluides supercritiques repose sur l'acheminement de solutions de précurseurs dans un réacteur tubulaire dans lequel la formation du matériau ciblé a lieu. L'injection des solutions sources est assurée par des pompes hautes pressions, qui fonctionnent en continu tout au long du procédé. Les conditions de températures et de pressions dans le réacteur sont au-dessus du point critique du solvant employé. Ces conditions favorisent la formation de nanomatériaux (voir partie précédente). La pression dans le procédé est assurée par une vanne de régulation de pression qui est située en sortie du réacteur, tout le système est donc sous pression. Les poudres préparées sont collectées soit en continu dans la solution de sortie tout au long de la réaction, soit dans un filtre localisé en amont de la vanne de régulation.

Lorsque plusieurs voies d'injection sont employées un mélangeur, qui peut être plus ou moins complexe, est mis en place en amont du réacteur.

Une représentation schématique d'un réacteur supercritique continu typiquement employé dans notre équipe est indiquée Figure I-50.<sup>198</sup>



**Figure I-50** Schéma générique d'un procédé continu de synthèse de matériaux en milieux FSC.<sup>198</sup>

Le procédé peut être adapté en fonction des conditions opératoires ciblées et/ou de la chimie souhaitée. En effet, le dimensionnement du réacteur (diamètre, longueur) peut être modifié pour un temps de séjour ciblé. Le nombre de lignes d'injection est aussi adapté en fonction du nombre de précurseurs présents dans la réaction.

En outre, les réactions réalisées en continu possèdent un autre avantage non négligeable : une meilleure homogénéité des conditions opératoires, principalement de la température, due à la réduction des dimensions des réacteurs. En effet, les tailles de tuyau utilisées sont généralement de 1/16", 1/8" et 1/4" de pouce, avec des diamètres internes allant de 2 mm à 0,75 mm. L'échauffement du flux est donc plus rapide et le système possède un gradient de température interne inférieur à celui d'un système batch de plusieurs centimètres de diamètre.

Les synthèses de matériaux réalisées en continu cependant possèdent une limitation : la nécessité de réaliser les réactions à partir de précurseurs parfaitement solubles dans les solvants utilisés (dans les conditions normales de température et de pression) afin de permettre une injection homogène.

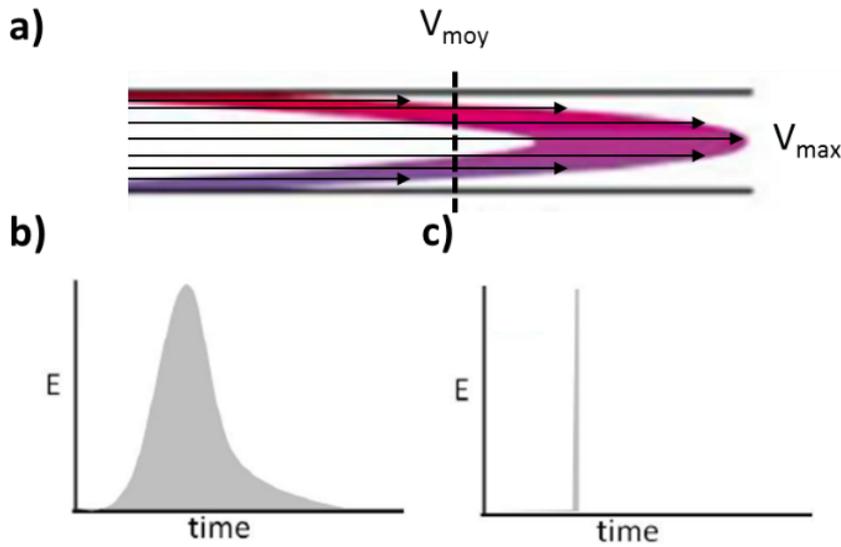
Lors de l'élaboration de matériaux en continu et en conditions supercritiques, un grand nombre de paramètres ont de l'influence sur leurs propriétés et leurs morphologies et doivent donc être maîtrisés : les propriétés thermophysiques des fluides telles que la masse volumique, la viscosité et la diffusivité ainsi que les conditions de flux notamment type d'écoulement, temps de séjour moyen ou les conditions de micro-mélange (si applicable).

Les propriétés thermophysiques des fluides supercritiques permettent la réduction des cinétiques de réaction du fait des faibles viscosités et de la haute diffusivité, voir Tableau I-7.<sup>174</sup> De plus, en conditions supercritiques, la tension de surface du fluide s'écroule ce qui présente un avantage pour la chimie de surface et interfaciale.<sup>199</sup> Il est possible de contrôler finement ces propriétés en modifiant la température et/ou la pression du système utilisé. En outre, les propriétés thermophysiques des fluides peuvent être adaptées à un système ciblé, par exemple une densité voulue dans une gamme de température-pression précise, en réalisant des mélanges de solvants.

A l'opposé des systèmes batch, les temps de réaction (temps de séjour) sont courts, généralement de l'ordre de la minute ou inférieur,<sup>200,191</sup> ce qui a pour effet de limiter fortement les étapes de croissance. Le temps de séjour moyen peut être estimé à partir de l'équation I.26.<sup>201</sup>

$$t_s = \frac{\rho_r \times V_r}{\rho_i \times Q_{tot}} \quad \text{Eq. I.26}$$

Où  $V_r$  est le volume du réacteur utilisé (en  $\text{m}^3$ ),  $Q$  est le débit total du flux (en  $\text{m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ) et  $\rho_r$  et  $\rho_i$  les masses volumiques du flux (en  $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ) dans les conditions de réactions et à température ambiante et pression de travail, respectivement. Il a cependant été démontré que dans un réacteur tubulaire et en continu de fortes interactions existent entre les parois du tube et le flux, on observe donc une distribution des temps de séjour,<sup>202</sup> conjuguée à une distribution des vitesses dans le flux, voir Figure I-51.<sup>203</sup>



**Figure I-51** a) Distribution des vitesses du flux dans le tube b) Distribution des temps de séjour et c) Temps de séjour moyen

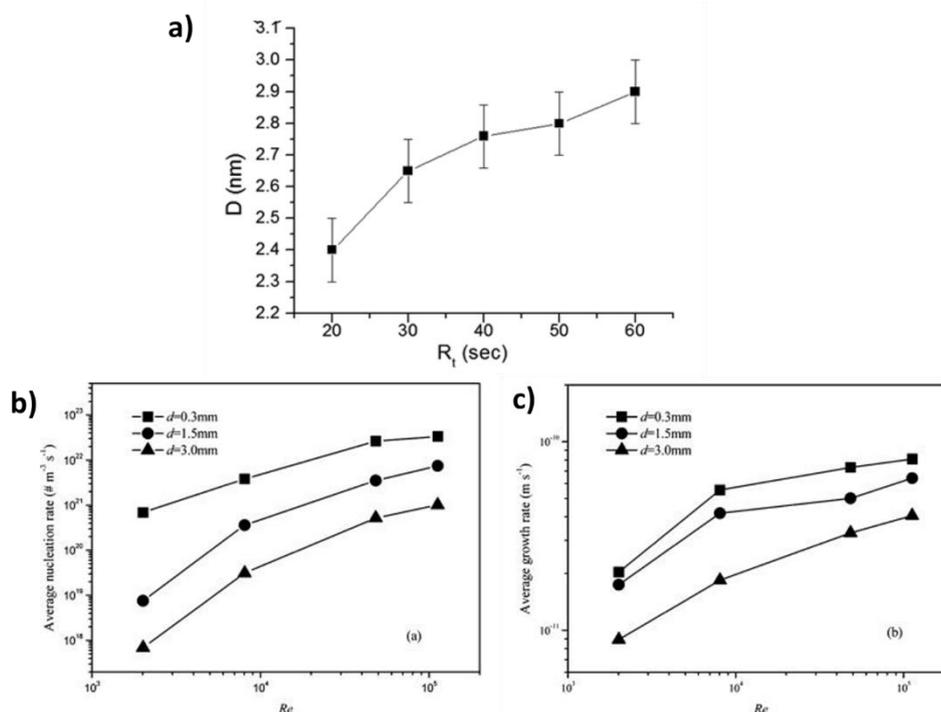
Une distribution de temps de séjour, typiquement obtenue lors de l'écoulement d'un fluide dans un réacteur tubulaire, est montrée Figure I-49b. Dans nos travaux, seul le temps de séjour moyen représenté, Figure I-49c, sera pris en compte.

Le second paramètre d'importance pour les réactions en continu est le nombre de Reynolds ( $Re$ , sans unité) qui donne une indication sur le régime d'écoulement.<sup>204</sup> Celui-ci est exprimé par l'équation suivante (I.27):

$$Re = \frac{d_{up} \rho}{\mu} = \frac{Q_{tot} \times D}{\left(\frac{\mu}{\rho}\right) \times A} \quad \text{Eq. I.27}$$

Où  $D$  (en m) est le diamètre interne du réacteur considéré,  $\mu$  est la viscosité (en Pa.s), et  $\rho$  la masse volumique du flux en condition (en  $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ), et  $A$  la section efficace du réacteur considéré (en  $\text{m}^2$ ). Ce paramètre permet de déterminer la nature du régime de flux : laminaire, intermédiaire ou turbulent. Un régime laminaire est généralement considéré pour les nombres de Reynolds inférieurs à 100 ; tandis qu'un régime turbulent est considéré pour des nombres de Reynolds supérieurs à 2000. Entre ces deux valeurs, le régime est dit intermédiaire. Les régimes turbulents, offrant les meilleures conditions de mélange, sont ciblés pour les synthèses de matériaux et les réactions chimiques.<sup>202</sup>

L'influence de ces deux paramètres sur les étapes de germination/croissance des matériaux en FSC est présentée Figure I-52.



**Figure I-52** a) Influence du temps de séjour moyen sur la taille de nanoparticules de CdSe obtenues en continu et en FSC,<sup>205</sup> et influence du nombre de Reynolds sur les vitesses de b) germination et c) de croissance.<sup>206</sup>

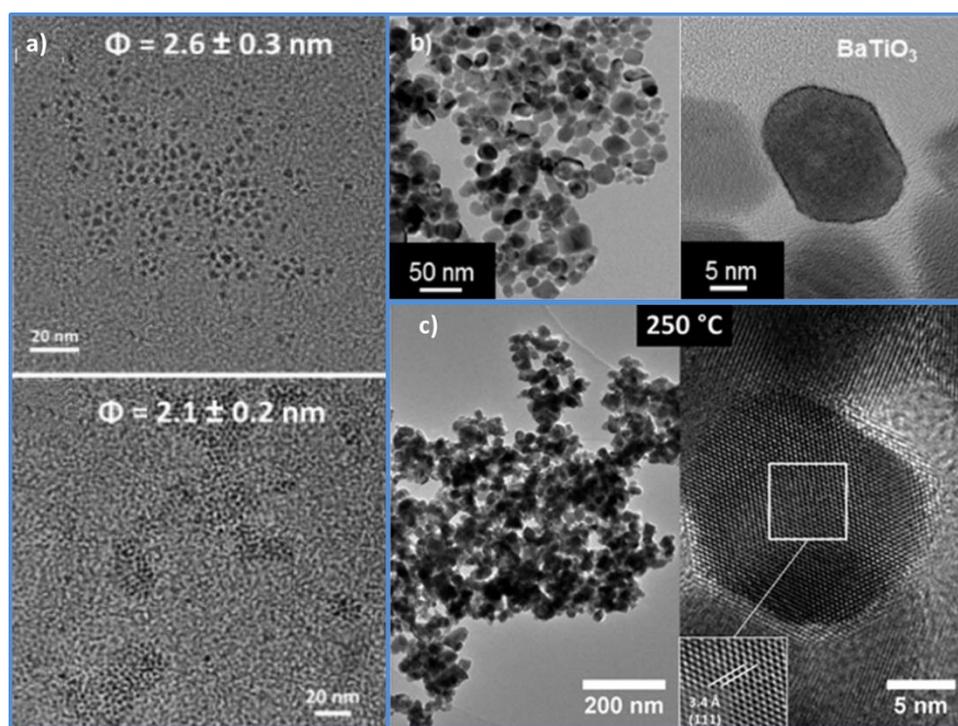
Le temps de séjour a une influence directe sur la taille moyenne des particules obtenues lors de synthèse continue : un temps de séjour moyen plus élevé résulte en l'augmentation de la taille des NPs, voir Figure I-52a. Le nombre de Reynolds a une influence directe sur les conditions de mélange de la réaction et donc sur les cinétiques de germination et de croissance des NPs, comme démontré Figure I-52b,c. Une augmentation du nombre de Reynolds se traduit par une augmentation conjuguée des cinétiques de germination/croissance. Cependant, l'augmentation des cinétiques de germination étant plus importante, l'augmentation de  $Re$  résulte en la formation de NPs de plus petites tailles.

Ce type de procédé permet aujourd'hui l'élaboration d'un grand nombre de matériaux de taille nanométrique contrôlée dont :<sup>199</sup>

- Des oxydes simples tels que  $CeO_2$ ,<sup>207</sup>  $ZnO$ ,<sup>208</sup>  $CuO$ ,<sup>209</sup>  $Fe_3O_4$ ,<sup>210</sup>  $NiO$ ,<sup>211</sup>  $TiO_2$ ,<sup>210</sup>
- Des oxydes ternaires tels que  $BaTiO_3$ ,<sup>212</sup>  $(Ba,Sr)TiO_3$ ,<sup>212</sup>  $Ba(Ti,Zr)TiO_3$ ,<sup>213</sup>  $In_2O_3:Sn$ ,<sup>200</sup>  $LiCoO_2$ ,<sup>214</sup>
- Des sulfures dont  $ZnS$ ,  $PbS$ ,<sup>215</sup> des séléniures notamment  $CdSe$ <sup>205</sup>
- Des phosphures tels qu' $InP$ <sup>216</sup>
- Des métaux tels que  $Pd$ ,<sup>217</sup>  $Cu$  et  $Ni$ .<sup>218</sup>

Ainsi la préparation de nanoparticules d'oxydes simples, d'oxydes ternaires, de sulfures, de phosphures et de métaux a été démontrée en continu et en milieux fluides supercritiques.

Des clichés de microscopie électronique typiquement obtenus pour des particules métalliques, d'oxydes et de sulfures sont présentés Figure I-53a, b, c et d, respectivement.



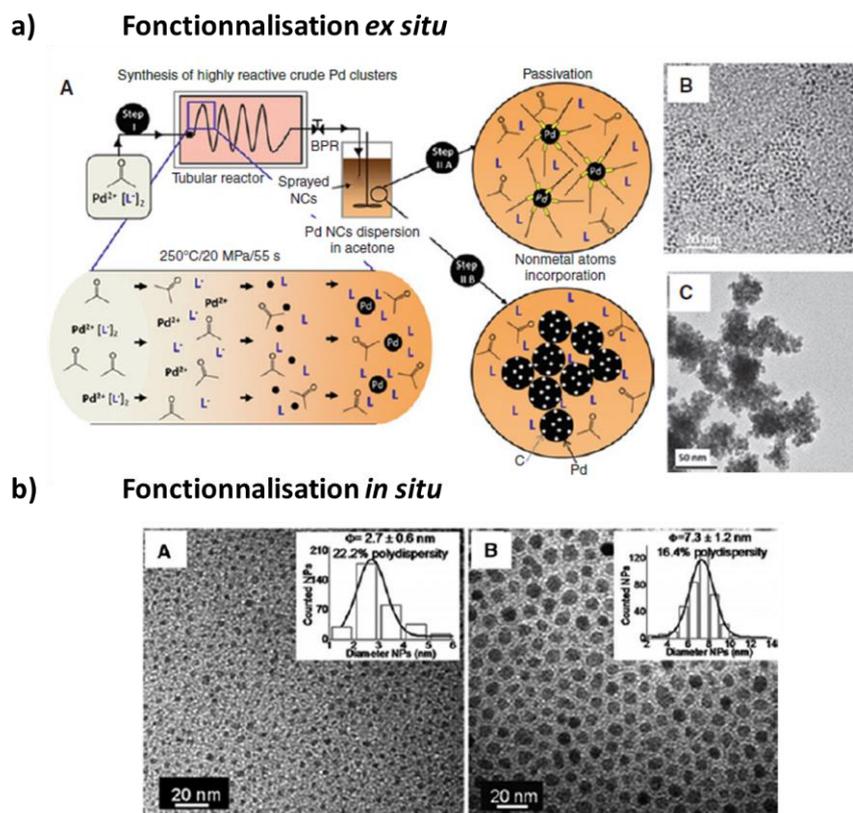
**Figure I-53** Exemples de matériaux de tailles nanométriques obtenus lors de synthèses en continu et en conditions supercritiques : a) Particules métalliques (Pd)<sup>217</sup>, b) Particules d'oxydes (BaTiO<sub>3</sub>)<sup>212</sup>, c) Particules de sulfures (PbS)<sup>215</sup>

L'obtention de nanoparticules de tailles contrôlées se fait avec (exemple des NPs de Pd, Figure I-53a) ou sans (exemple du BaTiO<sub>3</sub>, Figure I-53b) la présence d'un surfactant dans le milieu réactionnel. Il est cependant possible de réaliser la formation d'hybrides organique/inorganique en continu et d'avoir une maîtrise de la morphologie des matériaux obtenus en contrôlant la concentration en surfactants. Des exemples de fonctionnalisation de nanoparticules *in situ* (lors du procédé continu) et *ex situ* (post-synthèse) sont montrés Figure I-54.

Ces deux types de fonctionnalisation permettent de réduire l'agglomération des nanoparticules, voir d'obtenir des dispersions stables de nanoparticules, comme montré Figure I-54.

La fonctionnalisation *ex situ* n'influence pas la taille des nanocristallites et les dispersions collectées après ces expériences ne sont pas toujours stables dans le temps. En effet, les surfactants sont uniquement physisorbés à la surface de la nanoparticule ciblée, générant des liaisons relativement faibles.

Des différences notables sont remarquées pour la fonctionnalisation *in situ*. En effet, la taille moyenne des particules est considérablement réduite lors de l'ajout de surfactant dans le milieu réactionnel. Dans l'exemple présenté Figure I-54, une réduction d'environ 5 nm est observée. Cette réduction s'explique par la fonctionnalisation des nanoparticules juste après leur formation dans le milieu réactionnel, lorsque leurs énergies de surface sont très élevées, limitant les étapes de croissances. De plus, les solutions colloïdales obtenues sont stables dans le temps du fait de la nature plus covalente de la liaison entre le surfactant et la surface des nanocristaux.



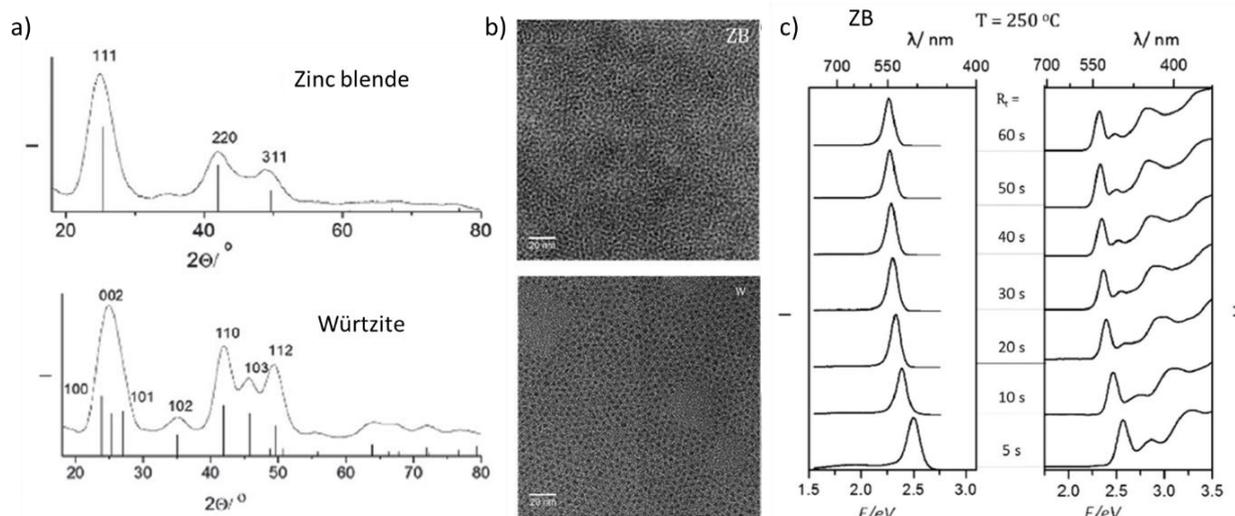
**Figure I-54** a) Exemple de fonctionnalisation *ex situ* de nanoparticules de Pd par un thiol : B. avec le surfactant, C. sans surfactant<sup>217</sup> et b) exemple de fonctionnalisation *in situ* de nanoparticules de  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  : A. avec l'acide oléique, B. sans l'acide oléique.<sup>219</sup>

En outre, il est aussi possible d'obtenir des morphologies de particules contrôlées en continu. L'influence du tensioactif sur la morphologie est primordiale : sa concentration et/ou la nature de son groupement de tête, permet la fonctionnalisation préférentielle d'une face cristalline par rapport aux autres, menant à des morphologies finales telles que des bâtonnets ( $\text{ZnO}$ )<sup>220</sup>, ou des octaèdres tronqués ( $\text{CeO}_2$ ).<sup>221</sup>

L'élaboration continue, en milieux supercritiques de certaines phases de semi-conducteurs d'intérêt présentant de bonnes propriétés optiques est démontrée dans la littérature.

### I.4.2.3 Élaboration de semi-conducteurs en continu

Quelques exemples de préparation continue de quantum dots II-VI et III-V en conditions supercritiques sont rapportés. Au sein de notre équipe, l'élaboration des phases de semi-conducteurs II-VI les plus répandues, le sélénure et le sulfure de cadmium en milieux fluides supercritiques, a été étudiée.<sup>205</sup> La réaction se fait entre le déoxycholate de cadmium et le trioctylphosphine de sélénium (TOPSe) dans l'hexane supercritique, dans un réacteur composé de tubes en acier inoxydable de diamètre interne de 400  $\mu\text{m}$ , à 100 bar et 250 °C ou 310 °C.

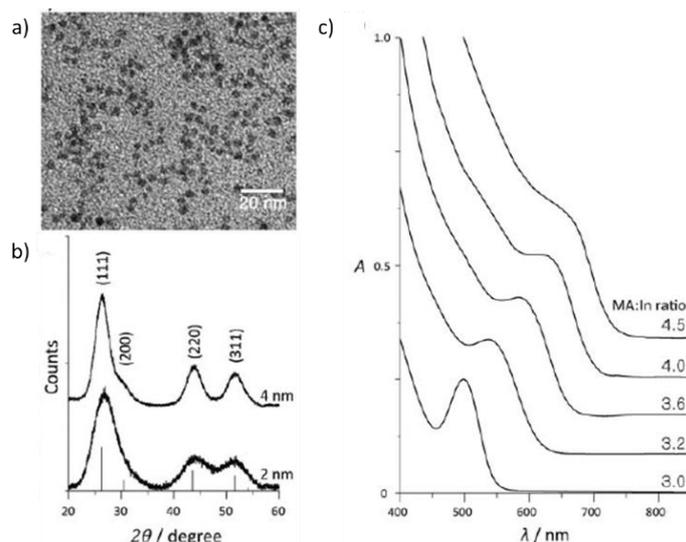


**Figure I-55** Caractéristiques des nanoparticules de CdSe obtenues en milieux supercritiques et en continu a) DRX, b) images MET et c) caractérisations optiques en fonction du temps de résidence.

Des nanoparticules de faibles tailles sont obtenues. Une taille moyenne de 2,7 nm est mesurée pour un temps de séjour de 30 secondes (pour les deux températures). La température a une influence sur la structure du matériau : on passe d'une structure cubique (ZB) à 250 °C à une structure hexagonale (W) à 310 °C. Les deux groupes de particules possèdent une bonne luminescence dans le visible. Une corrélation directe entre la taille des particules, l'énergie maximale de l'émission et le temps de séjour a été établie. La gamme de longueurs d'onde maximales balayées varie entre 495 et 540 nm avec un rendement quantique externe oscillant entre 45 et 60 %. La formation de quantum dots II-VI par cette méthodologie est donc confirmée. Similairement, des QDs de ZnO sans défauts, présentant une émission excitonique dans l'UV, centrée à 3,3 eV, peuvent aussi être obtenus par un procédé continu dans l'éthanol supercritique.<sup>222</sup>

D'autres études, démontrent la préparation de semi-conducteurs II-VI de taille nanométrique et bien cristallisés tels que ZnS, CdS ou PbS, dans l'eau supercritique.<sup>215</sup> Cependant, aucune propriété optique n'est présentée dans ces travaux ; on ne peut donc pas évaluer la qualité des matériaux obtenus.

L'élaboration continue de nanoparticules isolées de phosphore d'indium (semi-conducteur III-V) dans l'octane supercritique a été réalisée par Baek *et al.*<sup>216</sup> La préparation de ces QDs est effectuée dans des microréacteurs en pyrex/silicium, la taille des canaux varie de 80 à 400  $\mu\text{m}$ . La caractérisation des matériaux obtenus est présentée Figure I-56.



**Figure I-56** Caractéristiques des NPs d'InP obtenues en continu, en microfluidique supercritique : a) image MET, b) DRX et c) absorption optique.

Des QDs d'environ 2 nm de diamètre sont collectés lors d'une synthèse effectuée à 120 °C (zone de mélange) puis 320 °C (zone de croissance) et 65 bar. Une structure cubique (zinc blende) est obtenue pour ces matériaux. Dans ces travaux, l'influence de la température et de la concentration en réactif sur la taille des particules obtenues a été étudiée. L'influence du tensioactif sur la taille des nano-cristaux collectés est démontrée *via* les mesures d'absorption optique. Plus la concentration en tensioactif est importante, plus la taille des particules est élevée, ce qui est expliqué par la re-dissolution de monomères de précurseurs d'indium en solution, permettant davantage de croissance.

Les synthèses présentées ci-avant ont en commun l'utilisation de réacteurs microfluidiques (sauf référence 215), qui semblent être bien adaptés pour la formation de matériaux de haute qualité et présentant de bonnes propriétés optiques. Les faibles tailles de tubes (canaux) employées permettent l'obtention d'une hydrodynamique et d'un milieu réactionnel contrôlés avec pour conséquence directe en des tailles de QDs monodisperses. Les semi-conducteurs élaborés par cette méthodes ne présentent pas de luminescence de défauts ce qui démontre leur qualité.

Seule une étude,<sup>223</sup> réalisée au sein du groupe Fluides Supercritiques de l'ICMCB, démontrant la possibilité de former des nanoparticules de nitrures en conditions supercritiques et en continu a été publiée en 2004.

#### I.4.2.4 Élaboration de nitrures en continu en milieux fluides supercritiques

Ces synthèses ont été réalisées à l'aide de deux co-solvants : le méthanol, permettant de solubiliser les précurseurs métalliques acétylacétonate (acac) ou hexafluoroacétylacétonate (hfac) et l'ammoniac, source nitrurante de ce procédé. L'utilisation de l'ammoniac en continu requiert une première étape de condensation du gaz avant son injection dans le système sous pression.

Différents nitrures ont été ciblés : le nitrure de cuivre, de nickel, de cobalt, de fer, de chrome, de gallium, d'aluminium et de titane, voir Tableau I-8.

**Tableau I-8** Bilan des réactions effectuées dans la référence 223.

Précurseur	Solvant	Co-solvant	T (°C)	P (bar)	Produits	Taille de cristallites
Cu(hfac) <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	MeOH	200	160	Cu	10 nm
Cu(hfac) <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	MeOH	200	160	Cu <sub>3</sub> N	10 µm
Ni(hfac) <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	MeOH	290	160	Ni <sub>3</sub> N	20-100 nm
Co(hfac) <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	MeOH	260	160	Co <sub>2</sub> N	60-120 nm
Fe(acac) <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub>	MeOH	180	160	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> & Fe <sub>4</sub> N	5-60 nm
Cr(hfac) <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	MeOH	260	160	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> & Cr <sub>2</sub> N	N/A
Cr(acac) <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub>	MeOH	230	160	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> & Cr <sub>2</sub> N	N/A
Ga(acac) <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub>	MeOH	225	160	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1-10 nm
Al(acac) <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub>	MeOH	225	160	TiO <sub>2</sub>	4-50 nm
Ti(OPr <sup>i</sup> ) <sub>2</sub> (acac) <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	MeOH	230	160	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	N/A

Dans les conditions opératoires appliquées, seuls les nitrures de cobalt, de cuivre et de nickel ont été obtenus sans présence de phase(s) oxyde(s). Ces trois métaux sont ceux qui possèdent l'enthalpie libre d'oxydation la plus faible. Aucune trace de nitrure n'a été détectée pour les éléments présentant les enthalpies libres d'oxydation les plus élevées à savoir le chrome, le gallium, l'aluminium et le titane. La formation d'oxydes peut s'expliquer par la présence d'oxygène dans le système. En effet, le méthanol et les précurseurs métalliques utilisés sont riches en oxygène. De plus, des traces d'eau sont présentes dans le méthanol (non-absolu). Trois paramètres sont primordiaux pour l'élaboration de nitrures en milieux fluides supercritiques : le solvant, la nature du précurseur et les conditions opératoires (T, p, densité, viscosité, etc...). Lors de synthèses continues utilisant l'ammoniac, le rôle du co-solvant est double : il sert de vecteur de la source métallique, mais il sert aussi à densifier le milieu réactionnel afin d'avoir un meilleur contrôle des paramètres opératoires, principalement la pression.

Le principal désavantage des procédés continus vis-à-vis de l'élaboration de nitrures est l'impossibilité d'utiliser les sources d'azote les plus étudiées et les plus efficaces telles que les amidures de lithium ou de sodium (LiNH<sub>2</sub> ou NaNH<sub>2</sub>) ainsi que l'azoture de sodium (NaN<sub>3</sub>), du fait de leur faible solubilité dans les solvants organiques considérés.

À notre connaissance, au moment de l'écriture de ce manuscrit, l'élaboration de QDs de nitrures d'éléments III en continu et en milieux fluides supercritiques a été validée pour la première fois dans ces travaux de thèse. La réduction de la taille des composants du réacteur employé ci-avant ainsi que l'utilisation de solvants anhydres possédant peu d'affinités avec l'eau est la voie que nous avons exploré pour réussir l'élaboration de QDs de nitrures d'éléments III.

## I.5. Conclusions

L'objectif de ces travaux de thèse est l'élaboration en continu de nanoparticules de nitrures d'éléments III, de la solution solide  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , de faibles tailles *i.e.*  $<10$  nm, de morphologie et de taille contrôlées, ne présentant pas de défauts structuraux. Dans ces gammes de tailles, des phénomènes de confinement quantiques sont attendus.

Les nitrures d'éléments III sont des semi-conducteurs directs qui ont démontré leur intérêt pour des applications en optoélectronique, principalement comme matériaux de base pour les DELs. Outre l'éclairage, des applications en puissance (Laser) mais aussi en bio-imagerie médicale sont envisageables pour ces matériaux. Les mécanismes régissant la luminescence dans les semi-conducteurs ont été rappelés à cet effet. Les propriétés structurales des phases de nitrures ciblées ont ensuite été rapportées ainsi que les méthodes conventionnelles pour leur élaboration. L'obtention de nanoparticules de nitrures présentant de bonnes propriétés constitue un défi. Les voies de synthèses en solution, notamment solvothermales semblent les mieux adaptées à ce jour. Un bref état de l'art sur les diverses réactions chimiques employées est présenté. L'élaboration par voie solvothermale présente cependant des limites en terme de distribution en taille. De plus les tailles de NPs obtenues sont généralement supérieures à la dizaine de nanomètres, ce qui est trop important pour répondre à notre objectif.

L'effet de la réduction de la taille de particules de semi-conducteurs dans des gammes nanométriques (*i.e.*  $d < 5$  nm) sur leurs structures de bande, principalement sur leur bande interdite a été discuté. Ces phénomènes de confinements quantiques, conjugués à la solution solide d'(InGa)N, permettent de balayer une large gamme de bande interdite : d'environ 4.0 eV à 0,6 eV. Les exemples de quantum dots isolés (c'est-à-dire en solutions colloïdales) d'(InGa)N sont peu nombreux dans la littérature mais il existe un réel enjeu à la maîtrise de l'élaboration de nanoparticules cette solution solide à la fois pour leurs applications déjà démontrées, mais aussi pour de nouvelles applications notamment pour le biomédical ou encore le photovoltaïque.

L'intérêt de l'utilisation de QDs d'(InGa)N réside en la possibilité de jouer à la fois sur la composition de la solution ainsi que sur la taille des nanoparticules pour moduler la largeur de bandes des matériaux obtenus.

L'apport d'une voie de synthèse novatrice, la voie supercritique, pour la formation de nanomatériaux a ensuite été introduit. Les avantages liés à l'élaboration continue de matériaux dans ces gammes de températures et pressions, ainsi que l'influence des conditions de flux sur les propriétés des matériaux obtenus, sont exposés.

Le principal défi de ces travaux réside dans l'élaboration continue de nanoparticules de nitrures d'éléments III en conditions supercritiques. Un des objectifs est donc porté sur le développement d'un nouveau montage expérimental de faible taille (microfluidique) pour un meilleur contrôle des paramètres opératoires tout en limitant la présence d'oxygène dans le milieu réactionnel.

Le choix des précurseurs, des solvants et de la chimie employée est aussi primordial car il doit être adapté aux synthèses en continu :

- Les précurseurs doivent être solubles en conditions normales de température et pression pour être injectés dans le système,
- L'affinité entre les précurseurs doit être élevée pour une réaction rapide (temps de séjour inférieurs à la minute),
- La formation de produits de réactions contraignant, notamment les solides tels, que les sels, doit être limitée.

Dans les chapitres suivants de ce manuscrit, l'étude de l'élaboration de quantum dots de nitrure de gallium, de nitrure d'indium et de la solution (InGa)N en continu dans des solvants en conditions

---

supercritiques sera développée. Le chapitre suivant traite uniquement de la préparation de GaN à partir d'un précurseur organométallique unique. L'influence de l'ajout d'ammoniac supercritique lors de la réaction en continu sur la réactivité du précurseur est aussi étudiée. Le troisième chapitre porte sur l'élaboration de la solution solide complète d'(InGa)N, plus spécifiquement sur les différentes réactions chimiques envisagées et sur les propriétés des meilleurs matériaux obtenus.

## REFERENCES

- (1) Tsao, J. Y. Solid-State Lighting: Lamps, Chips, and Materials for Tomorrow. *IEEE Circuits Devices Mag.* **2004**, *20*, 28–37.
- (2) Zissis, G.; Kitsinelis, S. State of Art on the Science and Technology of Electrical Light Sources: From the Past to the Future. *J. Phys. Appl. Phys.* **2009**, *42*, 173001.
- (3) Andrew Carter's Electrical Engineering Blog | EEWeb Community [http://www.eeweb.com/blog/andrew\\_carter/P70](http://www.eeweb.com/blog/andrew_carter/P70) (accessed Dec 16, 2015).
- (4) Jr, N. H.; Bevacqua, S. F. COHERENT (VISIBLE) LIGHT EMISSION FROM Ga(As<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub>) JUNCTIONS. *Appl. Phys. Lett.* **1962**, *1*, 82–83.
- (5) Steigerwald, D. A.; Bhat, J. C.; Collins, D.; Fletcher, R. M.; Holcomb, M. O.; Ludowise, M. J.; Martin, P. S.; Rudaz, S. L. Illumination with Solid State Lighting Technology. *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **2002**, *8*, 310–320.
- (6) Feldmann, C.; Jüstel, T.; Ronda, C. R.; Schmidt, P. J. Inorganic Luminescent Materials: 100 Years of Research and Application. *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 511–516.
- (7) Shirasaki, Y.; Supran, G. J.; Bawendi, M. G.; Bulović, V. Emergence of Colloidal Quantum-Dot Light-Emitting Technologies. *Nat. Photonics* **2012**, *7*, 13–23.
- (8) D&R International, Ltd - docs\DataBooks\2014\_BEDB.pdf [http://buildingsdatabook.eren.doe.gov/docs%5CDataBooks%5C2011\\_BEDB.pdf](http://buildingsdatabook.eren.doe.gov/docs%5CDataBooks%5C2011_BEDB.pdf) (accessed Dec 16, 2015).
- (9) Lighting <https://www.iea.org/topics/energyefficiency/subtopics/lighting/> (accessed Dec 16, 2015).
- (10) Dossier Toute la lumière sur les ampoules ! - AREHN <http://www.arenh.asso.fr/dossiers/ampoules/ampoules.html> (accessed Dec 16, 2015).
- (11) Lampes LED : meilleures pour l'environnement, mais pas pour la santé? <http://www.actu-environnement.com/ae/news/lampes-led-environnement-sante-consommation-energie-fluo-compactes-22748.php4> (accessed Dec 16, 2015).
- (12) *Free-Space Laser Communications - Principles and Advances* | Arun K. Majumdar | Springer.
- (13) Werle, P. A Review of Recent Advances in Semiconductor Laser Based Gas Monitors. *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* **1998**, *54*, 197–236.
- (14) Kosoko, O.; Gaasterland, D. E.; Pollack, I. P.; Enger, C. L.; Wise, J. B.; Shields, M. B.; Gaasterland, D. E.; Ritch, R.; Liebmann, J. N.; Pollack, I. P.; *et al.* Long-Term Outcome of Initial Ciliary Ablation with Contact Diode Laser Transscleral Cyclophotocoagulation for Severe Glaucoma. *Ophthalmology* **1996**, *103*, 1294–1302.
- (15) Keller, U.; Hibst, R.; Geurtsen, W.; Schilke, R.; Heidemann, D.; Klaiber, B.; Raab, W. H. M. Erbium:YAG Laser Application in Caries Therapy. Evaluation of Patient Perception and Acceptance. *J. Dent.* **1998**, *26*, 649–656.
- (16) Chen, W. R.; Adams, R. L.; Higgins, A. K.; Bartels, K. E.; Nordquist, R. E. Photothermal Effects on Murine Mammary Tumors Using Indocyanine Green and an 808-Nm Diode Laser: An in Vivo Efficacy Study. *Cancer Lett.* **1996**, *98*, 169–173.
- (17) Deubel, M.; von Freymann, G.; Wegener, M.; Pereira, S.; Busch, K.; Soukoulis, C. M. Direct Laser Writing of Three-Dimensional Photonic-Crystal Templates for Telecommunications. *Nat. Mater.* **2004**, *3*, 444–447.
- (18) Bate, R.; Wrobel, J. Laser-Operated System for Spectroscopic Analysis. US3831030 A, August 20, 1974.
- (19) Burns, T.; Wilson, M.; Pearson, G. J. Killing of Cariogenic Bacteria by Light from a Gallium Aluminium Arsenide Diode Laser. *J. Dent.* **1994**, *22*, 273–278.

- (20) Ferreira, M. P. P.; Ferrari, R. A. M.; Gravalos, E. D.; Martins, M. D.; Bussadori, S. K.; Gonzalez, D. A. B.; Fernandes, K. P. S. Effect of Low-Energy Gallium-Aluminum-Arsenide and Aluminium Gallium Indium Phosphide Laser Irradiation on the Viability of C2C12 Myoblasts in a Muscle Injury Model. *Photomed. Laser Surg.* **2009**, *27*, 901–906.
- (21) Liang, D.; Bowers, J. E. Recent Progress in Lasers on Silicon. *Nat. Photonics* **2010**, *4*, 511–517.
- (22) Xia, G.; Zhou, S.; Zhang, J.; Xu, J. Structural and Optical Properties of YAG:Ce<sup>3+</sup> Phosphors by Sol-gel Combustion Method. *J. Cryst. Growth* **2005**, *279*, 357–362.
- (23) Ikesue, A.; Aung, Y. L. Ceramic Laser Materials. *Nat. Photonics* **2008**, *2*, 721–727.
- (24) Saiki, T.; Motokoshi, S.; Imasaki, K.; Fujita, H.; Nakatsuka, M.; Yamanaka, C. Nd/Cr:YAG Ceramic Rod Laser Pumped Using Arc-Metal-Halide-Lamp. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2007**, *46*, 156.
- (25) Eberle, C. Laser Light Sources in Digital Projectors. *HomeTheaterHifi.com*, 2014.
- (26) Semiconductor laser Diodes, Edge-emitting lasers, Fabry-Perot Lasers <http://britneyspears.ac/physics/fplasers/fplasers.htm> (accessed Feb 19, 2016).
- (27) Miyoshi, T.; Masui, S.; Okada, T.; Yanamoto, T.; Kozaki, T.; Nagahama, S.; Mukai, T. 510–515 Nm InGaN-Based Green Laser Diodes on c-Plane GaN Substrate. *Appl. Phys. Express* **2009**, *2*, 062201.
- (28) La, M.; Liu, L.; Zhou, B.-B. Nanomaterials-Based Fluorimetric Methods for MicroRNAs Detection. *Materials* **2015**, *8*, 2809–2829.
- (29) Wang, Y.; Zhou, K.; Huang, G.; Hensley, C.; Huang, X.; Ma, X.; Zhao, T.; Sumer, B. D.; DeBerardinis, R. J.; Gao, J. A Nanoparticle-Based Strategy for the Imaging of a Broad Range of Tumours by Nonlinear Amplification of Microenvironment Signals. *Nat. Mater.* **2013**, *13*, 204–212.
- (30) Li, Z.; Sun, Q.; Zhu, Y.; Tan, B.; Xu, Z. P.; Dou, S. X. Ultra-Small Fluorescent Inorganic Nanoparticles for Bioimaging. *J. Mater. Chem. B* **2014**, *2*, 2793.
- (31) Weissleder, R.; Nahrendorf, M.; Pittet, M. J. Imaging Macrophages with Nanoparticles. *Nat. Mater.* **2014**, *13*, 125–138.
- (32) Wang, R.; Zhang, F. NIR Luminescent Nanomaterials for Biomedical Imaging. *J. Mater. Chem. B* **2014**, *2*, 2422.
- (33) Brunetti, V.; Chibli, H.; Fiammengio, R.; Galeone, A.; Malvindi, M. A.; Vecchio, G.; Cingolani, R.; Nadeau, J. L.; Pompa, P. P. InP/ZnS as a Safer Alternative to CdSe/ZnS Core/shell Quantum Dots: In Vitro and in Vivo Toxicity Assessment. *Nanoscale* **2013**, *5*, 307–317.
- (34) Keller S. P.; Pettit G. D.; Legvold, S.; Spedding, F. H. Visible Luminescence of Rare-Earth Yttrium Gallium Garnets. *Phys. Rev.* **1961**, *121*, 1637.
- (35) Sommerdijk, J. L.; Bril, A. Divalent Europium Luminescence in Perovskite-like Alkaline-Earth Alkaline Fluorides. *J. Lumin.* **1976**, *11*, 363–367.
- (36) Huignard, A.; Gacoin, T.; Boilot, J.-P. Synthesis and Luminescence Properties of Colloidal YVO<sub>4</sub>:Eu Phosphors. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1090–1094.
- (37) Huignard, A.; Buissette, V.; Laurent, G.; Gacoin, T.; Boilot, J.-P. Synthesis and Characterizations of YVO<sub>4</sub>:Eu Colloids. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 2264–2269.
- (38) Silver, J.; Martinez-Rubio, M. I.; Ireland, T. G.; Fern, G. R.; Withnall, R. The Effect of Particle Morphology and Crystallite Size on the Upconversion Luminescence Properties of Erbium and Ytterbium Co-Doped Yttrium Oxide Phosphors. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 948–953.
- (39) Leroux, M.; Grandjean, N.; Beaumont, B.; Nataf, G.; Semond, F.; Massies, J.; Gibart, P. Temperature Quenching of Photoluminescence Intensities in Undoped and Doped GaN. *J. Appl. Phys.* **1999**, *86*, 3721.
- (40) Pankove, J. I. *Optical Processes in Semiconductors*; Courier Corporation, 1971.
- (41) Fundamentals of Semiconductor physics - Energy Bands [http://www.optique-ingenieur.org/en/courses/OPI\\_ang\\_M05\\_C02/co/Contenu.html](http://www.optique-ingenieur.org/en/courses/OPI_ang_M05_C02/co/Contenu.html) (accessed Dec 16, 2015).

- (42) Harrison, P. *Quantum Wells, Wires and Dots: Theoretical and Computational Physics of Semiconductor Nanostructures*; 2. ed., reprinted.; Wiley-Interscience: Chichester, 2007.
- (43) Fox, A. M. *Optical Properties of Solids*; Oxford university press, 2001; Vol. 3.
- (44) Kim, S.; Lee, K.; Kim, S.; Kwon, O.-P.; Hyuk Heo, J.; Hyuk Im, S.; Jeong, S.; C. Lee, D.; Kim, S.-W. Origin of Photoluminescence from Colloidal Gallium Phosphide Nanocrystals Synthesized via a Hot-Injection Method. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 2466–2469.
- (45) Blasse, G.; Grabmaier, B. C. *Luminescent Materials*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 1994.
- (46) Wu, R. Q.; Peng, G. W.; Liu, L.; Feng, Y. P.; Huang, Z. G.; Wu, Q. Y. Cu-Doped GaN: A Dilute Magnetic Semiconductor from First-Principles Study. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 062505.
- (47) Nakamura, S.; Mukai, T.; Senoh, M. Candela-class High-brightness InGaN/AlGaIn Double-heterostructure Blue-light-emitting Diodes. *Appl. Phys. Lett.* **1994**, *64*, 1687–1689.
- (48) Peng, X.; Manna, L.; Yang, W.; Wickham, J.; Scher, E.; Kadavanich, A.; Alivisatos, A. P. Shape Control of CdSe Nanocrystals. *Nature* **2000**, *404*, 59–61.
- (49) Wang, Y.; Herron, N. Nanometer-Sized Semiconductor Clusters: Materials Synthesis, Quantum Size Effects, and Photophysical Properties. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 525–532.
- (50) Smith, A. M.; Nie, S. Semiconductor Nanocrystals: Structure, Properties, and Band Gap Engineering. *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 190–200.
- (51) Dimos, K.; Jankovič, L. ťuboš; Koutselas, I. B.; Karakassides, M. A.; Zbořil, R.; Komadel, P. Low-Temperature Synthesis and Characterization of Gallium Nitride Quantum Dots in Ordered Mesoporous Silica. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 1185–1194.
- (52) Quantum size effects in nanostructures <http://homes.nano.aau.dk/kp/Quantum%20size%20effects%20in%20nanostructures.pdf> (accessed Dec 8, 2015).
- (53) Wise, F. W. Lead Salt Quantum Dots: The Limit of Strong Quantum Confinement. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 773–780.
- (54) Buhro, W. E.; Colvin, V. L. Semiconductor Nanocrystals: Shape Matters. *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 138–139.
- (55) Suresh, S.; Suresh, S. Semiconductor Nanomaterials, Methods and Applications: A Review. *Nanosci. Nanotechnol.* **2013**, *3*, 62–74.
- (56) Thé, G. A. P. How to Simulate a Semiconductor Quantum Dot Laser: General Description. *Rev. Bras. Ensino Física* **2009**, *31*, 2302.1–2302.8.
- (57) Ellingson, R. J.; Beard, M. C.; Johnson, J. C.; Yu, P.; Micic, O. I.; Nozik, A. J.; Shabaev, A.; Efros, A. L. Highly Efficient Multiple Exciton Generation in Colloidal PbSe and PbS Quantum Dots. *Nano Lett.* **2005**, *5*, 865–871.
- (58) Bae, W. K.; Padilha, L. A.; Park, Y.-S.; McDaniel, H.; Robel, I.; Pietryga, J. M.; Klimov, V. I. Controlled Alloying of the Core–Shell Interface in CdSe/CdS Quantum Dots for Suppression of Auger Recombination. *ACS Nano* **2013**, *7*, 3411–3419.
- (59) Yu, H.; Li, J.; Loomis, R. A.; Wang, L.-W.; Buhro, W. E. Two- versus Three-Dimensional Quantum Confinement in Indium Phosphide Wires and Dots. *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 517–520.
- (60) Olshavsky, M. A.; Goldstein, A. N.; Alivisatos, A. P. Organometallic Synthesis of Gallium-Arsenide Crystallites, Exhibiting Quantum Confinement. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9438–9439.
- (61) Dong, G.; Wang, H.; Chen, G.; Pan, Q.; Qiu, J. Quantum Dot-Doped Glasses and Fibers: Fabrication and Optical Properties. *Glass Sci.* **2015**, *2*, 13.
- (62) Scholes, G. D.; Rumbles, G. Excitons in Nanoscale Systems. *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 683–696.
- (63) Medintz, I. L.; Uyeda, H. T.; Goldman, E. R.; Mattoussi, H. Quantum Dot Bioconjugates for Imaging, Labelling and Sensing. *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 435–446.

- (64) LES ELEMENTS CHIMIQUES - Propriétés - Abondance dans la croûte terrestre <http://www.elementschimiques.fr/?fr/proprietes/abondances/abondance-dans-la-croûte-terrestre> (accessed Dec 10, 2015).
- (65) Schnick, W. Solid-State Chemistry with Nonmetal Nitrides. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 806–818.
- (66) Zeuner, M.; Pagano, S.; Schnick, W. Nitridosilicates and Oxonitridosilicates: From Ceramic Materials to Structural and Functional Diversity. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2011**, *50*, 7754–7775.
- (67) Höpfe, H. A.; Lutz, H.; Morys, P.; Schnick, W.; Seilmeier, A. Luminescence in Eu<sup>2+</sup>-Doped Ba<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>: Fluorescence, Thermoluminescence, and Upconversion. *J. Phys. Chem. Solids* **2000**, *61*, 2001–2006.
- (68) Guo, Q.; Kato, O.; Yoshida, A. Thermal Stability of Indium Nitride Single Crystal Films. *J. Appl. Phys.* **1993**, *73*, 7969–7971.
- (69) MacChesney, J. B.; Bridenbaugh, P. M.; O'Connor, P. B. Thermal Stability of Indium Nitride at Elevated Temperatures and Nitrogen Pressures. *Mater. Res. Bull.* **1970**, *5*, 783–791.
- (70) Fuertes, A. Synthesis and Properties of Functional Oxynitrides – from Photocatalysts to CMR Materials. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 5942–5948.
- (71) Corbin, N. D. Aluminum Oxynitride Spinel: A Review. *J. Eur. Ceram. Soc.* **1989**, *5*, 143–154.
- (72) Alivisatos, A. P. Perspectives on the Physical Chemistry of Semiconductor Nanocrystals. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 13226–13239.
- (73) Wells, R. L.; Gladfelter, W. L. Pathways to Nanocrystalline III–V (13–15) Compound Semiconductors. *J. Clust. Sci.* **1997**, *8*, 217–238.
- (74) Guzelian, A. A.; Banin, U.; Kadavanich, A. V.; Peng, X.; Alivisatos, A. P. Colloidal Chemical Synthesis and Characterization of InAs Nanocrystal Quantum Dots. *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *69*, 1432.
- (75) Green, M. Solution Routes to III–V Semiconductor Quantum Dots. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2002**, *6*, 355–363.
- (76) Fan, G.; Wang, C.; Fang, J. Solution-Based Synthesis of III–V Quantum Dots and Their Applications in Gas Sensing and Bio-Imaging. *Nano Today* **2014**, *9*, 69–84.
- (77) Xie, R.-J.; Bert Hintzen, H. T. Optical Properties of (Oxy)Nitride Materials: A Review. *J. Am. Ceram. Soc.* **2013**, *96*, 665–687.
- (78) Pelá, R. R.; Caetano, C.; Marques, M.; Ferreira, L. G.; Furthmüller, J.; Teles, L. K. Accurate Band Gaps of AlGa<sub>N</sub>, InGa<sub>N</sub>, and AlIn<sub>N</sub> Alloys Calculations Based on LDA-1/2 Approach. *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *98*, 151907.
- (79) Light-Emitting Diodes <http://www.cambridge.org/us/academic/subjects/engineering/electronic-optoelectronic-devices-and-nanotechnology/light-emitting-diodes-2nd-edition> (accessed Dec 10, 2015).
- (80) Akasaki, I.; Amano, H.; Kito, M.; Hiramatsu, K. Photoluminescence of Mg-Doped P-Type GaN and Electroluminescence of GaN P-N Junction LED. *J. Lumin.* **1991**, *48–49, Part 2*, 666–670.
- (81) Zhuo, X.-J.; Zhang, J.; Li, D.-W.; Wang, X.-F.; Wang, W.-L.; Diao, J.-S.; Li, K.; Yu, L.; Zhang, Y.-W.; Li, S.-T. Enhanced Performances of InGa<sub>N</sub>/GaN-Based Blue LED with an Ultra-Thin Inserting Layer between GaN Barriers and InGa<sub>N</sub> Wells. *Opt. Commun.* **2014**, *325*, 129–133.
- (82) Shi, F. GaN Nanowires Fabricated by Magnetron Sputtering Deposition. **2011**.
- (83) NSM Archive - Gallium Nitride (GaN) - Band structure <http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/GaN/bandstr.html#Band%20wurtzite> (accessed Dec 12, 2015).
- (84) Suzuki, M.; Uenoyama, T.; Yanase, A. First-Principles Calculations of Effective-Mass Parameters of AlN and GaN. *Phys. Rev. B* **1995**, *52*, 8132.

- (85) Xia, H.; Xia, Q.; Ruoff, A. L. High-Pressure Structure of Gallium Nitride: Wurtzite-to-Rocksalt Phase Transition. *Phys. Rev. B* **1993**, *47*, 12925.
- (86) Chen, Z. W.; Lv, M. Y.; Li, L. X.; Wang, Q.; Zhang, X. Y.; Liu, R. P. Theoretical Investigations on Electronic and Optical Properties of Rock-Salt Gallium Nitride. *Thin Solid Films* **2006**, *515*, 2433–2436.
- (87) Van Camp, P. E.; Van Doren, V. E.; Devreese, J. T. High Pressure Structural Phase Transformation in Gallium Nitride. *Solid State Commun.* **1992**, *81*, 23–26.
- (88) Senthil Kumar, M.; Kumar, J. XRD, XPS, SEM, PL and Raman Scattering Analysis of Synthesised GaN Powder. *Mater. Chem. Phys.* **2003**, *77*, 341–345.
- (89) Sitar, Z.; Paisley, M. J.; Ruan, J.; Choyke, J. W.; Davis, R. F. Luminescence and Lattice Parameter of Cubic Gallium Nitride. *J. Mater. Sci. Lett.* **1992**, *11*, 261–262.
- (90) Xu, F.; Xie, Y.; Zhang, X.; Zhang, S.; Shi, L. A Benzene-Thermal Metathesis Route to Pure Metastable Rocksalt GaN. *New J. Chem.* **2003**, *27*, 565–567.
- (91) Reshchikov, M. A.; Morkoç, H. Luminescence Properties of Defects in GaN. *J. Appl. Phys.* **2005**, *97*, 061301.
- (92) Adam, S.; Talapin, D. V.; Borchert, H.; Lobo, A.; McGinley, C.; de Castro, A. R. B.; Haase, M.; Weller, H.; Möller, T. The Effect of Nanocrystal Surface Structure on the Luminescence Properties: Photoemission Study of HF-Etched InP Nanocrystals. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 084706.
- (93) Kwon, Y.-H.; Shee, S. K.; Gainer, G. H.; Park, G. H.; Hwang, S. J.; Song, J. J. Time-Resolved Study of Yellow and Blue Luminescence in Si- and Mg-Doped GaN. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *76*, 840.
- (94) Wang, Q.; Jena, P. Magnetism of Transition Metal Doped GaN Nanostructures. In *Porous Silicon Carbide and Gallium Nitride*; Feenstra, R. M.; Wood, C. E. C., Eds.; John Wiley & Sons, Ltd, 2008; pp. 245–274.
- (95) Xia, Q.; Xia, H.; Ruoff, A. L. New Crystal Structure of Indium Nitride: A Pressure-Induced Rocksalt Phase. *Mod. Phys. Lett. B* **1994**, *08*, 345–350.
- (96) Tansley, T. L.; Foley, C. P. Optical Band Gap of Indium Nitride. *J. Appl. Phys.* **1986**, *59*, 3241.
- (97) Westra, K. L. The Effects of Oxygen Contamination on the Properties of Reactively Sputtered Indium Nitride Films. *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films* **1988**, *6*, 1730.
- (98) Wu, J.; Walukiewicz, W.; Yu, K. M.; Ager, J. W.; Haller, E. E.; Lu, H.; Schaff, W. J.; Saito, Y.; Nanishi, Y. Unusual Properties of the Fundamental Band Gap of InN. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 3967.
- (99) Matsuoka, T.; Okamoto, H.; Nakao, M.; Harima, H.; Kurimoto, E. Optical Bandgap Energy of Wurtzite InN. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *81*, 1246.
- (100) Fritsch, D.; Schmidt, H.; Grundmann, M. Band Dispersion Relations of Zinc-Blende and Wurtzite InN. *Phys. Rev. B* **2004**, *69*, 165204.
- (101) Schörmann, J.; As, D. J.; Lischka, K.; Schley, P.; Goldhahn, R.; Li, S. F.; Löffler, W.; Hetterich, M.; Kalt, H. Molecular Beam Epitaxy of Phase Pure Cubic InN. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 261903.
- (102) Lan, Z. H.; Wang, W. M.; Sun, C. L.; Shi, S. C.; Hsu, C. W.; Chen, T. T.; Chen, K. H.; Chen, C. C.; Chen, Y. F.; Chen, L. C. Growth Mechanism, Structure and IR Photoluminescence Studies of Indium Nitride Nanorods. *J. Cryst. Growth* **2004**, *269*, 87–94.
- (103) Guo, Q. X.; Tanaka, T.; Nishio, M.; Ogawa, H.; Pu, X. D.; Shen, W. Z. Observation of Visible Luminescence from Indium Nitride at Room Temperature. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 231913.
- (104) Hsu, L.; Jones, R. E.; Li, S. X.; Yu, K. M.; Walukiewicz, W. Electron Mobility in InN and III-N Alloys. *J. Appl. Phys.* **2007**, *102*, 073705.

- (105) Vurgaftman, I.; Meyer, J. R. Band Parameters for Nitrogen-Containing Semiconductors. *J. Appl. Phys.* **2003**, *94*, 3675–3696.
- (106) Osamura, K.; Naka, S.; Murakami, Y. Preparation and Optical Properties of Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>N Thin Films. *J. Appl. Phys.* **1975**, *46*, 3432–3437.
- (107) Goldhahn, R.; Scheiner, J.; Shokhovets, S.; Frey, T.; Köhler, U.; As, D. J.; Lischka, K. Refractive Index and Gap Energy of Cubic In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *76*, 291.
- (108) Kuykendall, T.; Ulrich, P.; Aloni, S.; Yang, P. Complete Composition Tunability of InGaN Nanowires Using a Combinatorial Approach. *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 951–956.
- (109) Michalet, X.; Pinaud, F. F.; Bentolila, L. A.; Tsay, J. M.; Doose, S.; Li, J. J.; Sundaresan, G.; Wu, A. M.; Gambhir, S. S.; Weiss, S. Quantum Dots for Live Cells, in Vivo Imaging, and Diagnostics. *Science* **2005**, *307*, 538–544.
- (110) Smith, A. M.; Mancini, M. C.; Nie, S. Bioimaging: Second Window for in Vivo Imaging. *Nat. Nanotechnol.* **2009**, *4*, 710–711.
- (111) Chen, Z.; Li, Y.; Cao, C.; Zhao, S.; Fatholouloumi, S.; Mi, Z.; Xu, X. Large-Scale Cubic InN Nanocrystals by a Combined Solution- and Vapor-Phase Method under Silica Confinement. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 780–783.
- (112) Xiong, A.; Yoshinaga, T.; Ikeda, T.; Takashima, M.; Hisatomi, T.; Maeda, K.; Setoyama, T.; Teranishi, T.; Domen, K. Effect of Hydrogen and Oxygen Evolution Cocatalysts on Photocatalytic Activity of GaN:ZnO: Impact of Cocatalysts on Water Splitting Activity of GaN:ZnO. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *2014*, 767–772.
- (113) Chitara, B.; Late, D. J.; Krupanidhi, S. B.; Rao, C. N. R. Room-Temperature Gas Sensors Based on Gallium Nitride Nanoparticles. *Solid State Commun.* **2010**, *150*, 2053–2056.
- (114) Tekcan, B.; Alkis, S.; Alevli, M.; Dietz, N.; Ortac, B.; Biyikli, N.; Okyay, A. K. A Near-Infrared Range Photodetector Based on Indium Nitride Nanocrystals Obtained Through Laser Ablation. *IEEE Electron Device Lett.* **2014**, *35*, 936–938.
- (115) Maeda, K.; Takata, T.; Hara, M.; Saito, N.; Inoue, Y.; Kobayashi, H.; Domen, K. GaN:ZnO Solid Solution as a Photocatalyst for Visible-Light-Driven Overall Water Splitting. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8286–8287.
- (116) Ascázubi, R.; Wilke, I.; Denniston, K.; Lu, H.; Schaff, W. J. Terahertz Emission by InN. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 4810–4812.
- (117) Wallauer, J.; Grumber, C.; Polyakov, V.; Iannucci, R.; Cimalla, V.; Ambacher, O.; Walther, M. Large Area InN Terahertz Emitters Based on the Lateral Photo-Dember Effect. *Appl. Phys. Lett.* **2015**, *107*, 111102.
- (118) Ra, Y.-H.; Navamathavan, R.; Lee, C.-R. Growth Characteristics of Uniaxial InGaN/GaN MQW/ N -GaN Nanowires on Si(111) Using MOCVD. *CrystEngComm* **2012**, *14*, 8208–8214.
- (119) Schwenzer, B.; Hu, J.; Seshadri, R.; Keller, S.; DenBaars, S. P.; Mishra, U. K. Gallium Nitride Powders from Ammonolysis: Influence of Reaction Parameters on Structure and Properties. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 5088–5095.
- (120) Drygaś, M.; Jeleń, P.; Bućko, M. M.; Olejniczak, Z.; Janik, J. F. Ammonolytical Conversion of Microcrystalline Gallium Antimonide GaSb to Nanocrystalline Gallium Nitride GaN: Thermodynamics vs. Topochemistry. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 82576–82586.
- (121) Hsieh, J. C.; Yun, D. S.; Hu, E.; Belcher, A. M. Ambient Pressure, Low-Temperature Synthesis and Characterization of Colloidal InN Nanocrystals. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 1435.
- (122) Kumar, A.; Chan, H.; Ekanayake, U.; Wierzbicki, A.; Dahotre, N. B. Laser Ablation Synthesis and Characterization of Nitride Coatings. *J. Mater. Eng. Perform.* **1997**, *6*, 577–582.
- (123) Maleyre, B.; Briot, O.; Ruffenach, S. MOVPE Growth of InN Films and Quantum Dots. *J. Cryst. Growth* **2004**, *269*, 15–21.

- (124) Iskandar, F.; Ogi, T.; Okuyama, K. Simple Synthesis of GaN Nanoparticles from Gallium Nitrate and Ammonia Aqueous Solution under a Flow of Ammonia Gas. *Mater. Lett.* **2006**, *60*, 73–76.
- (125) Kim, Y.-I.; Li, J.; Zhang, J.-P.; Seshadri, R. GaN Powders from Ammonolysis: Preparation, Structure, Morphology, and Optical Properties. *Solid State Sci.* **2011**, *13*, 216–223.
- (126) Jung, W.-S. Reaction Mechanism for the Ammonolysis of  $\beta$ -Gallium Oxide to Gallium Nitride. *J. Ceram. Soc. Jpn.* **2013**, *121*, 460–463.
- (127) Hwang, J. W.; Hanson, S. A.; Britton, D.; Evans, J. F.; Jensen, K. F.; Gladfelter, W. L. Cyclotrigallazane,  $[\text{H}_2\text{GaNH}_2]_3$ . Its Preparation, Structure, and Conversion to Cubic Gallium Nitride at 150.degree.C. *Chem. Mater.* **1990**, *2*, 342–343.
- (128) Pan, G.; Kordesch, M. E.; Van Patten, P. G. New Pyrolysis Route to GaN Quantum Dots. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 3915–3917.
- (129) Chen, C.-C.; Liang, C.-H. Syntheses of Soluble GaN Nanocrystals by a Solution-Phase Reaction. *Tamkang J. Sci. Eng.* **2002**, *5*, 223–226.
- (130) Gyger, F.; Bockstaller, P.; Gröger, H.; Gerthsen, D.; Feldmann, C. Quantum-Confined GaN Nanoparticles Synthesized via Liquid-Ammonia-in-Oil-Microemulsions. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 2939.
- (131) Sardar, K.; Dan, M.; Schwenzer, B.; Rao, C. N. R. A Simple Single-Source Precursor Route to the Nanostructures of AlN, GaN and InN. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 2175.
- (132) Schofield, P. S.; Zhou, W.; Wood, P.; Samuel, I. D. W.; Cole-Hamilton, D. J. Nanoparticles from the Decomposition of the Complex  $[\text{InN}_3(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2]$ . *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 3124.
- (133) Qaeed, M. A.; Ibrahim, K.; Saron, K. M. A.; Ahmed, M. A.; Allam, N. K. Low-Temperature Solution-Processed Flexible Solar Cells Based on (In,Ga)N Nanocubes. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 9925–9931.
- (134) Schwenzer, B.; Meier, C.; Masala, O.; Seshadri, R.; DenBaars, S. P.; Mishra, U. K. Synthesis of Luminescing (In,Ga)N Nanoparticles from an Inorganic Ammonium Fluoride Precursor. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 1891–1895.
- (135) Gopalakrishnan, M.; Purushothaman, V.; Venkatesh, P. S.; Ramakrishnan, V.; Jeganathan, K. Structural and Optical Properties of GaN and InGaN Nanoparticles by Chemical Co-Precipitation Method. *Mater. Res. Bull.* **2012**, *47*, 3323–3329.
- (136) Demazeau, G. Solvothermal Processes: A Route to the Stabilization of New Materials. *J Mater Chem* **1999**, *9*, 15–18.
- (137) Wang, Q.; Pan, D.; Jiang, S.; Ji, X.; An, L.; Jiang, B. A Solvothermal Route to Size- and Shape-Controlled CdSe and CdTe Nanocrystals. *J. Cryst. Growth* **2006**, *286*, 83–90.
- (138) Jia, D.-X.; Zhang, Y.; Dai, J.; Zhu, Q.-Y.; Gu, X.-M. Solvothermal Synthesis and Crystal Structure of Sb(III) and Sb(V) Thioantimonates:  $[\text{Mn}(\text{en})_3]_2\text{Sb}_2\text{S}_5$  and  $[\text{Ni}(\text{en})_3(\text{Hen})]\text{Sb}_4\text{S}_4$ . *J. Solid State Chem.* **2004**, *177*, 2477–2483.
- (139) Li, B.; Xie, J.; Qian, Y. Synthesis by a Solvothermal Route and Characterization of CuInSe<sub>2</sub> Nanowiskers and Nanoparticles. *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 1456–1459.
- (140) Xie, Y.; Su, H. L.; Qian, X. F.; Liu, X. M.; Qian, Y. T. A Mild One-Step Solvothermal Route to Metal Phosphides (Metal=Co, Ni, Cu). *J. Solid State Chem.* **2000**, *149*, 88–91.
- (141) Szymanski, A.; Abgarowicz, E.; Bakon, A.; Niedbalska, A.; Salacinski, R.; Sentek, J. Diamond Formed at Low Pressures and Temperatures through Liquid-Phase Hydrothermal Synthesis. *Diam. Relat. Mater.* **1995**, *4*, 234–235.
- (142) Li, Y.-D.; Duan, X.-F.; Qian, Y.-T.; Yang, L.; Ji, M.-R.; Li, C.-W. Solvothermal Co-Reduction Route to the Nanocrystalline III-V Semiconductor InAs. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7869–7870.

- (143) Mazumder, B.; Hector, A. L. Synthesis and Applications of Nanocrystalline Nitride Materials. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 4673–4686.
- (144) Roy, R.; Ravichandran, D.; Badzian, A.; Breval, E. Attempted Hydrothermal Synthesis of Diamond by Hydrolysis of  $\beta$ -SiC Powder. *Diam. Relat. Mater.* **1996**, *5*, 973–976.
- (145) Qian, Y. Solvothermal Synthesis of Nanocrystalline III–V Semiconductors. *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 1101–1102.
- (146) Sardar, K.; Deepak, F. L.; Govindaraj, A.; Seikh, M. M.; Rao, C. N. R. InN Nanocrystals, Nanowires, and Nanotubes. *Small* **2004**, *1*, 91–94.
- (147) Motchanyy, A. I.; Reu, A. A.; Kovalenko, V. S.; Balakirev, V. G. Ammonothermal Crystallization of AlN Crystals. In: 2005; Vol. 878, pp. 69–72.
- (148) Lin, L.; Liu, T.; Zhang, Y.; Sun, R.; Zeng, W.; Wang, Z. Synthesis of Boron Nitride Nanosheets with a Few Atomic Layers and Their Gas-Sensing Performance. *Ceram. Int.* **2016**, *42*, 971–975.
- (149) Chen, L.; Gu, Y.; Li, Z.; Qian, Y.; Yang, Z.; Ma, J. Low-Temperature Synthesis and Benzene-Thermal Growth of Nanocrystalline Boron Nitride. *J. Cryst. Growth* **2005**, *273*, 646–650.
- (150) Chirico, P.; Hector, A. L. Solvothermal Synthesis of Gallium and Indium Nitrides Using Lithium Amide. *Z. Für Naturforschung B* **2010**, *65*, 1051–1057.
- (151) Xie, Y.; Qian, Y.; Wang, W.; Zhang, S.; Zhang, Y. A Benzene-Thermal Synthetic Route to Nanocrystalline GaN. *Science* **1996**, *272*, 1926–1927.
- (152) Dwiliński, R.; Doradziński, R.; Garczyński, J.; Sierzputowski, L.; Baranowski, J. M.; Kamińska, M. AMMONO Method of GaN and AlN Production. *Diam. Relat. Mater.* **1998**, *7*, 1348–1350.
- (153) Jegier, J. A.; McKernan, S.; Purdy, A. P.; Gladfelter, W. L. Ammonothermal Conversion of Cyclotrigallazane to GaN: Synthesis of Nanocrystalline and Cubic GaN from  $[H_2GaNH_2]_3$ . *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1003–1010.
- (154) Qian, X. F.; Zhang, X. M.; Wang, C.; Tang, K. B.; Xie, Y.; Qian, Y. T. Benzene-Thermal Preparation of Nanocrystalline Chromium Nitride. *Mater. Res. Bull.* **1999**, *34*, 433–436.
- (155) Gu, Y.; Guo, F.; Qian, Y.; Zheng, H.; Yang, Z. A Benzene-Thermal Synthesis of Powdered Cubic Zirconium Nitride. *Mater. Lett.* **2003**, *57*, 1679–1682.
- (156) Wu, Z.; Zhang, Z.; Yun, J.; Yan, J.; You, T. Synthesis of  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Crystallon by a Solvothermal Method at a Low Temperature of 180 °C. *Phys. B Condens. Matter* **2013**, *428*, 10–13.
- (157) Choi, J.; Gillan, E. G. Solvothermal Synthesis of Nanocrystalline Copper Nitride from an Energetically Unstable Copper Azide Precursor. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 7385–7393.
- (158) Grocholl, L.; Wang, J.; Gillan, E. G. Solvothermal Azide Decomposition Route to GaN Nanoparticles, Nanorods, and Faceted Crystallites. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 4290–4296.
- (159) Qiu, Y.; Gao, L. Novel Synthesis of Nanocrystalline Gallium Nitride Powder from Gallium(III)-Urea Complex. *Chem. Lett.* **2003**, *32*, 774–775.
- (160) Chitara, B.; Ivan Jebakumar, D. S.; Rao, C. N. R.; Krupanidhi, S. B. Negative Differential Resistance in GaN Nanocrystals above Room Temperature. *Nanotechnology* **2009**, *20*, 405205.
- (161) Sardar, K.; Rao, C. N. R. New Solvothermal Routes for GaN Nanocrystals. *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 425–429.
- (162) Marczenko, Z.; Balcerzak, M. Chapter 21 - Gallium. In *Analytical Spectroscopy Library*; Balcerzak, Z. M. and M., Ed.; Separation, Preconcentration and Spectrophotometry in Inorganic Analysis; Elsevier, 2000; Vol. 10, pp. 198–203.
- (163) Liang, C. H.; Chen, L. C.; Hwang, J. S.; Chen, K. H.; Hung, Y. T.; Chen, Y. F. Selective-Area Growth of Indium Nitride Nanowires on Gold-Patterned Si(100) Substrates. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *81*, 22–24.
- (164) Bhat, S. V.; Biswas, K.; Rao, C. N. R. Synthesis and Optical Properties of In-Doped GaN Nanocrystals. *Solid State Commun.* **2007**, *141*, 325–328.

- (165) Yamamoto, A.; Sugita, K.; Bhuiyan, A. G.; Hashimoto, A.; Narita, N. Metal-Organic Vapor-Phase Epitaxial Growth of InGaN and InAlN for Multi-Junction Tandem Solar Cells. *Mater. Renew. Sustain. Energy* **2013**, *2*, 1–9.
- (166) Gonsalves, K. E.; Rangarajan, S. P.; Carlson, G.; Kumar, J.; Yang, K.; Benaissa, M.; José-Yacamán, M. Optical and Microstructural Characterization of Chemically Synthesized Gallium Nitride Nanopowders. *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *71*, 2175.
- (167) Peker, H.; Srinivasan, M. P.; Smith, J. M.; McCoy, B. J. Caffeine Extraction Rates from Coffee Beans with Supercritical Carbon Dioxide. *AIChE J.* **1992**, *38*, 761–770.
- (168) McHugh, M.; Krukonis, V. *Supercritical Fluid Extraction: Principles and Practice*; Elsevier, 2013.
- (169) Aymonier, C.; Loppinet-Serani, A.; Reverón, H.; Garrabos, Y.; Cansell, F. Review of Supercritical Fluids in Inorganic Materials Science. *J. Supercrit. Fluids* **2006**, *38*, 242–251.
- (170) Cansell, F.; Aymonier, C.; Loppinet-Serani, A. Review on Materials Science and Supercritical Fluids. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2003**, *7*, 331–340.
- (171) Kutz, M. *Environmentally Conscious Materials and Chemicals Processing*; John Wiley & Sons, 2007.
- (172) Morin, C.; Loppinet-Serani, A.; Cansell, F.; Aymonier, C. Near- and Supercritical Solvolysis of Carbon Fibre Reinforced Polymers (CFRPs) for Recycling Carbon Fibers as a Valuable Resource: State of the Art. *J. Supercrit. Fluids* **2012**, *66*, 232–240.
- (173) Loppinet-Serani, A.; Aymonier, C.; Cansell, F. Supercritical Water for Environmental Technologies. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2010**, *85*, 583–589.
- (174) Eckert, C. A.; Knutson, B. L.; Debenedetti, P. G. Supercritical Fluids as Solvents for Chemical and Materials Processing. *Nature* **1996**, *383*, 313–318.
- (175) Thermophysical Properties of Fluid Systems <http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/> (accessed Mar 17, 2016).
- (176) Taguchi, M.; Takami, S.; Adschiri, T.; Nakane, T.; Sato, K.; Naka, T. Synthesis of Surface-Modified Monoclinic ZrO<sub>2</sub> Nanoparticles Using Supercritical Water. *CrystEngComm* **2012**, *14*, 2132–2138.
- (177) Supercritical Fluids in Green Chemistry. *Green Chem.* **2008**, *10*, 730–730.
- (178) Radosz, M. *CONTINUOUS-FLOW APPARATUS FOR MEASURING PHASE EQUILIBRIA IN SUPERCRITICAL GAS-HEAVY HYDROCARBON SYSTEMS.*; Supercrit Fluid Technol; 1985.
- (179) Nordbotten, J. M.; Celia, M. A.; Bachu, S. Injection and Storage of CO<sub>2</sub> in Deep Saline Aquifers: Analytical Solution for CO<sub>2</sub> Plume Evolution During Injection. *Transp. Porous Media* **2005**, *58*, 339–360.
- (180) Jessop, P. G.; Ikariya, T.; Noyori, R. Homogeneous Catalysis in Supercritical Fluids. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 475–493.
- (181) Gordon, C. M. New Developments in Catalysis Using Ionic Liquids. *Appl. Catal. Gen.* **2001**, *222*, 101–117.
- (182) Dauguet, M.; Mantaux, O.; Perry, N.; Zhao, Y. F. Recycling of CFRP for High Value Applications: Effect of Sizing Removal and Environmental Analysis of the SuperCritical Fluid Solvolysis. *Procedia CIRP* **2015**, *29*, 734–739.
- (183) Portela, J. r.; Sanchez-Oneto, J.; López, J.; Nebot, E.; Martínez de la Ossa, E. Hydrothermal Oxidation of Oily Wastes: An Alternative to Conventional Treatment Methods. *Eng. Life Sci.* **2003**, *3*, 85–89.
- (184) Sasaki, M.; Fang, Z.; Fukushima, Y.; Adschiri, T.; Arai, K. Dissolution and Hydrolysis of Cellulose in Subcritical and Supercritical Water. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, *39*, 2883–2890.

- (185) Sasaki, M.; Kabyemela, B.; Malaluan, R.; Hirose, S.; Takeda, N.; Adschiri, T.; Arai, K. Cellulose Hydrolysis in Subcritical and Supercritical Water. *J. Supercrit. Fluids* **1998**, *13*, 261–268.
- (186) Couto, R.; Chambon, S.; Aymonier, C.; Mignard, E.; Pavageau, B.; Erriguible, A.; Marre, S. Microfluidic Supercritical Antisolvent Continuous Processing and Direct Spray-Coating of poly(3-Hexylthiophene) Nanoparticles for OFET Devices. *Chem Commun* **2015**, *51*, 1008–1011.
- (187) Reverchon, E. Supercritical Antisolvent Precipitation of Micro- and Nano-Particles. *J. Supercrit. Fluids* **1999**, *15*, 1–21.
- (188) Byrappa, K.; Adschiri, T. Hydrothermal Technology for Nanotechnology. *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* **2007**, *53*, 117–166.
- (189) Machida, H.; Takesue, M.; Smith Jr., R. L. Green Chemical Processes with Supercritical Fluids: Properties, Materials, Separations and Energy. *J. Supercrit. Fluids* **2011**, *60*, 2–15.
- (190) Hakuta, Y.; Onai, S.; Terayama, H.; Adschiri, T.; Arai, K. Production of Ultra-Fine Ceria Particles by Hydrothermal Synthesis Under Supercritical Conditions. *J. Mater. Sci. Lett.* **1998**, *17*, 1211–1213.
- (191) Hakuta, Y.; Adschiri, T.; Suzuki, T.; Chida, T.; Seino, K.; Arai, K. Flow Method for Rapidly Producing Barium Hexaferrite Particles in Supercritical Water. *J. Am. Ceram. Soc.* **1998**, *81*, 2461–2464.
- (192) PUEL, F.; VEESLER, S.; MANGIN, D. Cristallisation: Aspects Théoriques. *Tech. Ing. Génie Procédés* **2005**.
- (193) Denk, E. G.; Botsaris, G. D. Mechanism of Contact Nucleation. *J. Cryst. Growth* **1972**, *15*, 57–60.
- (194) Cao, G.; Wang, Y. *Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties, and Applications*; World Scientific, 2011.
- (195) Dunne, P. W.; Munn, A. S.; Starkey, C. L.; Huddle, T. A.; Lester, E. H. Continuous-Flow Hydrothermal Synthesis for the Production of Inorganic Nanomaterials. *Phil Trans R Soc A* **2015**, *373*, 20150015.
- (196) Pascu, O.; Cacciuttolo, B.; Marre, S.; Pucheault, M.; Aymonier, C. ScCO<sub>2</sub> Assisted Preparation of Supported Metal NPs. Application to Catalyst Design. *J. Supercrit. Fluids* **2015**, *105*, 84–91.
- (197) Byrappa, K.; Ohara, S.; Adschiri, T. Nanoparticles Synthesis Using Supercritical Fluid Technology – towards Biomedical Applications. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2008**, *60*, 299–327.
- (198) Philippot, G.; Elissalde, C.; Maglione, M.; Aymonier, C. Supercritical Fluid Technology: A Reliable Process for High Quality BaTiO<sub>3</sub> Based Nanomaterials. *Adv. Powder Technol.* **2014**, *25*, 1415–1429.
- (199) Cansell, F.; Aymonier, C. Design of Functional Nanostructured Materials Using Supercritical Fluids. *J. Supercrit. Fluids* **2009**, *47*, 508–516.
- (200) Lu, J.; Minami, K.; Takami, S.; Shibata, M.; Kaneko, Y.; Adschiri, T. Supercritical Hydrothermal Synthesis and In Situ Organic Modification of Indium Tin Oxide Nanoparticles Using Continuous-Flow Reaction System. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4*, 351–354.
- (201) Slostowski, C.; Marre, S.; Babot, O.; Toupance, T.; Aymonier, C. Near- and Supercritical Alcohols as Solvents and Surface Modifiers for the Continuous Synthesis of Cerium Oxide Nanoparticles. *Langmuir* **2012**, *28*, 16656–16663.
- (202) Wiley: Chemical Reaction Engineering, 3rd Edition - Octave Levenspiel <http://eu.wiley.com/WileyCDA/WileyTitle/productCd-047125424X.html> (accessed Dec 3, 2015).
- (203) Rahman, M. T.; Rebrov, E. V. Microreactors for Gold Nanoparticles Synthesis: From Faraday to Flow. *Processes* **2014**, *2*, 466–493.
- (204) Squires, T. M.; Quake, S. R. Microfluidics: Fluid Physics at the Nanoliter Scale. *Rev. Mod. Phys.* **2005**, *77*, 977.

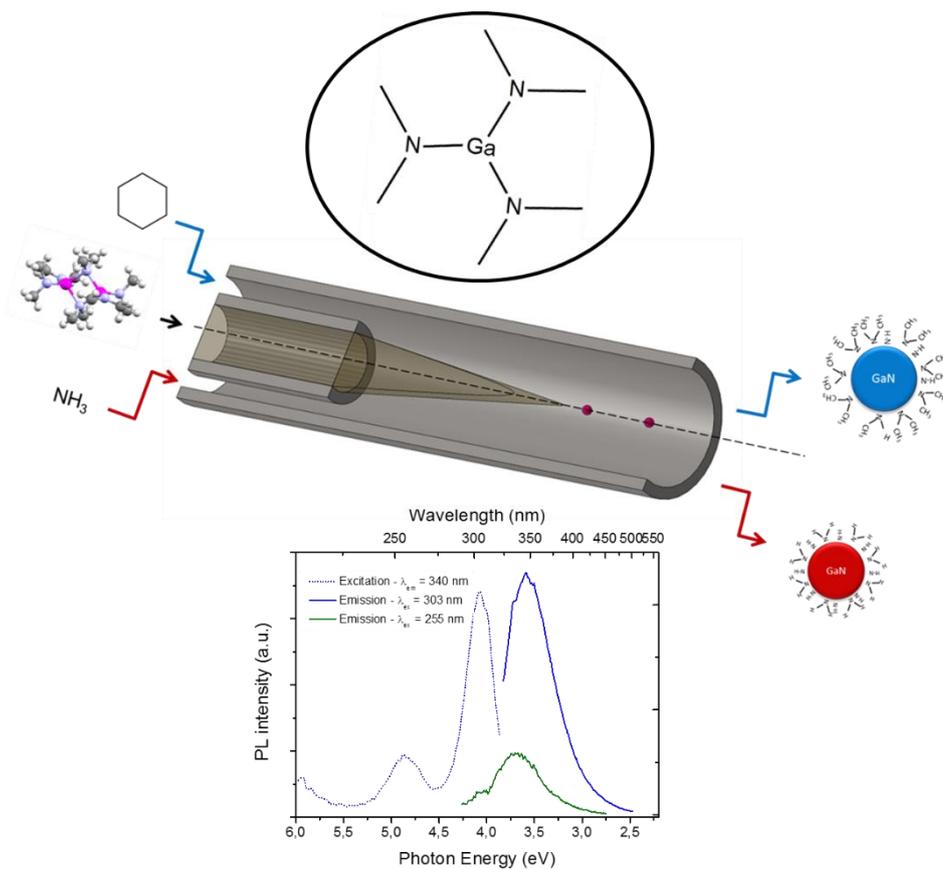
- (205) Chakrabarty, A.; Marre, S.; Landis, R. F.; Rotello, V. M.; Maitra, U.; Guerso, A. D.; Aymonier, C. Continuous Synthesis of High Quality CdSe Quantum Dots in Supercritical Fluids. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 7561–7566.
- (206) Zhou, L.; Wang, S.; Xu, D.; Guo, Y. Impact of Mixing for the Production of CuO Nanoparticles in Supercritical Hydrothermal Synthesis. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53*, 481–493.
- (207) Slostowski, C.; Marre, S.; Babot, O.; Toupance, T.; Aymonier, C. CeO<sub>2</sub> Nanocrystals from Supercritical Alcohols: New Opportunities for Versatile Functionalizations? *Langmuir* **2014**, *30*, 5965–5972.
- (208) Ilin, E. S.; Marre, S.; Jubera, V.; Aymonier, C. Continuous Supercritical Synthesis of High Quality UV-Emitting ZnO Nanocrystals for Optochemical Applications. *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 5058–5063.
- (209) Togashi, T.; Hitaka, H.; Ohara, S.; Naka, T.; Takami, S.; Adschiri, T. Controlled Reduction of Cu<sup>2+</sup> to Cu<sup>+</sup> with an N,O-Type Chelate under Hydrothermal Conditions to Produce Cu<sub>2</sub>O Nanoparticles. *Mater. Lett.* **2010**, *64*, 1049–1051.
- (210) Adschiri, T.; Kanazawa, K.; Arai, K. Rapid and Continuous Hydrothermal Crystallization of Metal Oxide Particles in Supercritical Water. *J. Am. Ceram. Soc.* **1992**, *75*, 1019–1022.
- (211) le Clercq, M.; Adschiri, T.; Arai, K. Hydrothermal Processing of Nickel Containing Biomining or Bioremediation Biomass. *Biomass Bioenergy* **2001**, *21*, 73–80.
- (212) Philippot, G.; Jensen, K. M. Ø.; Christensen, M.; Elissalde, C.; Maglione, M.; Iversen, B. B.; Aymonier, C. Coupling in Situ Synchrotron Radiation with Ex Situ Spectroscopy Characterizations to Study the Formation of Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> Nanoparticles in Supercritical Fluids. *J. Supercrit. Fluids* **2014**, *87*, 111–117.
- (213) Philippot, G.; Albino, M.; Chung, U.-C.; Josse, M.; Elissalde, C.; Maglione, M.; Aymonier, C. Continuous BaTi<sub>1-y</sub>Zr<sub>y</sub>O<sub>3</sub> (0 ≤ Y ≤ 1) Nanocrystals Synthesis in Supercritical Fluids for Nanostructured Lead-Free Ferroelectric Ceramics. *Mater. Des.* **2015**, *86*, 354–360.
- (214) Shin, Y. H.; Koo, S.-M.; Kim, D. S.; Lee, Y.-H.; Veriansyah, B.; Kim, J.; Lee, Y.-W. Continuous Hydrothermal Synthesis of HT-LiCoO<sub>2</sub> in Supercritical Water. *J. Supercrit. Fluids* **2009**, *50*, 250–256.
- (215) Dunne, P. W.; Starkey, C. L.; Gimeno-Fabra, M.; Lester, E. H. The Rapid Size- and Shape-Controlled Continuous Hydrothermal Synthesis of Metal Sulphide Nanomaterials. *Nanoscale* **2014**, *6*, 2406–2418.
- (216) Baek, J.; Allen, P. M.; Bawendi, M. G.; Jensen, K. F. Investigation of Indium Phosphide Nanocrystal Synthesis Using a High-Temperature and High-Pressure Continuous Flow Microreactor. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 627–630.
- (217) Pascu, O.; Moisan, S.; Marty, J.-D.; Aymonier, C. Highly Reactive Pd NCs by Versatile Continuous Supercritical Fluids Synthesis for the Preparation of Metal–Nonmetal Pd-Based NCs. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 14017–14025.
- (218) Choi, H.; Veriansyah, B.; Kim, J.; Kim, J.-D.; Kang, J. W. Continuous Synthesis of Metal Nanoparticles in Supercritical Methanol. *J. Supercrit. Fluids* **2010**, *52*, 285–291.
- (219) Pascu, O.; Marre, S.; Aymonier, C.; Roig, A. Ultrafast and Continuous Synthesis of Crystalline Ferrite Nanoparticles in Supercritical Ethanol. *Nanoscale* **2013**, *5*, 2126–2132.
- (220) Ohara, S.; Mousavand, T.; Sasaki, T.; Umetsu, M.; Naka, T.; Adschiri, T. Continuous Production of Fine Zinc Oxide Nanorods by Hydrothermal Synthesis in Supercritical Water. *J. Mater. Sci.* **2007**, *43*, 2393–2396.
- (221) Taguchi, M.; Takami, S.; Adschiri, T.; Nakane, T.; Sato, K.; Naka, T. Supercritical Hydrothermal Synthesis of Hydrophilic Polymer-Modified Water-Dispersible CeO<sub>2</sub> Nanoparticles. *CrystEngComm* **2011**, *13*, 2841.

- 
- (222) Roig, Y.; Marre, S.; Cardinal, T.; Aymonier, C. Synthesis of Exciton Luminescent ZnO Nanocrystals Using Continuous Supercritical Microfluidics. *Angew. Chem. - Int. Ed.* **2011**, *50*, 12071–12074.
- (223) Desmoulins-Krawiec, S.; Aymonier, C.; Loppinet-Serani, A.; Weill, F.; Gorsse, S.; Etourneau, J.; Cansell, F. Synthesis of Nanostructured Materials in Supercritical Ammonia: Nitrides, Metals and Oxides. *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 228–232.



# Chapitre II:

## Elaboration en continu de nanoparticules de nitrure de gallium



**Mots Clés:** Nitrure de gallium, fluides supercritiques, synthèse continue, semi-conducteur, confinement quantique

## SOMMAIRE

II.1. Introduction.....	81
II.2. Mise en œuvre du procédé .....	82
II.2.1 Synthèse de nanoparticules de nitrures en continu en milieux fluides supercritiques .....	82
II.2.2 Choix du précurseur.....	83
II.2.3 Choix des solvants .....	84
II.2.1 Préparation des précurseurs.....	84
II.2.2 Description du procédé expérimental .....	85
II.2.3 Conditions et paramètres de réactions .....	87
II.3. Caractérisation structurale des nanoparticules de GaN .....	89
II.3.1 Étude paramétrique.....	89
II.3.2 GaN élaboré en continu dans le cyclohexane supercritique à 400 °C, 150 bar et 22 s. ....	91
II.3.3 Ajout d'ammoniac en conditions supercritiques .....	99
II.3.4 Mécanisme de transformation du TDGa en présence ou en l'absence d'ammoniac .....	103
II.3.5 Préparation de nanoparticules de GaN à partir du TDGa en présence d'un surfactant, l'oleylamine.....	106
II.4. Propriétés optiques des nanoparticules de GaN .....	109
II.4.1 Balayage des conditions.....	109
II.4.2 Propriétés optiques des NPs de GaN élaborées dans le cyclohexane supercritique .....	111
II.4.3 Ajout d'ammoniac dans le milieu réactionnel.....	113
II.4.1 Fonctionnalisation des particules de GaN .....	116
II.4.1.1 Fonctionnalisation <i>in situ</i> des particules de GaN.....	116
II.4.1.2 Fonctionnalisation <i>ex situ</i> des NPs de GaN.....	117
II.5. Conclusions et perspectives .....	122

---

# Chapitre II. Elaboration en continu de nanoparticules de nitrure de gallium

---

## II.1. Introduction

Ce chapitre traite de l'élaboration de nanoparticules de nitrure de gallium (GaN) en continu par voie fluides supercritiques. Les synthèses ont été effectuées à partir d'un précurseur organométallique où des liaisons gallium-azote sont déjà présentes. La réaction de transformation de ce précurseur est effectuée en conditions supercritiques afin de maîtriser les étapes de germination/croissance et donc la taille des nano-cristaux produits, qui ont un impact direct sur les propriétés optiques du matériau.

Dans un premier temps, une description du procédé mis en œuvre est proposée. Puis, l'obtention de nitrures purs sans traces d'oxyde sera démontrée à partir des caractérisations des matériaux obtenus. Ensuite, l'effet de l'ajout d'ammoniac supercritique en tant que co-solvant ainsi que l'influence des paramètres expérimentaux sur les propriétés du matériau sont exposés. Enfin, l'ajout d'un surfactant *in situ* et *ex situ* est étudié afin d'obtenir des dispersions stables pour la mise en œuvre ultérieure de ces matériaux.

L'étude des propriétés optiques de ces nanoparticules met en évidence des phénomènes de confinement quantique et donc un décalage des longueurs d'onde d'excitation et d'émission vers de plus hautes énergies. L'effet de l'ajout d'un surfactant et d'ammoniac dans le milieu réactionnel sur les propriétés optiques des matériaux obtenus est également discuté.

## II.2. Mise en œuvre du procédé

De nombreuses voies de synthèses ont été étudiées dans le but d'élaborer des nanoparticules de nitrures de type III-V de haute pureté présentant de bonnes propriétés optiques, c'est à dire de longueurs d'onde d'émission et d'excitation calibrées et de largeur à mi-hauteur (FWHM) étroite. Ces méthodes de synthèses, exposées en détails dans la partie I.3.4 et I.4.2.4 du chapitre I, ont en commun un contrôle précis de l'atmosphère du milieu réactionnel ainsi que de la température de réaction.

Il existe trois types de voies de synthèse de nitrures :

- Les techniques de croissance par épitaxie développées notamment par Nakamura *et. al.* <sup>1</sup>,
- Les synthèses à l'état solide sous flux d'azote (nituration) ou d'ammoniac (ammonolyse)<sup>2,3</sup>,
- Les synthèses en solution (parfois solvothermales) à partir de précurseurs (ou d'intermédiaires réactionnels) moléculaires<sup>4</sup>.

Ces méthodes d'élaboration présentent toutes l'inconvénient d'un temps de réaction élevé. Dans ce chapitre, le développement d'une nouvelle voie de synthèse en solution de nitrures originale permettant une réduction considérable des temps de réaction est présenté.

L'objectif de ce chapitre est de démontrer la faisabilité de l'élaboration de nanoparticules de GaN dans un réacteur supercritique continu. Suite à un bref rappel de l'état de l'art démontrant les avantages de cette méthode, une description complète du procédé expérimental développé sera présentée.

### II.2.1 Synthèse de nanoparticules de nitrures en continu en milieux fluides supercritiques

Le seul exemple de formation de particules de nitrures en continu est décrit dans le chapitre I. Le procédé expérimental développé lors de cette étude est présenté Figure II-1. Celui-ci est composé de deux voies d'injection : une pour apporter le précurseur métallique dissout dans une solution de méthanol et l'autre pour injecter l'ammoniac, la source d'azote. La réaction est effectuée dans un réacteur tubulaire à une pression de 160 bar et à des températures allant de 190 à 280 °C.

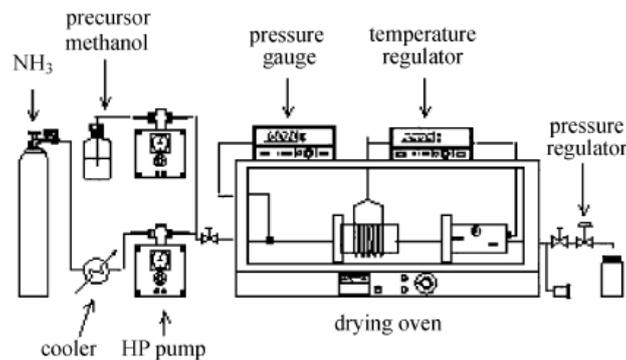


Figure II-1 Procédé expérimental (repris de la référence 4)

Un grand nombre de sources métalliques a été balayé : le chrome, le cuivre, le nickel, le cobalt, le fer, le titane, l'aluminium et le gallium. Des nanoparticules de nitrures pures de tailles inférieures à 100 nm ont pu être identifiées pour les sources de cuivre (Cu<sub>3</sub>N), nickel (Ni<sub>3</sub>N) et de cobalt (Co<sub>2</sub>N). Des mélanges d'oxydes et de nitrures ont été obtenus pour les sources de fer et de chrome.

Les tentatives de synthèses de nitrures d'éléments III à partir de l'acétylacétonate de gallium ou d'aluminium ont conduit à la formation des phases oxydes. A ce jour, aucun rapport concernant la

préparation de nanoparticules de nitrures d'éléments III (bore, aluminium, gallium, indium) en continu n'a été publié (outre celui issu des travaux de ce chapitre, Annexe 1).

La formation de ces phases oxydes peut être expliquée par la présence de deux sources d'oxygène dans le milieu réactionnel : le solvant porteur (méthanol) et le précurseur métallique (acétylacétonate). En outre, l'énergie libre de Gibbs de formation des oxydes pour ces éléments étant élevée, l'obtention de la phase nitrure est donc moins favorisée.

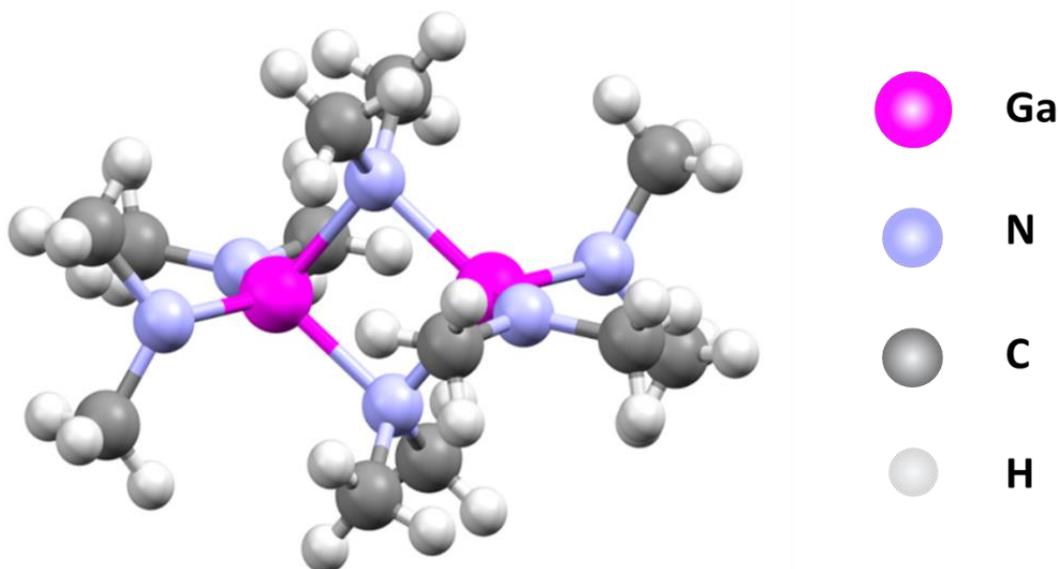
Le procédé mis en œuvre dans cette étude n'était pas optimal. Notre approche dans ces travaux de thèse vise à mettre en œuvre un nouveau réacteur permettant de :

- Limiter la présence d'oxygène, c'est-à-dire, dans le solvant ainsi que dans les précurseurs employés,
- Contrôler parfaitement l'environnement et les conditions opératoires et donc réduire la taille du réacteur.

C'est pourquoi l'emploi d'un réacteur microfluidique a été envisagé, permettant également d'utiliser de faibles quantités de produits et ainsi de réduire la présence d'oxygène. Un autre paramètre crucial est la nature des précurseurs qui doivent posséder une bonne réactivité, être de haute pureté et ne pas avoir d'oxygène. Le précurseur sélectionné pour les travaux de ce chapitre est décrit dans la partie suivante.

### II.2.2 Choix du précurseur

Dans ce chapitre, on se focalisera sur l'étude de l'élaboration en continu de nanoparticules de nitrure de gallium en conditions supercritiques à partir d'un précurseur organométallique unique : le tris(diméthylamido) gallium III (TDGa) (Figure II-2), qui sera à la fois source de gallium et d'azote.



**Figure II-2** Structure chimique du tris(diméthylamido) gallium III, les atomes de gallium, d'azote, de carbone et d'hydrogène sont représentés en rose, bleu, gris et blanc, respectivement.<sup>5</sup>

Comme montré Figure II-2, ce composé organométallique se présente sous la forme d'un dimère. Un squelette existe déjà à l'état moléculaire pour la formation de GaN. La longueur des liaisons Ga-N dans le carré formé par le dimère est estimée entre 2,005 et 2,021 Å,<sup>6</sup> ce qui est proche de celle attendu dans le nitrure de gallium (1,9 – 2,0 Å).<sup>7</sup> La longueur des distances entre un atome de gallium et un atome d'azote d'un groupement diméthylamine est d'environ 1,85 Å.<sup>6</sup> Ce précurseur est disponible commercialement (Sigma-Aldrich 98 %, Alfa Aesar : 99,9%) et possède une haute pureté. De plus, il présente l'avantage d'être soluble dans la majorité des solvants organiques de faibles polarités tels que

le cyclohexane ou l'hexane. Il est très sensible à l'air est par conséquent stocké en boîte à gants sous atmosphère inerte (Argon).

Le TDGa est principalement utilisé pour la synthèse de chlorure de gallium ( $\text{GaCl}_3$ ), utilisé en catalyse,<sup>8</sup> mais quelques études ont démontré son potentiel pour la synthèse de GaN, principalement par pyrolyse dans des solvants de coordination (Chapitre I).<sup>9,10,11,12</sup>

La réaction envisagée pour ce chapitre est la décomposition thermique du précurseur (TDGa) en conditions supercritiques :



Cette approche présente l'avantage d'utiliser seulement un précurseur où le rapport Ga/N est celui du matériau désiré lorsqu'il se décompose (départ des groupements diméthylamine). De plus, le produit de réaction supposé, la triméthylamine, est une petite molécule qui est à l'état gazeux dans les conditions normales de température et de pression et est donc facilement séparable du milieu réactionnel. Le seul autre précurseur présentant une structure similaire (avec des liaisons Ga-N) est le tris(diéthylamido)gallane ( $\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{GaN}_3$ ), mais celui-ci ne présente pas une structure dimérique et aucune étude sur sa réactivité vis-à-vis de la formation de nitrure de gallium n'a été rapportée dans la littérature.

### II.2.3 Choix des solvants

La synthèse de nitrures requiert un contrôle parfait de l'atmosphère du milieu réactionnel, afin de minimiser au maximum la présence d'eau résiduelle et d'oxygène. Des solvants anhydres, disponibles commercialement (sigma-aldrich), ont été considérés, voir Tableau II-1.

**Tableau II-1** Propriétés thermophysiques des solvants considérés pour cette étude<sup>13</sup>

<i>Solvant</i>	<i>Pureté</i>	<i>Température critique (°C)</i>	<i>Pression critique (bar)</i>	<i>Point de fusion (°C)</i>
<i>Cyclohexane</i>	99,5 %	280,5	40,8	6,47
<i>Hexane</i>	≥99 %	234,7	30,3	-94
<i>Ammoniac</i>	99,999 %	132,2	113,3	-33,3
<i>Ammoniac/Hexane (vol : 50/50)</i>	N/A	234	46	N/A
<i>Tétrahydrofurane</i>	≥99,9 %	267	51,3	-108,4
<i>Toluène</i>	99,8%	318,6	41,3	-95

Les solvants tels que l'hexane et le cyclohexane ont été privilégiés pour les synthèses avec le TDGa, du fait de leur faible affinité avec l'eau et l'oxygène ainsi que leurs faibles coordonnées critiques (température et pression). Le THF et le toluène ne sont pas étudiés dans ce chapitre. Le précurseur est légèrement moins soluble dans le toluène et le THF n'est pas chimiquement compatible avec les joints présents dans les pompes d'injection.

### II.2.1 Préparation des précurseurs

Le précurseur sélectionné étant très sensible à l'air et hygroscopique, il est nécessaire de le stocker et de le manipuler sous atmosphère inerte (Argon). De plus, la synthèse de nitrures étant sensible à la présence

d'air ou d'humidité dans le milieu réactionnel, seules des solutions anhydres ont été utilisées. Des solutions de cyclohexane (sigma-aldrich, 99,5%) ou d'hexane (sigma-aldrich,  $\geq 99\%$ ) de 20 mL sont préparées dans des piluliers de 25 mL fermés avec un septum, puis purgées avec de l'azote (AirLiquide, 99,99%). Le TDGa est ensuite ajouté dans le cyclohexane ou l'hexane, en boîte à gant, afin d'atteindre une concentration de  $10^{-2}$  M ce qui correspond à une masse de TDGa ( $M_w = 403,9 \text{ g.mol}^{-1}$ ) de 80,8 mg, la dissolution du solide étant quasiment instantanée.

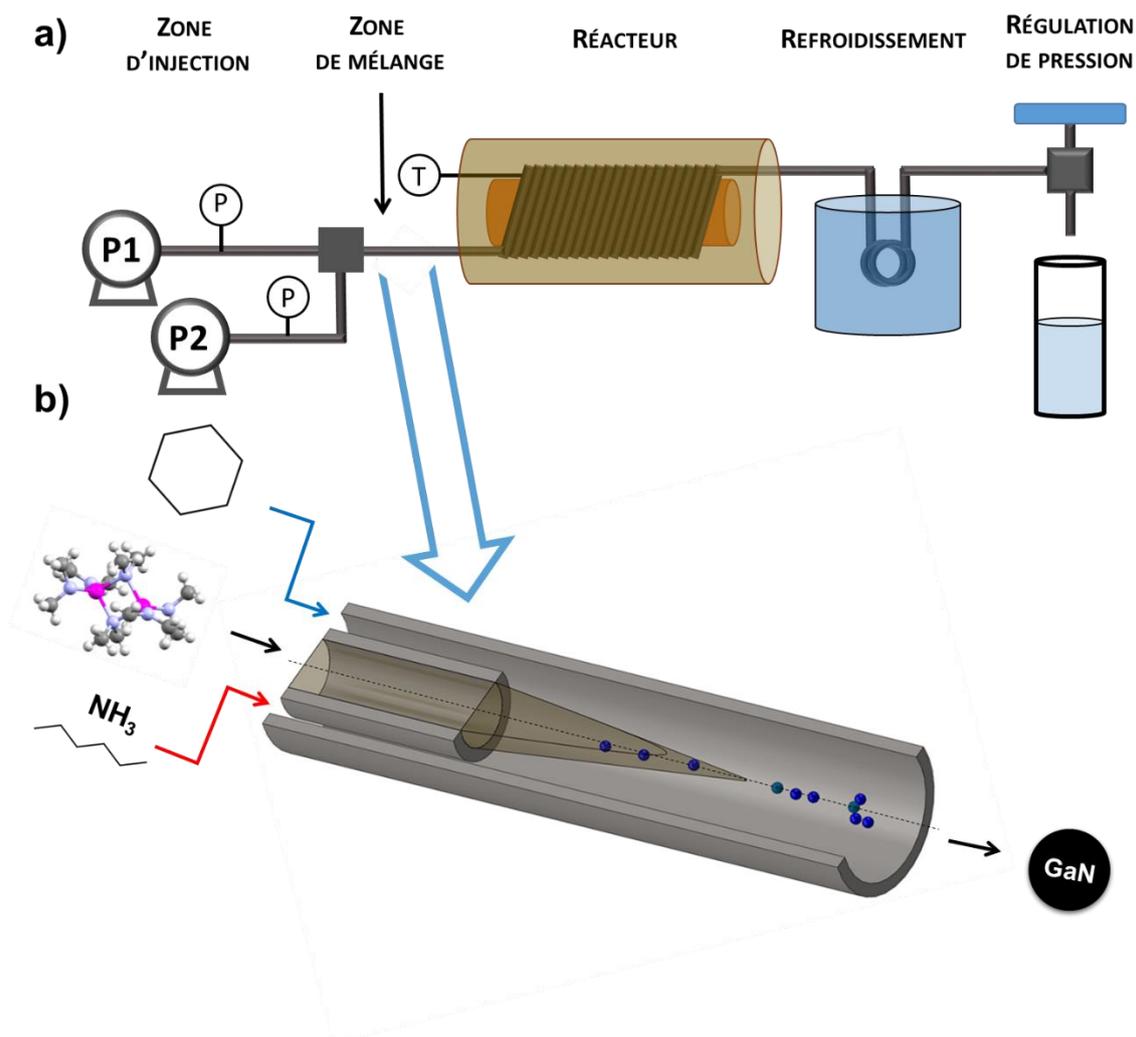
L'étape de préparation de la solution de précurseur est primordiale et impacte fortement la qualité des matériaux obtenus.

La section suivante s'intéresse au développement et à la description du réacteur continu utilisé dans ce chapitre.

### II.2.2 Description du procédé expérimental

La première partie de ces travaux de thèse a consisté à concevoir, réaliser et développer le dispositif expérimental permettant d'atteindre le meilleur contrôle sur les paramètres expérimentaux. C'est pourquoi, le procédé a été miniaturisé (microfluidique) afin de contrôler parfaitement l'environnement de synthèse, de diminuer les quantités de produits/précurseurs utilisés ainsi que les possibles sources de pollution. L'objectif premier étant la démonstration de la faisabilité de la formation de nanoparticules de GaN dans un réacteur supercritique continu, la production de matière en quantité n'est pas privilégiée. Le procédé a été optimisé pour obtenir une vingtaine de milligrammes de poudre par expérience, quantité suffisante pour la caractérisation complète des matériaux préparés.

La représentation schématique du montage développé pour ces travaux est présentée Figure II-3. Le réacteur (en marron) est composé d'un tube en acier inoxydable (1/16" 316 L) de deux mètres de long et d'un millimètre de diamètre interne, enroulé autour d'une cartouche chauffante de 800 W de puissance (Acim Jouanin, 800 W, 230 V, en orange sur le schéma), permettant un chauffage rapide du système. Le volume du réacteur est d'environ 1,60 mL. Le réacteur est entouré d'une gaine calorifugée pour minimiser les pertes thermiques. La pression est ajustée en sortie de réacteur par une vanne de régulation de pression (IDEX-HS, P-880), permettant un contrôle de la pression jusqu'à 350 bar. Une zone de refroidissement, représentée en bleu dans le schéma, est présente en sortie du réacteur afin de protéger la vanne de régulation de pression et de stopper les cinétiques de réaction. Les réactifs sont amenés dans le réacteur par deux pompes hautes pressions à débits ajustables (Jasco® PU 2080 plus) permettant un contrôle précis des débits de 0.2 à 10 mL.min<sup>-1</sup>. La pression et la température sont contrôlées tout au long de la réaction.



**Figure II-3** a) Représentation schématique du montage expérimental et b) représentation schématique de la zone de mélange

Le faible volume du réacteur et la puissance élevée du système de chauffe permettent une mise en condition rapide (inférieure à une minute) du système, ce qui permet une économie maximale des solvants de haute pureté (2-3N, et anhydres donc coûteux) considérés (Tableau II-1). De plus, la faible taille des tubes et le faible volume permettent une meilleure homogénéité des conditions de réaction et notamment de la température.

Une zone de mélange de dix centimètres a été élaborée avant l'entrée de la zone chaude. Celle-ci est représentée schématiquement Figure II-3b.

L'injecteur est composé d'un tube de 793 microns de diamètre externe (1/32" 316 L) inséré dans le tube du réacteur (diamètre interne : 1 mm). La géométrie de cette zone génère un centrage du flux lorsque les deux pompes opèrent au même débit. En effet, la section du flux externe étant plus faible que celle du flux interne, la vitesse du flux externe est ainsi plus élevée que celle du flux interne. Le centrage du flux est un atout considérable pour la synthèse de nanomatériaux. En effet, celui-ci permet de concentrer les étapes de germination au centre du flux pour éviter le dépôt de particules sur les parois du réacteur.

Lors d'une synthèse typique de GaN, la solution de TDGa d'une concentration de  $10^{-2}$  M est injectée via le tube interne. Une solution de cyclohexane pure est injectée en flux externe, la concentration en TDGa du milieu réactionnel est donc de  $5 \times 10^{-3}$  M. Les injections s'effectuent à l'aide d'un tuyau en

plastique flexible (connecté à la pompe HPLC) à travers le septum des piluliers afin d'éviter toute contamination durant l'expérience. De plus, seules des solutions fraîches sont utilisées.

Un contrôle avancé des paramètres opératoires tels que la température, la pression, le débit et donc le temps de résidence est réalisable. De plus, il est aussi possible de jouer sur l'ajout de surfactants, la concentration des espèces et la nature du/des solvant(s) (influençant donc la densité et la viscosité du fluide).

Ce procédé nous permet donc une grande flexibilité. Du fait de la rapidité de mise en conditions couplée au contrôle précis des conditions opératoires, le système développé est idéal pour effectuer un rapide criblage des paramètres expérimentaux.

Dans un premier temps, ces travaux porteront sur l'étude de la décomposition en conditions supercritiques du précurseur unique (TDGa) dans le cyclohexane. Puis, l'effet de l'ajout d'un surfactant *in situ* (dans le flux externe) et *ex situ* sur la stabilité des solutions de nanoparticules obtenues sera discutée.

Enfin, l'élaboration de nanoparticules de GaN à partir du TDGa en présence d'ammoniac en conditions supercritiques et en continu sera présentée, ce qui a nécessité des modifications du montage expérimental. En effet, la manipulation de  $\text{NH}_3$  requiert l'utilisation d'une pompe seringue ISCO® 100 DM, remplaçant l'une des deux pompes Jasco par rapport au montage précédent (Figure II-3). L'hexane est sélectionné comme co-solvant du fait de sa faible température de fusion à savoir  $-94\text{ }^\circ\text{C}$ . Le cyclohexane ne peut être utilisé car il possède un point de fusion trop élevé,  $\sim 6\text{ }^\circ\text{C}$ , résultant en la formation de bouchons de cyclohexane solides due à la baisse en température du système provoquée par la détente de l'ammoniac, lorsque le flux entre en zone froide. La réaction sera donc effectuée dans un mélange hexane-ammoniac.

Dans une expérience typique, le réacteur est dans un premier temps, mis en conditions (pression et température) en utilisant uniquement la pompe Jasco (en bleu dans la Figure II-3). En parallèle, la pompe seringue ISCO est chargée d'ammoniac (gazeux) avec un réservoir total de 100 mL. L'ammoniac est ensuite liquéfié dans le réservoir à l'aide d'un cryostat pendant une heure, puis pressurisé à la pression de travail en mode pression constante. Avant d'injecter l'ammoniac dans le système, la pompe est changée en mode débit constant et un débit égal à celui de la pompe Jasco ( $500\text{ }\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ ) est mis en place. Une fois la pression dans la pompe seringue supérieure à celle du réacteur (afin d'éviter les problèmes de retour de flux), la vanne d'injection est ouverte et l'ammoniac (liquide) est injecté dans le système *via* le flux externe. Une période d'équilibrage du système d'environ cinq minutes est respectée afin que les conditions se stabilisent correctement. Enfin le précurseur (TDGa) est injecté par le flux interne dans la solution d'hexane *via* la pompe Jasco.

### II.2.3 Conditions et paramètres de réactions

Les températures et pressions critiques du cyclohexane et de l'hexane sont relativement aisées à atteindre, comme montré dans le Tableau II-1. Il est important de maîtriser les conditions du flux lors de synthèses en continu, notamment le temps de séjour. Ce paramètre est déterminé à partir de l'équation I.26 (chapitre I).

Un grand nombre de réactions avec diverses températures, pressions ou solvants, à partir du précurseur unique, le TDGa, a été effectué lors de la phase préliminaire de criblage. Uniquement les réactions discutées dans ce chapitre sont répertoriées dans le Tableau II-2. Les conditions de flux ( $t_s$ ) sont aussi indiquées.

---

Le nombre de Reynolds est peu influencé par les conditions employées. Dans tous les cas des valeurs d'environ 300 ont été déterminées (équation I.27, chapitre I), en accord avec des régimes intermédiaires, pour des systèmes microfluidiques.

Dans un premier temps, la discussion portera sur l'étude de la décomposition en conditions supercritiques du précurseur unique, puis, l'élaboration de nanoparticules de GaN à partir du TDGa en présence d'ammoniac sera présentée. Enfin, l'effet de l'ajout d'un surfactant *in situ* et *ex situ* sur la stabilité des solutions obtenues sera discuté.

## II.3. Caractérisation structurale des nanoparticules de GaN

Dans cette partie, la caractérisation structurale des matériaux obtenus après la transformation du précurseur dans les solvants sélectionnés est discutée. Dans un premier temps, un balayage des conditions a été effectué avant d'analyser en détails les caractéristiques des particules issues d'une réaction optimisée. Puis, l'influence de l'utilisation d'ammoniac en co-solvant sur les matériaux formés sera discutée. Enfin, l'effet de l'ajout d'un surfactant, l'oleylamine (OLA), de façon *in situ* sur les propriétés et la stabilité des particules sera exposé.

### II.3.1 Étude paramétrique

Lors d'une synthèse classique, le TDGa est dissout dans le cyclohexane ou l'hexane avant d'être injecté *via* le flux interne et une solution de cyclohexane pure est injectée *via* le flux externe. La température du réacteur est fixée à des valeurs variant entre 300 et 450 °C et la pression entre 65 et 200 bar. Les conditions de synthèse de chaque réaction sont indiquées dans le Tableau II-2.

**Tableau II-2** Récapitulatif des réactions discutées dans ce chapitre, dans tous les cas le TDGa est injecté dans le flux interne.

N°	Flux interne	Flux externe	T (°C)	P (bar)	t <sub>s</sub> (s)
1	Cyc	Cyc	350	70	18
2	Cyc	Cyc	350	150	26
3	Cyc	Cyc	400	70	13
4	Cyc	Cyc	450	70	10
5	Cyc	Cyc	350	70	18
6	Hex	Hex	400	150	21
7	Cyc	Cyc	400	150	22
8	Hex	NH <sub>3</sub>	350	150	14
9	Cyc	Cyc (OLA)	400	150	22
10	Hex	Hex	350	70	17

Cyc = cyclohexane, Hex = hexane et OLA = Oleylamine

Par exemple lors d'une réaction à 350 °C et 70 bar dans le cyclohexane (#1), une première inspection visuelle de l'échantillon sous lumière UV de la solution récoltée en sortie de réaction permet de confirmer la présence de particules photoluminescentes en solution, comme observé Figure II-4.



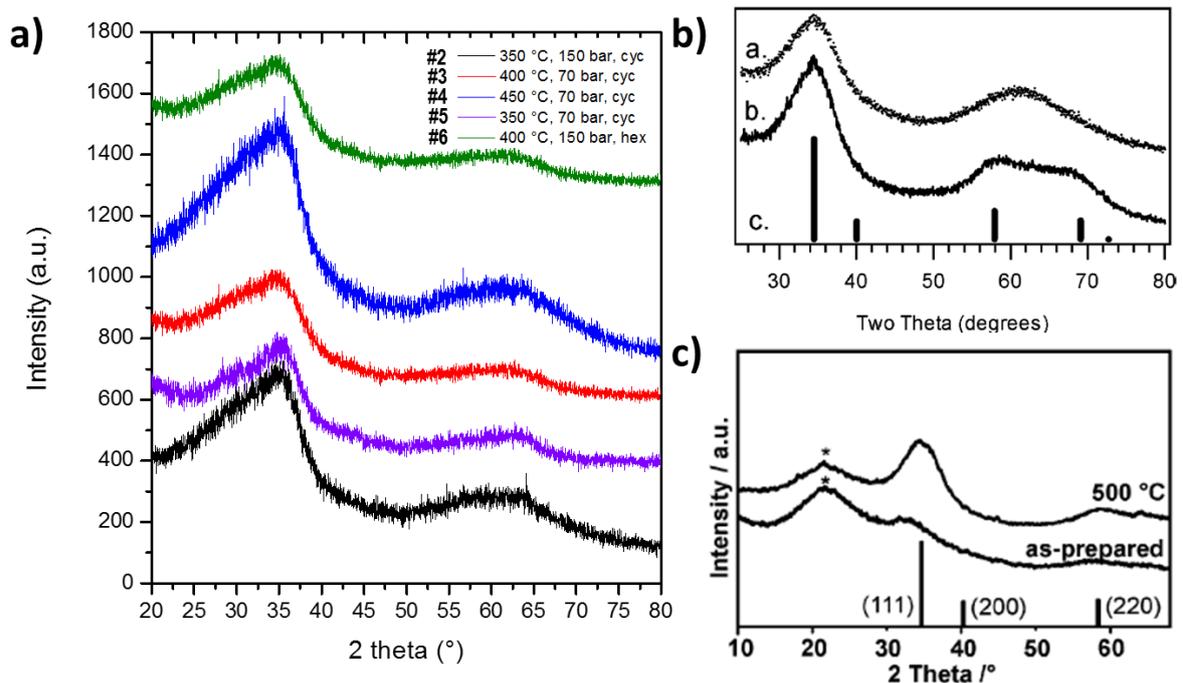
**Figure II-4** Photographie de deux solutions sous excitation UV à  $\lambda = 365$  nm : sur la gauche une solution post-synthèse et sur la droite une solution de cyclohexane pure

Après avoir récolté les poudres de ces solutions, des analyses RX sont dans un premier temps effectuées en collaboration avec Éric Lebraud (ICMCB-CNRS). Les poudres sont déposées sur un wafer de silicium (ne donnant aucun signal sous le faisceau de rayons X) puis elles sont tassées à l'aide d'une lame de verre afin d'assurer une bonne tenue mécanique dans le porte-échantillon ainsi qu'une bonne reproductibilité de leur positionnement. Du fait de la faible quantité de poudre obtenue par synthèse, la poudre est « dropcasté » sur le wafer de Si, par des étapes successives de dépôt/évaporation jusqu'à obtenir une couche uniforme et dense de matériau. Les analyses sont réalisées sur un diffractomètre PANalytical de type X'pert MPD-PRO à géométrie Bragg-Brentano  $\Theta - \Theta$ , équipé d'un passeur d'échantillons 3x15 positions, d'un monochromateur arrière, d'un détecteur X'celerator et d'une anticathode de cuivre (tension de travail 40kV, intensité de travail 40 mA).

Les mesures ont été effectuées sur un domaine angulaire de 8 à 80° en  $2\Theta$  avec un pas de mesure de 0,02° pour une durée totale d'acquisition de 3 heures et 12 minutes à température ambiante.

Un criblage des conditions opératoires, telles que la température de synthèse, la pression ou la nature du solvant, sur les propriétés des matériaux est étudié.

Les diffractogrammes des rayons X de nanoparticules préparées dans différentes conditions sont présentés Figure II-5. Des diffractogrammes rapportés dans la littérature de GaN élaboré par pyrolyse à partir du même précurseur (Figure II-5b)<sup>11</sup> et de quantum dots de GaN préparés en solution (Figure II-5c)<sup>14</sup> sont également présentés sur la Figure II-5 à titre de comparaison.



**Figure II-5** a) Diffractogrammes de rayons X de nanoparticules élaborées à 350 °C, 400 °C et 150 bar et à 350, 400, 450 °C et 70 bar, b) diffractogrammes RX de matériaux élaborés par Pan *et al.* à partir de la pyrolyse du TDGa pendant 24 h (en haut a.) et 60 h (au milieu b.)<sup>11</sup> et c) diffractogrammes RX de QDs élaborés par Gyger *et al.* dans des microémulsions d'ammoniac avant et après recuit à 500 °C.<sup>14</sup>

Des diffractogrammes quasi similaires sont observés pour toutes les températures de synthèse. Deux larges contributions, centrées à  $2\theta = 35,2$  et  $63^\circ$  sont mesurées, attribués dans la littérature, au plans 111 et 220 du nitrure de gallium de phase cubique zinc blende. L'allure de ces diffractogrammes expérimentaux est en accord avec celle de nanoparticules de GaN observée dans la littérature (Figure II-5b et c). Dans tous les cas, ce type de signaux est attribué à du nitrure de gallium de structure cubique.

On remarque cependant une différence notable entre nos diffractogrammes expérimentaux et ceux de la littérature dans la symétrie du premier pic. En effet, une dissymétrie est observée dans nos échantillons. Les conditions de synthèse n'influencent pas la structure des matériaux obtenus et sont toujours en accord avec la préparation de nanoparticules de GaN. Cependant, un élargissement des raies de diffraction est remarqué avec l'augmentation de la température, pouvant s'expliquer par la synthèse de particules de tailles de moins en moins élevées.<sup>15,16</sup>

Le procédé développé semble donc, dès les premiers essais, parfaitement adapté pour la formation en des temps très courts (de l'ordre de 20 s) de nitrures d'éléments III en continu dans toutes les conditions balayées. Cependant de trop grandes fluctuations de pressions ont lieu lorsqu'une pression de 70 bar est ciblée (#1, #3-5), ce qui engendre des variations de densité, de viscosité et peut donc influencer les propriétés des matériaux collectés. À pression plus élevée *i.e.* 150 bar, le système est très stable ce qui assure une meilleure homogénéité globale. La température sélectionnée est 400 °C, qui permet d'obtenir une plus grande quantité de poudre en sortie que 350 °C et un meilleur contrôle des conditions que 450 °C.

C'est pourquoi, dans la section suivante, les caractérisations détaillées des matériaux préparés à partir du TDGa à 400 °C, 150 bar (#7) dans du cyclohexane sont présentées.

### II.3.2 GaN élaboré en continu dans le cyclohexane supercritique à 400 °C, 150 bar et 22 s.

Dans cette partie, le matériau modèle est étudié de manière approfondie à partir de la diffraction des rayons X et des analyses de fonction de distribution de paires afin d'avoir une meilleure compréhension de sa structure. La morphologie et la taille des particules élaborées par notre approche sont déterminées par microscopie électronique. Enfin, la qualité et les propriétés de surface des particules sont étudiées par XPS et FTIR.

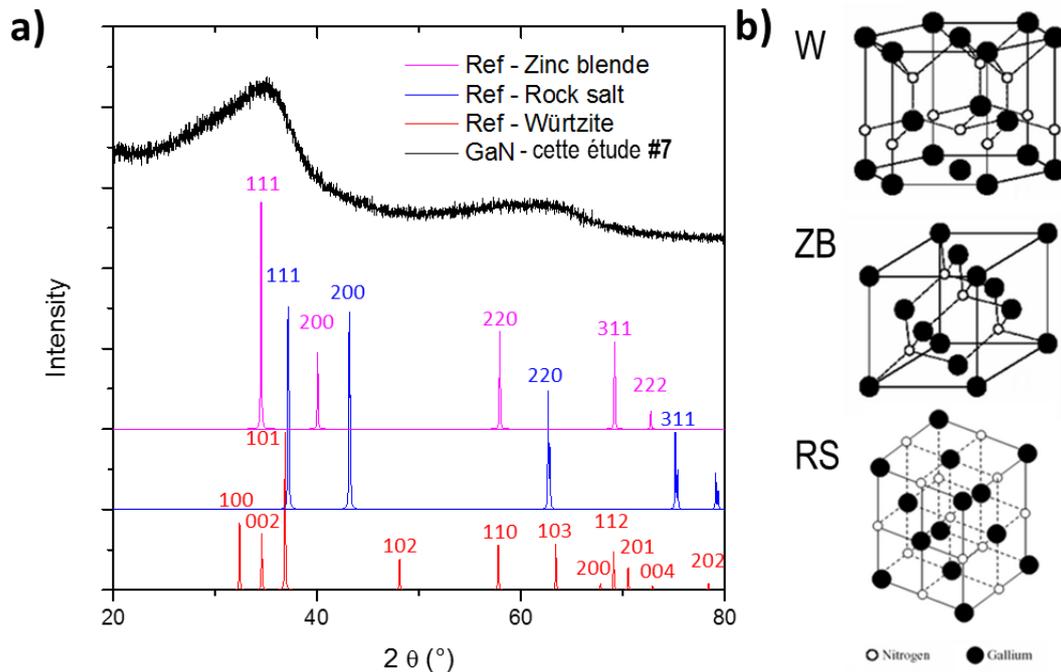
Comme précédemment, l'analyse DRX de la poudre obtenue est effectuée. Les diffractogrammes théoriques du nitrure de gallium dans ses trois structures cristallines, würtzite, zinc blende et NaCl, sont ajoutés à titre de comparaison Figure II-6.

Deux larges bandes centrées à 35,2 ° et 62,8 ° sont observées, comme Figure II-6, sur le diffractogramme des rayons X du matériau préparé à partir du TDGa dans le cyclohexane supercritique. La position de la première raie semble en accord avec la formation de GaN cubique (zinc blende).<sup>17</sup> La position de la seconde raie se situe entre les raies 220 ( $2\theta = 57,9^\circ$ ) et 311 ( $69,2^\circ$ ) du GaN de structure zinc blende mais peut aussi correspondre à la raie 220 ( $2\theta = 62,7^\circ$ ) du GaN de structure NaCl.<sup>18</sup> Ces valeurs sont en accord avec l'obtention de particules de nitrure de gallium de taille nanométrique de structure cubique.<sup>9,11</sup>

Comme dans les exemples précédents, la première raie de diffraction ( $2\theta = 35,2^\circ$ ) semble non-symétrique, contrairement à l'exemple de GaN de structure zinc blende présenté Figure II-5b. Cet effet peut s'expliquer par les contributions des raies 100 et 002 du nitrure de gallium de structure hexagonale (voir Figure I-41). La présence de la raie 102 (du GaN W) n'est cependant pas observée dans les diffractogramme collectés.

Les matériaux élaborés par notre approche présente donc une structure très complexe. À ce stade de l'étude, il est impossible de trancher sur la structure des nanoparticules élaborées dans le cyclohexane supercritique. L'enveloppe du signal est en accord avec la formation de GaN cubique (zinc blende)

élaboré dans la littérature, mais des contributions attribuables à la structure hexagonale (würtzite) et cubique (NaCl) sont aussi relevées.



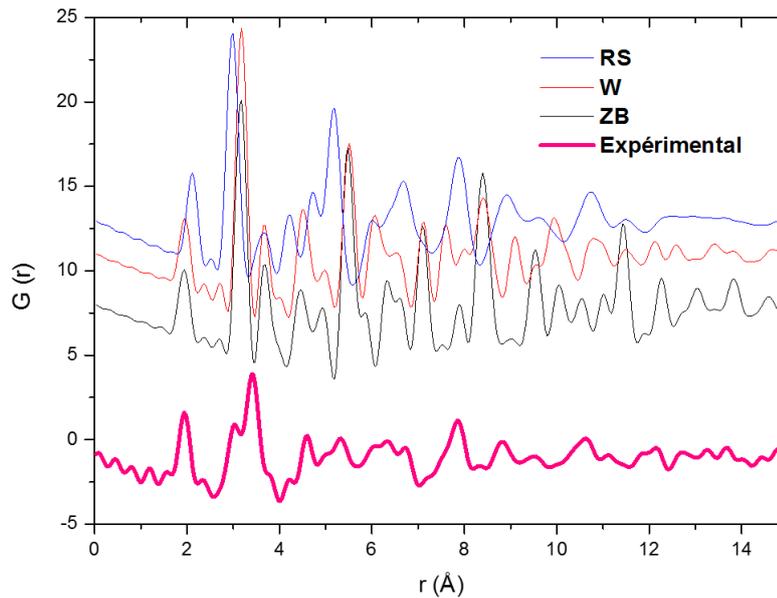
**Figure II-6** a) Diffractogramme de diffraction des rayons X de l'échantillon préparé (en noir) ainsi que les diffractogrammes des trois phases connues pour le nitrure de gallium : Würtzite (hexagonale), NaCl (cubique), Zinc Blende (cubique) et b) représentations des trois structures connues du GaN.

En outre, l'importante largeur des raies peut être expliquée par plusieurs effets : i) la faible taille des particules<sup>19</sup>, ii) de fortes micro-distorsions réticulaires (induites par des dislocations) et/ou iii) le caractère amorphe du matériau préparé.<sup>20</sup>

Une simple analyse DRX n'est donc pas suffisante pour déterminer avec précision la structure de ce matériau. C'est pourquoi, en collaboration avec Olivier Masson, professeur au laboratoire de Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface de l'université de Limoges, des analyses de fonction de distribution de paires (PDF) ont été réalisées.

Ce type d'analyse permet d'étudier la structure de solides cristallins ou amorphes en étant sensible aux ordres à courtes et moyennes distances. L'analyse s'effectue donc à un ordre plus local que la diffraction des rayons X. La PDF est obtenue par transformée de Fourier de la section efficace de la diffusion élastique de l'échantillon, mesurée par une expérience de diffusion totale des rayons X.<sup>21</sup> La PDF donne donc directement la distribution des distances interatomiques dans le solide, c'est-à-dire une information directe dans l'espace réel. Nous n'allons ici réaliser qu'une analyse qualitative en comparant la PDF de l'échantillon (#7) à celles calculées des trois polymorphes du GaN, zinc blende (ZB), würtzite (W) et NaCl (RS). La PDF expérimentale a été réalisée sur une poudre élaborée dans le cyclohexane supercritique (#7). Les calculs de PDF ont été effectués à partir du logiciel PDFgui.<sup>22</sup> Les PDF obtenus sont présentés Figure II-7.

Peu d'études sur la PDF du GaN sont présentées dans la littérature.<sup>23,24,25</sup> Les calculs effectués permettent donc une analyse plus affinée pour la détermination de la structure des particules produites par notre approche.



**Figure II-7** PDF d'une poudre de GaN préparée à partir du TDGa dans le cyclohexane supercritique (#7) et PDF calculées pour les trois polymorphes du GaN.

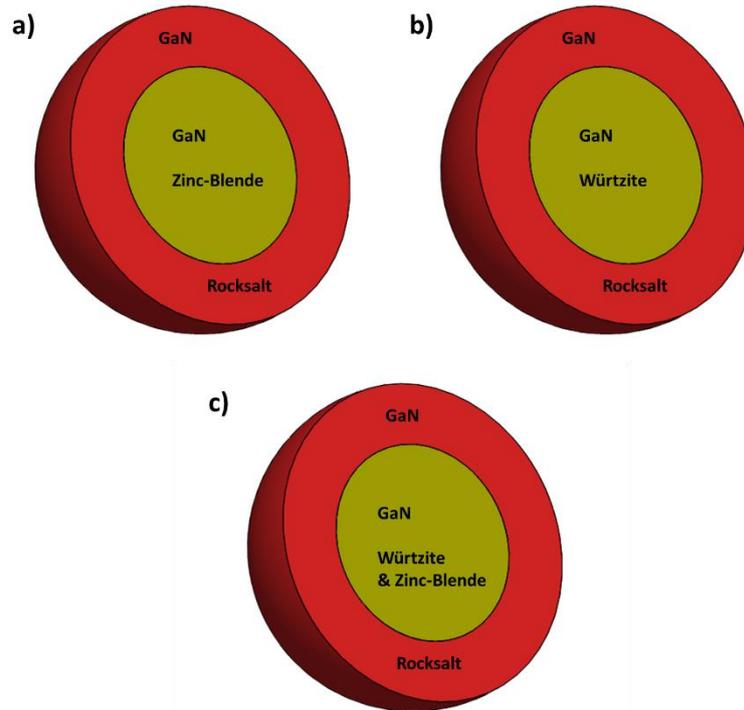
On remarque tout d'abord que la PDF expérimentale (en rose) est bien définie et que des oscillations sont observées jusqu'à 20 Å (le signal est seulement montré de 0 à 15 Å pour plus de clarté), démontrant que le matériau possède un caractère cristallin. Après 20 Å, les oscillations sont moins nettes ce qui indiquerait un réseau cristallin fortement micro-distordu pour des particules de tailles supérieures à 2 nm (ce qui est le cas pour cet échantillon, Figure II-9).

Le premier pic centré à 1,93 Å correspond parfaitement aux longueurs de liaisons Ga-N typiques que l'on retrouve pour le nitrure de gallium de structure ZB ou W dans la littérature<sup>23,24</sup> et dans les PDF calculées. Le deuxième pic, plus intense, est centré à 3,27 Å correspond aux longueurs de liaisons Ga-Ga ou (N-N) du GaN de structure ZB ou W. Ce doublet est constitué de deux contributions, l'une centrée à 3,0 Å et l'autre à 3,41 Å. Le pic centré à 3,0 Å correspond à la phase NaCl (RS), avec un paramètre de maille de 4,23 Å (spectre RS calculé en bleu). Le pic de plus haute valeur de r est plus proche de la contribution W ou ZB mais n'est pas en parfait accord avec les PDF calculées, ni avec la littérature. L'épaule à 3,88 Å a aussi été observé dans d'autres études sur du GaN de taille nanométrique qu'il soit cubique (ZB) ou hexagonal (W).<sup>23,24</sup>

La région entre 4,0 et 7,0 Å est difficile à attribuer mais semble être plus en accord avec les distances calculées pour les structures ZB et W que RS. Au-delà de 7,0 Å, le signal mesuré ne correspond plus au GaN de structure zinc blende (ou W) mais est similaire au signal calculé pour la structure NaCl ( $r = 7,87, 8,83, 9,55$  et  $10,66$  Å). Les légers décalages pour les distances élevées peuvent s'expliquer par une différence entre le paramètre de maille théorique employé pour la modélisation et le matériau préparé, ou par des effets de micro-distorsions au sein du réseau cristallin. La présence de nitrure de gallium de structure NaCl (RS) semble donc être confirmée par l'étude PDF. Auquel cas, la distance des liaisons Ga-N (premier voisin) du GaN de structure RS doit être autour de  $r = 1,93$  Å.

Ainsi la PDF expérimentale semble (tout comme l'analyse DRX) constituée d'un « mélange » de deux phases : l'une de structure zinc blende ou würtzite et l'autre de structure NaCl. Cependant, un mélange physique de deux phases engendrerait une superposition des deux PDF sur l'ensemble des longueurs de corrélation ( $r$ ), ce qui n'est pas observé sur le PDF expérimental.

Les analyses de diffraction aux rayons X couplées au PDF démontrent que le nitrure de gallium élaboré dans le cyclohexane supercritique possède une structure complexe, compatible avec une architecture de type cœur-écorce, telle que représentée Figure II-8 (envisagée à ce stade de l'étude). L'hypothèse encadrée en rouge est privilégiée

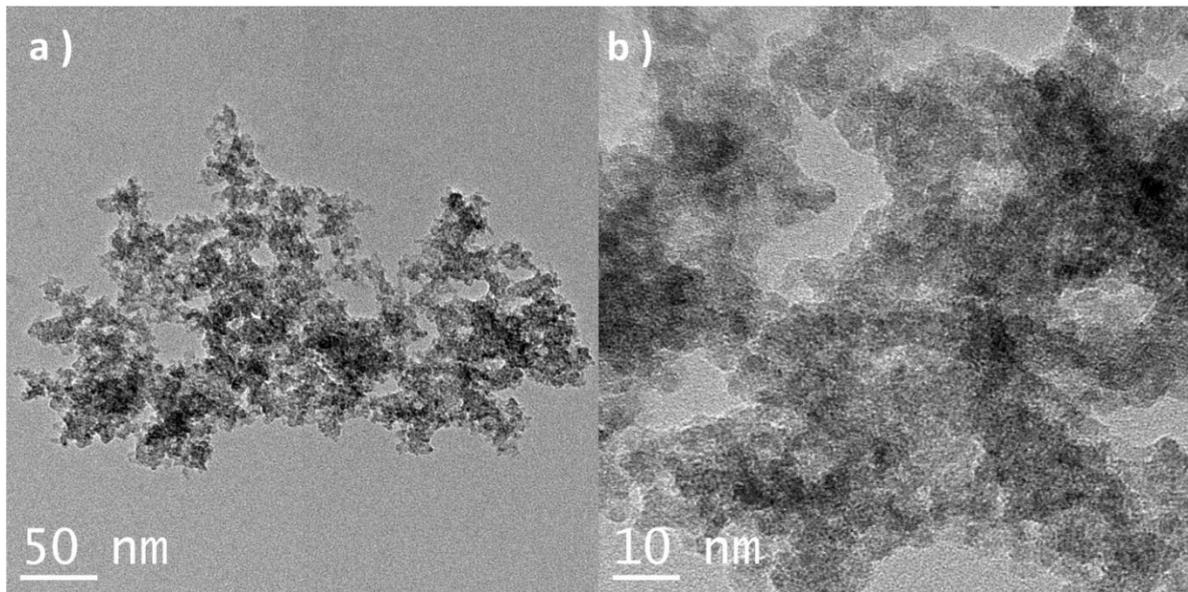


**Figure II-8** a), b) et c) Trois représentations schématiques possibles pour les particules de GaN d'architecture de type cœur-écorce

L'analyse PDF montre que les courtes distances sont en accord avec la structure zinc blende ou würtzite et les plus longues avec la structure NaCl. Ainsi, l'hypothèse d'une architecture de type cœur@écorce avec un cœur zinc blende et une écorce de structure NaCl représentée Figure II-8a est privilégiée. La possibilité d'avoir un cœur de structure hexagonale n'est pas totalement exclue malgré l'absence du pic 102 sur les diffractogramme RX.

La préparation d'un matériau possédant ce type d'architecture peut expliquer l'observation du doublet (centré à 3,27 Å) pour les liaisons Ga-Ga (deuxième voisin). En effet, le pic à 3,0 Å correspondrait aux liaisons de l'écorce de structure NaCl et le second pic pourrait correspondre aux liaisons Ga-Ga distordues de part et d'autre de l'interface entre le cœur et l'écorce. Cet effet n'est pas identifié pour les liaisons Ga-N de premier voisin (pic centré à 1,93 Å) car celles-ci ne sont pas modifiées au niveau de l'interface.

Les tailles et morphologies des particules ont été étudiées au microscope électronique en transmission (MET), en collaboration avec Sonia Buffière (Placamat-CNRS). Les clichés de microscopie électronique en transmission ont été réalisés à l'aide d'un microscope haute résolution Jeol 2200FS, opérant à 200 kV. Les échantillons ont été préparés par dépôt de gouttes de dispersions diluées sur des grilles de cuivre (avec une couche de carbone). Des clichés représentatifs sont montrés Figure II-9.

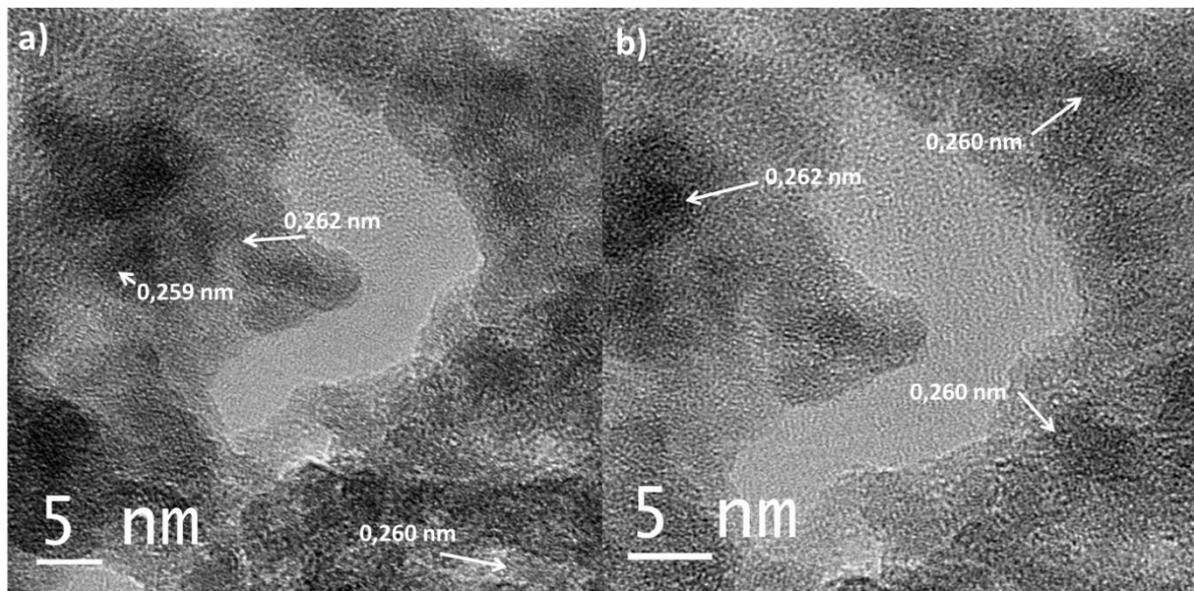


**Figure II-9** a) Clichés MET des particules de GaN produites en continu, b) Elargissement sur une zone d'intérêt

Des particules de 3,1 nm agrégées de façon aléatoire sont observées. La taille des particules a été déterminée à partir d'un comptage sur 200 particules. Des particules de tailles si faibles possèdent des énergies de surface très importantes expliquant l'agrégation observée. De plus, dans ces expériences aucun surfactant n'a été ajouté au milieu réactionnel.

Des phénomènes de confinement quantique sont attendus pour des particules possédant de telles tailles ( $d_{\text{MET}} = 3,1 \text{ nm} < 2\alpha_{\text{b-GaN}} = 5 \text{ nm}$ ).

Des clichés MET haute résolution sont présentés Figure II-10, pour contrôler la structure et la cristallinité des NPs élaborées.



**Figure II-10** a) et b) Images MET haute résolution de GaN préparé à partir du TDGa dans du cyclohexane supercritique

Dans ces clichés haute résolution, seuls des domaines cristallins de faibles tailles étendus sur 1 nm pour des particules d'environ 3 nm sont observés, indiquant soit une cristallinité partielle des particules, soit la structure cœur@écorce envisagée précédemment. De plus, on remarque que les distances interfranges

ont toujours des valeurs proches de 0,260 nm, ce qui correspond au plan de diffraction 111 du GaN de structure zinc blende.

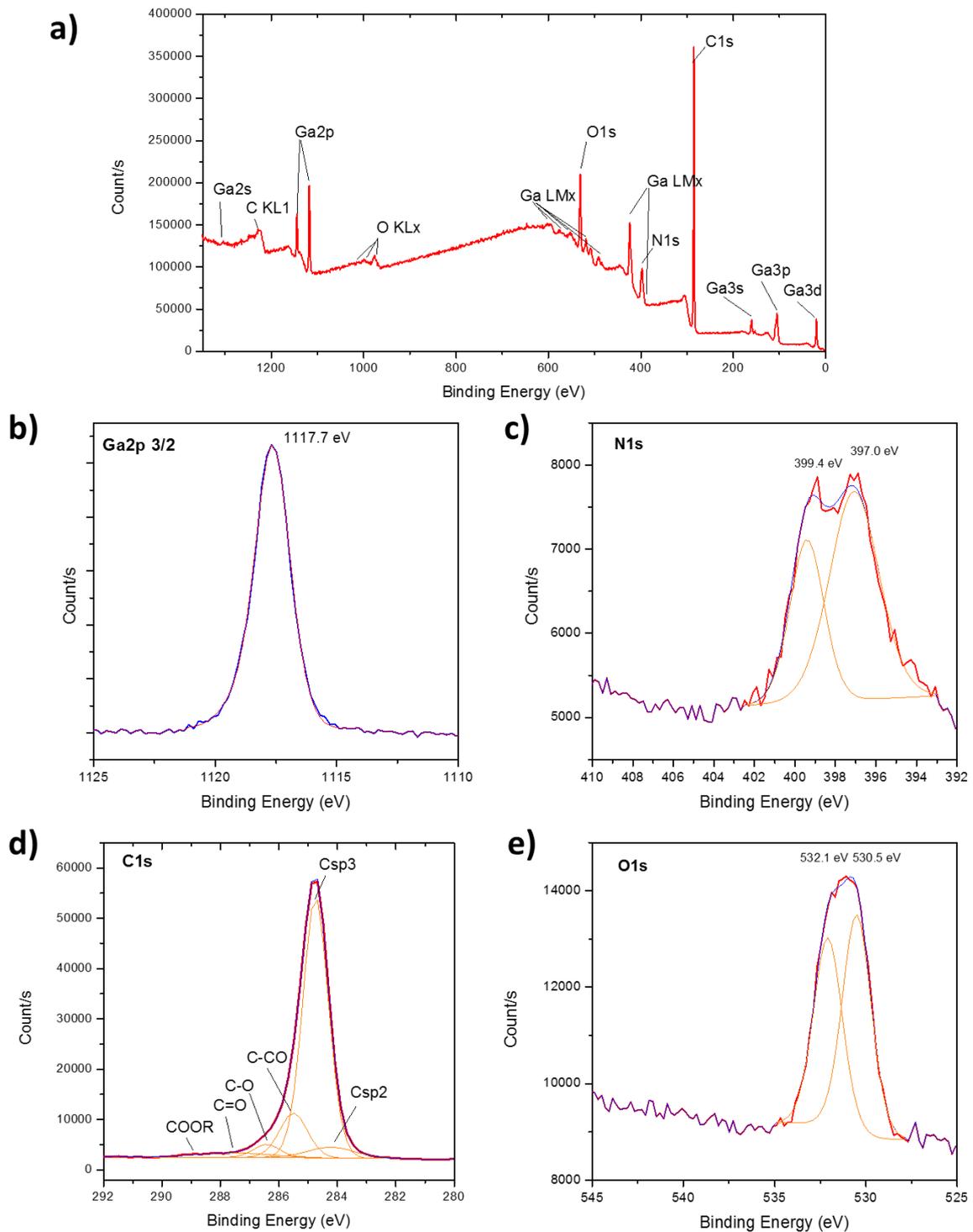
L'analyse MET ne permet pas d'identifier deux populations de particules : de morphologie ou de structure différente. L'hypothèse de formation de structure cœur@écorce est donc renforcée par ces mesures.

La pureté des nanoparticules de GaN préparées a été vérifiée par XPS. Les analyses XPS ont été réalisées, en collaboration avec Christine Labrugère (Placamat-CNRS), à l'aide un spectromètre Thermo Scientific K-alpha, en utilisant une taille de spot de 150  $\mu\text{m}$ . Les particules ont été placées sur un support en carbone.

Des signaux correspondant aux atomes de gallium, azote, carbone et oxygène ont été détectés, voir spectre de survol (Figure II-11a). Les signaux du gallium, de l'azote, de l'oxygène et du carbone sont présentés Figure II-11.

Les signaux du gallium  $\text{Ga}2p_{3/2}$  et  $\text{Ga}3d$  (voir annexe 2), centrés respectivement à 1117,7 eV et 19,7 eV, permettent de confirmer la formation de la liaison gallium-azote (littérature :  $\text{Ga}2p_{3/2} \sim 1118$  eV,  $\text{Ga}3d \sim 20$  eV).<sup>26</sup> Les énergies de liaisons gallium-oxygène (correspondant à la formation de l'oxyde de gallium  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ) sont attendues à des valeurs plus élevées ( $\text{Ga}2p_{3/2} : \sim 1120$  eV,  $\text{Ga}3d : \sim 21$  eV),<sup>26,29</sup> et ne sont pas observées dans nos échantillons. En outre, les liaisons métalliques gallium-gallium sont attendues à des énergies de liaisons plus faibles ( $\text{Ga}2p_{3/2} = 1118$  eV,  $\text{Ga}3d = \sim 18$  eV).<sup>28</sup> De plus, il est à noter que les signaux du gallium ne peuvent être décomposés en plusieurs signaux, indiquant uniquement la formation de liaison avec l'azote.

Le signal  $\text{N}1s$  de l'azote est désommé en deux contributions : l'une centrée à 397,0 eV et l'autre centrée à 399,4 eV. La contribution à 397,0 eV correspond à l'énergie de liaison de l'azote sous forme d'azoture ( $\text{N}^{3-}$ ), confirmant la formation de liaisons gallium-azote.<sup>28</sup> La contribution de plus haute énergie de liaison pourrait correspondre à l'azote lié à un carbone d'hybridation  $\text{sp}^3$ .<sup>30</sup> Cette contribution pourrait être due à la présence de groupes méthyles greffés à la surface.



**Figure II-11** Analyses XPS des nanoparticules de GaN préparées à partir du TDGa. Les signaux b), c), d) et e) correspondent aux signaux Ga2p<sub>3/2</sub>, N1s, C1s et O1s, respectivement.

Un rapport Ga/N de 0,9/1, proche de la stœchiométrie, a été établi par l'analyse des résultats XPS. L'écart à la stœchiométrie s'explique par la présence de greffons de surface riches en azote.

Le signal O1s de l'oxygène a aussi pu être décomposé en deux contributions distinctes : l'une centrée à 530,5 eV et l'autre centrée à 532,1 eV. L'énergie de liaison de l'atome d'oxygène lié au gallium est

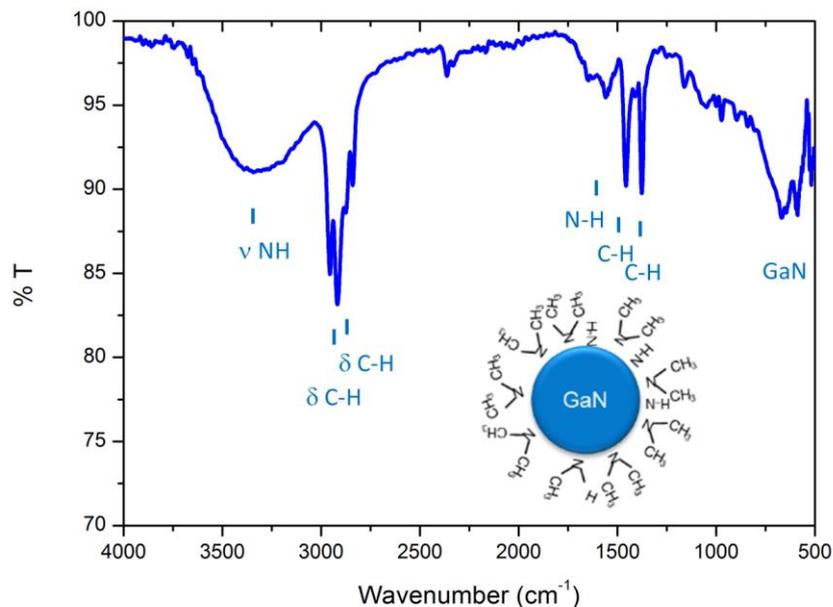
centrée à des valeurs supérieures 531 eV, on peut donc conclure que le matériau préparé ne contient pas de  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ .<sup>31</sup>

La contribution de plus basse énergie est en accord avec la présence de fonctions OH,<sup>32</sup> et d'oxygène ( $\text{O}_2$ ) chimisorbé à la surface,<sup>33</sup> tandis que la contribution de plus haute énergie correspond à de l'oxygène lié à du carbone via une liaison carbonyle. Ces deux observations proviennent probablement de pollutions du support utilisé.

Le signal du carbone a été attribué en partie à des pollutions inhérentes à la préparation de l'échantillon et à la surface du support (notamment les liaisons COOR). Cependant, la très forte contribution  $\text{Csp}^3$  est en accord avec la formation de liaison N-CH<sub>3</sub> mise en avant par le signal N1s de l'azote. Les signaux correspondant aux liaisons C-CO, C-O et C=O sont potentiellement dus à la réaction de  $\text{CO}_2$  avec la surface des particules ou les greffons à la surface des particules.

L'étude XPS permet donc de valider la formation de NPs de GaN de haute pureté en moins de 30 secondes, qui ne présentent pas de traces d'oxyde de gallium ou de gallium métallique, en continu pour la première fois.

L'état de surface des nanoparticules élaborées a été analysé par spectroscopie infrarouge (IR). Les spectres infrarouges ont été effectués sur un spectromètre Shimadzu IR Affinity-1 équipé d'un module ATR MIRacle 10 (ATR-IR) sur un domaine spectral de 500 à 4000  $\text{cm}^{-1}$ , avec une résolution de 2  $\text{cm}^{-1}$ . Les mesures ont été faites sur une faible quantité de poudre compressée sur la fenêtre de mesure. Cette technique présente l'avantage d'avoir une préparation des échantillons et une analyse rapide. De plus, il est possible de récupérer les poudres analysées, contrairement aux techniques nécessitant la préparation de pastilles KBr. Le spectre obtenu pour l'échantillon préparé dans le cyclohexane est montré Figure II-12.



**Figure II-12** Spectre infrarouge de nanoparticules de GaN élaborées à partir du TDGa dans le cyclohexane supercritique. Une représentation schématisée de l'état de surface des particules est insérée en bas à droite

Ce spectre met en évidence la présence de fonctions N-H à la surface du matériau, au travers de la large bande centrée à 3450  $\text{cm}^{-1}$ , due aux élongations des liaisons N-H, mais aussi aux alentours de 1400  $\text{cm}^{-1}$ . De plus, deux bandes à 2960 et 2870  $\text{cm}^{-1}$  correspondent aux élongations asymétriques et symétriques,

respectivement, de groupements  $\text{CH}_3$ . La large bande de plus basse énergie à  $\sim 600 \text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations intrinsèques au nitrure de gallium cristallin.<sup>11,34,14</sup>

Ces observations permettent de supposer le greffage de groupements méthyles à la surface des particules. Cette hypothèse est validée par le signal N1s de l'azote en XPS, mettant en avant la présence de liaison N-Csp<sup>3</sup> (contribution à 399,4 eV). Cependant, la couverture de surface par des groupements méthyles n'est pas totale, c'est pourquoi il est possible d'observer les bandes de vibrations de liaisons N-H. Les hydrogènes provenant probablement du solvant utilisé (les conditions supercritiques rendent les liaisons H plus labiles), se greffent sur les sites de surface inoccupés.

L'analyse du milieu réactionnel par chromatographie phase gaz couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS) n'a pas révélé la présence d'aucune autre molécule que celle du solvant. La surface des particules est donc fonctionnalisée par le produit de réaction envisagée la triméthylamine ou (diméthylamine). Ce type de produits étant fortement volatiles, leur évaporation de la solution collectée est aussi envisagée.

La caractérisation structurale a permis de valider la synthèse de nitrure de gallium de taille nanométrique (3,1 nm), de structure complexe d'architecture cœur@écorce. Du fait de ces observations, des phénomènes de confinement quantique sont attendus.

La partie suivante traite de l'utilisation de l'ammoniac en co-solvant et en conditions supercritiques pour l'élaboration de nanoparticules de nitrure de gallium.

### II.3.3 Ajout d'ammoniac en conditions supercritiques

Dans cette partie, l'influence de l'ajout d'ammoniac dans le milieu réactionnel est discutée. L'utilisation de l'ammoniac en continu en conditions supercritiques représente un défi technologique. Seule l'étude de Desmoulins *et al.*, effectuée dans notre groupe, a démontré son utilisation avec succès. L'ammoniac présente un double intérêt : c'est une excellente source nitrurante ainsi qu'un milieu réducteur qui permet de diminuer les phénomènes d'oxydation.

L'objectif de ces expériences est d'évaluer l'influence d'un milieu nitrurant, l'ammoniac sur : i) la réactivité du TDGa et ii) les propriétés structurales et optiques des nanoparticules obtenues.

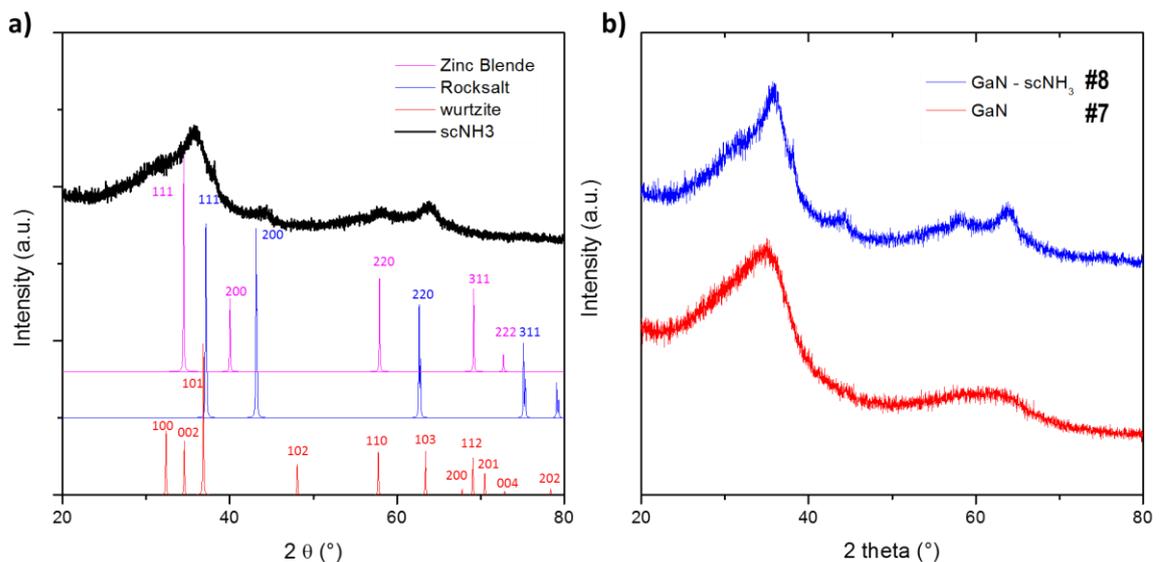
La réaction a donc été effectuée dans un mélange hexane-ammoniac pour les raisons évoquées précédemment (II.2.2). Les solutions d'hexane et d'ammoniac étant injectées à débit égal ( $500 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ ), le mélange dans le réacteur possède une composition volumique de 50/50, ce qui correspond à un rapport molaire de 20/80 (hexane/ammoniac). Le mélange est donc riche en  $\text{NH}_3$ , le milieu réactionnel est donc nitrurant.

Les réactions ont dues être effectuées à de plus faibles débits que précédemment ( $Q_{\text{tot}} = 1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) pour conserver un bon contrôle du flux. En effet, de trop grandes quantités de gaz (ammoniac) sont relâchées en sortie de réacteur (lors de la détente) lorsque l'on opère à des débits plus élevés, générant des chutes de pression dans le système. Des variations de pressions et de températures trop importantes sont engendrées par ces phénomènes pour avoir des résultats satisfaisants et reproductibles. Similairement, l'emploi de températures supérieures à  $375 \text{ }^\circ\text{C}$  ne permet pas une bonne stabilité de la pression dans le système où des chutes de pression de 50 à 80 bar sont observées.

C'est pourquoi, seuls les échantillons élaborés à  $350 \text{ }^\circ\text{C}$ , 150 bar où les conditions sont plus stables (variation de  $\pm 10 \text{ bar}$ ) ont été considérés et caractérisés (#8). Dans ces conditions, un temps de séjour de 14,2 s est estimé ( $99,87 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ , à  $350 \text{ }^\circ\text{C}$ , 150 bar). La poudre collectée en solution est réchauffée lentement à température ambiante, afin de libérer l'ammoniac résiduel en solution.

Les diffractogrammes de diffraction des rayons X collectés sur les poudres élaborées en présence d'ammoniac supercritique (#8) sont présentés Figure II-13.

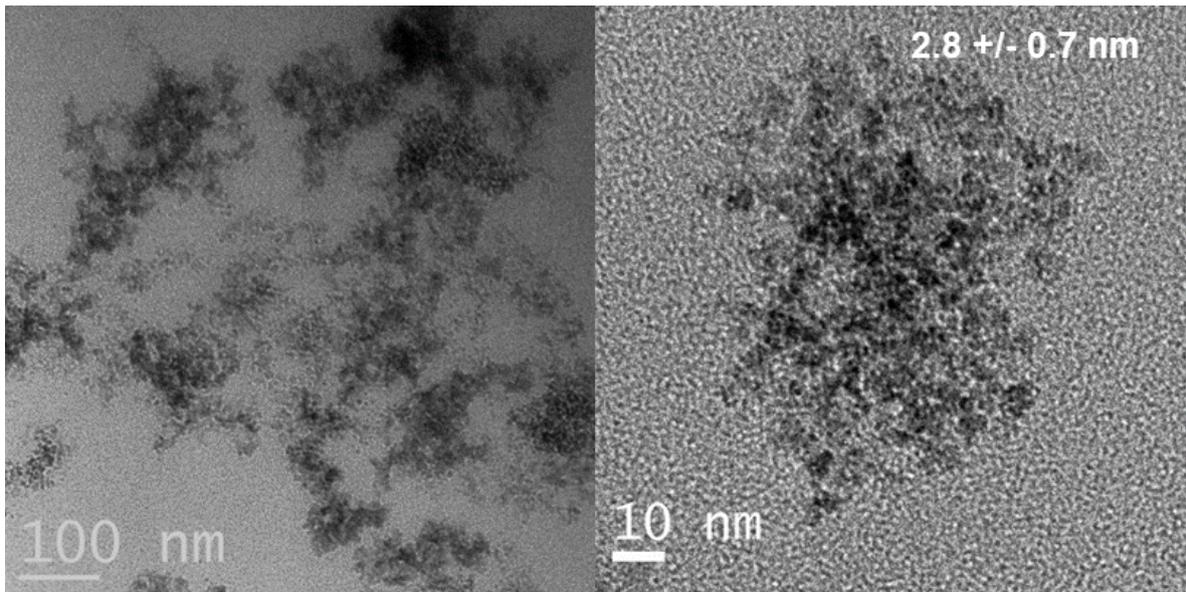
Le diagramme démontre la séparation des deux larges bandes observées précédemment dans les synthèses sans ammoniac, en quatre raies centrées à  $2\theta = 35.7^\circ$ ,  $43.8^\circ$ ,  $57.5^\circ$  et  $63.8^\circ$ , pouvant être assimilés à la formation d'un matériau de meilleure cristallinité. Les positions de ces quatre contributions consistent en un mélange des deux phases cubiques connues pour le nitrure de gallium : Zinc-Blende (ZB) et NaCl. En effet, les deux contributions à  $2\theta = 43,8$  et  $57^\circ$  correspondent avec les plans 200 de la phase NaCl<sup>35</sup> et 220 de la phase Zinc-Blende.<sup>9</sup> Les deux autres raies, à  $2\theta = 35,7^\circ$  et  $63,8^\circ$  ont leurs positions comprises entre les plans 111 des deux phases cubiques et les plans 311 (ZB) et 220 (NaCl), respectivement. La dissymétrie du premier pic attribuable à des contributions de nitrure de gallium de structure hexagonale est plus prononcée pour les matériaux élaborés en présence d'ammoniac.



**Figure II-13** a) Diffractogrammes RX des nanoparticules préparées dans un mélange ammoniac-hexane à partir du TDGa b) Comparaison des spectres obtenus avec (#8) et (#7) sans ammoniac

De manière similaire à l'échantillon élaboré dans le cyclohexane supercritique, il est envisagé que les trois structures cristallines du nitrure de gallium (ZB, W et RS) soient présentes dans le matériau : soit un mélange de particules de phases différentes, soit la formation de nanoparticules d'architecture de type cœur@écorce avec un cœur ZB (ou W) et une écorce de structure NaCl ou vice-versa. Cependant, on remarque que le rapport des raies en intensité est plus proche de celui de la phase ZB, indiquant sa potentielle majorité.

La taille et la morphologie des particules préparées ont également été étudiées au MET, voir Figure II-14.



**Figure II-14** Images MET des particules élaborées dans le mélange hexane-ammoniac à partir du TDGa

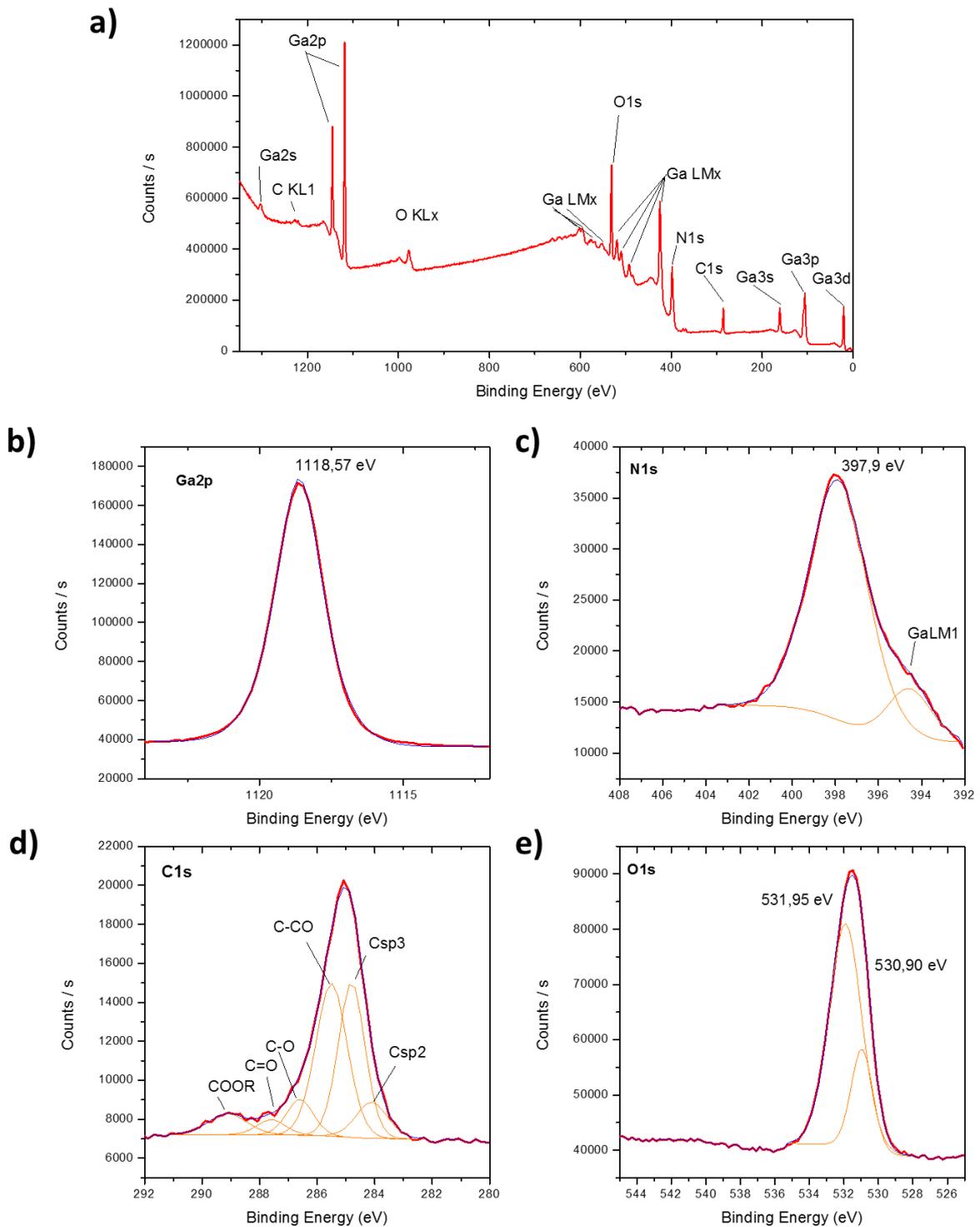
Des nanoparticules sphériques d'une taille moyenne de  $2,8 \pm 0,7$  nm ont été observées. La taille des particules a été déterminée à partir de comptage de 150 particules. En outre, il n'a pas été possible de détecter deux types de populations de particules différentes. L'hypothèse d'une structure cœur@écorce est donc de nouveau privilégiée pour cet échantillon.

Des signaux correspondant aux atomes de gallium, azote, carbone et oxygène ont été détectés, voir spectre de survol (Figure II-15a).

Les spectres XPS des atomes de Ga, N, C et O sont présentés Figure II-15. D'une manière générale, un léger décalage vers les plus hautes énergies d'environ 0,7 eV est observé pour chaque signal, par rapport au GaN élaboré dans le cyclohexane supercritique. Cependant, les signaux du gallium centrés à 1118,57 eV (Ga2p 3/2) et 20,48 eV (Ga3d, voir annexe 3) ne sont pas assez énergétiques pour être attribués à ceux de l'oxyde de gallium (Ga2p 3/2 : ~1120 eV, Ga3d : ~21 eV).<sup>26</sup> De plus, ces valeurs d'énergies de liaisons plus élevées sont tout de même compatibles avec la formation de nitrure de gallium.<sup>28</sup> Le signal N1s de l'azote est désommé en deux contributions centrées à 397,9 eV et 394,5 eV. La première contribution est en accord avec la formation de liaisons nitrures dans le matériau.<sup>36</sup> La seconde correspond à une émission Auger du gallium. Dans cet échantillon, la contribution à 399,4 eV, en accord avec la formation de liaisons N-C, n'est pas observée.

Le signal O1s (Figure II-15e) est désommé en deux contributions centrées à 530,90 et 531,95 eV ; il est en accord avec soit la présence d'oxyde non stœchiométrique de surface,<sup>33</sup> soit à de l'oxygène adsorbé en surface.<sup>37</sup>

Le signal du carbone est attribué à des pollutions inhérentes à la préparation des échantillons et au support utilisé. Une forte chute du signal du Csp3, en partie attribuée à la présence de liaisons C-NH<sub>3</sub> de surface sur l'échantillon élaboré dans le cyclohexane supercritique, est observée sur cet échantillon (Figure II-15d). La présence de groupements méthylamines de surface est exclue pour cet échantillon.

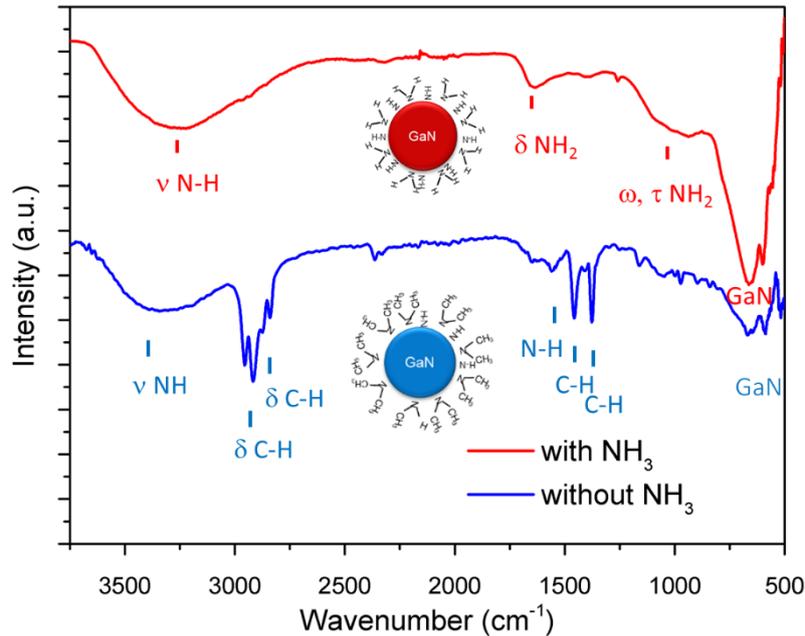


**Figure II-15** Spectres XPS des nanoparticules de GaN élaborées dans le mélange hexane-ammoniac a) spectre de survol b) signal Ga2p c) signal N1s, d) signal C1s et e) signal O1s

Le rapport Ga/N est estimé à 0,8/1, ce qui constitue un taux plus riche en azote par rapport au matériau préparé dans le cyclohexane supercritique. Ce résultat est attendu du fait de la présence d'ammoniac, source nitrurante supplémentaire, ainsi que la possibilité d'avoir de l'ammoniac adsorbé à la surface des NPs.

Les états de surface des nanoparticules synthétisées avec et sans ammoniac ont été comparées *via* ATR-IR (Figure II-16).

Une importante différence est observée entre les deux échantillons. Il avait été établi, pour les échantillons préparés sans  $\text{NH}_3$  que des groupements méthyles étaient majoritairement présents à la surface des nanoparticules de GaN (XPS & ATR-IR).



**Figure II-16** Spectres IR (ATR-IR) des nanoparticules de GaN élaborées avec (#8) et sans  $\text{NH}_3$  (#7)

Lorsque de l'ammoniac est ajouté au milieu réactionnel seules des bandes de vibration correspondant aux élongations et aux déformations de groupements NH et  $\text{NH}_2$  sont détectées. La large bande de vibration centrée vers  $3400 \text{ cm}^{-1}$  (attribuée aux vibrations de liaisons N-H) pourrait également traduire la présence de molécules d'eau adsorbées à la surface. En outre, la contribution Csp3 diminue fortement pour l'échantillon élaboré avec l'ammoniac et la contribution à  $399,4 \text{ eV}$  du signal N1s, correspondant aux liaisons N-C, n'est pas observée, ce qui confirme une différence d'état de surface. On peut donc conclure que les particules préparées avec et sans ammoniac possèdent des propriétés de surface différentes. Des représentations schématiques des particules sont insérées Figure II-16.

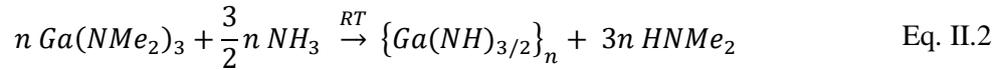
Dans cette section, la démonstration de la synthèse de nitrure de gallium à partir du TDGa en présence d'ammoniac a été effectuée. L'ammoniac a une influence sur la structure des matériaux obtenus. Malgré des contraintes techniques propres à l'utilisation de l'ammoniac, cette approche semble être adaptée à la formation d'un matériau de bonne qualité.

Ces différences de propriétés de surface sont dues à une différence de mécanismes réactionnels. Les mécanismes réactionnels de la décomposition thermique du TDGa dans le cyclohexane supercritique et dans le mélange hexane-ammoniac supercritique sont discutés ci-après.

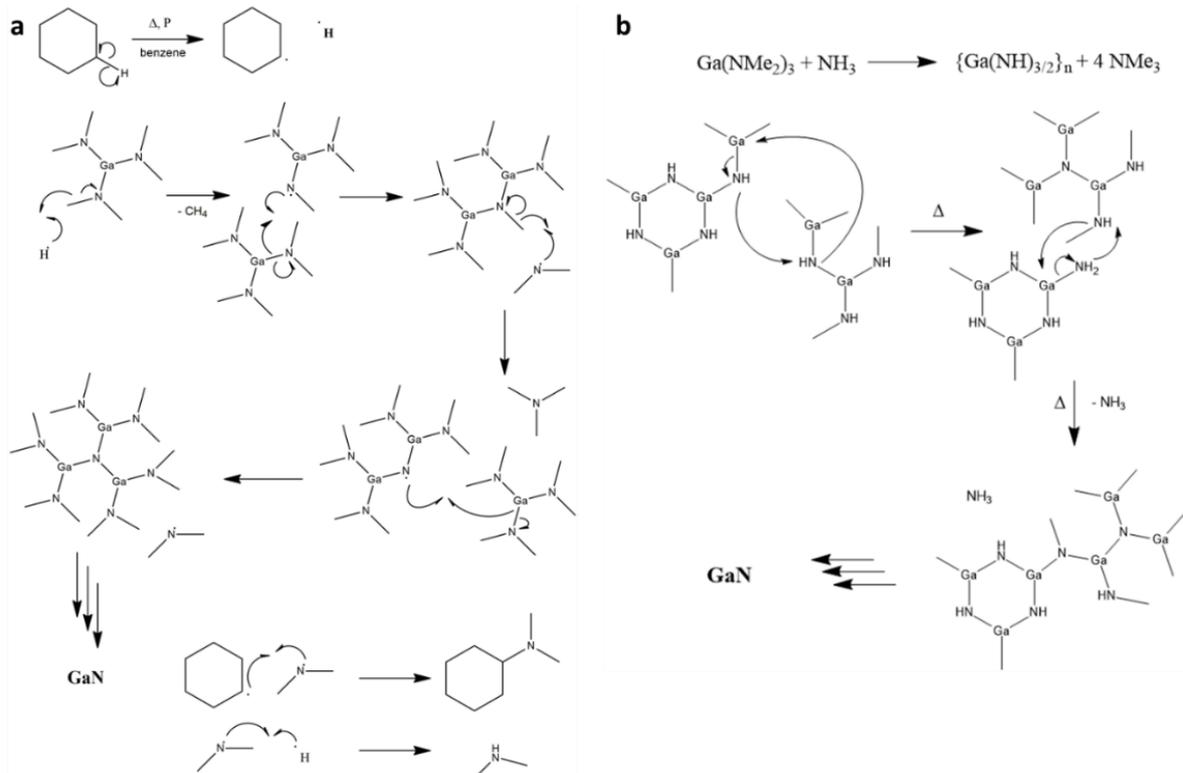
### II.3.4 Mécanisme de transformation du TDGa en présence ou en l'absence d'ammoniac

La différence de propriétés de surface observée peut s'expliquer par un changement de mécanisme réactionnel. En effet, il a été démontré que le TDGa réagit avec l'ammoniac gazeux ou liquide à température ambiante pour former du poly(imido)gallane ( $\{\text{Ga}(\text{NH})_{3/2}\}_n$ ).<sup>38</sup> Dans notre procédé, le

TDGa rencontre l'ammoniac dans la zone de mélange à température ambiante, générant le  $\{Ga(NH)_{3/2}\}_n$ , qui se décompose ensuite en GaN dans la zone chaude du réacteur, ainsi que de la diméthylamine en produit de réaction, selon la réaction suivante :



De manière intuitive, il est possible d'imaginer que la diméthylamine puisse réagir avec la surface des particules formées ce qui conduit aux mêmes propriétés de surface que les synthèses sans  $NH_3$ . Cependant, l'ammoniac étant en excès par rapport à la diméthylamine, cette réaction est peu probable. En outre, le signal N1s de l'azote des particules préparées en présence d'ammoniac ne présente pas la contribution de plus haute énergie ( $\sim 399,4$  eV) attribuée aux liaisons N- $CH_3$  de la triméthylamine. D'importantes différences ont été relevées entre les NPs préparées avec ou sans ammoniac, notamment au niveau de la structure (cristallinité) et des propriétés de surface. Les différences observées peuvent être attribuées à un changement de mécanisme réactionnel. Deux mécanismes sont proposés pour les synthèses dans le cyclohexane supercritique (Figure II-17a) et dans le mélange hexane-ammoniac (Figure II-17b).



**Figure II-17** Mécanismes réactionnels de transformation a) du TDGa dans le cyclohexane et b) du TDGa en présence d'ammoniac.

Dans le cas de la décomposition directe du TDGa dans le cyclohexane, un mécanisme radicalaire est envisagé. En effet, la première étape de la réaction est probablement le départ d'un groupement méthyle qui semble peu favorable lors d'une substitution nucléophile conventionnelle. Il a été démontré dans la littérature que les conditions supercritiques sont propices à la formation d'espèces radicalaires,<sup>39,40</sup> notamment pour les alcanes tels que le cyclohexane dans des conditions (360–450 °C, 200 bar) proches de celles de nos réactions (400 °C, 150 bar).<sup>41</sup> Dans notre cas, la formation d'un proton radicalaire provenant du solvant permettrait d'expliquer le départ d'un groupement méthyle sous forme de méthane. En se propageant, la réaction radicalaire générerait de nouvelles liaisons Ga-N conjuguées à la formation

de triméthylamine. Les réactions de terminaison proposées indiquent la formation de diméthylamine ou de N,N-diméthylcyclohexylamine.

Des analyses par chromatographie en phase gaz couplées à de la spectroscopie de masse ont été effectuées sur les milieux réactionnels pour valider le mécanisme proposé ci-dessus. Ces analyses n'ont pas permis de détecter la présence d'autres molécules que le solvant. Cependant, ces analyses n'excluent pas la formation de méthylamines qui sont des molécules très volatiles possédant des points d'ébullition très faibles : 7 °C et 3 °C, respectivement. Leur élimination du milieu réactionnel pendant le stockage avant l'analyse est envisageable.

Aucun des dérivés du solvant tels que ceux escomptés pour le mécanisme de la réaction dans le cyclohexane supercritique (réaction de terminaison), présentée Figure II-17a, n'a été détecté. Cependant, le mécanisme envisagé peut toujours être validé par la seconde option de réaction de terminaison qui produit de la diméthylamine supplémentaire. Une autre hypothèse probable serait la simple décomposition thermique du précurseur initiée par la rupture d'une liaison N-CH<sub>3</sub>.

Les deux réactions présentent une différence majeure : la formation d'un intermédiaire réactionnel lorsque le TDGa rencontre l'ammoniac à froid, le poly(imido)gallane,<sup>38</sup> comme démontré précédemment. Lorsque cet intermédiaire réactionnel entre en zone chaude, une réaction de condensation (ammonolyse-condensation) a lieu, générant de l'ammoniac en sous-produit tel que présenté Figure II-17b.

Les différences entre les deux mécanismes ont pu être validées en comparant les propriétés de surface des deux échantillons de nanoparticules (XPS et ATR-IR) où des signaux confirmant la présence de liaisons N-CH<sub>3</sub> ont été observés pour les NPs élaborées sans ammoniac.

La partie suivante traite de la fonctionnalisation *in situ* des matériaux élaborés dans le cyclohexane supercritique dans le but de diminuer l'agrégation des particules et d'envisager leur mise en forme future.

### II.3.5 Préparation de nanoparticules de GaN à partir du TDGa en présence d'un surfactant, l'oleylamine

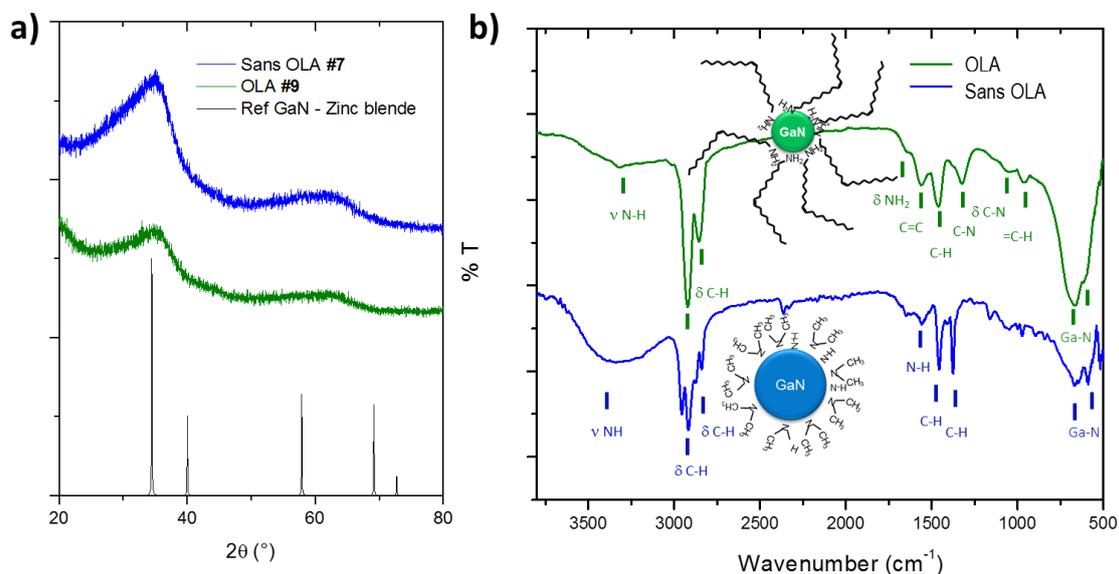
Dans cette section, la fonctionnalisation des NPs de GaN est étudiée afin d'aller vers des particules stables en solution. Deux approches ont été explorées : la fonctionnalisation *in situ* et la fonctionnalisation post-synthèse *ex situ*. L'impact de la fonctionnalisation *ex situ* des NPs élaborées dans le cyclohexane supercritique est discuté dans l'étude des propriétés optiques (partie suivante). La photoluminescence sera notamment utilisée pour comparer les échantillons.

Cette étude se place au cœur du projet M3 où l'obtention de solutions colloïdales de nanoparticules de GaN est nécessaire pour leur dispersion dans des matrices polymères à partir des systèmes de production continue de type « roll to roll ». L'intégration de particules fonctionnelles dans des films polymères doit conduire à de nouvelles applications.

La fonctionnalisation *in situ* des nanoparticules de GaN est effectuée sans modification du procédé expérimental présenté Figure II-3. Dans ce type d'expérience, la solution de TDGa est de nouveau injectée *via* le flux interne. La solution de tensioactif de concentration contrôlée (rapport OLA:GaN - 10:1) est injectée par le flux externe. L'agent de surface sélectionné est l'oleylamine (OLA, Sigma Aldrich, 70%), le groupe fonctionnel étant une fonction amine.<sup>42</sup>

Les produits analysés ci-après ont été élaborés à 400 °C et 150 bar dans des solutions de cyclohexane (#9) uniquement et sont donc comparables avec les NPs présentées dans la partie II.3.2. Des échantillons sous forme de poudre ont pu être récupérés après des étapes de drop-casting/évaporation des solutions collectées sur un support en silicium.

La formation de GaN est vérifiée par diffraction des rayons X, voir Figure II-18. Les propriétés de surface des nanoparticules ainsi préparées ont été étudiées par ATR-IR.



**Figure II-18** a) Diffractogrammes des rayons X des particules préparées avec (#9) et sans OLA (#7). b) Spectres infrarouges (ATR-IR) des particules avec et sans OLA

Les diffractogrammes obtenus sont similaires à ceux collectés sur les poudres élaborées sans OLA, les nanoparticules préparées présentant une structure cubique avec deux contributions principales à  $2\theta = 35,7^\circ$  et  $63^\circ$ . Ces valeurs sont en accord avec l'obtention de particules de nitrure de gallium de taille

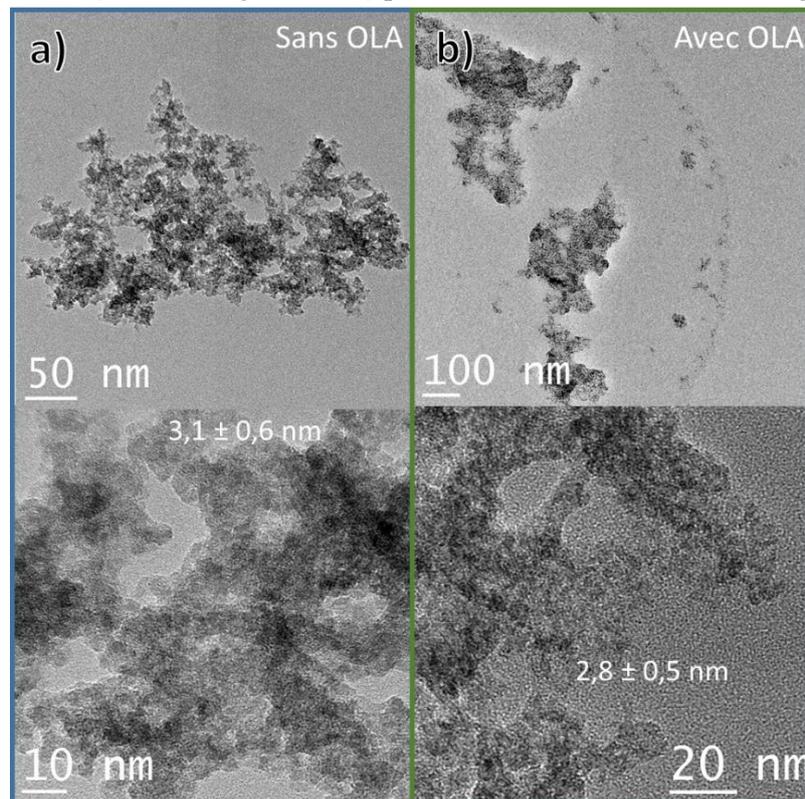
nanométrique.<sup>9,11</sup> Les nanoparticules élaborées avec l'OLA (#9) présente un diffractogramme similaire à celui des particules élaborées dans le cyclohexane supercritique (#7, Figure II-6).

L'ajout d'OLA *in situ* ne semble pas avoir d'influence notable sur la structure des nanoparticules de GaN élaborées.

Le greffage des tensioactifs à la surface des particules a été confirmé par ATR-IR sur poudre. Les bandes de vibrations, en parfait accord avec l'oleylamine,<sup>43,44</sup> sont observées. En effet, deux bandes de vibrations centrées à 1555 et 1325  $\text{cm}^{-1}$  correspondant respectivement à des liaisons C=C et N-C sont identifiées pour l'échantillon élaboré en présence d'OLA. Les poudres analysées présentent les bandes de vibrations correspondant au GaN entre 600 et 700  $\text{cm}^{-1}$ . Une plus faible contribution des N-H vers 3400  $\text{cm}^{-1}$  est observée pour l'échantillon préparé en présence d'OLA, qui correspond à une bonne couverture de surface.

Afin de valider la formation de particules fonctionnalisées, des analyses MET ont été effectuées, voir Figure II-19. Sur ces échantillons, les mesures de tailles sont difficiles à réaliser du fait du faible contraste des NPs de GaN.

Une influence du surfactant sur la taille des NPs et donc sur les étapes de germination/croissance a pu être identifiée. En effet, les particules élaborées en présence de tensioactifs présentent des tailles légèrement plus faibles (dans la marge d'erreur) pour l'OLA (2,8 nm contre 3,1 nm précédemment).



**Figure II-19** Images MET de particules élaborées a) sans OLA et b) en présence d'OLA.

Des morphologies similaires sont observées dans tous les cas : particules de faibles tailles (proche de 3 nm) agrégées en structures aléatoires de plusieurs centaines de nanomètres. Cependant, une coque transparente est visible pour les particules élaborées en présence d'OLA (Figure II-19b), confirmant l'interaction entre la surface des nanoparticules et les tensioactifs. De plus, des particules isolées sont identifiables pour les synthèses en présence d'OLA.

Néanmoins, une bonne dispersion des NPs n'est pas validée par les analyses MET. Au vu des clichés observés, une compétition entre l'agrégation et la fonctionnalisation des NPs semble avoir lieu lors de l'élaboration des matériaux en présence d'OLA, résultant en la fonctionnalisation d'agglomérats.

Dans cette partie, il a été démontré que l'oleylamine présente une plus forte interaction avec la surface des NPs de GaN élaborées à partir du TDGa. La réduction de la taille moyenne des NPs semble indiquer l'influence de l'OLA sur les étapes de germination/croissance durant la synthèse, mais on constate principalement une interaction entre les agrégats de nanoparticules et le surfactant.

Les traitements post-synthèse (*ex situ*) effectués pour l'obtention de dispersions stables de nanoparticules sont discutés dans la partie suivante, traitant des propriétés optiques des matériaux élaborés dans ce chapitre.

Dans cette partie, l'élaboration continue de nanoparticules de nitrure de gallium en conditions supercritiques est démontrée pour la première fois à notre connaissance. Les matériaux obtenus présentent une structure complexe. Les nanoparticules élaborées par cette approche possèderaient une architecture de type cœur@écorce composée des deux plusieurs structures du GaN (cœur : ZB et/ou W et écorce : RS). L'hypothèse de matériaux constitués de cœurs de structures zinc blende et d'écorces de structures NaCl est privilégiée.

Les NPs de GaN élaborées dans le cyclohexane supercritique possèdent des tailles d'environ 3,1 nm. Leur qualité est confirmée par XPS. L'étude des propriétés de surface par IR et XPS permet de mettre en avant la fonctionnalisation *in situ* de ces particules par le produit de réaction envisagée, la triméthylamine (diméthylamine).

L'ajout d'ammoniac dans le milieu réactionnel influence la structure (cristallinité) des matériaux élaborés. En outre, les NPs obtenues présentent de plus faibles tailles (2,8 nm) attribuées à un temps de séjour plus court. De plus, il a été établi qu'un mécanisme réactionnel différent a lieu. Le TDGa réagit à froid avec l'ammoniac pour former un intermédiaire réactionnel, le poly(imido)gallane, qui se décompose ensuite en GaN en température. Les analyses XPS et FTIR démontrent que les NPs préparées en présence d'ammoniac possèdent des propriétés de surface différentes. En effet, seules des molécules d'ammoniac (ou  $-NH_2$ ) sont greffées à la surface de ces NPs.

Enfin, l'influence de l'ajout d'oleylamine *in situ* dans le but d'obtenir des dispersions stables est discutée. Les matériaux élaborés dans ces conditions présentent des propriétés très similaires à ceux préparés dans le cyclohexane supercritique (sans OLA). Le greffage d'OLA est confirmé par les analyses FTIR. Cependant, la présence d'agrégats est toujours observée en MET, même si des particules isolées sont identifiables. Cette observation permet de mettre en lumière une compétition entre la fonctionnalisation des particules et leur agrégation. En outre, la taille des particules est plus faible que lors d'expérience sans OLA, démontrant l'influence du surfactant dans les étapes de germination/croissance. La fonctionnalisation *in situ* selon la mise en œuvre testée ne semble pas être efficace pour obtenir de bonnes dispersions de particules en solution.

Les propriétés optiques des matériaux caractérisés ci avant sont discutées dans la partie suivante.

## II.4. Propriétés optiques des nanoparticules de GaN

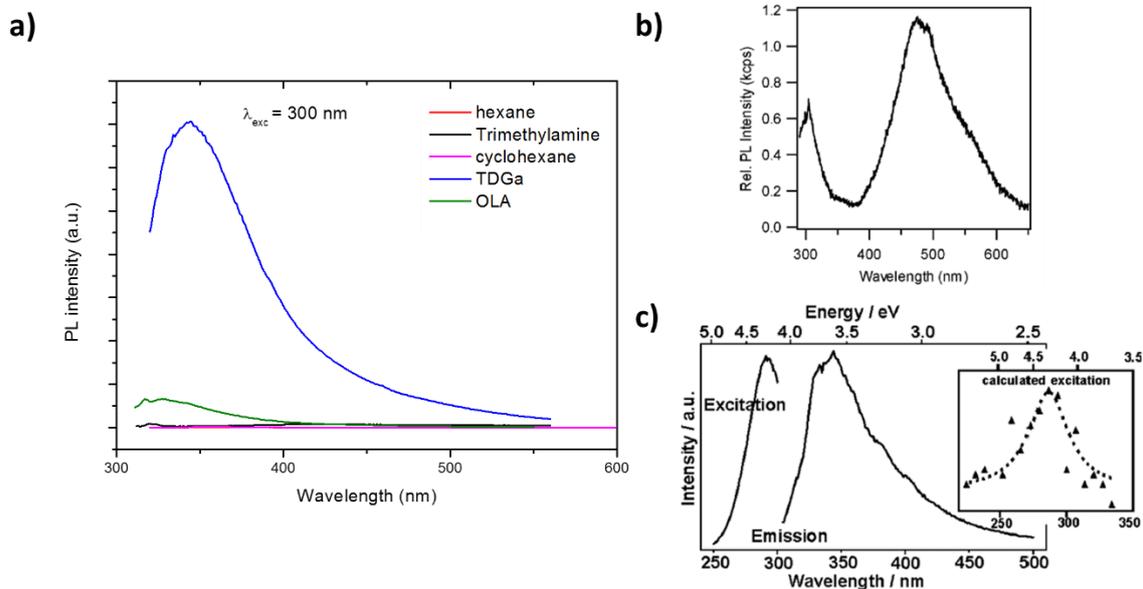
Dans cette partie, les propriétés de luminescence des matériaux élaborés dans ce chapitre sont discutées. L'influence des caractéristiques des NPs de GaN sur leurs propriétés optiques est étudiée. Les traits pleins correspondent aux spectres d'émission et les traits pointillés correspondent aux spectres d'excitation sur les spectres de fluorescence.

Dans cette partie, les mesures ont été effectuées sur des dispersions de particules en solutions dans une cuve en quartz de 1 cm de côté.

### II.4.1 Balayage des conditions

Les spectres de photoluminescence (PL) ont été réalisés sur des dispersions de particules en solution. Les spectres de fluorescence ont été acquis avec un spectrofluorimètre FL3 22 iHR320 de marque Horiba Jobin Yvon. Ce spectromètre est muni de deux monochromateurs : un en émission et l'autre en excitation. La source d'excitation est une lampe xénon d'une puissance de 450 W. Des corrections sont appliquées sur les spectres d'émission et d'excitation, prenant en compte : les variations du niveau d'énergie de la lampe, la transmission des monochromateurs et la réponse du détecteur (photomultiplicateur R928P).

Les spectres de photoluminescence de tous les échantillons ont été mesurés en solution afin d'éviter l'oxydation des poudres à l'air. Les photoluminescences du surfactant, des solvants ainsi que des produits de réaction potentiels ont dans un premier temps été étudiées afin de déterminer la provenance de la PL, voir Figure II-20a. Les spectres de luminescence des particules de GaN préparées à partir de la pyrolyse du TDGa à 360 °C (Figure II-20b)<sup>11</sup> et de quantum dots de GaN préparés en solution (Figure II-20c)<sup>14</sup> sont rajoutés à titre de comparaison.



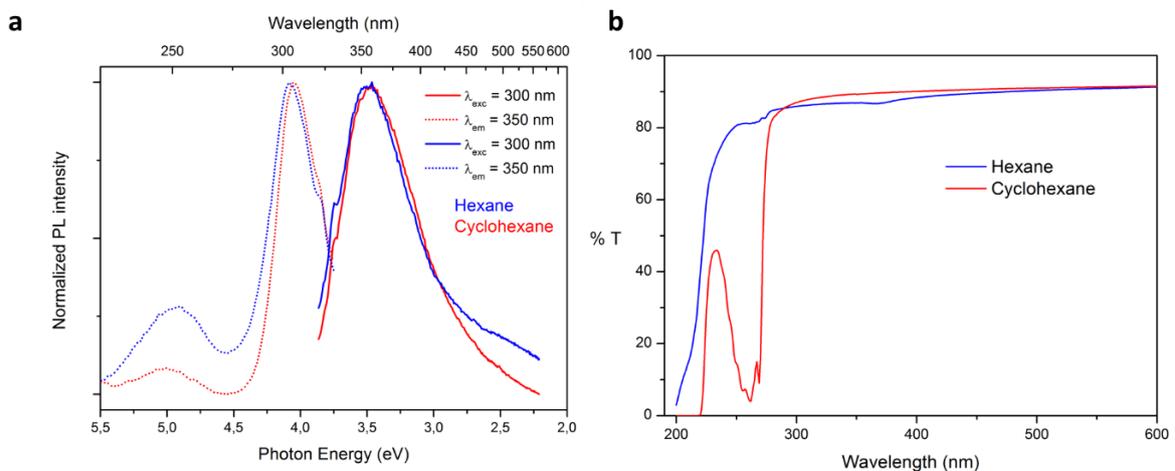
**Figure II-20** a) Spectres d'émissions des solvants, de l'OLA, de la triméthylamine comparés à l'émission des NPs de GaN obtenues. La longueur d'onde d'excitation utilisée est 300 nm. Spectres PL b) de NPs élaborées par pyrolyse du TDGa ( $\lambda_{ex}$  non précisée)<sup>17</sup> et c) de QDs de GaN élaborés en solution.<sup>14</sup>

Une forte émission dans l'UV centrée à 350 nm est mesurée pour un échantillon élaboré à 350 °C et 70 bar. Cette étude permet de démontrer que les solvants et la triméthylamine (TMA) ne possèdent pas de luminescence dans le visible et n'influenceront donc pas les mesures. Seul l'OLA, possède une luminescence dans la région d'intérêt, cependant, celle-ci est relativement peu intense par rapport aux

émissions mesurées pour les nanoparticules de GaN et les intensités des spectres précédemment exposés n'ont pas été corrigées en conséquence.

L'émission des NPs élaborées dans le cyclohexane supercritique est très similaire à celle des QDs préparés dans les travaux de Gyger *et al.* (Figure II-20c), avec une forte émission dans l'UV et une queue d'émission dans le visible, ce qui est très satisfaisant pour un premier résultat. La présence de défauts, responsable d'émission dans le visible tel que montrée Figure II-20b ne semble pas apparaître dans nos échantillons élaborés dans le cyclohexane supercritique.

L'influence de la nature du solvant sur la qualité des matériaux obtenus a été étudiée. Des synthèses à 350 °C et 70 bar ont été réalisées dans du cyclohexane et hexane. Dans ces conditions, les deux solvants sont au-delà de leurs points critiques. Les spectres de PL des particules préparées dans le cyclohexane et l'hexane sont présentés Figure II-21



**Figure II-21** a) Spectres de PL des nanoparticules de GaN élaborées dans le cyclohexane (#1) et l'hexane (#10) et b) spectres d'absorption UV-visible de solutions pures d'hexane et de cyclohexane

Les deux spectres obtenus présentent des caractéristiques similaires. En effet, les maxima d'excitation et d'émission sont centrés aux mêmes longueurs d'onde (à 2 nm près) soit à 303 et 355 nm, respectivement. De plus, un deuxième pic d'excitation est présent à 253 nm. Une plus forte émission dans le visible en queue d'émission est observée pour les particules préparées dans l'hexane, traduisant soit la présence de défauts dans la structure des matériaux soit la présence de particules de plus grandes tailles en solution. La différence d'intensité au niveau du deuxième pic d'excitation (~255 nm) peut s'expliquer par une différence d'absorption des solvants à des longueurs d'onde inférieures à 280 nm (voir Figure II-21b), et notamment par une forte absorption à la surface de la cuve, qui génère une diminution du signal collecté du fait de la géométrie du fluorimètre.

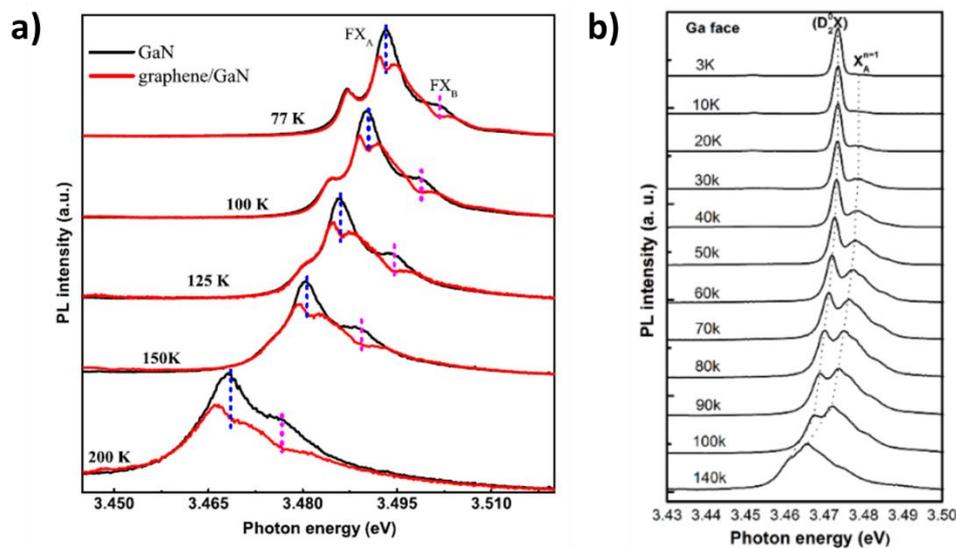
On peut donc conclure que des nanoparticules de tailles égales ont été préparées et que le solvant utilisé a peu d'influence sur la qualité des matériaux.

Comme démontré Figure II-21b, l'absorption des solvants utilisés est non négligeable pour les faibles longueurs d'onde (< 250 nm). De plus, dans ces régimes de longueurs d'onde le nombre de photons émis par la source est très faible comparé au visible bien que corrigé du flux de la lampe. Les mesures d'excitation sont délicates dans ce domaine de longueur d'onde, d'autant plus que la forte absorption à la surface de la cuve modifie la géométrie de collecte des photons émis. La conjonction de ces deux phénomènes résulte en une diminution de l'intensité du signal dans cette région où une absorption du matériau est attendue (semi-conducteur).

Dans cette section, nous avons démontré que la luminescence mesurée est bien celle des nanoparticules en suspension. En outre, le solvant utilisé a peu d'influence sur les propriétés optiques des NPs de GaN cubiques élaborées. L'étude approfondie des propriétés optiques des nanoparticules de GaN élaborées dans le cyclohexane à 400 °C et 150 bar est présentée dans la partie suivante.

#### II.4.2 Propriétés optiques des NPs de GaN élaborées dans le cyclohexane supercritique

Avant de rentrer plus en détails dans l'analyse des propriétés de luminescence des matériaux préparés par notre approche, deux exemples représentatifs de luminescence de nitrure de gallium (hexagonal) de haute qualité élaboré par voie physique sont tout d'abord montrés Figure II-22.<sup>45,46</sup> L'influence de la température sur les émissions collectées est notamment analysée.

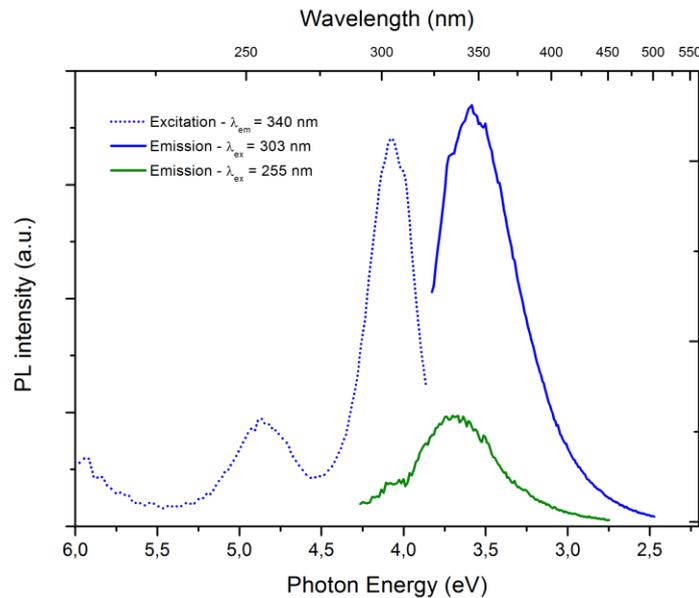


**Figure II-22** Effet de la température sur la luminescence du nitrure de gallium de structure würtzite élaboré a) CVD et b) HVPE

Une structuration des signaux est observée lors de la diminution de la température ainsi qu'un décalage des émissions vers de plus hautes énergies. Chaque contribution observée à basse température peut être liée à des niveaux excitoniques, des excitons liés ou à divers défauts (proches de la bande de conduction) comme discuté dans la partie I.2.2 du chapitre I. Dans ces deux exemples, les contributions sont attribuées par les auteurs à des excitons libres et à des excitons liés (à des niveaux donneurs). Lors de l'augmentation de la température (de basse température à l'ambiante) un élargissement homogène de ces contributions est observé dû notamment à l'apport d'énergie thermique ( $kT$ ) dans le système. Les signaux à température ambiante sont donc composés de plusieurs contributions distinctes qui originaires de différents niveaux d'énergie de la bande interdite.

La luminescence de quantum dots (nano-cristaux de semi-conducteurs) est aussi très influencée par la taille et la distribution en taille des particules. La taille des particules influence directement la bande interdite de QDs. Une population polydisperse est donc composée d'une multitude de particules de bandes interdites différentes et donc une largeur à mi-hauteur plus importante de son émission est observée (à température ambiante) ; on parle alors d'un élargissement inhomogène du signal. Le spectre d'émission basse température de telles populations de QDs ne subit pas une nette structuration comme ceux des exemples de la Figure II-22, du fait de la distribution des contributions.

De façon similaire, aux nanoparticules de GaN caractérisées précédemment, une forte émission dans l'UV est observée pour les échantillons préparés à 400 °C et 150 bar, Figure II-23.



**Figure II-23** Spectres de photoluminescence des nanoparticules de GaN élaborées dans le cyclohexane supercritique à 400 °C et 150 bar (#7).

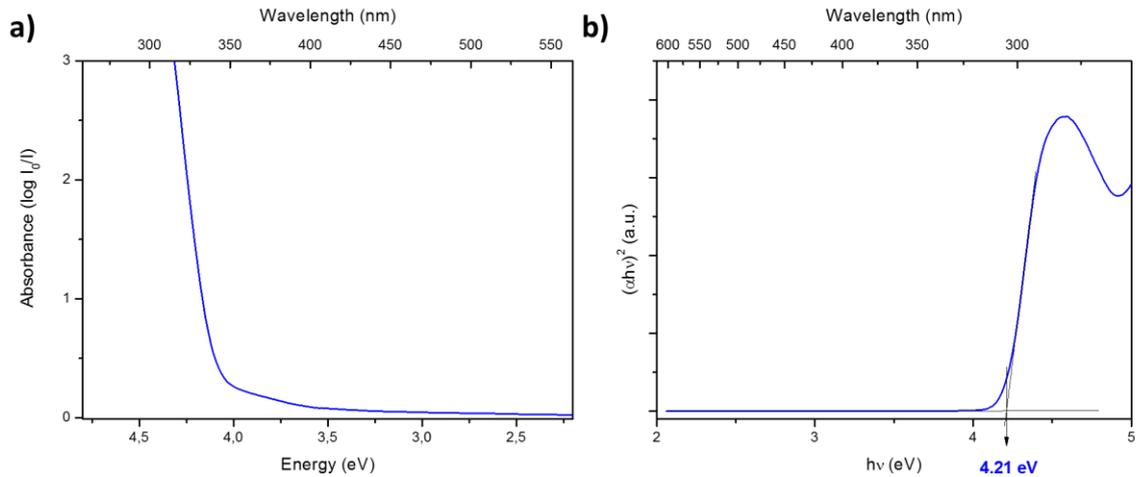
Une intense émission de longueur d'onde maximale à 343 nm est observée pour les particules préparées dans le cyclohexane supercritique. Cette émission proche de la bande interdite possède une largeur à mi-hauteur relativement étroite de 0,6 eV, ce qui est inférieur à tous les matériaux élaborés dans la section précédente. Ces valeurs de largeurs à mi-hauteur sont aussi inférieures à celles de matériaux élaborés en solution ou par voie solide dans la littérature.<sup>14,47,3</sup> Cependant, des FWHM plus étroites (< 0,3 eV) sont parfois mesurées pour du nitrure de gallium élaboré par voie physique.<sup>48</sup>

Les longueurs d'onde maximales ( $\lambda_{\max}$ ) d'émissions typiquement observées pour le GaN cubique de taille micrométrique sont d'environ 380 nm, voire plus proche de 400 nm.<sup>47,49</sup> En outre, il est à noter qu'aucun pic d'émission dans le visible n'est présent, confirmant la synthèse d'un matériau avec la quasi absence de défauts.

Le spectre d'excitation présente deux contributions distinctes : l'une à un maximum à 303 nm et l'autre plus haut en énergie avec un maximum à 255 nm. Lorsque l'on excite la solution à la seconde longueur d'onde, un pic d'émission à  $\lambda_{\max} = 335$  nm (Figure II-22, courbe verte). La proximité des maxima de ces deux émissions peut laisser penser qu'elles ont la même origine, c'est-à-dire les nanoparticules de GaN. Le décalage de l'émission vers de plus hautes énergies peut être expliqué par l'excitation préférentielle de particules de plus faibles tailles.

Le confinement quantique de ces particules est validé par le décalage de la longueur d'onde maximale d'émission vers de plus hautes énergies et la discrétisation du spectre d'excitation.

Afin de déterminer la largeur de bande interdite de ces quantum dots, des mesures d'absorption optique dans l'UV-visible ont été réalisées. Ces mesures ont été effectuées en solution à l'aide d'un Carry 5000 (Agilent Technologies) dans la région spectrale de 200 à 600 nm. Le spectre collecté est montré Figure II-24.



**Figure II-24** a) Spectre d'absorption UV-visible d'une solution de nanoparticules de GaN préparées à 400 °C et 150 bar, b) diagramme de Tauc des NPs de GaN élaborées à partir du TDGa.

Une forte absorption peut être observée à partir de 4,0 eV sur le spectre UV-Vis. La bande interdite a été estimée à l'aide d'un diagramme de Tauc, élaboré à partir des données d'absorption optique (UV-Vis), où le coefficient d'absorption optique  $\alpha$  est multiplié par l'énergie de photons ( $h\nu$ ) à la puissance  $1/n$  (avec  $n = \frac{1}{2}$  pour une transition directe autorisée). Une bande interdite de 4,21 eV est mesurée pour ce matériau ce qui constitue un fort décalage avec les valeurs estimées pour le GaN de phase zinc blende : 3,3 eV. À titre de comparaison, les QDs de GaN cubiques élaborés par Gyger *et al.* possèdent une taille moyenne de 3-4 nm pour une bande interdite de 4,4 eV. La valeur de bande interdite déterminée pour notre échantillon est moins importante que celle de l'étude de Gyger *et al.* malgré une plus faible taille de particules moyenne mesurée (le comportement inverse est attendu d'après l'équation I.10).

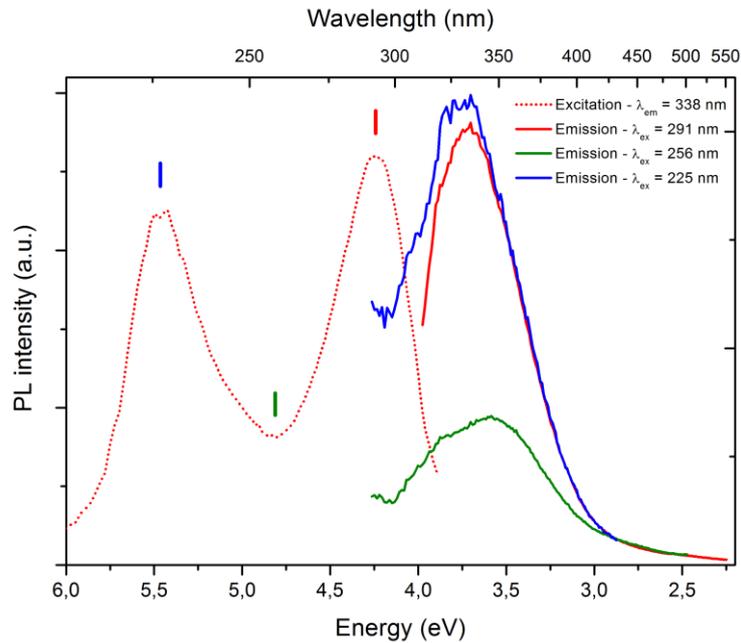
Le matériau élaboré dans le cyclohexane présente donc une intense émission dans l'UV centrée à 345 nm ainsi qu'une structuration de son excitation, indiquant la formation de quantum dots de nitride de gallium en continu pour des temps de séjour de 22 secondes. Du fait des faibles tailles démontrées par l'analyse structurale de ces matériaux, ce type de luminescence est attendu.

La prochaine partie s'intéresse à l'effet de l'ajout d'ammoniac sur les propriétés optiques des QDs de GaN.

### II.4.3 Ajout d'ammoniac dans le milieu réactionnel

Les propriétés optiques des matériaux élaborés dans le mélange hexane-ammoniac (#8) sont présentées Figure II-25. Les spectres de photoluminescence ont été collectés en solution.

Les spectres de photoluminescence du GaN préparé dans le mélange hexane/ammoniac présente une allure similaire à ceux des NPs préparées dans le cyclohexane. Un décalage du maximum d'émission vers l'UV, par rapport au GaN préparé dans le cyclohexane, à  $\lambda_{\max} = 335$  nm est observé. Le spectre d'excitation est composé de deux larges bandes centrées à 225 et 291 nm. Trois spectres d'émissions sont réalisés à des longueurs d'onde d'excitation différentes au niveau des deux maxima et du creux : 225, 256 et 291 nm. Ces spectres semblent partager le même maximum compte tenu du bruit, indiquant la présence d'une bande principale provenant du même centre émetteur dans l'échantillon.



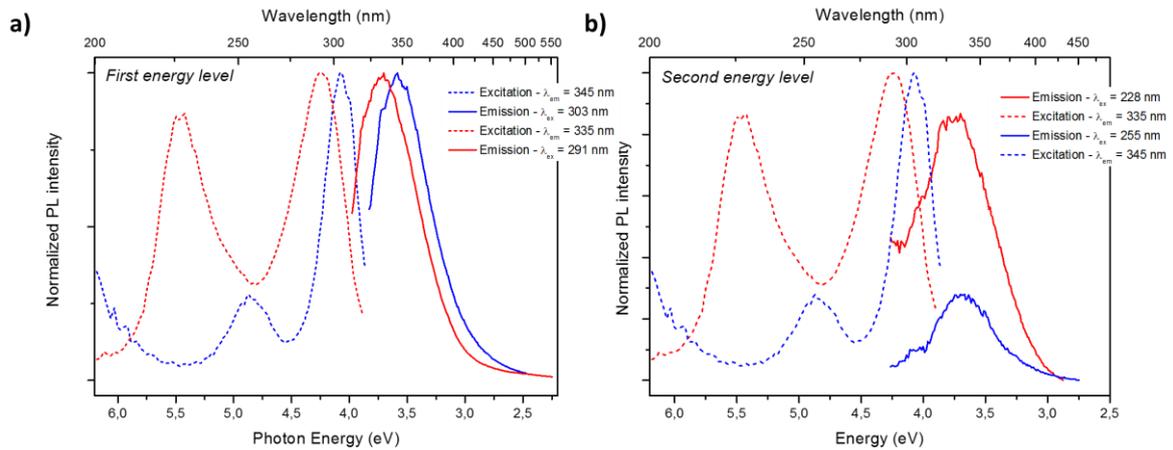
**Figure II-25** Spectres de photoluminescence des nanoparticules de GaN préparées en présence d'ammoniac (#8).

Cependant, une plus grande largeur à mi-hauteur est observée lorsque l'échantillon est excité à plus hautes énergies. On passe d'une FWHM de 0,64 eV pour  $\lambda_{ex} = 291$  nm (courbe rouge) à 0,89 eV pour  $\lambda_{ex} = 256$  nm. Cette augmentation de FWHM est corrélée avec la présence d'un épaulement centré à 319 nm (3.9 eV). Celui-ci est clairement identifiable lors d'une excitation à 255 nm (courbe verte). L'origine de cet épaulement est probablement liée à la présence d'une seconde population minoritaire de particules. Cette population minoritaire posséderait une taille moyenne plus faible, ce pourquoi son émission (plus énergétique que l'émission principale) n'est observée que lorsque l'échantillon est excité à de plus hautes énergies. Une autre explication possible est l'observation d'une autre contribution de type excitonique lorsque l'excitation est plus énergétique. Cependant, l'hypothèse d'une seconde population de particules est privilégiée du fait du moins bon contrôle des conditions de réaction lors des expériences réalisées avec le mélange hexane-ammoniac, notamment les fluctuations de pressions (voir II.3.3).

Les différences d'intensités entre l'excitation et l'émission pour les spectres à 225 nm sont dues au faible nombre de photons émis par la lampe dans l'UV lointain conjugué à l'absorption du solvant à partir de 230 nm.

La contribution principale présente des caractéristiques similaires à celle des QDs élaborés dans le cyclohexane supercritique. On remarque notamment que le maximum d'émission de cette contribution est fortement décalé vers les plus hautes énergies par rapport au GaN massif. De plus, la structuration du spectre d'excitation permet de confirmer l'observation de phénomènes de confinement quantique sur ces échantillons.

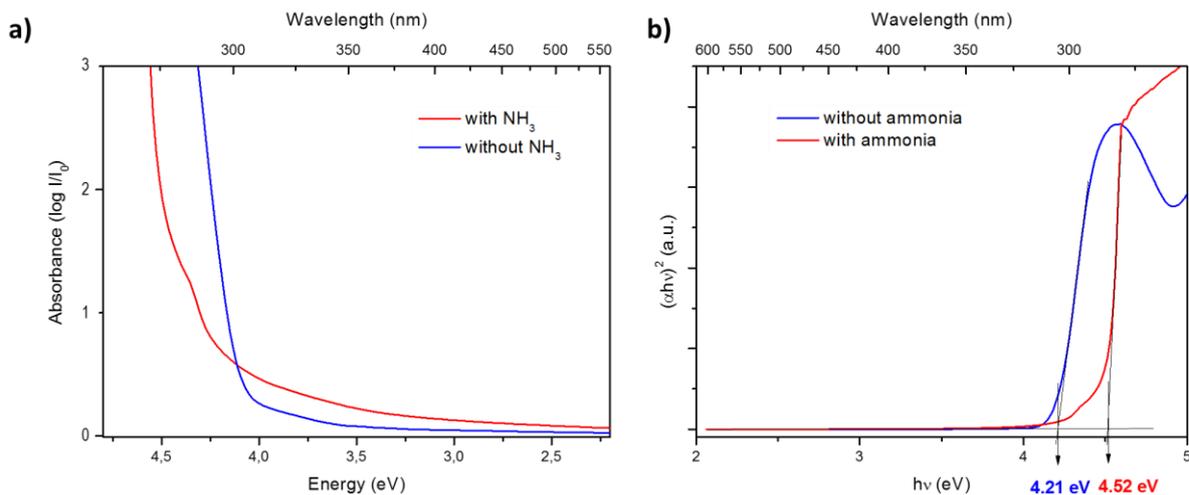
La comparaison entre les QDs de GaN élaborés avec (spectre rouge) et sans ammoniac (spectre bleu) dans le milieu réactionnel est présentée Figure II-26. Les émissions pour les deux niveaux d'excitation préférentiels sont exposées.



**Figure II-26** Comparaison des spectres de luminescence des particules de GaN élaborées avec (en rouge, #8) et sans ammoniac (en bleu, #7). Les émissions à partir de a) l'excitation principale et b) le second niveau d'excitation sont présentées

Le décalage conjugué des maxima des longueurs d'onde d'émission de 340 à 335 nm (3,59 à 3,72 eV) et des longueurs d'onde d'excitation (principale) de 304 à 292 nm (4,07 à 4,24 eV) entre les particules préparées avec et sans  $\text{NH}_3$  est en accord avec une différence de taille moyenne entre les deux populations de particules. Un décalage proche entre les deux contributions secondaires est aussi mesuré (Figure III-26b). Une diminution de taille moyenne de 0,3 nm entre les deux échantillons (3,1 nm pour les particules élaborées dans le cyclohexane contre 2,8 nm pour celles élaborées en présence de  $\text{NH}_3$ ) liée à la réduction du temps de séjour de 22 s (#7) à 14 s (#8) explique cette observation. Ces mesures démontrent l'influence des conditions de réaction, notamment le temps de séjour sur les propriétés optoélectroniques des matériaux élaborés par notre approche.

Ainsi, un décalage de l'énergie de bande interdite entre les deux échantillons est attendu, les spectres d'absorption UV-visible sont présentés Figure II-27a.



**Figure II-27** a) Comparaison des spectres d'absorption UV-visible des particules de GaN élaborées avec (en rouge, #8) et sans ammoniac (en bleu, #7). b) Diagramme de Tauc des NPs de GaN préparées avec (en rouge) et sans ammoniac (en bleu)

Un décalage entre les fronts d'absorption est observé. Un front d'absorption de 4,3 eV a été mesuré (par construction géométrique) ce qui constitue un décalage de 0,31 eV vers de plus hautes énergies comparé à l'échantillon préparé dans le cyclohexane. Cette observation est en accord avec la différence de taille

mesurée. Les spectres d'absorption des QDs élaborés en présence d'ammoniac présente un épaulement vers 4,3 eV qui est proche du niveau maximum d'excitation mesuré sur les spectres d'excitation en PL. Cet épaulement peut donc être dû à un premier niveau d'absorption, responsable de la luminescence, proche de la bande interdite des QDs de GaN.

La détermination des bandes interdites des matériaux a été effectuée à l'aide du diagramme de Tauc. Une augmentation significative des énergies de bandes interdites a été mesurée. En effet, des bandes interdites de 4,21 et 4,52 eV sont extrapolés pour les NPs préparées dans le cyclohexane et le mélange hexane-ammoniac, respectivement. Le décalage par rapport à la bande interdite nitrure de gallium cubique ( $\sim 3,3$  eV) en volume (« bulk ») est important, et traduit donc l'effet de confinement quantique.

La méthodologie employée dans ce chapitre permet donc la formation en continu de quantum dots de nitrure d'éléments III. Les quantum dots élaborés présentent d'intenses luminescences dans l'UV et de faibles largeurs à mi-hauteur traduisant une distribution en taille satisfaisante par rapport à d'autres exemples de la littérature pour des échantillons de GaN élaborés en solution ( $\sim 0,65$  eV<sup>14</sup>,  $\sim 0,70$ eV<sup>47</sup>). Cependant ces FWHM sont tout de même relativement larges comparées par exemple aux émissions Figure II-22, c'est pourquoi des mesures basses température n'ont pas été effectuées avec ces échantillons.

La partie suivante traite de l'effet de la fonctionnalisation *in situ* et *ex situ* sur les propriétés optiques des nanoparticules de GaN préparées dans le cyclohexane supercritique.

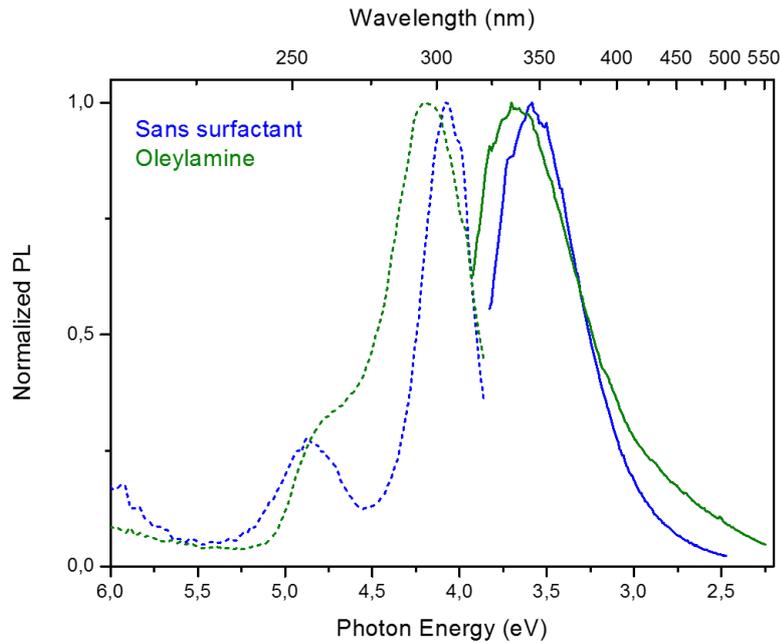
## II.4.1 Fonctionnalisation des particules de GaN

L'influence de la fonctionnalisation sur les propriétés de PL des dispersions obtenues est étudiée dans cette partie. Ici, l'étude de la photoluminescence donne aussi une indication sur la qualité des dispersions obtenues.

### II.4.1.1 Fonctionnalisation *in situ* des particules de GaN

L'effet de l'ajout d'OLA dans le milieu réactionnel (*in situ*) sur la PL est présenté Figure II-28. Les spectres sont normalisés pour faciliter la comparaison.

Des spectres de photoluminescence similaires (dans l'UV) à ceux des NPs préparées sans OLA sont mesurés pour l'échantillon élaboré avec l'OLA. Un léger décalage des maxima d'émission et d'excitation (de 6 nm) sont relevés pour les NPs préparés dans l'OLA, en adéquation avec les différences de tailles mesurées Figure II-27, à savoir 2,8 nm pour les NPs élaborées en présence d'OLA et 3,1 nm pour celles sans OLA dans le milieu réactionnel. Similairement aux particules élaborées dans l'hexane (Figure II-21b), une émission non négligeable dans le visible est observée pour l'échantillon préparé en présence d'OLA entre 2,5 et 3,0 eV. L'origine de cette émission est soit liée à la présence de défauts dans les particules soit à la présence de particules de tailles plus élevées dans ces solutions ou à la luminescence de l'oleylamine.



**Figure II-28** Spectres de photoluminescence de particules préparées sans OLA (en bleu, #7) et en présence d'OLA (en vert, #9).

En outre, sans normalisation, il est à noter que les intensités des luminescences sont plus fortes (x2) pour les particules préparées en présence d'OLA, du fait de la plus grande stabilité en solution des particules, démontrant une plus grande quantité de particules dispersées et donc l'interaction de l'OLA avec les NPs, voir Tableau II-3.

**Tableau II-3** Propriétés de PL des NPs avant et après fonctionnalisation *in situ*

Fonctionnalisation	FWHM (eV)	$\lambda_{\max}$ exc (nm/eV)	$\lambda_{\max}$ em (nm/eV)	Intensité (Count)	D (nm)
Aucune	0,60	303 / 4,09	343 / 3,61	7415	3,1
<i>In situ</i> OLA	0,73	297 / 4,19	338 / 3,66	18738	2,8

L'ajout d'OLA dans le milieu réactionnel influence la taille moyenne des particules collectées et permet la mise en solution d'une plus grande quantité de nanoparticules.

Les analyses effectuées après traitements *ex situ* des NPs de GaN sont discutées dans la partie suivante.

#### II.4.1.2 Fonctionnalisation *ex situ* des NPs de GaN

Des traitements post-synthèse ont aussi été envisagés afin d'obtenir des dispersions stables. Dans un premier temps, des ultrasons de fortes énergies ont été utilisés ; puis des traitements par mûrissement digestif ont été effectués sur les poudres. La méthode de mûrissement digestif employée est décrite avec précision dans l'annexe 4.

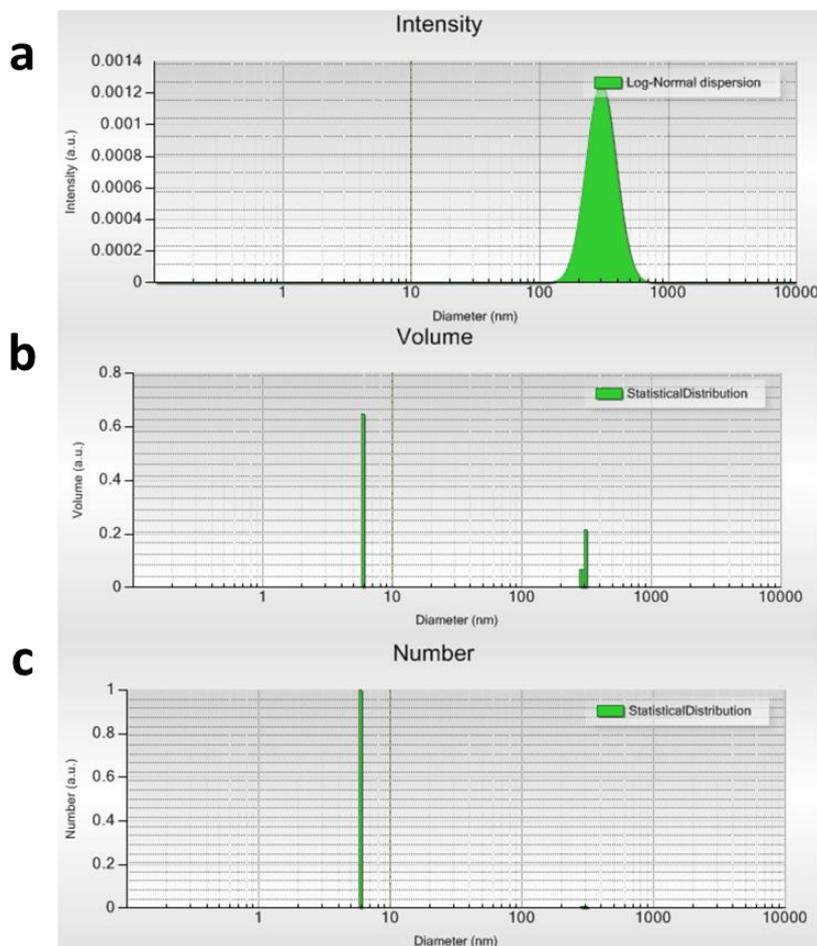
##### - Dispersion aux ultrasons

Des solutions de NPs élaborées dans le cyclohexane ont été utilisées pour cette étude. Celles-ci ont été mises en présence d'un fort excès d'OLA : 1 mL dans 5 mL de solution comportant ~30 mg de GaN. Les solutions sont ensuite passées sous ultrasons à l'aide d'un sonicateur Vibra-cell™ 75042 (Bioblock Scientific, 500 W, 20 kHz) opérant à 40 % (200 W), pendant 1 heure avec 2 secondes de pulse pour 3

secondes d'attente. Les solutions sont mises dans un bain d'eau glacée afin d'éviter l'évaporation du cyclohexane, lié à l'échauffement généré par les ultrasons.

L'objectif de ces expériences est de désagréger les amas de NPs à l'aide des ultrasons puis de fonctionnaliser les nouvelles surfaces disponibles à l'aide du surfactant, afin d'obtenir des dispersions plus stables dans le temps.

Des mesures diffusion dynamique de la lumière (DLS) ont donc été effectuées à l'aide d'un DLS : VASCO, CORDOUAN Technologies. Il n'a pas été possible de collecter des mesures valides pour les échantillons avant sonication du fait de la trop grande polydispersité de l'échantillon dû à la formation d'agrégats de tailles aléatoires. Les conditions de mesures (temps d'acquisition, intensité lumineuse) ont été optimisées afin d'obtenir un signal cohérent et non saturé.



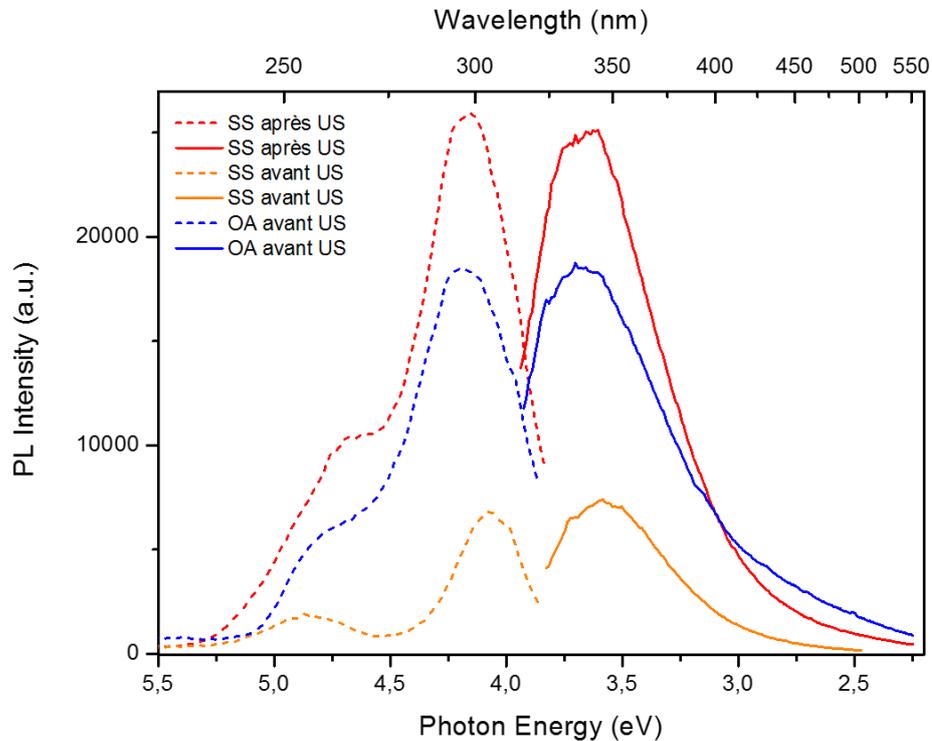
**Figure II-29** Résultats DLS : a) en intensité, b) en volume, c) en nombre, après traitement à la sonde ultrasons pendant 6 heures

Une grande différence est observée entre les différentes méthodes d'analyses du signal DLS. En effet, les agrégats de tailles élevées (200-300 nm) apportent une grande contribution au signal mesuré en intensité et apparaissent comme fortement majoritaires. Cependant, lorsque le signal est analysé en volume et en nombre (Figure II-29b, II-29c), deux populations de tailles peuvent être identifiées : des agrégats de plusieurs centaines de nanomètres qui ne sont toujours pas détruits après plusieurs heures de traitement, et des particules individuelles, d'environ 6 nanomètres. L'analyse en nombre montre que la majorité des objets en solution est des particules isolées, démontrant l'intérêt du traitement aux ultrasons pour la dispersion des nanoparticules.

Les tailles mesurées en DLS prennent en compte le rayon hydrodynamique des objets. On considère qu'un greffon d'oleylamine à la surface d'une nanoparticule possède une taille d'approximativement

2,0 nm.<sup>50</sup> Une taille d'approximativement 6 nanomètres est en accord avec la formations de nanoparticules fonctionnalisées : nanoparticule ~3 nm et deux greffons de ~2 nm (un de chaque côté de la NP) d'oleylamine, soit approximativement 7 nm.

L'efficacité de l'étape de sonication sur la dispersion des particules en solution est vérifiée par la photoluminescence des solutions colloïdales obtenues.



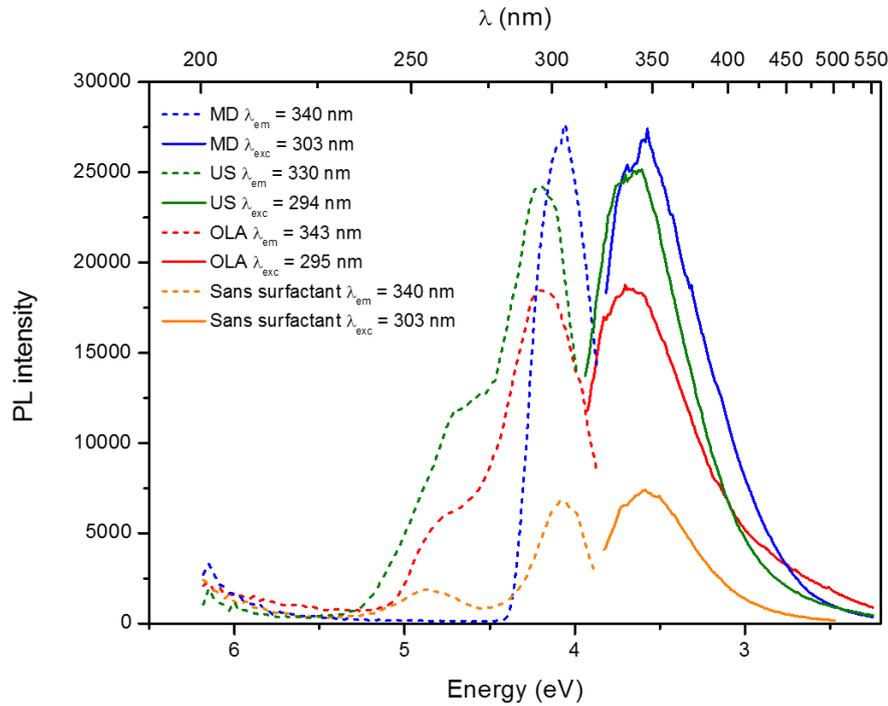
**Figure II-30** Spectres de photoluminescence des NPs de GaN élaborées dans le cyclohexane (en orange, #7), après le traitement ultrasons (en rouge) et élaborées dans le cyclohexane en présence d'OLA (en bleu, #9)

Une augmentation conséquente de l'intensité de la luminescence est mesurée après l'étape de sonication (courbe rouge) après une heure de pulse. Cette augmentation est attribuée à la présence d'un plus grand nombre de NPs en solution. De plus, les maxima d'excitation et d'émission sont légèrement décalés d'environ 5 nm, indiquant une diminution de la taille moyenne des NPs en solution. Ces deux observations sont en accord avec la désagrégation des agrégats suivi de la fonctionnalisation des nanoparticules détachées (en accord avec la diminution de la sédimentation). En outre, une largeur à mi-hauteur réduite par rapport aux NPs fonctionnalisées *in situ* a été mesurée.

Les solutions obtenues présentent toujours les mêmes propriétés de luminescence après quelques jours, une faible sédimentation des agrégats étant observée après le traitement.

#### - Mûrissement digestif

La photoluminescence des solutions de QDs de GaN obtenues après l'étape de mûrissement digestif est présentée Figure II-31.



**Figure II-31** Spectres de photoluminescence des NPs de GaN. En orange: particules préparées dans le cyclohexane supercritique, en rouge (#7): fonctionnalisation *in situ* à l'aide de l'OLA (#9), en vert : fonctionnalisation *ex situ* par traitement aux ultrasons en présence d'OLA (US) et en bleu: fonctionnalisation *ex situ* à l'aide de l'OLA par mûrissement digestif (MD)

Une forte augmentation des intensités des signaux collectés pour les particules fonctionnalisées est notable, comparable à celle précédemment identifiée après traitements aux ultrasons. Cette observation s'explique par la présence d'un plus grand nombre de particules et donc de centres luminescents en suspension. Les mêmes maxima d'excitation ( $\lambda = 305 \text{ nm}$ ) et d'émission ( $\lambda = 345 \text{ nm}$ ) sont observés pour les particules avant et après mûrissement digestif, en accord avec la formation de NPs de taille similaire (Tableau II-4). Les particules préparées avec l'OLA *in situ*, ayant un diamètre plus faible, présente un décalage des maxima vers des énergies plus élevées, comme attendu.

La coupure du spectre d'excitation correspondant aux NPs après mûrissement digestif, aux énergies supérieures à 4,4 eV, est due à l'absorption du solvant utilisé : le toluène ( $\lambda_{\text{Cutoff}} \sim 285 \text{ nm}$ ).<sup>51</sup>

L'étape de mûrissement digestif impacte donc principalement la dispersion des particules en solution, ce qui présente un intérêt capital pour l'utilisation de NPs (spin coating) envisagés dans le cadre du projet M3 où l'utilisation de solutions dispersées est privilégiée.

**Tableau II-4** Propriétés de PL des NPs avant et après fonctionnalisation *in* et *ex situ*

	D (nm)	FWHM (eV)	$\lambda_{\text{max exc}}$ (nm/eV)	$\lambda_{\text{max em}}$ (nm/eV)	Intensité (Count)
<b>Non fonctionnalisées</b>	3,1	0,60	303 / 4,09	343 / 3,61	7415
<b><i>In situ</i> OLA</b>	2,8	0,73	297 / 4,19	338 / 3,66	18738
<b><i>Ex situ</i> Ultrasons</b>	3,1	0,67	298 / 4,18	339 / 3,65	24950
<b><i>Ex situ</i> M-D</b>	3,1	0,70	303 / 4,09	343 / 3,61	27214

Les deux traitements post-synthèse ont clairement démontré une efficacité supérieure à la fonctionnalisation *in situ* : une meilleure dispersion ainsi que de meilleures propriétés optiques sont mesurées pour ces échantillons, voir Tableau II-4. En effet, la largeur à mi-hauteur de la

photoluminescence de NPs est augmentée par l'ajout de l'OLA *in situ*, confirmant l'influence de ce surfactant lors des étapes de germination croissance.

Les spectres de photoluminescence montrés dans ce chapitre confirment l'apport de notre technique de synthèse pour la formation de quantum dots de haute qualité. D'intenses luminescences dans l'ultraviolet sont observées sur les échantillons de GaN élaborés. De plus, les largeurs à mi-hauteur mesurées sur les spectres d'émission de nos matériaux sont comparables ou plus étroites aux meilleurs résultats observés dans la littérature sur la préparation de GaN en solution. Des luminescences dues à la présence de défauts ne sont généralement pas observées. En outre, des relations tailles-propriétés des QDs obtenus ont été mises en avant dans cette partie.

L'allure d'émissions à température ambiante semble en accord avec des émissions excitoniques (proche niveau de la bande interdite) observables avec des semi-conducteurs. La largeur à mi-hauteur relativement étroite traduirait alors une distribution d'émissions excitoniques (généralement fines) du fait de la distribution en taille et donc de bande interdite des QDs obtenus. Ce type d'émissions à température ambiante proche de la bande interdite, appelé « near bandedge emission », est communément répertorié dans des matériaux tels que le ZnO.<sup>52,53</sup>

## II.5. Conclusions et perspectives

Dans ce chapitre, l'élaboration de nanoparticules de nitrure de gallium en continu et en conditions supercritiques a été réalisée. A la connaissance des auteurs, ceci représente la première démonstration de synthèse de nitrures d'éléments III avec une voie d'élaboration continue et rapide.

Dans une première partie, la préparation de NPs de GaN à partir du tris(diméthylamido) gallane a été établie. La caractérisation des matériaux a permis d'identifier des nanoparticules de GaN de faibles tailles (~ 3nm), de phase cubique, présentant une forte luminescence dans l'ultraviolet ( $\lambda_{\max} = 343$  nm) ainsi qu'une pureté élevée (XPS). Une étude PDF permet de mettre en lumière la structure complexe des nanoparticules obtenues, comportant les trois polymorphes du GaN. Une architecture de type cœur@écorce peut être envisagée avec : un cœur de structure zinc blende ou würtzite et une écorce de structure NaCl (hypothèse privilégiée).

Des phénomènes de confinement quantique, attendus pour des particules de GaN de cette taille, ont pu être constatés du fait du décalage des maxima d'excitation et d'émission vers de plus hautes énergies. De plus, un second pic d'excitation est présent à de plus hautes énergies, indiquant une discrétisation des niveaux d'énergie, preuve supplémentaire du confinement quantique des particules.

Dans un second temps, de l'ammoniac a été ajouté dans le milieu réactionnel. Les nanoparticules obtenues par cette voie présentent une structure et des propriétés de surface légèrement différentes. La formation de GaN a pu être confirmée. Les différences de structures et de propriétés de surface des NPs préparées avec et sans ammoniac s'expliquent par des différences de mécanismes réactionnels induits par la présence d'ammoniac dans le système. En effet, un intermédiaire réactionnel différent est stabilisé lors de la réaction du TDGa avec l'ammoniac.

Enfin, des études sur la fonctionnalisation des particules ont été conduites à la fois *in situ* et *ex situ*. Une étude préliminaire a conduit au choix de l'oleylamine. L'ajout de l'OLA *in situ* semble affecter les étapes de germination/croissance, favorisant la germination, potentiellement du fait de changements de viscosité dans le système induits par ces molécules. La fonctionnalisation *in situ* n'est pas suffisamment efficace et généralement le greffage de l'OLA s'effectue sur de larges agrégats. Les expériences *ex situ* se sont montrées concluantes et ont permis une amélioration de la dispersion des particules en solution. Cependant, un long temps de traitement (1,5 – 3 heures ; 10 – 30 secondes pour les expériences *in situ*) est nécessaire afin d'obtenir de bons résultats.

Les propriétés optiques, notamment la photoluminescence, des nanoparticules de GaN obtenues sont excellentes par comparaison aux études sur la synthèse de NPs de nitrure de gallium par voie liquide : largeur à mi-hauteur réduite et moins d'émission dans le visible. De plus, l'étude de la PL permet de confirmer la quasi absence de défauts dans les matériaux élaborés en conditions supercritiques qui induisent des émissions dans le visible notamment vers les longueurs d'onde bleues (~400 nm) et vertes (~ 550 nm).

Cette voie de synthèse est innovante et reproductible pour la formation continue de NPs de GaN de haute qualité présentant de bonnes propriétés optiques. Néanmoins, cette méthodologie ne permet d'envisager la formation de la solution solide  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ). En effet, le précurseur équivalent pour l'indium, le tris(diméthylamido) indium III, n'est pas stable chimiquement et donc indisponible commercialement. Il n'est donc pas possible de former la solution solide (InGa)N par cette chimie.

Il a donc fallu envisager la synthèse de nanoparticules de nitrures à partir d'une source d'azote et d'une source métallique (d'indium et de gallium). Dans le chapitre suivant, différentes chimies vont être explorées afin d'obtenir des nitrures de manière systématique et reproductible dans le but de former la solution solide (InGa)N.

## REFERENCES

- (1) Chichibu, S.; Okumura, H.; Nakamura, S.; Feuillet, G.; Azuhata, T.; Sota, T.; Yoshida, S. Exciton Spectra of Cubic and Hexagonal GaN Epitaxial Films. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1997**, *36*, 1976.
- (2) Marchand, R.; Tessier, F.; DiSalvo, F. J. New Routes to Transition Metal Nitrides: And Characterization of New Phases. *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 297–304.
- (3) Schwenzer, B.; Hu, J.; Seshadri, R.; Keller, S.; DenBaars, S. P.; Mishra, U. K. Gallium Nitride Powders from Ammonolysis: Influence of Reaction Parameters on Structure and Properties. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 5088–5095.
- (4) Green, M. Solution Routes to III–V Semiconductor Quantum Dots. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2002**, *6*, 355–363.
- (5) Tris(dimethylamino)gallium Dimer. *Wikipedia, the free encyclopedia*, 2014.
- (6) Waggoner, K. M.; Olmstead, M. M.; Power, P. P. Structural and Spectroscopic Characterization of the Compounds  $[Al(NMe_2)_3]_2$ ,  $[Ga(NMe_2)_3]_2$ ,  $[(Me_2N)_2Al\{\mu-N(H)1-Ad\}]_2$  (1-Ad = 1-Adamantanyl) and  $[Me(\mu-NPh_2)Al]_2NPh(\mu-C_6H_4)$ . *Polyhedron* **1990**, *9*, 257–263.
- (7) Bellaiche, L.; Wei, S.-H.; Zunger, A. Bond-Length Distribution in Tetrahedral versus Octahedral Semiconductor Alloys: The Case of Ga 1- X In X N. *Phys. Rev. B* **1997**, *56*, 13872.
- (8) Yamaguchi, M.; Shibasaki, M. Gallium Trichloride. In *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*; John Wiley & Sons, Ltd, 2001.
- (9) Mičić, O. I.; Ahrenkiel, S. P.; Bertram, D.; Nozik, A. J. Synthesis, Structure, and Optical Properties of Colloidal GaN Quantum Dots. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 478.
- (10) Gonsalves, K. E.; Rangarajan, S. P.; Carlson, G.; Kumar, J.; Yang, K.; Benaissa, M.; José-Yacamán, M. Optical and Microstructural Characterization of Chemically Synthesized Gallium Nitride Nanopowders. *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *71*, 2175.
- (11) Pan, G.; Kordesch, M. E.; Van Patten, P. G. New Pyrolysis Route to GaN Quantum Dots. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 3915–3917.
- (12) Janik, J. F.; Wells, R. L.; Coffey, J. L.; St. John, J. V.; Pennington, W. T.; Schimek, G. L. Nanocrystalline Aluminum Nitride and Aluminum/Gallium Nitride Nanocomposites via Transamination of  $[M(NMe_2)_3]_2$ , M= Al, Al/Ga (1/1). *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 1613–1622.
- (13) Thermophysical Properties of Fluid Systems <http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/> (accessed Mar 17, 2016).
- (14) Gyger, F.; Bockstaller, P.; Gröger, H.; Gerthsen, D.; Feldmann, C. Quantum-Confined GaN Nanoparticles Synthesized via Liquid-Ammonia-in-Oil-Microemulsions. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 2939.
- (15) Chapter 1. The Preparation of II&#8211;VI Semiconductor Nanomaterials. In *RSC Nanoscience & Nanotechnology*; Royal Society of Chemistry: Cambridge, 2014; pp. 1–52.
- (16) Mørup, S.; Jiang, J. Z.; Bødker, F.; Horsewell, A. Crystal Growth and the Steady-State Grain Size during High-Energy Ball-Milling. *EPL Europhys. Lett.* **2001**, *56*, 441.
- (17) Pan, G.; Kordesch, M. E.; Van Patten, P. G. New Pyrolysis Route to GaN Quantum Dots. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 3915–3917.
- (18) Xu, F.; Xie, Y.; Zhang, X.; Zhang, S.; Shi, L. A Benzene-Thermal Metathesis Route to Pure Metastable Rocksalt GaN. *New J. Chem.* **2003**, *27*, 565–567.
- (19) Dey, T.; Khuntia, P.; Mahajan, A. V.; Kumar, N.; Sundaresan, A.  $^{119}Sn$  NMR Probe of Magnetic Fluctuations in  $SnO_2$  Nanoparticles. *EPL Europhys. Lett.* **2011**, *96*, 67008.
- (20) Magnetic properties and magnetocaloric effects in amorphous and crystalline  $Gd_{55}Co_{35}Ni_{10}$  ribbons <http://phys.scichina.com:8083/sciGe/EN/abstract/abstract507749.shtml> (accessed Jul 2, 2015).
- (21) Egami, T.; Billinge, S. J. L. Underneath the Bragg Peaks. *Mater. Today* **2003**, *6*, 57.

- (22) Juhás, P.; Farrow, C.; Yang, X.; Knox, K.; Billinge, S. Complex Modeling: A Strategy and Software Program for Combining Multiple Information Sources to Solve Ill Posed Structure and Nanostructure Inverse Problems. *Acta Crystallogr. Sect. Found. Adv.* **2015**, *71*, 562–568.
- (23) Petkov, V.; Gateshki, M.; Choi, J.; Gillan, E. G.; Ren, Y. Structure of Nanocrystalline GaN from X-Ray Diffraction, Rietveld and Atomic Pair Distribution Function Analyses. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 4654.
- (24) Yu, M.; Drabold, D. A. Density Dependence of the Structural and Electronic Properties of Amorphous GaN. *Solid State Commun.* **1998**, *108*, 413–417.
- (25) Benkabou, F.; Becker, P.; Certier, M.; Aourag, H. Structural and Dynamical Properties of Zincblende GaN. *Phys. Status Solidi B Basic Res.* **1998**, *209*, 223–234.
- (26) Bhaviripudi, S.; Qi, J.; Hu, E. L.; Belcher, A. M. Synthesis, Characterization, and Optical Properties of Ordered Arrays of III-Nitride Nanocrystals. *Nano Lett.* **2007**, *7*, 3512–3517.
- (27) Dimos, K.; Jankovič, L.; Koutselas, I. B.; Karakassides, M. A.; Zbořil, R.; Komadel, P. Low-Temperature Synthesis and Characterization of Gallium Nitride Quantum Dots in Ordered Mesoporous Silica. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 1185–1194.
- (28) Kumar, M.; Pasha, S. K.; Shibin Krishna, T. C.; Singh, A. P.; Kumar, P.; Gupta, B. K.; Gupta, G. Facile Synthesis and Photoluminescence Spectroscopy of 3D-Triangular GaN Nano Prism Islands. *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 11855.
- (29) Shi, F. GaN Nanowires Fabricated by Magnetron Sputtering Deposition. In *Nanowires - Fundamental Research*; Hashim, A., Ed.; InTech, 2011.
- (30) Rodil, S. E.; Morrison, N. A.; Robertson, J.; Milne, W. I. Nitrogen Incorporation into Tetrahedral Hydrogenated Amorphous Carbon. *Phys. Status Solidia* **1999**, *174*, 25–37.
- (31) Wei, W.; Qin, Z.; Fan, S.; Li, Z.; Shi, K.; Zhu, Q.; Zhang, G. Valence Band Offset of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/wurtzite GaN Heterostructure Measured by X-Ray Photoelectron Spectroscopy. *Nanoscale Res. Lett.* **2012**, *7*, 1–5.
- (32) Chi, Y.; Zhao, L.; Yuan, Q.; Yan, X.; Li, Y.; Li, N.; Li, X. In Situ Auto-Reduction of Silver Nanoparticles in Mesoporous Carbon with Multifunctionalized Surfaces. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 13571.
- (33) Amanullah, F. M.; Pratap, K. J.; Hari Babu, V. Compositional Analysis and Depth Profile Studies on Undoped and Doped Tin Oxide Films Prepared by Spray Technique. *Mater. Sci. Eng. B* **1998**, *52*, 93–98.
- (34) Jung, W.-S. Reaction Intermediate(s) in the Conversion of  $\beta$ -Gallium Oxide to Gallium Nitride under a Flow of Ammonia. *Mater. Lett.* **2002**, *57*, 110–114.
- (35) Xu, F.; Xie, Y.; Zhang, X.; Zhang, S.; Shi, L. A Benzene-Thermal Metathesis Route to Pure Metastable Rocksalt GaN. *New J. Chem.* **2003**, *27*, 565–567.
- (36) Patent US7964482 - Deposition of group III-nitrides on Ge - Google Patente <http://www.google.ch/patents/US7964482?hl=de> (accessed Mar 4, 2016).
- (37) Stinivasan, A.; Jagannathan, K.; Hegde, M. S.; Rao, C. N. R. Studies of Surface Oxidation of Iron, Nickel and Copper by X-Ray Photoelectron Spectroscopy. *Indian J. Chem. - Sect. Inorg. Phys. Theor. Anal. Chem.* **1979**, *18*, 463–470.
- (38) Janik, J. F.; Wells, R. L. Gallium Imide, {Ga(NH)<sub>3/2</sub>}<sub>n</sub>, a New Polymeric Precursor for Gallium Nitride Powders. *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 2708–2711.
- (39) Randolph, T. W.; Carlier, C. Free-Radical Reactions in Supercritical Ethane: A Probe of Supercritical Fluid Structure. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 5146–5151.
- (40) DeSimone, J. M.; Guan, Z.; Elsbernd, C. S. Synthesis of Fluoropolymers in Supercritical Carbon Dioxide. *Science* **1992**, *257*, 945–947.
- (41) Metzger, J. O. Formation of Alkyl Radicals by Thermal Bimolecular Reaction of Alkanes and Alkenes. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 889–889.

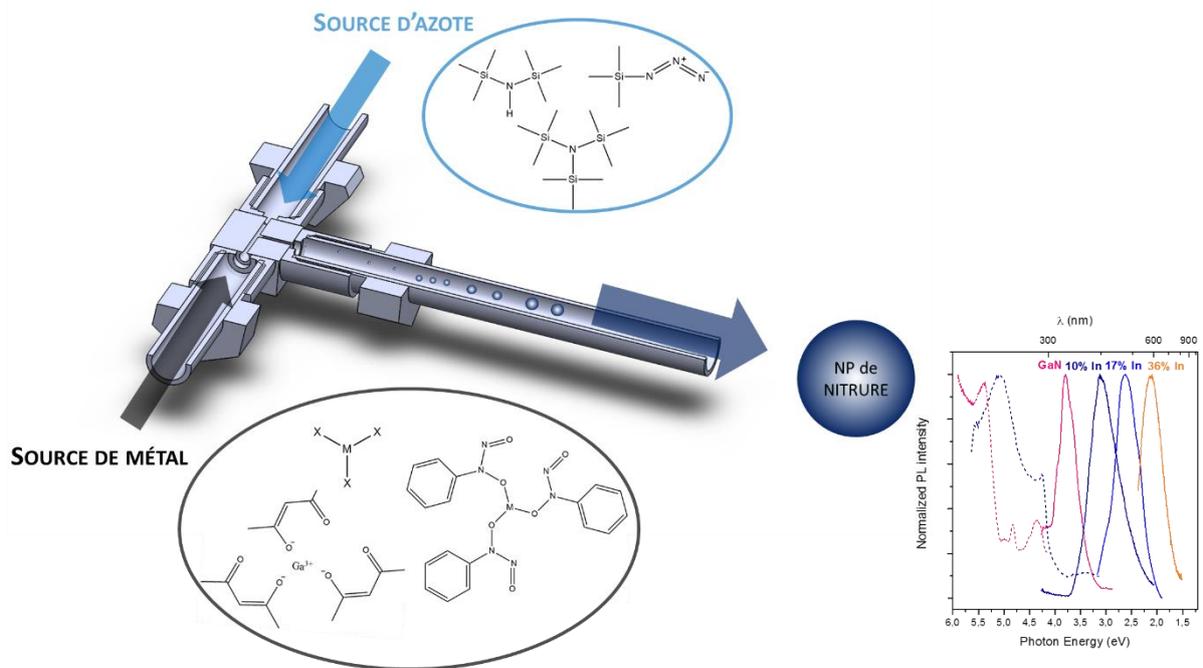
- 
- (42) Palomaki, P. K. B.; Miller, E. M.; Neale, N. R. Control of Plasmonic and Interband Transitions in Colloidal Indium Nitride Nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 14142–14150.
- (43) Harris, R. A.; Shumbula, P. M.; van der Walt, H. Analysis of the Interaction of Surfactants Oleic Acid and Oleylamine with Iron Oxide Nanoparticles through Molecular Mechanics Modeling. *Langmuir* **2015**, *31*, 3934–3943.
- (44) Shukla, N.; Liu, C.; Jones, P. M.; Weller, D. FTIR Study of Surfactant Bonding to FePt Nanoparticles. *J. Magn. Magn. Mater.* **2003**, *266*, 178–184.
- (45) Wang, J.; Zheng, C.; Ning, J.; Zhang, L.; Li, W.; Ni, Z.; Chen, Y.; Wang, J.; Xu, S. Luminescence Signature of Free Exciton Dissociation and Liberated Electron Transfer across the Junction of graphene/GaN Hybrid Structure. *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 7687.
- (46) Jiang, C. P.; Sui, Z. P.; Xu, K.; Zheng, X. H.; Liu, L.; Zhang, J. C.; Wang, X. Q.; Shen, B. Temperature-Related Exciton Features on the Ga-/N-Faces of a Free-Standing HVPE GaN. *Opt. Mater. Express* **2014**, *4*, 553–558.
- (47) Esken, D.; Turner, S.; Wiktor, C.; Kalidindi, S. B.; Van Tendeloo, G.; Fischer, R. A. GaN@ZIF-8: Selective Formation of Gallium Nitride Quantum Dots inside a Zinc Methylimidazolate Framework. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 16370–16373.
- (48) Bürger, M.; Schupp, T.; Lischka, K.; As, D. J. Cathodoluminescence Spectroscopy of Zinc-Blende GaN Quantum Dots. *Phys. Status Solidi C* **2012**, *9*, 1273–1277.
- (49) Kuykendall, T.; Ulrich, P.; Aloni, S.; Yang, P. Complete Composition Tunability of InGaN Nanowires Using a Combinatorial Approach. *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 951–956.
- (50) Wang, Z.; Wen, X.-D.; Hoffmann, R.; Son, J. S.; Li, R.; Fang, C.-C.; Smilgies, D.-M.; Hyeon, T. Reconstructing a Solid-Solid Phase Transformation Pathway in CdSe Nanosheets with Associated Soft Ligands. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2010**, *107*, 17119–17124.
- (51) UV Cutoff <http://macro.lsu.edu/HowTo/solvents/UV%20Cutoff.htm> (accessed Jul 6, 2015).
- (52) Dev, A.; Niepelt, R.; Richters, J. P.; Ronning, C.; Voss, T. Stable Enhancement of near-Band-Edge Emission of ZnO Nanowires by Hydrogen Incorporation. *Nanotechnology* **2010**, *21*, 065709.
- (53) Niu, B. J.; Wu, L. L.; Tang, W.; Zhang, X. T.; Meng, Q. G. Enhancement of near-Band Edge Emission of Au/ZnO Composite Nanobelts by Surface Plasmon Resonance. *CrystEngComm* **2011**, *13*, 3678–3681.





# Chapitre III:

## Synthèse multi-sources pour l'élaboration de la solution solide $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ( $0 \leq x \leq 1$ )



**Mots Clés:** Nitrure de gallium, nitrure d'indium, InGaN, synthèse continue, semi-conducteur, solution solide

# SOMMAIRE

III.1.	Introduction.....	132
III.2.	Formation de composés III-V à partir de triméthylsilyle.....	133
III.2.1	Réactivité des triméthylsilyles .....	133
III.2.2	Propriétés des matériaux obtenus .....	134
III.3.	Stratégie pour l'élaboration de nanoparticules d'(InGa)N.....	137
III.3.1	Choix des précurseurs et des solvants .....	137
III.3.1.1	Sources de métaux et d'azote considérées .....	137
III.3.1.2	Préparation des précurseurs de cupferronates .....	138
III.3.2	Description du procédé d'élaboration de nitrures d'éléments III .....	139
III.3.2.1	Choix des solvants .....	139
III.3.2.2	Conditions de flux.....	140
III.3.2.3	Réactivité des sources d'azote TMS <sub>3</sub> N, TMSN <sub>3</sub> et HMDS.....	142
III.4.	Formation multi-sources de nanoparticules de nitrures binaires GaN et InN .....	145
III.4.1	Chimie exploratoire vers la formation de la solution solide (InGa)N .....	145
III.4.1.1	Le tris(triméthylsilyle)amine (TMS <sub>3</sub> N) comme source d'azote pour la formation de nitrures.....	145
III.4.1.2	L'azoture de triméthylsilyle (TMSN <sub>3</sub> ) comme source d'azote pour la formation de nitrures .....	152
III.4.1.1	L'hexaméthylidisilazane (HMDS) comme source d'azote pour la formation de nitrures .....	155
III.4.2	Propriétés optiques des nitrures binaires GaN et InN.....	167
III.4.2.1	Propriétés optiques des matériaux élaborés à l'aide du TMS <sub>3</sub> N.....	167
III.4.2.1	Propriétés optiques des matériaux élaborés à l'aide du TMSN <sub>3</sub> .....	173
III.4.2.1	Propriétés optiques des matériaux élaborés à l'aide du HMDS.....	174
III.4.2.1	Origine des luminescences dans le visible .....	180
III.4.3	Bilan sur l'élaboration de nitrures d'éléments III binaires.....	183
III.5.	Formation multi-sources de nanoparticules de nitrures ternaires : In <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> N (0 ≤ x ≤ 1)....	184
III.5.1	Chimie exploratoire pour l'élaboration de la solution solide (InGa)N .....	184
III.5.1.1	Réactions entre les iodures et le TMS <sub>3</sub> N.....	185
III.5.1.1	Réactions entre les iodures et le TMSN <sub>3</sub> .....	185
III.5.1.2	Bilan sur la réactivité des halogénures.....	186
III.5.1.3	Réactions entre les cupferronates (de gallium et d'indium) et le HMDS.....	188
III.5.1.4	Homogénéité de la solution solide (In,Ga)N.....	194
III.5.2	Propriétés optiques des particules de la solution solide (InGa)N .....	196

III.5.2.1 Matériaux issus de réactions entre les iodures et le $\text{TMS}_3\text{N}$ .....	196
III.5.2.1 Matériaux issus de réactions entre les cupferronates et le HMDS.....	196
III.5.3 Bilan sur l'élaboration de nitrures d'éléments III ternaires.....	200
III.6. Conclusion .....	201

## Chapitre III. Synthèses multi-sources pour l'élaboration de la solution solide $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ( $0 \leq x \leq 1$ )

### III.1. Introduction

Dans ce chapitre, la chimie exploratoire visant à former la solution solide d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) est discutée. La stratégie sélectionnée pour la synthèse de nitrures vise ici, contrairement au chapitre II, à mettre en contact une source d'azote avec une source de métal (ici In et/ou Ga) afin de pouvoir réaliser des compositions de la solution solide (InGa)N. Ce chapitre discute premièrement des études rapportées dans la littérature qui nous ont guidé vers le choix des réactions chimiques sélectionnées.

Puis, la description du procédé et des précurseurs considérés est effectuée. L'étude porte en particulier sur l'utilisation et la chimie de trois précurseurs (source) d'azote dérivés du triméthylsilyle à savoir : le tris(triméthylsilyle) amine ( $\text{TMS}_3\text{N}$ ), l'azoture de triméthylsilyle ( $\text{TMSN}_3$ ) et l'hexaméthylidisilazane (HMDS). Ceux-ci sont mis en contact avec diverses sources métalliques : principalement des halogénures mais aussi des acétylacétonates et des cupferronates. Les diverses réactions chimiques théoriques menant à la formation de nitrures sont ensuite exposées.

La préparation continue, en milieu supercritique (ou proche critique), de nitrures d'éléments III binaires (GaN et InN), à partir des différentes sources d'azote et de métaux considérées, est tout d'abord étudiée. Les résultats obtenus en photoluminescence et en microscopie électronique qui sont les techniques les mieux adaptées pour une évaluation rapide et correcte de la qualité des matériaux préparés sont privilégiés. Des caractérisations plus détaillées des matériaux obtenus à partir des cupferronates sont réalisées par analyses MET, DRX, XPS et FTIR. L'analyse approfondie des propriétés de photoluminescence des QDs de GaN obtenus est réalisée en solution, sur dépôts solides, à température ambiante et à basse température afin de mieux appréhender la nature des transitions radiatives mises en jeu. L'analyse du milieu réactionnel permet de comprendre la chimie des réactions envisagées ainsi que les possibles interactions de surface entre les résidus de réactions et la surface des QDs.

Dans un second temps, l'élaboration continue en milieu supercritique de nitrure d'éléments III ternaire de la solution solide (InGa)N est considérée. La structure des matériaux obtenus est étudiée par DRX et XPS. La microscopie électronique permet à la fois un examen de la morphologie et de la cristallinité des nanostructures obtenues. De plus, le contrôle de la qualité du mélange atomique entre l'indium et le gallium est assuré par des mesures en microscopie électronique à balayage en transmission couplée à l'EDS. Les propriétés optiques de différents points de la solution solide sont enfin examinées dans l'ultraviolet, le visible et le proche infrarouge.

Enfin, les différents problèmes liés à la luminescence et la réactivité des différents précurseurs sont discutés. L'homogénéité des particules de nitrure ternaires est aussi discutée et comparée avec des études pertinentes de la littérature.

## III.2. Formation de composés III-V à partir de triméthylsilyle

L'une des stratégies les plus étudiées pour la formation de nanoparticules de semi-conducteurs III-V est la chimie en solution, et tout particulièrement pour les phosphures et les arséniures d'éléments III, elle se fait *via* l'utilisation de précurseurs à base de tris(triméthyl)silyle.<sup>1,2</sup> Ce type de chimie a été principalement mis en œuvre par Wells *et al.* et Gladfelter *et al.* Les exemples discutés dans ce chapitre concernent la formation de composés III-V comprenant du gallium ou de l'indium.

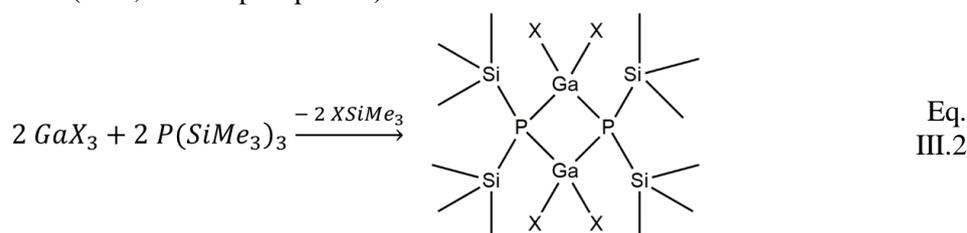
### III.2.1 Réactivité des triméthylsilyles

Lors d'une réaction classique, le précurseur de gallium, un halogénure, est mis en contact avec le tris(triméthyl)silyle (TMS) d'arséniure dans un solvant non-coordinant. De manière simplifiée, on considère que la réaction s'effectue selon l'équation III.1 (cas des arséniures) :<sup>3</sup>

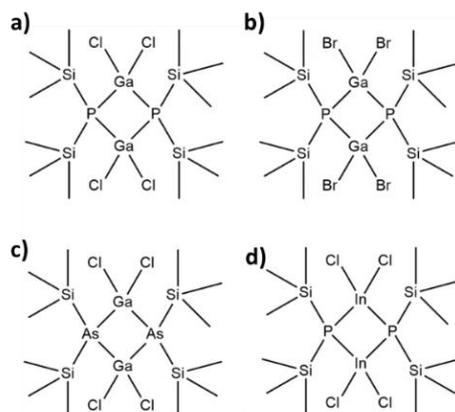


L'avantage principal de ce type de réaction de métathèse (échange de ligands) est la formation de sels TMS-X (X = Cl, I ou Br) qui sont des produits de réaction liquides<sup>4</sup> et donc facilement séparables des particules obtenues (et donc ne polluent pas les échantillons récupérés).

En s'intéressant de plus près à la chimie de ce type de réaction, lorsque ces précurseurs sont mélangés avec un halogénure, un intermédiaire réactionnel stable se forme. Celui-ci se décompose ensuite vers le produit souhaité après élévation de la température du milieu. La formation de cet intermédiaire se fait selon la réaction suivante (III.2, cas des phosphures) :<sup>5</sup>

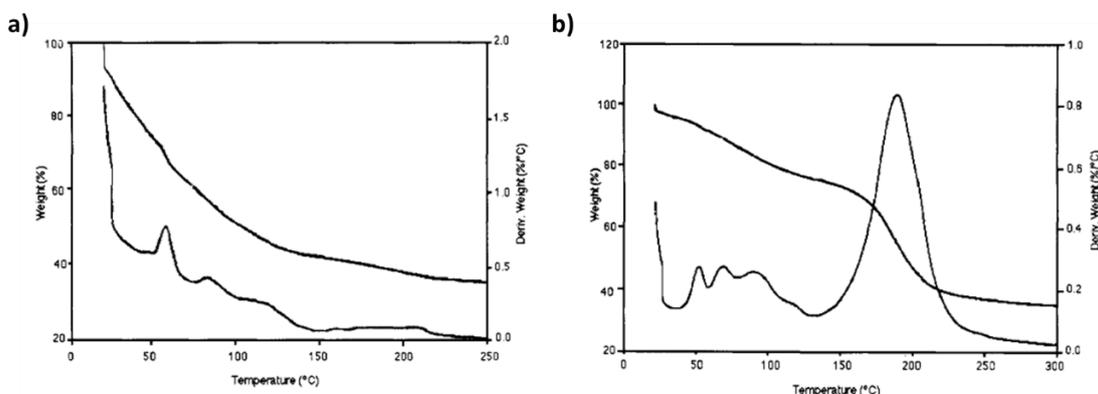


Les structures chimiques de certains intermédiaires clés pour la formation de GaP, GaAs, InP ou InAs sont représentées Figure III-1. Ceux-ci ont été isolés et leurs structures moléculaires ont pu être établies à l'aide d'analyses de DRX, de la RMN et de spectroscopie IR.<sup>6</sup>



**Figure III-1** Représentations simplifiées des intermédiaires réactionnels (isolés et stabilisés dans la littérature) issus de la réaction entre a) GaCl<sub>3</sub>, b) GaBr<sub>3</sub>, d) InCl<sub>3</sub> et TMS-P ainsi que c) GaCl<sub>3</sub> et TMS-As.

Ces intermédiaires réactionnels présentent une sous-structure Ga-As carrée similaire à celle du précurseur utilisé dans le chapitre II. Les atomes d'halogénures de la molécule sont à proximité des groupements triméthylsilyles. Malgré la relative stabilité de ces précurseurs, il est possible de les décomposer plus ou moins rapidement en fonction de la nature de l'halogénure présent dans la structure, comme montré par des études d'ATG (Figure III-2).



**Figure III-2** Décomposition thermique de deux intermédiaires réactionnels : a)  $[\text{Cl}_2\text{GaP}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  et b)  $[\text{I}_2\text{GaP}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ .

Les pertes de masses tout au long du traitement ont été attribuées à la libération de TMS-X. Dans tous les cas, l'élimination complète des groupements TMS-X est confirmée uniquement à 350 °C, correspondant à une perte de masse totale de 65% (2 équivalents molaires de TMS-X). Après ce traitement thermique, la phase GaP, correspondant à la masse restante (35%), a pu être identifiée dans les deux cas. Le composé iodé (Figure III-2b) possède une forte perte de masse à plus haute température (~ 195 °C) tandis que le composé chloré observe lui une perte de masse importante et continue dès son échauffement. La plus forte stabilité du composé iodé s'explique en partie par la formation d'un second intermédiaire stable comprenant un équivalent molaire de TMS-X qui est éliminé à 195 °C. Les autres intermédiaires (Br et Cl) ne passent pas par ce second intermédiaire et se décomposent donc plus rapidement.

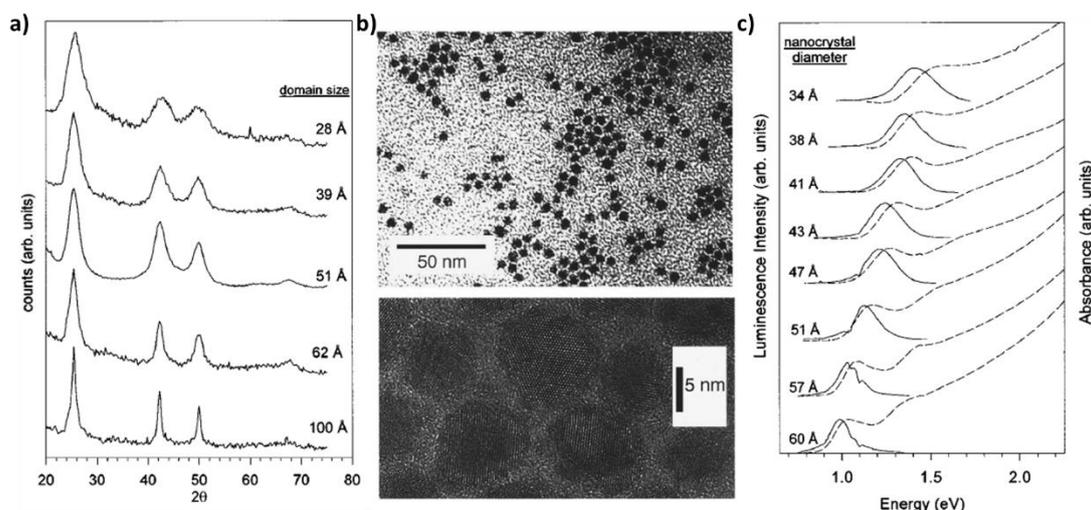
On suppose que de manière similaire lors de réactions en solution, leur décomposition s'accompagne uniquement de la libération de TMS-X.

En outre, ces précurseurs (les tris(triméthyl)silyles) ont aussi démontré une bonne réactivité avec d'autres types de sources métalliques que les halogénures telles que par exemples  $\text{In}(\text{CH}_3)_3$ ,<sup>7</sup> ou  $\text{In}(\text{Ac})_3$ .<sup>8</sup> Les mécanismes réactionnels sont alors différents mais moins clairement identifiés.

Les exemples présentés ci-après concernent la formation de composés III-V comprenant du gallium ou de l'indium à partir de tris(triméthyl)silyles.

### III.2.2 Propriétés des matériaux obtenus

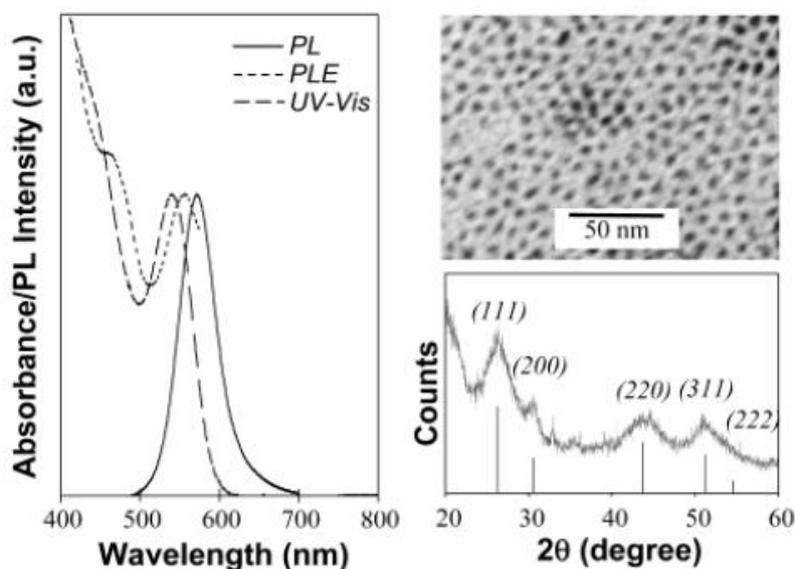
L'élaboration d'arséniures d'éléments III a pu être démontrée par la réaction de déshalogénosilylation entre  $\text{InCl}_3$  et  $[\text{As}(\text{SiMe}_3)_3]$  à des températures comprises entre 240 et 265 °C.<sup>9</sup> Les différents résultats de caractérisations des nanoparticules obtenues sont présentés Figure III-3.



**Figure III-3** a) Diffractogrammes de rayons X, b) Images MET (en haut) et MET-HR (en bas) et c) Spectres de photoluminescence (trait plein) d'absorption (tirets) en fonction de la taille de nanoparticules d'InAs élaborées à partir d'InCl<sub>3</sub> et de TMS-As.<sup>9</sup>

La réaction de métathèse présentée dans cet exemple a été effectuée dans le trioctylphosphine (TOP). Dans ce cas, le TOP sert à la fois de solvant mais aussi de stabilisant. Les particules préparées possèdent une structure cubique de type zinc blende et présentent une faible taille (< 6 nm). La variation des conditions de réactions, principalement la température, permet le contrôle de la taille des NPs obtenues. Des effets de confinement quantique ont été remarqués sur ces échantillons. Un déplacement continu des maxima d'absorptions et d'émissions vers de plus hautes énergies avec la diminution de la taille des NPs est notable. Ainsi, il est possible d'observer des émissions de PL dans le visible avec InAs qui possède normalement une bande interdite de 0,35 eV.<sup>10</sup>

La préparation de phosphures d'élément III a aussi été démontré à partir de (TMS)<sub>3</sub>P. L'exemple suivant traite de l'élaboration d'InP à partir de la réaction entre (TMS)<sub>3</sub>P et l'acétate d'indium. Les propriétés des matériaux de cet exemple sont montrées Figure III-4.<sup>8</sup>



**Figure III-4** Spectres de PL et d'absorption (à gauche), image MET (à droite, en haut) et diffractogramme des rayons X (à droite, en bas) de nanoparticules d'InP préparées à partir de TMS-P et d'In(Ac)<sub>3</sub>.

Cette réaction a été effectuée dans une solution d'octadécène en présence de TOP à une température variant entre 270 à 300 °C. Les nanoparticules obtenues présentent une structure cubique de type zinc blende et une taille moyenne de cristallites de 3,1 nm. La luminescence de ces particules est, elle aussi, déplacée vers de plus hautes énergies, en accord avec la formation de quantum dots. Les acétates sont donc une bonne alternative aux halogénures pour la formation de semi-conducteurs de type III-V.

Ainsi, l'utilisation de cette chimie permet l'obtention de nanoparticules de semi-conducteurs de type III-V de haute qualité avec une bonne monodispersité en taille et dans des conditions relativement douces, grâce notamment à la formation d'intermédiaires réactionnels stables. Ce type de procédé a aussi été breveté.<sup>11</sup>

En outre, ces réactions chimiques semblent parfaitement adaptables à nos techniques de synthèses continues en conditions supercritiques.

En parallèle, d'autres composés similaires (dérivés) à la tris(triméthylsilyl)amine sont testés dans ce chapitre. De manière équivalente, différentes sources métalliques ont été considérées : les différents halogénures principalement les chlorures et les iodures mais aussi les acétates ou acétylacétonates qui sont commercialement disponibles, ainsi que les cupferronates.

A notre connaissance seule une étude rapporte la formation de nitrures par ce type de chimie : le nitrure de tantale (qui n'est toutefois pas un nitrure d'élément III).<sup>12</sup>

### III.3. Stratégie pour l'élaboration de nanoparticules d'(InGa)N

L'élaboration de nanoparticules d'(InGa)N dans les conditions considérées dans notre étude nécessite des modifications du procédé ainsi qu'un choix judicieux des précurseurs et des solvants.

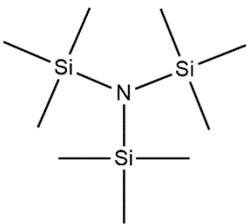
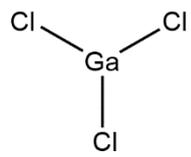
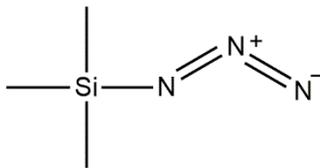
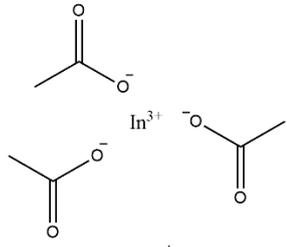
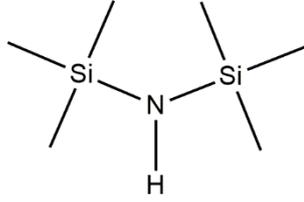
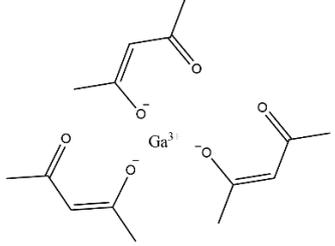
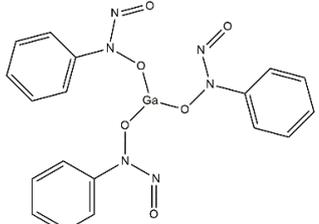
#### III.3.1 Choix des précurseurs et des solvants

##### III.3.1.1 Sources de métaux et d'azote considérées

Les différents réactifs utilisés dans ce chapitre sont répertoriés dans le Tableau III-1. Outre les chlorures, les acétates, les acétylacétonates et les cupferronates ont aussi été considérés car ils ont démontré un intérêt pour la préparation de QDs de III-V dans la littérature.<sup>13,14</sup> Aussi, en plus de la tris(triméthylsilyle) amine, des exemples de synthèses effectuées à partir de TMSN<sub>3</sub> et d'HMDS, qui présentent aussi des groupements tri(méthyl)silyles, sont mis en avant.

La structure moléculaire de tous les précurseurs envisagés est montrée Tableau III-1.

**Tableau III-1** Description des différents précurseurs considérés dans ce chapitre.

Source d'azote	Structure	Source métallique	Structure
Tris(triméthylsilyle) amine « TMS <sub>3</sub> N » Sigma-aldrich : 98%		Halogénure de métaux $MX_3$ $M = Ga, In,$ $X = I, Cl$ Exemple : GaCl <sub>3</sub> Sigma-aldrich : 99,999%	
Azoture de triméthylsilyle « TMSN <sub>3</sub> » Sigma-aldrich : 95%		Acétate d'indium $In(Ac)_3$ Sigma-aldrich : 99,99%	
Hexaméthyldisilazane « HMDS » Sigma-aldrich : 99,9%		Acétylacétonate de gallium $Ga(acac)_3$ Sigma-aldrich : 99,99%	
		Cupferronate de gallium-indium $Ga(cup)_3$ $In(cup)_3$ $In_xGa_{1-x}(cup)_3$	

Ces autres sources d'azotes ont été sélectionnées du fait de leur similitude structurale avec le TMS<sub>3</sub>N. De ce fait, on s'attend à observer une chimie similaire entre les sources métalliques et ces sources d'azote. Les réactions envisagées pour chaque type de précurseur sont exposées dans les parties suivantes. Tous les réactifs et solvants sélectionnés ont été utilisés sans purification supplémentaire.

Leurs puretés sont indiquées dans le Tableau III-1. Les réactifs sont tous disponibles commercialement sauf les cupferronates qui doivent être préparés dans le laboratoire avant utilisation.

### III.3.1.2 Préparation des précurseurs de cupferronates

La préparation des précurseurs cupferronates s'effectue à partir du mélange d'halogénures (iodure ou chlorure) de gallium ou d'indium (Sigma-aldrich, 99,999%) avec le cupferron (Sigma-aldrich, 97%, Alfa-aesar, 97%+) selon la procédure présentée Figure III-5.

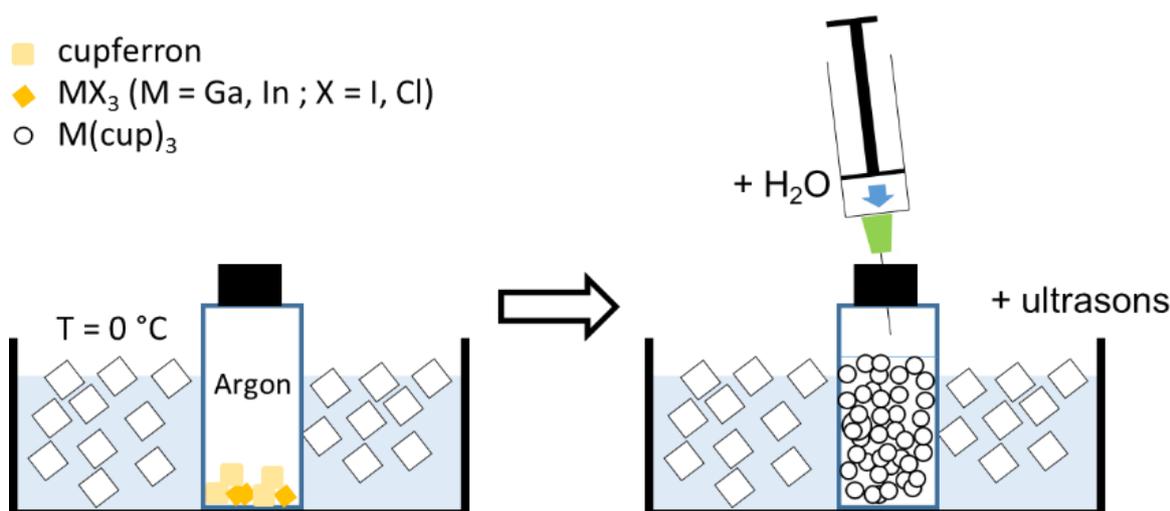
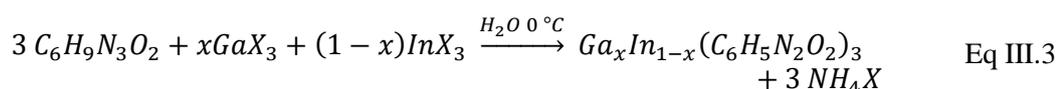


Figure III-5 Représentation schématique de la préparation de précurseur de cupferronate d'éléments III.

Le mélange d'halogénures et le cupferron sont mis en contact en boîte à gant dans un récipient de 25 mL avec un bouchon septum. L'échantillon est ensuite sorti puis mis dans une solution d'eau glacée afin d'abaisser sa température. Après quelques minutes, une solution d'eau ultra-pure froide ( $\sim 0$  °C) est injectée dans le récipient par le septum. Les deux réactifs sont instantanément solubles dans l'eau, et la production d'une grande quantité de poudre blanche a lieu en quelques secondes. L'équation III.3 décrit la réaction ayant lieu dans ses conditions, avec  $0 \leq x \leq 1$  et X = I ou Cl :



Lors de l'ajout d'eau, le cupferronate se forme quasi-instantanément, accompagné par la production de sel d'ammonium. Afin de s'assurer du maximum de conversion on laisse la solution aux ultrasons pendant 30 minutes, tout en limitant au minimum la hausse de la température de la solution (enchaînement bain de glace, passage aux ultrasons). La solution d'eau chargée en sels d'ammonium et la poudre sont séparées par centrifugation. La poudre de cupferronate est finalement placée dans une étuve (à 80 °C) pour éliminer toute trace d'eau résiduelle. Le cupferronate est mis en solution dans du toluène ou du méthanol (anhydres) avant son injection dans le système. En effet, lorsqu'il y a une concentration importante d'indium dans le cupferronate, celui-ci n'est plus soluble dans le toluène, on utilisera donc le méthanol anhydre en remplacement pour le solubiliser.

### III.3.2 Description du procédé d'élaboration de nitrures d'éléments III

#### III.3.2.1 Choix des solvants

Du fait de la variété des précurseurs pris en compte, différents solvants anhydres ont été envisagés pour leurs mises en œuvre dans notre procédé. Les sources d'azote sont toutes solubles dans les alcanes (toluène, hexane, cyclohexane). Par contre, certains précurseurs métalliques comme l'acétylacétonate de gallium présente une meilleure solubilité dans les alcools. C'est pourquoi, des mélanges de solvants (*i.e.* méthanol/cyclohexane) sont pris en compte. Les coordonnées critiques de tous les solvants et mélanges de solvants envisagés dans cette étude sont présentés Tableau III-2.

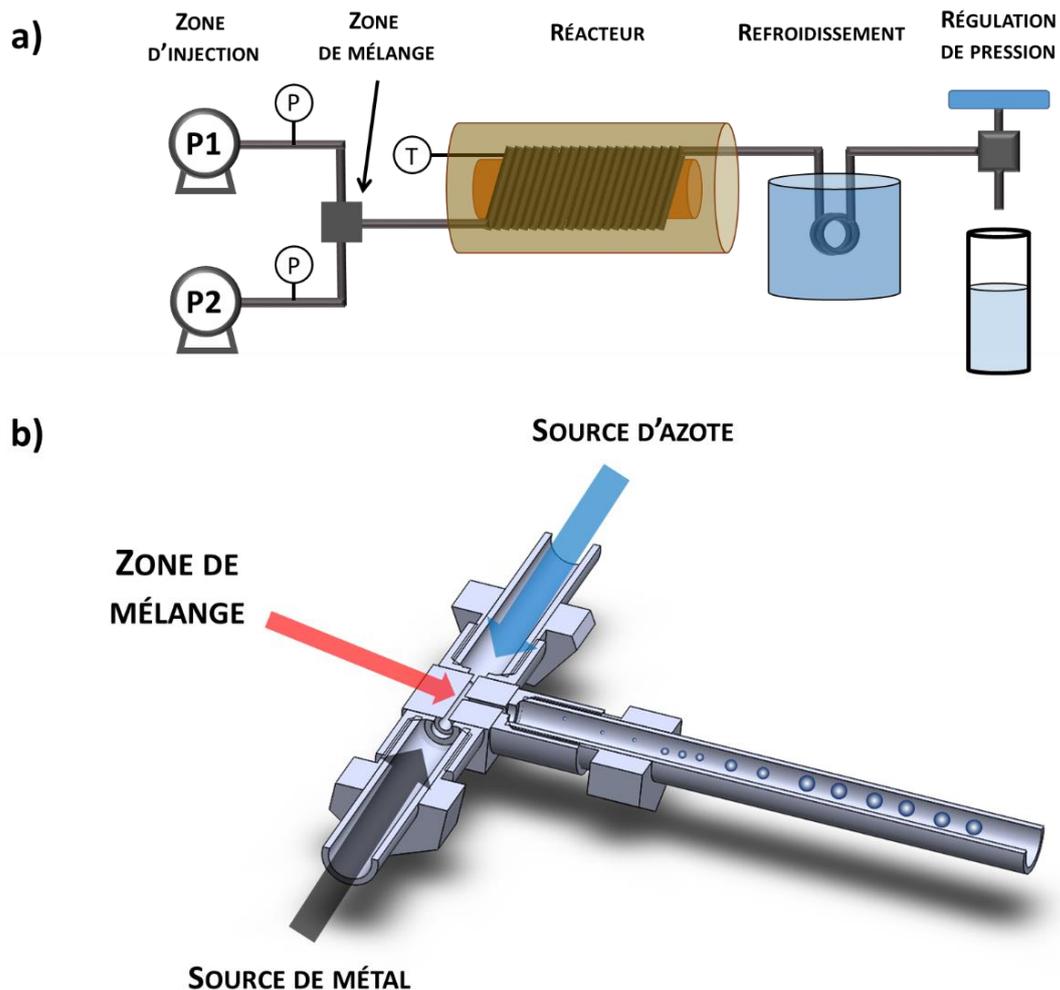
**Tableau III-2** Coordonnées critiques des fluides et mélanges de fluides considérés dans ce chapitre.

<i>Solvant (Mélange : volumique)</i>	<i>Température critique (°C)</i>	<i>Pression critique (bar)</i>
<i>Cyclohexane</i>	280,45	40,8
<i>Hexane</i>	234,67	30,3
<i>Toluène</i>	318,6	41,3
<i>Méthanol</i>	239,5	81,0
<i>Méthanol/Cyclohexane (50/50)</i>	214,8	57,8
<i>Toluène/Cyclohexane (50/50)</i>	285,2	36,4
<i>Toluène/Hexane (50/50)</i>	287,5	39,8

Contrairement au chapitre précédent l'objectif, ici, est de faire entrer en contact deux précurseurs à savoir une source d'azote et une source métallique (d'indium ou de gallium). Une modification sur le montage continu, présenté Figure II-2 et Figure II-3, est donc réalisée au niveau de la zone de mélange, voir Figure III-5b.

Le reste du montage expérimental (Figure III-5a) est similaire avec celui utilisé dans le chapitre II. En effet, un réacteur de même volume (~1,6 mL) est enroulé autour d'une cartouche chauffante (acim jouanin®) d'une puissance de 800 W, qui permet une montée en température rapide du réacteur. Les deux solutions de précurseurs sont injectées dans le système à l'aide de pompes HPLC Jasco® à un débit de 1 mL.min<sup>-1</sup> pour chaque pompe, ce qui fait un débit total de 2 mL.min<sup>-1</sup>. La pression du système est contrôlée par un régulateur de pression situé à la sortie du réacteur. Celui-ci est précédé d'une zone de refroidissement qui a un intérêt double : (i) protéger le régulateur de pression et (ii) « quencher » la réaction.

Les deux solutions sources se rencontrent au niveau du té de la zone de mélange comme montré Figure III-5. Une dizaine de centimètres séparent le té de l'entrée du réacteur (zone chaude) afin de permettre un meilleur mélange des précurseurs et la formation potentielle d'intermédiaires.



**Figure III-5** Représentation schématique a) du montage et b) de la zone de mélange utilisée dans ce chapitre.

La zone de mélange co-courant (Figure II-3) est remplacée par un té, en plaçant les deux voies d'injection face à face afin d'améliorer le mélange.<sup>15</sup> Ce type de té, disponible commercialement dans différents types de matériaux (plastiques, métaux, alliages), est facilement adaptable à notre système. La réduction du diamètre du tube de 1 à 0,3 mm au niveau de la zone de contact entre les deux flux (indiquée zone de mélange sur la Figure III-5b) permet une importante augmentation locale du nombre de Reynolds et donc une diminution du temps de micromélange (voir partie suivante). En outre, il a été démontré dans la littérature que ce type de mélangeur très simple permet d'obtenir de meilleurs temps de mélange que la majorité des mélangeurs plus complexes.<sup>16</sup>

De manière générale l'utilisation du même fluide pour les deux précurseurs est privilégiée afin d'obtenir un mélange plus rapide.

### III.3.2.2 Conditions de flux

Comme précédemment, les conditions de flux et notamment les temps de séjour sont déterminés pour chaque réaction en fonction des conditions appliquées, à partir de l'équation I.26. Dans une expérience typique, les solutions sources d'azote et de métal (ou métaux) sont préparées en boîte à gant (où tous les réactifs sont stockés) afin d'éviter la présence d'eau ou d'air dans les solutions. Les solutions sont

traitées aux ultrasons pendant 30 minutes avant l'injection dans le réacteur pour s'assurer d'une bonne solubilisation.

Au niveau de la zone de mélange, la réduction de la taille de l'écoulement de 1 mm à 0,3 mm engendre une augmentation du nombre de Reynolds significative : de 55 à 185, pour une réaction effectuée dans le toluène à 150 bar. Du fait de la faible taille de la zone de mélange, on peut considérer que la zone de mélange est dans un régime transitoire, voire turbulent.

Dans les conditions employées (écoulements transitoires ou turbulents), il est donc possible d'estimer les temps de micromélange ( $t_m$ ) à partir de l'équation III.4. On considère ici le mélange au point de rencontre des deux fluides, c'est-à-dire au niveau du té (voir Figure III-5b). Le temps de micromélange est donc calculé à partir des densités et viscosités des fluides dans les conditions de la zone de mélange à savoir : température ambiante et pression de travail.

$$t_m = k_m \left( \frac{\eta}{\varepsilon \times \rho} \right)^{1/2} \quad \text{Eq. III.4}$$

Où  $k_m$  est une constante (généralement entre 12 et 17. Ici, on utilisera 12,7 pour les calculs),<sup>17</sup>  $\eta$  et  $\rho$  sont respectivement la viscosité et la densité du fluide dans les conditions considérées.  $\varepsilon$ , le taux de dissipation cinétique ( $\text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$ ), est déterminé par l'équation suivante :

$$\varepsilon = \frac{(1/2 \rho_1 v_1^2) + (1/2 \rho_2 v_2^2)}{\rho_{\text{mél}} \times V_{\text{mél}}} \quad \text{Eq. III.5}$$

Où  $v_1$  et  $v_2$  sont les vitesses des deux fluides injectés par les pompes 1 et 2, respectivement.  $\rho_1$  et  $\rho_2$  sont les densités des fluides amenés dans la zone de mélange par les pompes 1 et 2, respectivement.  $V_{\text{mél}}$  correspond au volume de la zone de mélange ( $0,3^3 \text{ mm}^3$ ) et  $\rho_{\text{mél}}$  est la densité du mélange des deux fluides.

Les conditions de synthèse de chaque matériau discuté dans ce chapitre sont résumées dans le tableau suivant. Les temps de séjour et le temps de micromélange sont aussi indiqués dans le Tableau III-3. Toutes les réactions sont réalisées en conditions supercritiques sauf lorsque le toluène est employé à 300 °C (#4 et #10, Tableau III-3). Il est impossible d'avoir une valeur de viscosité à l'aide du logiciel Refprop® pour le mélange cyclohexane-méthanol, c'est pourquoi le nombre de Reynolds ainsi que le temps de micro-mélange dans le réacteur n'ont pas pu être déterminés pour les réactions 22, 23 et 26 (Tableau III-3).

Les temps de micro-mélanges de toutes les réactions sont de l'ordre de la microseconde, ce qui indique un mélange extrêmement rapide des deux solutions de précurseurs. Des valeurs si faibles ne sont pas observées même dans des systèmes microfluidiques, pour lesquelles on obtient généralement des valeurs de l'ordre de la dizaine de microsecondes. Elles sont donc certainement surévaluées (vers les temps courts), notamment du fait que la zone du mélange est peut-être plus volumineuse que celles considérées ici. Cependant, on peut conclure que le mélange des deux fluides est intime lors de l'entrée dans le réacteur qui se situe à une dizaine de centimètres en aval de cette zone de mélange.

**Tableau III-3** Tableau récapitulatif des réactions discutées dans ce chapitre.

N°	Source M	Source N	Solvant	T (°C)	P (bar)	Re <sub>réacteur</sub>	t <sub>s</sub> (s)	t <sub>m</sub> (μs)
1	GaCl <sub>3</sub> (OA)	TMS <sub>3</sub> N	Cyc	350	150	301	26	3,6
2	GaI <sub>3</sub>	TMS <sub>3</sub> N	Tol	350	190	403	30	2,6
3	GaI <sub>3</sub>	TMS <sub>3</sub> N	Tol & Cyc	400	160	317	23	3,3
4	InI <sub>3</sub> (OA)	TMS <sub>3</sub> N	Tol	300	175	260	33	2,6
5	InI <sub>3</sub>	TMS <sub>3</sub> N	Tol	350	150	295	29	2,7
6	InI <sub>3</sub> (OA)	TMS <sub>3</sub> N	Tol	350	150	295	29	2,7
7	InI <sub>3</sub>	TMS <sub>3</sub> N	Tol	350	190	403	30	2,6
8	Ga(acac) <sub>3</sub>	TMS <sub>3</sub> N	Tol	350	150	295	29	2,7
9	Ga(acac) <sub>3</sub>	TMS <sub>3</sub> N	Tol & Hex	400	150	313	23	2,3
10	Ga(cup) <sub>3</sub>	TMS <sub>3</sub> N	Tol	350	150	293	29	2,7
11	Ga(cup) <sub>3</sub>	TMS <sub>3</sub> N	Tol	300	150	261	33	2,7
12	GaCl <sub>3</sub>	TMSN <sub>3</sub>	Cyc	350	78	362	21	3,4
13	GaI <sub>3</sub>	TMSN <sub>3</sub>	Cyc	400	73	324	13	3,4
14	GaI <sub>3</sub>	TMSN <sub>3</sub>	Cyc	450	73	263	11	3,4
15	GaI <sub>3</sub>	TMSN <sub>3</sub>	Tol	350	155	297	29	2,7
16	GaI <sub>3</sub> (+OA)	TMSN <sub>3</sub>	Tol	350	152	297	29	2,7
17	InI <sub>3</sub>	TMSN <sub>3</sub>	Tol	350	145	300	29	2,7
18	GaCl <sub>3</sub>	TMSN <sub>3</sub>	Hex	350	75	298	19	2,2
19	GaCl <sub>3</sub>	TMSN <sub>3</sub>	Cyc	350	150	300	26	3,6
20	Ga(acac) <sub>3</sub>	TMSN <sub>3</sub>	Tol	350	160	293	29	2,7
21	GaCl <sub>3</sub>	HMDS	Cyc	350	66	346	13	3,4
22	Ga(cup) <sub>3</sub>	HMDS	Tol	400	140	329	24	2,8
23	Ga(cup) <sub>3</sub>	HMDS	Tol	300	175	260	33	2,6
24	In(cup) <sub>3</sub>	HMDS	MeOH-Cyc	350	150	N/A	11,7	N/A
25	In(cup) <sub>3</sub>	HMDS	MeOH-Cyc	400	145	N/A	8,8	N/A
26	GaI <sub>3</sub> InI <sub>3</sub>	TMS <sub>3</sub> N	Tol	350	150	301	26	2,7
27	GaI <sub>3</sub> InI <sub>3</sub>	TMSN <sub>3</sub>	Tol	350	150	301	26	2,7
28-37	In <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> (cup) <sub>3</sub>	HMDS	MeOH-Cyc	400	140	N/A	8,8	N/A

Cyc = cyclohexane, Tol = toluène, Hex = hexane et MeOH = méthanol

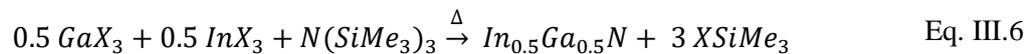
Les conditions de réactions visant à la formation de nitrures ternaires sont détaillées dans le Tableau III-3. Les réactions théoriques envisagées pour chaque expérience effectuée sont introduites dans la partie suivante.

### III.3.2.3 Réactivité des sources d'azote TMS<sub>3</sub>N, TMSN<sub>3</sub> et HMDS

#### III.3.2.3.1. Réactions envisagées à partir du TMS<sub>3</sub>N

Le TMS<sub>3</sub>N présente une structure identique au TMS<sub>3</sub>P ou TMS<sub>3</sub>As, on s'attend donc à observer une réactivité proche avec les exemples exposés précédemment dans ce chapitre. La mise en contact de ce type de précurseurs doit donc mener à la production de TMS-X (X = Cl ou I).

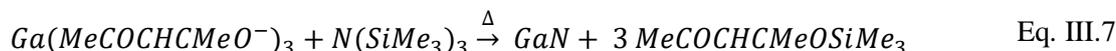
L'objectif étant de réaliser la solution solide (InGa)N le contrôle de la composition solide est simplement assuré par les concentrations initiales des solutions des précurseurs métalliques. Par exemple, pour la préparation d'In<sub>0,5</sub>Ga<sub>0,5</sub>N à partir d'iodures, on s'attend à la réaction suivante (III.6) :



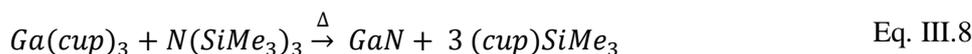
Lors de ce type de réaction, les deux halogénures de métaux sont mélangés dans la solution source. Un léger excès de TMS<sub>3</sub>N est utilisé lors des synthèses. La formation de TMS-X est souhaitée car ce produit

de réaction est un sel liquide qui reste soluble dans le milieu réactionnel. La séparation post-synthèse de ces composés du milieu réactionnel est donc facile.

En outre, les acétylacétonates ont aussi été considérés comme sources métalliques. La réaction envisagée entre ces composés et le TMS<sub>3</sub>N est indiqué dans l'équation suivante :



Cette réaction de métathèse est en théorie similaire à celle attendue pour les chlorures. La réactivité des cupferronates est similaire, on s'attend à observer la réaction suivante :



Des analyses des milieux réactionnels ont été effectuées pour valider cette réactivité.

La réactivité envisagée pour les azotures est très différente de celle de l'amine.

### III.3.2.3.2. Réactions envisagées à partir du TMSN<sub>3</sub>

La chimie attendue avec l'azoture est différente de celle présentée dans l'équation III.3. Ce type de réaction se base sur la formation d'un intermédiaire polymérique qui se décompose en température vers le nitrure souhaité. De ce fait, trois équivalents de l'azoture sont mis en contact avec le précurseur métallique, tel que montré dans l'équation III.9 :<sup>18,19</sup>



Théoriquement, cette réaction est dans un premier temps gouvernée par la formation de TMS-X, similairement aux réactions étudiées dans la partie suivante. La décomposition de l'intermédiaire réactionnel doit également s'accompagner de la formation de diazote.

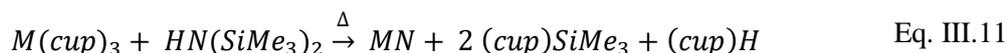
### III.3.2.3.3. Réactions envisagées à partir du HMDS

L'hexaméthylidisilazane (HMDS) a une structure proche de celle du TMS<sub>3</sub>N. Dans l'HMDS, un des groupements triméthylsilyle est remplacé par un atome d'hydrogène. De ce fait, une réactivité similaire est attendue. La force gouvernante de cette réaction peut ainsi être la formation de TMS-X (X = Cl ou I), comme précédemment, mais aussi la formation d'acide chlorhydrique ou iodhydrique (HCl, HI).

Avec les halogénures, on s'attend à la réaction suivante (III.10) :



La réactivité avec les cupferronates est, elle, plus difficile à envisager et sera discutée dans la suite de ce chapitre. En premier hypothèse, on estime la réaction suivante possible :



Les groupements cupferrons peuvent potentiellement former des liaisons avec les groupements triméthylsilyles et l'hydrogène du HMDS. Rao *et al.* suggèrent le passage par un intermédiaire « GaO<sub>1.5</sub> » natif, qui se nitrure ensuite en conditions solvothérmiques pendant plusieurs heures.<sup>20</sup> Vu les faibles temps de séjours employés dans notre procédé, ce type de réaction est exclue.

Le tableau III-3 résume l'ensemble des combinaisons que nous avons souhaitées évaluer pour élaborer avec succès la solution solide (InGa)N.

La partie suivante traite de la chimie exploratoire devant permettre de sélectionner les meilleurs précurseurs pour la formation d'(InGa)N.

### III.4. Formation multi-sources de nanoparticules de nitrures binaires GaN et InN

Dans cette section, les réactions entre les iodures, les chlorures, les acétylacétonates ainsi que les cupferronates de métaux et les sources d'azote ( $\text{TMS}_3\text{N}$ ,  $\text{TMSN}_3$  et HMDS) sont étudiées pour la formation de nitrures binaires.

De nombreuses conditions différentes ont été étudiées pour l'élaboration de nitrures à partir des trois sources d'azote considérées.

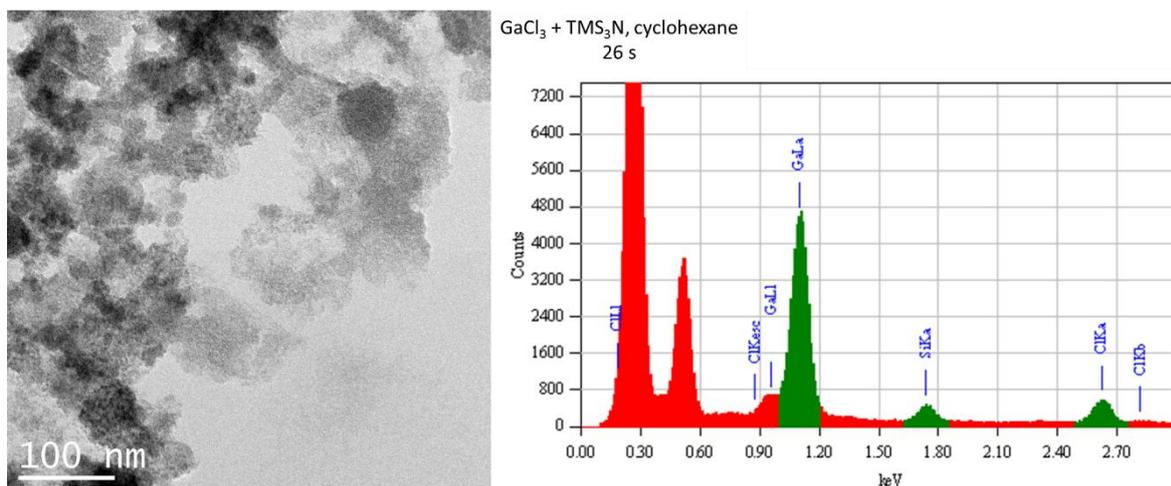
#### III.4.1 Chimie exploratoire vers la formation de la solution solide (InGa)N

##### III.4.1.1 Le tris(triméthylsilyl)amine ( $\text{TMS}_3\text{N}$ ) comme source d'azote pour la formation de nitrures

Seuls les chlorures et les iodures ont été étudiés pour la formation de nitrures. Bien que les bromures soient efficaces pour la formation de nitrure d'indium en solution en réaction avec d'autres sources d'azote,<sup>21</sup> leurs réactions avec  $\text{TMS}_3\text{N}$  génèrent des intermédiaires qui sont les moins stables thermiquement et chimiquement.<sup>6</sup> Ils ne sont donc pas considérés dans cette étude. Du fait du grand nombre de réactions effectuées, tous les échantillons ne peuvent être caractérisés en profondeur ; on se concentre ainsi principalement dans cette partie sur les analyses MET et EDS.

##### III.4.1.1.1. Réactivité du couple $\text{GaCl}_3/\text{TMS}_3\text{N}$

Le chlorure de gallium est soluble dans tous les solvants pris en compte dans cette étude. L'élaboration de nanoparticules de nitrure de gallium s'est révélée possible dans le cyclohexane supercritique dès le premier essai. Les caractérisations réalisées pour une réaction typique à 350 °C et 150 bar (#1, Tableau III-3) en présence d'oleylamine (*in situ* 200  $\mu\text{l}$ ) sont présentées Figure III-6. Le temps de séjour pour cette réaction est de 26 secondes.



**Figure III-6** Image MET de NPs de GaN obtenues à partir de la réaction de  $\text{GaCl}_3$  et  $\text{TMS}_3\text{N}$  dans le cyclohexane supercritique à 350 °C et 150 bar (#1, Tableau III-3). En insert, les résultats de l'analyse EDS.

Les particules obtenues par cette méthode possèdent une faible taille d'approximativement  $3,5 \pm 1$  nm (mesure de taille difficile) et forment des agrégats aléatoires et polymorphes, voir Figure III-6. Les analyses EDS (insert, Figure III-6) mettent en évidence la présence de gallium et de faibles concentrations de chlore et de silicium. La présence de silicium sur les échantillons peut être expliquée

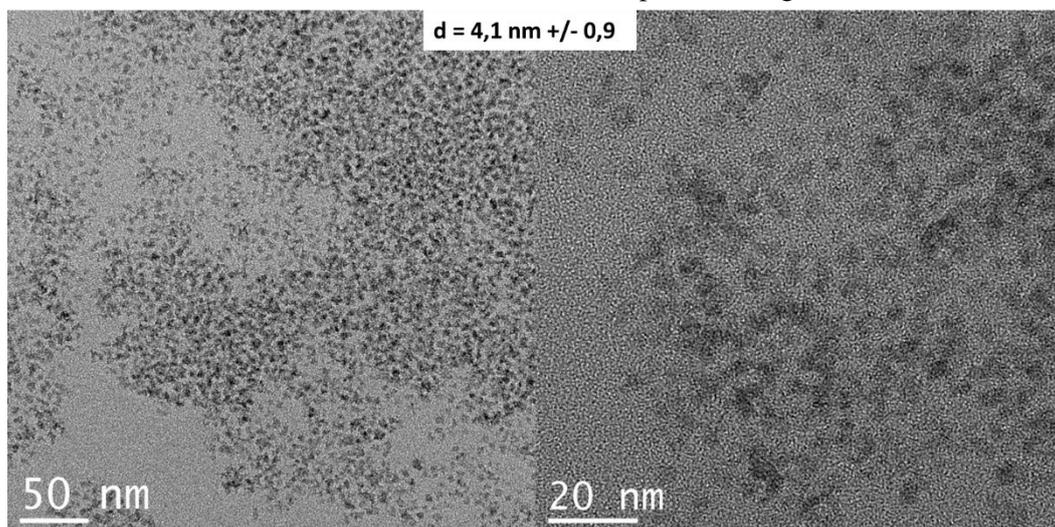
soit par une insertion de Si dans le matériau soit par une interaction entre des groupements triméthylsilyles résiduels avec la surface des particules élaborées, même après lavage des solutions.

Contrairement au  $\text{GaCl}_3$ , il est quasi-impossible de solubiliser le chlorure d'indium à l'aide des solvants considérés. Seul le méthanol s'est révélé efficace à cet effet après quelques heures de traitement aux ultrasons. Des essais de synthèses ont donc été effectués dans des mélanges méthanol-cyclohexane (50/50 vol) mais ceux-ci se sont révélés non concluant pour la formation d'InN. Après quelques tentatives, les expériences avec ce précurseur ont été abandonnées et l'attention a été portée sur les iodures.

#### III.4.1.1.2. Réactivité des couples $\text{GaI}_3/\text{TMS}_3\text{N}$ et $\text{InI}_3/\text{TMS}_3\text{N}$

Les iodures de gallium et d'indium sont solubles dans le toluène. Il est donc théoriquement possible de réaliser la solution solide (InGa)N à partir de ces précurseurs dans un seul solvant.

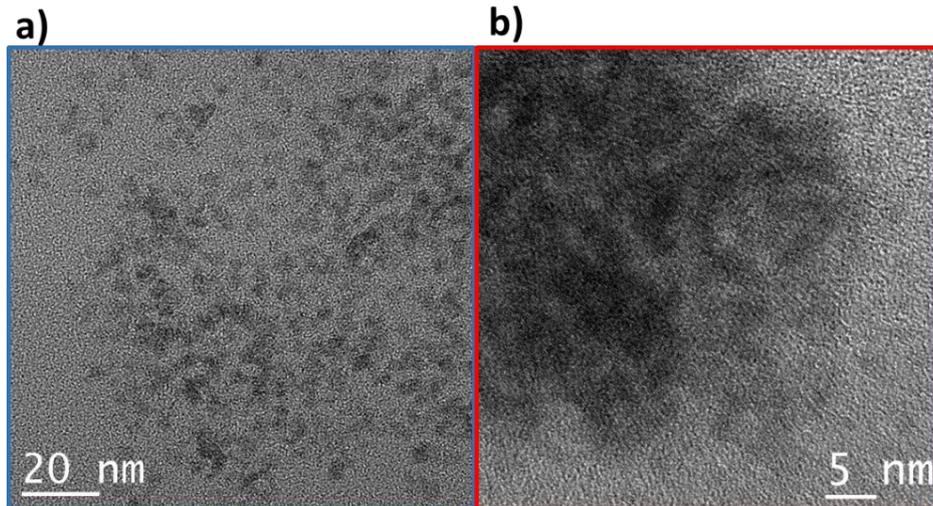
Dans un premier temps, l'élaboration du nitrure de gallium à partir d'iodure de gallium est démontrée dans le toluène à 350 °C et 190 bar (#2, Tableau III-3), ce qui correspond à un temps de séjour dans le réacteur de 30 secondes. Les résultats obtenus en MET sont présentés Figure III-7.



**Figure III-7** Images MET des NPs préparées à partir d'iodure de gallium et  $\text{TMS}_3\text{N}$  en bleu (#2, Tableau III-3).

Des tailles de particules de 4,1 nm sont mesurés sur les clichés MET. Une excellente dispersion des particules est obtenue pour les NPs élaborées à partir d'iodure de gallium, les solutions obtenues sont d'ailleurs stables.

L'effet combiné d'une augmentation de la température du réacteur et d'une réduction du temps de séjour sur les caractéristiques des NPs préparées est montré Figure III-8.

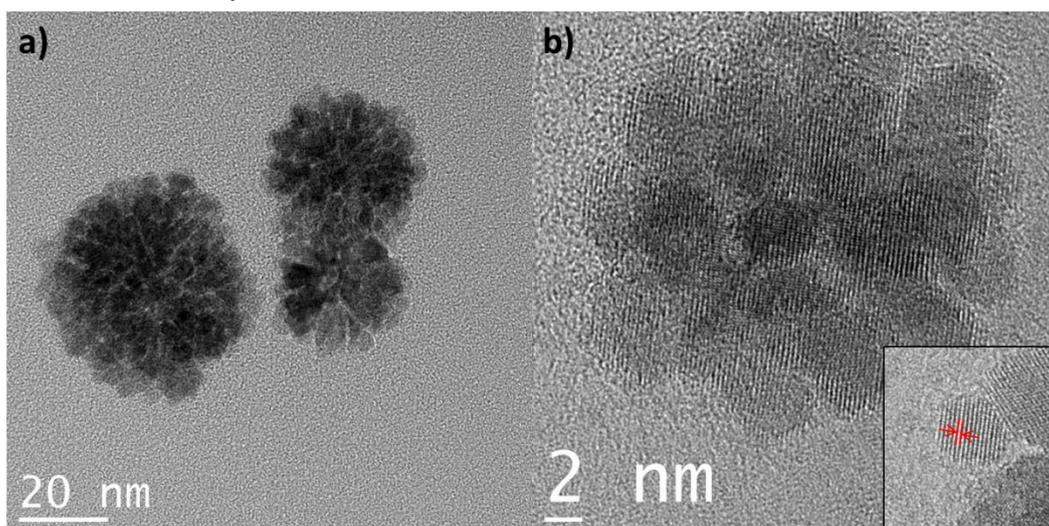


**Figure III-8** Image MET des particules préparées a) à 350 °C, 190 bar  $t_s = 30$  s (#2, Tableau III-3) et b) 400 °C et 160 bar,  $t_s = 23$  sec (#3, Tableau III-3).

Les particules représentées en rouge dans la Figure III-8 ont été élaborées à 400 °C et 160 bar (#3, Tableau III-3), celles présentées en bleu correspondent à celles de la Figure III-7. Ces nouvelles conditions ont été sélectionnées pour avoir deux viscosités de milieux réactionnels très proches (59  $\mu\text{Pa}\cdot\text{s}$  et 56  $\mu\text{Pa}\cdot\text{s}$ ). La taille des NPs préparées en 23 secondes est estimée à environ 3,5 nm. Cependant, cette valeur n'est qu'une estimation et est discutable du fait de la difficulté de mesure pour cet échantillon en particulier.

Il est à noter qu'il est possible d'observer des plans de diffractions de 0,26 nm en accord avec la formation de GaN cubique pour l'échantillon préparé à 400 °C. Ceci est attribué à une cristallinité des particules améliorée due à la plus haute température de synthèse.

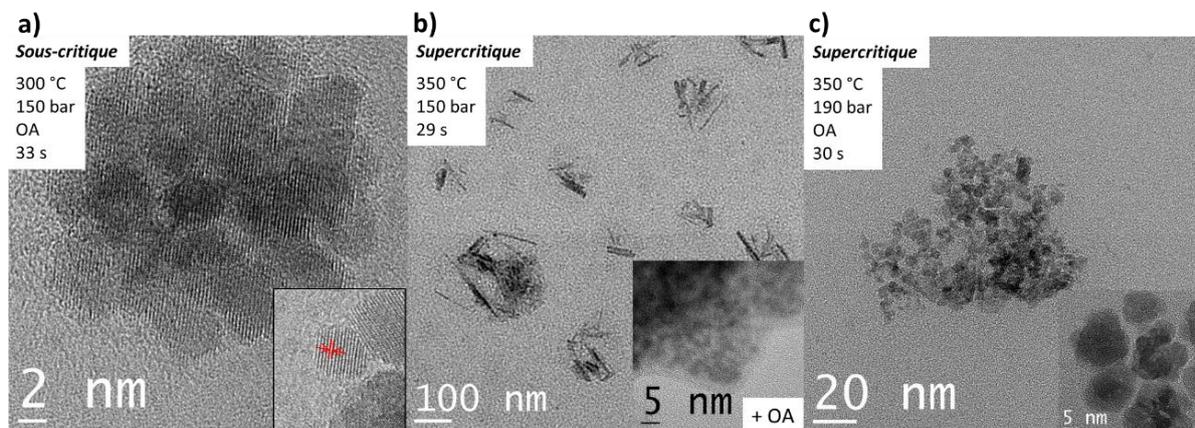
Les premiers essais de synthèses de nitrure d'indium sont réalisés dans du toluène à 300 °C et 175 bar (#4, Tableau III-3) (et en présence d'oleylamine), ce qui correspond au domaine proche critique du toluène. L'analyse de l'échantillon en microscopie électronique, montrée Figure III-9, permet de confirmer le succès de la synthèse.



**Figure III-9** Image a) MET et b) MET-HR des NPs préparées à partir de  $\text{TMS}_3\text{N}$  et  $\text{InI}_3$  dans le toluène en conditions proches critiques (#4, Tableau III-3).

Dans ces conditions, une morphologie atypique est observée. Les particules obtenues, d'environ 4 nm, sont sphériques mais agrégées en nano-fleurs possédant des tailles de 30 à 60 nm. Seule cette morphologie est observée dans l'échantillon (homogénéité). Cet échantillon présente des particules très cristallines (qui possèdent un très bon contraste) où des plans de diffraction sont plus facilement identifiables que pour les échantillons de nitrure de gallium. Des plans de diffraction de 0,275 nm, en accord avec la formation de nitrure d'indium, sont mesurés. Cette distance inter-planaire peut être attribuée à la distance entre deux plans {111} pour InN cubique,<sup>22</sup> mais peut aussi correspondre au nitrure d'indium hexagonale.<sup>23</sup> Le rendement de cette synthèse est faible et insuffisant pour une étude en photoluminescence ou en diffraction des rayons X.

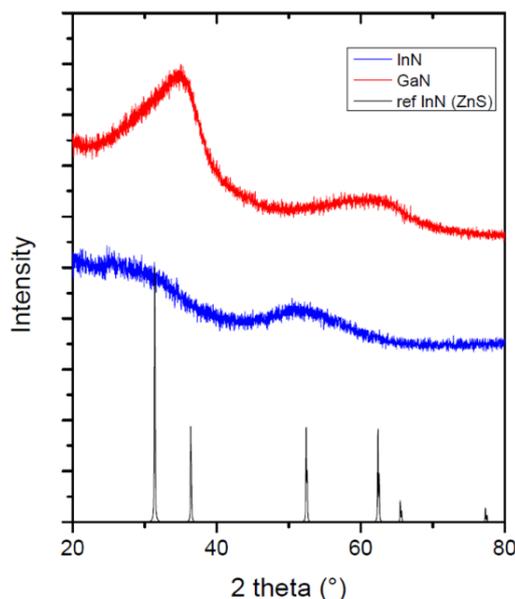
L'influence des paramètres opératoires sur la morphologie des échantillons obtenus est présentée Figure III-10. On compare ici les matériaux obtenus en proche critique (tels que ci-avant, #4, Tableau III-3) et en supercritique à 350 °C, 150 bar (#5 et #6) et 350°C, 190 bar (#7, Tableau III-3). Dans ces conditions, les temps de séjours sont de 33, 29 et 30 secondes, respectivement.



**Figure III-10** Images MET de nanostructures obtenues suite à la réaction de  $\text{InI}_3$  et  $\text{TMS}_3\text{N}$  dans le toluène à a) 300 °C, 150 bar (#4), b) 350 °C, 150 bar (#5) et c) 350 °C, 190 bar (#7, Tableau III-3).

Les conditions de synthèse ont un impact très important sur la morphologie des nanostructures obtenues. Le passage en supercritique à 150 bar produit des nano-bâtonnets. Lorsque l'on examine les nano-bâtonnets à plus fort grandissement, on remarque qu'ils sont composés de nano-domaines cristallins qui semblent être sphériques. Il est difficile d'affirmer avec certitude que les bâtonnets résultent d'agrégats de nanoparticules mais c'est cette hypothèse qui est privilégiée. Si l'on ajoute un tensioactif (OA, #6, Tableau III-3) dans le milieu avec les mêmes conditions, des agrégats de particules sphériques sont obtenus, voir insert Figure III-10b. Une augmentation de la pression jusqu'à 190 bar génère un nouveau changement de morphologie de l'échantillon, voir Figure III-10c. En effet, dans ces conditions des nanoparticules isolées sont obtenues, une légère agglomération est toutefois observée. L'obtention de ces diverses morphologies est reproductible sur plusieurs réactions pour chaque condition. Dans tous les cas, l'observation de plans en accord avec la formation d'InN est réalisée ( $d \sim 0,28$  nm). Cependant, on remarque la présence d'une deuxième population fortement minoritaire pour l'échantillon préparé à 190 bar (insert Figure III-10c). Ces plus grosses particules d'environ 20 nm présentent des plans cristallins de 0,33 nm et correspondent certainement à InI ( $d = 0,33$  nm, groupe d'espace CMCM).

Une quantité suffisante de poudre a été obtenue pour réaliser une analyse DRX pour l'échantillon préparé à 350 °C et 150 bar en présence d'OA (#6), correspondant à l'insert de la Figure III-10b. Le diffractogramme obtenu de cet échantillon est présenté Figure III-11.



**Figure III-11** Diffractogramme des rayons X des nanoparticules d'InN obtenues à 350 C, 150 bar en présence d'OA (#6, Tableau III-3). L'échantillon est représenté en bleu, un diffractogramme typiquement obtenu pour GaN (en rouge) et la référence pour InN de structure sont rajoutés à titre de comparaison

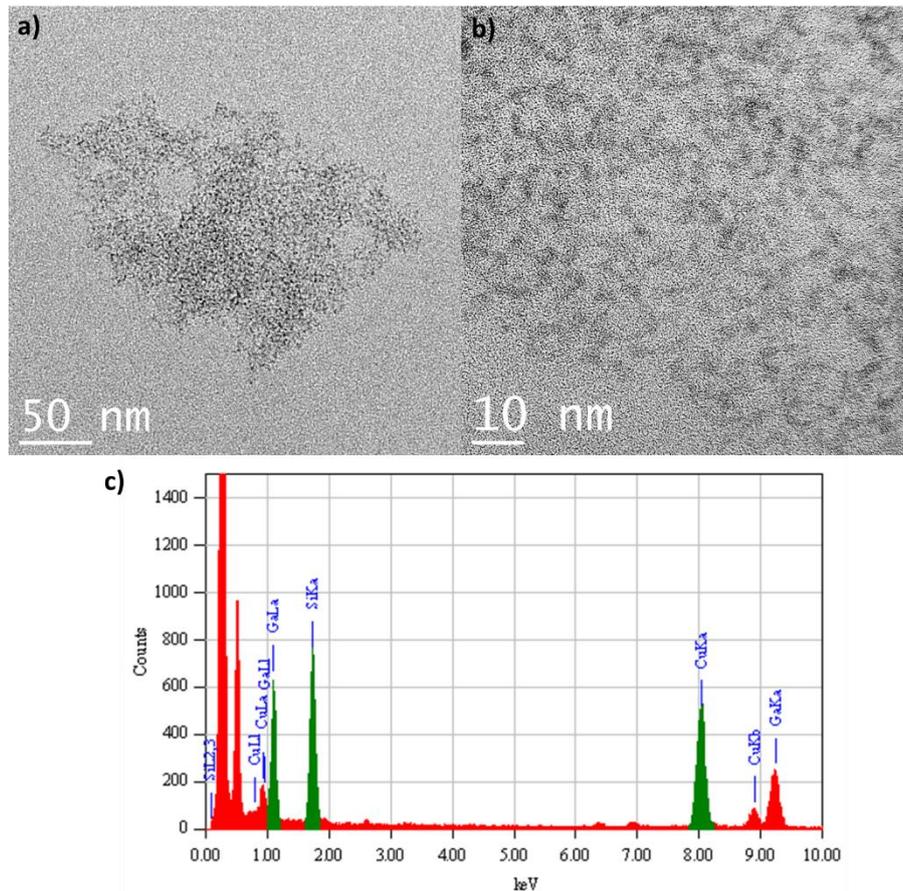
Similairement aux résultats obtenus pour GaN dans le chapitre II, le diffractogramme des rayons X est composé de deux larges bandes. Celles-ci sont centrées à  $2\theta = 30,6$  et  $52,0^\circ$ . Ces deux bandes sont proches des valeurs attendues pour les raies 113 et 220 du nitrure d'indium cubique, respectivement.<sup>24</sup> La largeur des bandes est plutôt en accord avec la formation d'un matériau faiblement cristallin alors que des plans de diffraction sont aisément visibles en MET, qui démontrent le caractère cristallin de ces NPs. On attribue donc leur observation à la très faible taille des particules ou à des micro-distorsions réticulaires.

#### III.4.1.1.3. Réactivité du couple Ga(acac)<sub>3</sub>/TMS<sub>3</sub>N

L'acétylacétonate de gallium est soluble dans tous les solvants essayés dans cette étude. La réaction entre celui-ci et le TMS<sub>3</sub>N dans divers solvants et à différentes températures et pression résulte toujours en la formation de nanoparticules. Les solutions obtenues sont stables et ne sédimentent pas après une semaine de stockage. Des résultats de caractérisations typiquement obtenus sont montrés Figure III-12.

Les NPs observées sont non-agrégées (Figure III-12a et b), et présentent de faibles tailles (< 3 nm). Au vu des faibles tailles et du faible contraste de ces particules, un comptage plus précis est impossible. Les analyses EDS (Figure III-12 c) révèlent la présence de gallium et de silicium dans toutes les zones d'intérêt analysées. La présence du silicium est soit due à une pollution des particules ou à une fonctionnalisation par les groupements triméthylsilyles. Aucune autre analyse supplémentaire n'a pu être réalisée sur cet échantillon.

L'acétylacétonate d'indium n'étant pas disponible, des réactions à partir de l'acétate d'indium ont été envisagées. Cependant, l'utilisation de l'acétate d'indium s'est révélée être impossible en continu du fait de la faible solubilité du précurseur dans tous les solvants considérés (alcools ou alcane) en conditions normales. Aucune expérience avec ce précurseur n'a donc pu être réalisée, qui est soluble uniquement dans certains acides ou dans l'eau qui sont indésirables dans le milieu réactionnel.<sup>25</sup>



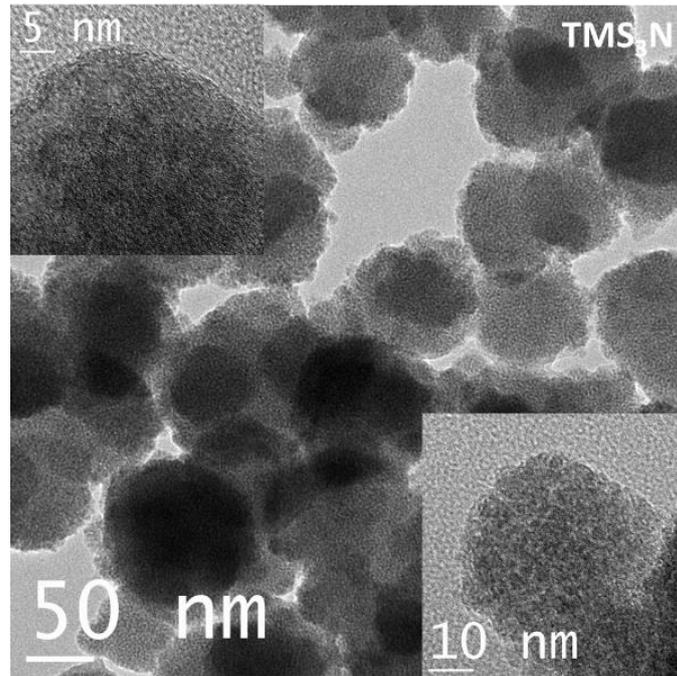
**Figure III-12** a), b) Images MET et c) analyses EDS de NPs issues de la réaction entre  $\text{Ga}(\text{acac})_3$  et  $\text{TMS}_3\text{N}$  (#8, Tableau III-3).

Les caractérisations des NPs obtenues à partir des cupferronates sont exposées dans la partie suivante.

#### III.4.1.1.4. Réactivité du couple $\text{Ga}(\text{cup})_3/\text{TMS}_3\text{N}$

Il a été démontré, notamment par Rao *et al.*, que les réactions entre les cupferronates de gallium ou d'indium et l'hexaméthylsilazane permettent l'obtention de nitrures d'éléments III en conditions solvothermales.<sup>20,26</sup> Ce précurseur est peu étudié, aucune réaction entre celui-ci et le  $\text{TMS}_3\text{N}$  n'est recensée dans la littérature. Seuls des essais avec le précurseur de gallium ont été effectués avec cette source d'azote.

Des essais de synthèses ont donc été réalisés avec ces précurseurs dans notre système continu (#10, Tableau III-3). Les composés considérés sont solubles dans le toluène. En sortie de réaction, une solution orange-marron très colorée est collectée. Après une semaine de stockage aucun phénomène de sédimentation n'est remarqué. Les caractérisations sont réalisées après des étapes de lavage. Les analyses MET sont présentées Figure III-13.

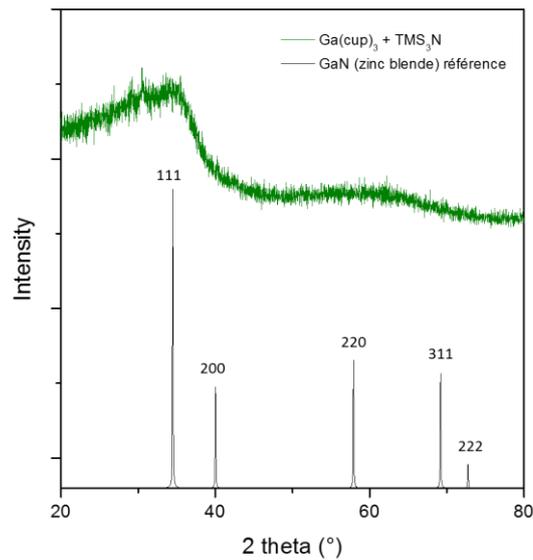


**Figure III-13** Images MET des matériaux obtenus à partir de la réaction de cupferronate de gallium avec  $\text{TMS}_3\text{N}$  à 350 °C, 150 bar dans le toluène supercritique, (#10, Tableau III-3).

Des nanoparticules de faibles tailles (< 3 nm) agrégées en nanosphères de taille plus élevées, de 100 à 200 nm de diamètre. Du fait de ce type de morphologie et de la faible taille des particules préparées, l'évaluation exacte de leurs tailles est délicate. Les mesures sont effectuées à la périphérie des nanosphères sur une cinquantaine de particules. Les tailles des particules sont estimées à 2,6 nm pour l'échantillon élaboré à partir de  $\text{TMS}_3\text{N}$  (Figure III-13, #10, Tableau III-3). À fort grandissement, il est possible d'observer des zones où des ébauches de plans sont présentes, voir l'insert en haut à gauche Figure III-13. La distance mesurée entre deux plans correspond à celle attendue pour GaN cubique : 0,26 nm.<sup>27</sup>

L'origine de ces morphologies peut s'expliquer par la formation de nanoparticules de faibles tailles qui sont non-fonctionnalisées, chacune possède donc une grande énergie de surface. Afin de réduire les énergies totales de surface celles-ci se regroupent pour former des structures sphériques de plus grande taille. On remarque cependant à la périphérie des nanosphères, notamment Figure III-13 (insert en haut à gauche), une zone de faible contraste qui peut signaler la présence de molécules organiques à la surface des nanosphères. Les résidus des précurseurs, donc des fonctions triméthylsilyles ou des groupements cupferrons, sont les seules origines possibles de cette observation. Une autre hypothèse possible est la fonctionnalisation des nanoparticules par les groupements TMS. Ces greffons étant courts, l'énergie de surface d'une particule individuelle est toujours très importante, le phénomène d'agrégation a donc lieu. En fin de réaction, les groupements cupferrons résiduels sont adsorbés à la surface des nanosphères pour former une coque organique.

Des analyses de DRX effectuées sur les poudres obtenues de la réaction entre le cupferronate de gallium et le  $\text{TMS}_3\text{N}$  sont présentées Figure III-14.



**Figure III-14** Diffractogrammes de rayons X des particules obtenues à partir de la réaction de  $\text{Ga}(\text{cup})_3$  avec  $\text{TMS}_3\text{N}$ , (#10).

Le diffractogramme obtenu pour ce matériau est très similaire à ceux des QDs de GaN du chapitre II. Le caractère moins défini des diffractogrammes par rapport à ceux du chapitre II peut s'expliquer par la formation de nanoparticules encore plus petites (2,6 nm contre 3,1 nm). Une structure cristalline complexe, semblable à celle envisagée dans le chapitre II est aussi possible dans ce cas. Des analyses de PDF sont à prévoir pour améliorer la compréhension de la structure de ce matériau.

Les analyses de surface ainsi que celles du milieu réactionnel de ce type de matériaux sont discutées en même temps que celles des particules élaborées à l'aide du HMDS dans la partie III.4.1.5.2. Cependant, ces premières analyses sont satisfaisantes et démontrent la formation de nanoparticules de nitride de gallium.

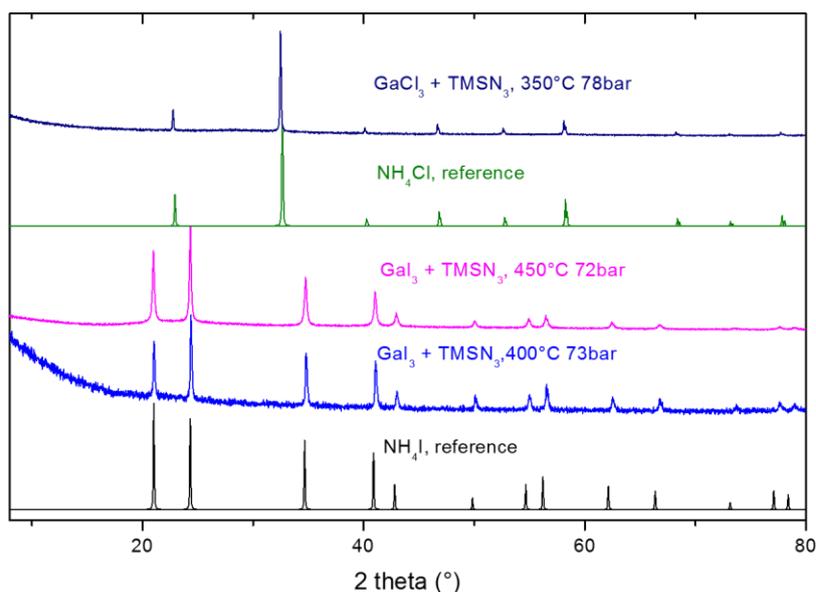
Dans la prochaine partie, on s'intéresse à la réactivité d'une autre source d'azote, le  $\text{TMSN}_3$ , de structure similaire au  $\text{TMS}_3\text{N}$ .

#### III.4.1.2 L'azoture de triméthylsilyle ( $\text{TMSN}_3$ ) comme source d'azote pour la formation de nitrides

Dans cette section, les réactions entre les iodures, les chlorures et les acétylacétonates de métaux et le  $\text{TMSN}_3$  sont étudiées. Les tests effectués avec les cupferronates se sont révélés non reproductibles et ne sont donc pas discutés dans cette partie.

##### III.4.1.2.1. Réactivité des halogénures avec $\text{TMSN}_3$

Les réactions directes des halogénures avec l'azoture de triméthylsilyle dans le cyclohexane supercritique résultent en la production de grandes quantités de poudres. Après centrifugation, des analyses RX, montrées Figure III-15, ont été réalisées pour déterminer leur compositions.



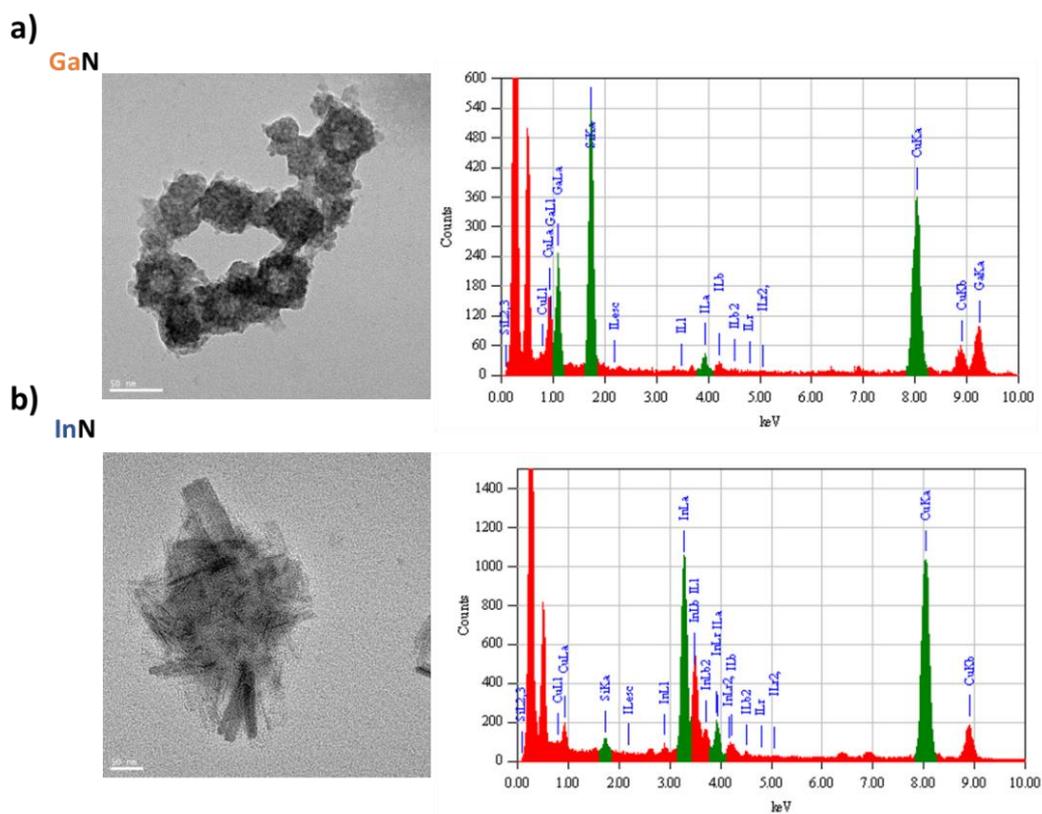
8

**Figure III-15** Diffractogrammes de rayons X des poudres obtenues après réactions entre  $\text{TMSN}_3$  et  $\text{GaCl}_3$  ou  $\text{GaI}_3$  dans le cyclohexane supercritique (#12, #14 et #13 Tableau III-3).

La combinaison de  $\text{TMSN}_3$  avec les halogénures produit des halogénures d'ammonium : iodure d'ammonium pour les réactions effectuées à partir de  $\text{GaI}_3$  et chlorure d'ammonium pour les réactions effectuées à partir de  $\text{GaCl}_3$ . Ces résultats sont en désaccord avec le mécanisme réactionnel initialement envisagée. La formation de sels d'ammonium est concomitante avec la formation d'ammoniac et d'iodure d'hydrogène (HI) dans le milieu réactionnel. Cependant, la réduction de l'azote en ammoniac est difficile à concevoir. Seul le solvant utilisé, le cyclohexane peut être la source d'hydrogène. Cela étant, la génération d'ammoniac *in situ* est favorable pour la formation de nitrures. Des observations similaires sont réalisées avec d'autres solvants tels que l'hexane ou le toluène.

Après lavage des poudres isolées avec des solvants polaires tels que le tétrahydrofurane (THF) ou le méthanol anhydre, il est possible de récupérer une quantité suffisante de poudre pour réaliser des analyses. Les résultats obtenus sont présentés ci-après.

L'analyse en microscopie des échantillons élaborés à partir de la réaction de l'iodure avec l'azoture de triméthylsilyle dans le toluène supercritique (à 350 °C et 150 bar, #15 et #17, Tableau III-3) est présentée Figure III-16.



**Figure III-16** Images MET et spectres EDS pour les compositions ciblées : a) GaN (#15, Tableau III-3) et b) InN (#17, Tableau III-3) préparées à partir de TMSN<sub>3</sub> et GaI<sub>3</sub> et/ou InI<sub>3</sub>.

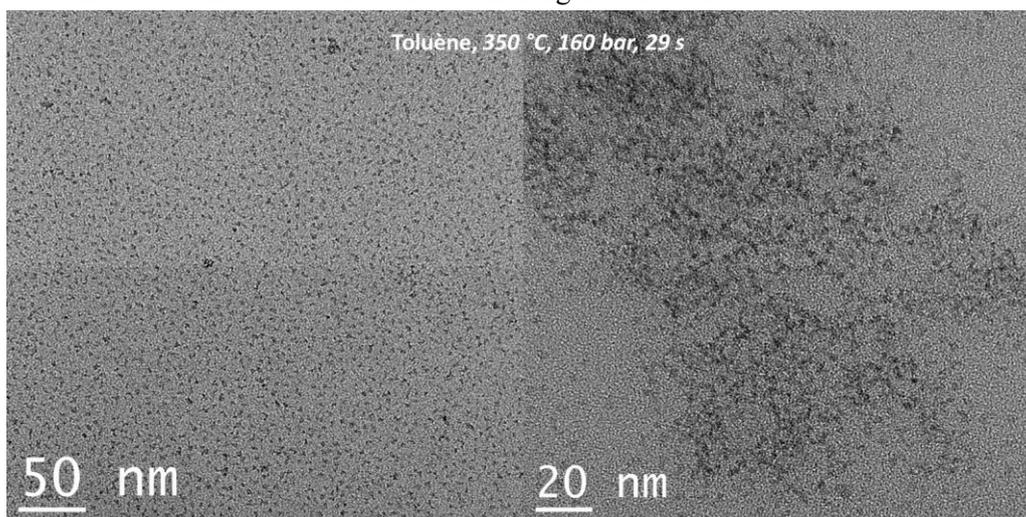
Les clichés MET démontrent que la nature (GaN ou InN) possède une influence importante sur la morphologie des nanostructures examinées. Les agrégats de GaN observés, de morphologie cubique, sont toujours composés de nano-domaines de petites tailles (< 4nm). De manière similaire au TMS<sub>3</sub>N, la réaction de l'iodure d'indium avec TMSN<sub>3</sub> résulte en la formation de nano-bâtonnets à 350 °C et 150 bar (voir Figure III-16b, #15). L'influence des paramètres opératoires sur la morphologie n'a ici pas été étudiée.

Les analyses EDS révèlent la présence de gallium pour l'échantillon de GaN, uniquement de l'indium pour InN. On relève aussi la présence de cuivre, de fer, de cobalt et de carbone qui est intrinsèque aux conditions d'analyse : soit provenant de la colonne du microscope, soit de la grille utilisée. La présence de forts taux de silicium et d'iode est, quant à elle attribuée à l'échantillon. Leur observation peut s'expliquer soit par la formation de molécules *in situ* qui s'adsorbent à la surface des particules, soit par l'insertion d'atomes dans les particules (pour le silicium). Cette hypothèse est fort probable car la majorité des atomes d'halogénures sont consommés pour la formation d'halogénures d'ammonium (Figure III-15). Ainsi, les groupements TMS<sup>+</sup> dans le milieu réactionnel peuvent interagir avec la surface de NPs formées. On note cependant que la concentration de ces deux atomes est variable en fonction des échantillons. L'hypothèse de produits de réactions adsorbés à la surface et plus ou moins bien éliminés par les étapes de lavage est donc privilégiée. Aucun plan de diffraction n'est visible sur les clichés étudiés.

#### III.4.1.2.2. Réactivité du couple Ga(acac)<sub>3</sub>/TMSN<sub>3</sub>

Les essais de synthèses réalisés avec l'acétylacétonate de gallium et l'azoture de triméthylsilyle (dans tous les solvants considérés dans cette étude) résultent toujours en la production de nanoparticules de faible taille (< 5 nm). L'exemple représentatif d'une expérience effectuée dans le toluène supercritique

est montré Figure III-17 (#20, Tableau III-3). Des résultats très similaires sont obtenus lorsque la synthèse est effectuée dans d'autres solvants ou mélanges de solvants.



**Figure III-17** Image MET de NPs issues de la réaction entre Ga(acac)<sub>3</sub> et TMSN<sub>3</sub> (#20, Tableau III-3).

Comme pour les réactions avec le TMS<sub>3</sub>N, l'utilisation du Ga(acac)<sub>3</sub> résulte ici aussi en la formation de nanoparticules isolées et bien stables (voir Figure III-19a) en solution et ce pour tous les solvants et mélanges de solvants testés. Cette stabilité est possiblement liée à la stabilisation de la surface des NPs produites par les groupements acétylacétonates ou par des produits de réaction. Les tailles des particules mesurées sont d'environ 2,0 nm (+/- 0,5 nm). La morphologie des particules observées n'est pas sphérique, on remarque souvent des morphologies aléatoires, particulièrement sur le cliché de gauche Figure III-17.

Une taille de particules si faibles ne permet pas de récolter des quantités de poudres suffisantes (par centrifugation) pour réaliser des analyses DRX.

Comme précédemment l'acétate d'indium n'a pas pu être mis en réaction avec la source d'azote du fait de sa mauvaise solubilité.

Dans la prochaine partie, l'étude des matériaux produits à partir de la dernière source d'azote considérée, l'HMDS, est présentée.

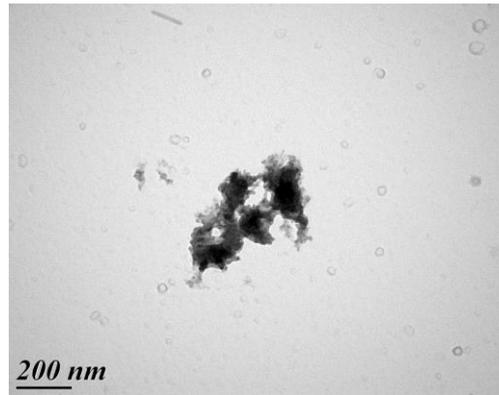
#### III.4.1.1 L'hexaméthylsilazane (HMDS) comme source d'azote pour la formation de nitrures

Dans cette section, les réactions entre les halogénures ou les cupferronates de gallium et l'HMDS sont étudiées. L'acétylacétonate de gallium, peu efficace avec les autres sources d'azote, n'a pas été considéré dans cette étude.

Les différents essais effectués à partir des iodures ne sont pas reproductibles et pas concluants : l'obtention de matériaux n'est pas systématique. Ils ne seront donc pas exposés ni discutés.

##### III.4.1.1.1. Réactivité du couple GaCl<sub>3</sub>/HMDS

La réaction directe des halogénures avec le HMDS produit aussi des NPs en solution. La morphologie des particules collectées est montrée Figure III-18. Des NPs agrégées en nanostructures de taille et de forme aléatoires sont observées. La taille des particules est faible (< 4 nm).



**Figure III-18** Image MET de NPs élaborées à partir de HMDS et GaCl<sub>3</sub> dans le cyclohexane supercritique à 350 °C et 66 bar, t<sub>s</sub> = 13 s (#21, Tableau III-3).

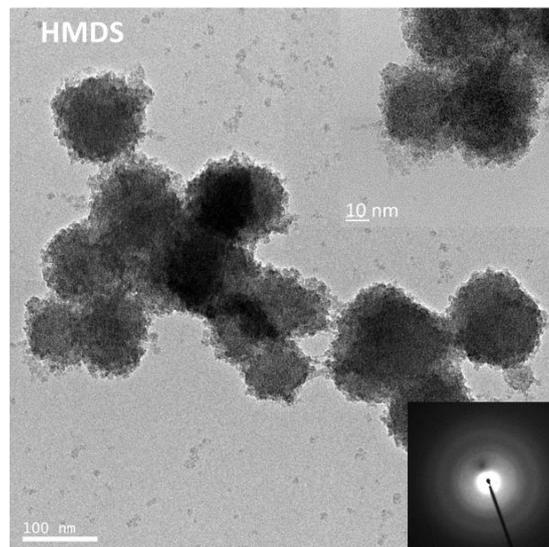
Seule une faible quantité de poudre a pu être récoltée pour ces synthèses. Aucune autre analyse n'a pu être effectuée. De plus, la reproductibilité des expériences n'est pas totale. On s'est donc rapidement orienté vers l'utilisation d'un autre type de précurseur étudié dans la littérature qui permet l'élaboration de nitrure d'éléments III : les cupferronates.

#### III.4.1.1.2. Réactivité des couples Ga(cup)<sub>3</sub>/HMDS et In(cup)<sub>3</sub>/HMDS

##### Ga(cup)<sub>3</sub>/HMDS

Comme démontré précédemment, le Ga(cup)<sub>3</sub> est un bon candidat pour la préparation de nanoparticules de nitrure de gallium. La réaction du cupferronate de gallium avec le TMS<sub>3</sub>N ou le HMDS en conditions solvothermales en continu résulte en la formation de nanomatériaux.

Similairement aux réactions avec le TMS<sub>3</sub>N, des solutions colorées sont collectées en sortie de réacteur.



**Figure III-19** Images MET des matériaux obtenus à partir de la réaction du cupferronate de gallium avec HMDS (à 400 °C, 140 bar, #22, Tableau III-3) dans le toluène supercritique. Des agrandissements sont disponibles en insert ainsi qu'un cliché de diffraction des électrons.

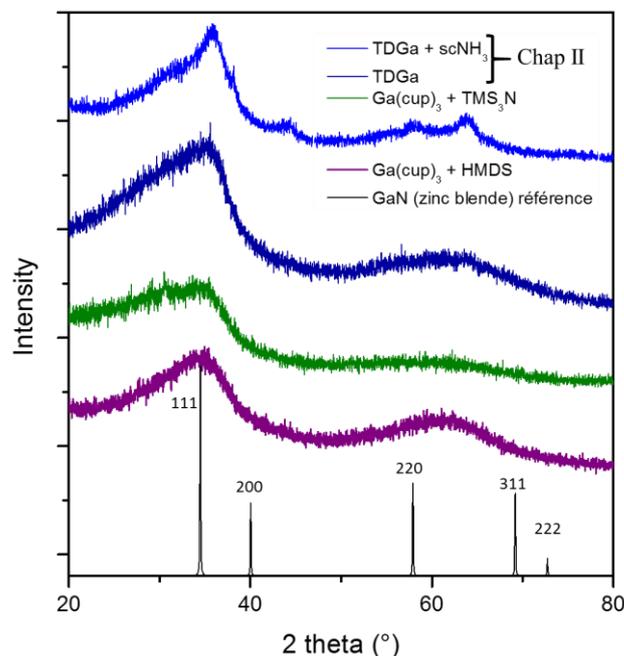
Plusieurs étapes de centrifugation re-dispersion sont appliquées pour s'assurer d'un bon nettoyage des particules obtenues. Les poudres obtenues sont ensuite dispersées dans le cyclohexane avant d'effectuer les analyses MET. Des nanostructures similaires sont observées pour les réactions du cupferronate avec les deux sources d'azote (HMDS et TMS<sub>3</sub>N) : des nanoparticules de faibles tailles (< 3 nm) agrégées en

nanosphères de taille plus élevées, de 100 à 200 nm de diamètre. Les mesures de tailles des NPs sont effectuées à la périphérie des nanosphères sur une cinquantaine de particules. Les tailles des particules sont estimées à 2,5 nm pour l'échantillon élaboré à partir de HMDS (Figure III-19, #22, Tableau III-3). Ces mesures ne sont pas absolues mais représentatives.

Les morphologies observées sont les mêmes que pour les réactions avec le TMS<sub>3</sub>N (#10, Tableau III-3).

Seul un faible anneau très diffus est observé en diffraction des électrons, ce qui est plutôt en accord avec la formation de matériau peu cristallin.

Des analyses de DRX effectuées sur les échantillons préparés à partir de Ga(cup)<sub>3</sub> en réaction avec HMDS (#22, Tableau III-3) et TMS<sub>3</sub>N pour comparaison (#10), dans le toluène supercritique sont présentés à la Figure III-20. Les diffractogrammes typiquement obtenus pour les matériaux élaborés dans le chapitre II sont ajoutés à titre de comparaison.



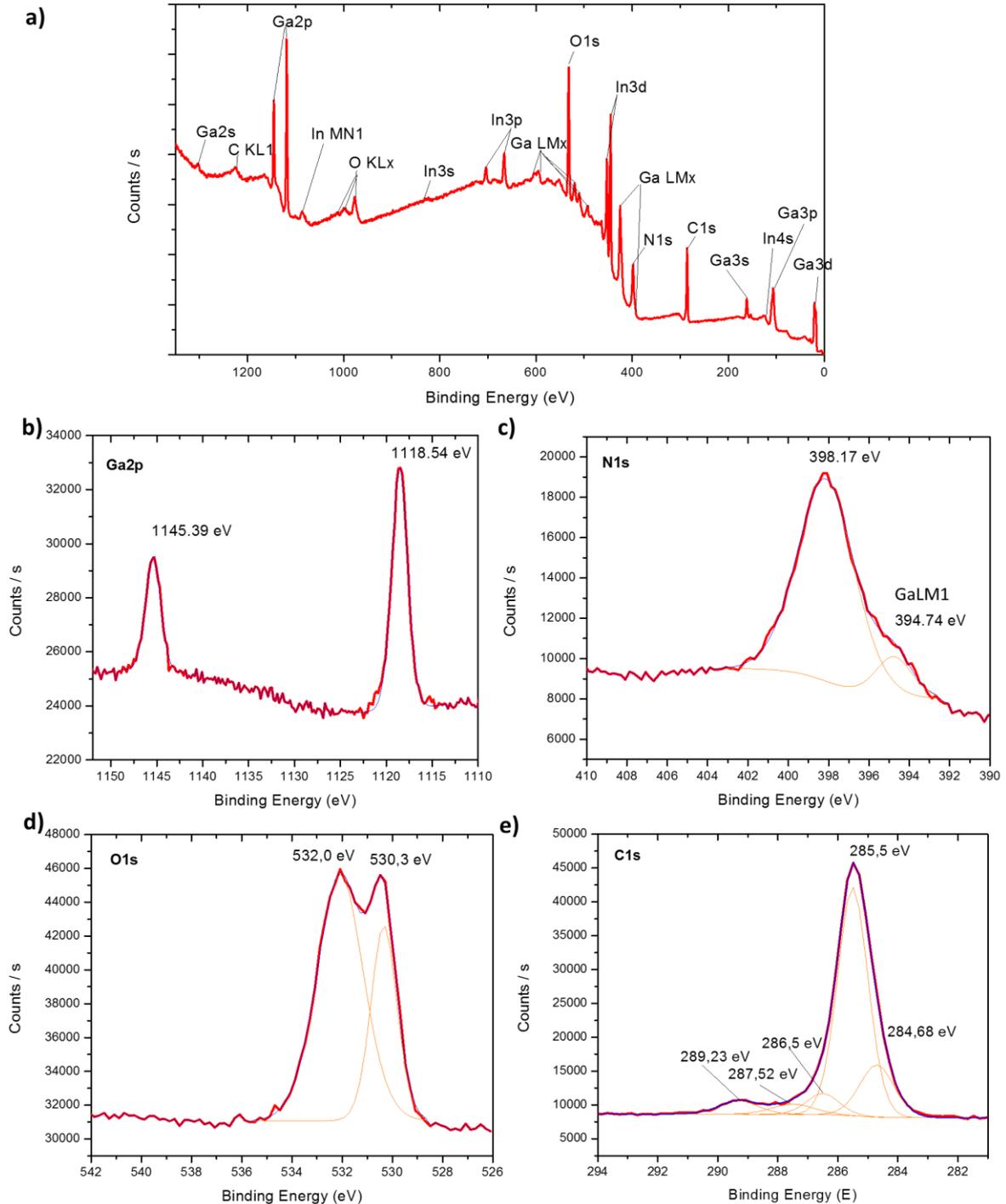
**Figure III-20** Diffractogrammes de rayons X des particules obtenues à partir de la réaction de Ga(cup)<sub>3</sub> avec HMDS (en violet, #22, Tableau III-3) et TMS<sub>3</sub>N (en vert, #10, Tableau III-3). Les résultats obtenus dans le chapitre II sont rajoutées en bleu à titre de comparaison.

De manière similaire aux matériaux du chapitre II, deux larges bandes centrées à  $2\theta = 34,8$  et  $60,8^\circ$  sont observées. La position de la première bande est en accord avec la formation de GaN cubique (zinc blende).<sup>28</sup> La position de la seconde est située entre les raies 220 ( $2\theta = 57,9^\circ$ ) et 311 du GaN zinc blende mais est aussi proche de la raie 220 ( $2\theta = 62,7^\circ$ ) du GaN de structure NaCl.<sup>29</sup>

La structure des matériaux issus du cupferronate de gallium semble de premier abord similaire à celle considérée dans le chapitre II. Des analyses complémentaires de PDF sont à prévoir pour améliorer la compréhension de la structure de ces matériaux et déterminer si une architecture de type cœur@écorce est aussi envisageable pour ces échantillons.

Des analyses de spectrométrie photoélectronique X (XPS) ont été réalisées sur l'échantillon préparé à partir du HMDS (#22, Tableau III-3) afin de mieux comprendre la nature des nanostructures produites par les réactions employées. Des signaux du gallium, de l'azote, de l'oxygène, de l'indium (support) et du carbone sont détectés en XPS, comme démontrée dans le spectre de survol Figure III-21. Les signaux

Ga $2p_{3/2}$  et Ga $2p_{1/2}$  du gallium sont centrés à 1145,39 eV et 1118.54 eV, respectivement, ce qui est en accord avec la formation de liaisons Ga-N.<sup>30</sup> Aucun signal satellite de plus haute ou plus basse énergie, dû à la présence de liaisons avec l'oxygène ou de liaisons métalliques, respectivement, ne peut être attribué.



**Figure III-21** Analyse XPS de NPs de GaN obtenues après la réaction entre Ga(cup) $_3$  et HMDS (#22, Tableau III-3) dans le toluène supercritique : a) Spectre de survol, signaux de b) Ga2p, c) N1s, d) O1s et e) C1s.

Le signal N1s de l'azote est lui centré à 398,17 eV, correspondant à l'énergie de liaison d'un nitrure (N $^{3-}$ ). Une deuxième contribution à 394,7eV peut être désommée. Celle-ci est due à une émission Auger du

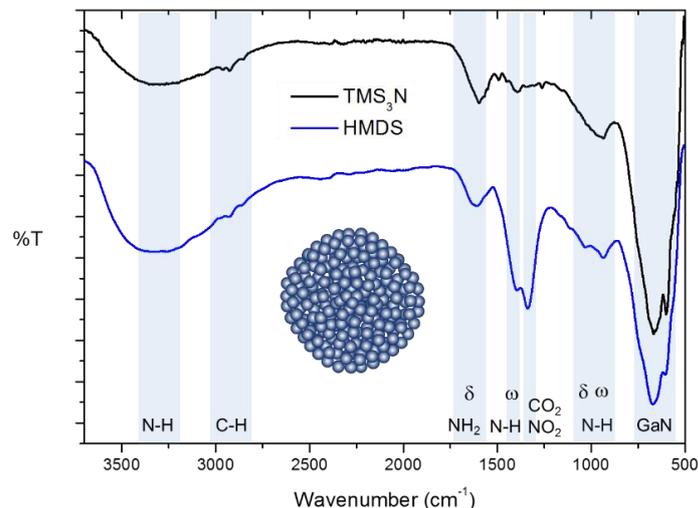
gallium.<sup>31</sup> La formation de nitrure de gallium est donc confirmée. Les autres signaux du gallium, notamment Ga3d, sont plus difficile à interpréter du fait de recouvrements avec les signaux de l'indium (support).

Le signal O1s de l'oxygène peut être désommé en deux contributions distinctes : l'une centrée à 530,3 eV et l'autre à 532,0 eV. L'énergie de liaison de l'atome d'oxygène lié au gallium dans Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est attendue vers 531,0 eV, soit une valeur intermédiaire aux deux contributions observées dans notre échantillon. On peut donc conclure que le matériau préparé ne contient pas de Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou d'oxygène de réseau.<sup>31,32</sup> La contribution de plus faible énergie peut correspondre à la présence de groupements hydroxyles de surface ou de groupements nitroso (N=O).<sup>33</sup> Une autre possibilité est la formation de liaisons entre le gallium de surface et les atomes d'oxygènes des résidus de cupferronates présents en solutions. La contribution de plus haute énergie, centrée à 532 eV, est en accord avec la présence de groupements O-C ou O-C=O.<sup>33,34</sup> On attribue ces contributions à l'adsorption de molécules (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O) possible lors de l'exposition des poudres à l'air.

Le signal C1s du carbone comprend un grand nombre de contributions. La contribution de plus basse énergie, centrée à 284,68 eV, correspond au carbone d'hybridation sp<sup>3</sup>, en accord par exemple avec la présence de groupements méthyles issus de molécules de triméthylsilyles. Les autres contributions, à 285,5 eV, 286,5 eV, 287,52 eV, 289,23 eV, sont dues à des liaisons C-O, C-CO, C=O et C-OOH, respectivement. Ces signaux sont attribués à des pollutions de surface de l'échantillon dues à des réactions entre la surface des nanostructures et l'atmosphère (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O), lors du stockage de l'échantillon.

L'absence d'une contribution de carbone hybridé sp<sup>2</sup> (284,2 eV) semble éliminer la possibilité d'avoir des groupements cupferronates, possédant un cycle aromatique, à la surface des particules. Cependant, s'ils sont seulement physisorbés à la surface, le passage sous vide précédent l'analyse XPS peut suffire à les désorber.

Afin de mieux appréhender l'état de surface des NPs de GaN élaborées dans le toluène supercritique, des analyses ATR-FTIR ont été effectuées, voir Figure III-22.



**Figure III-22** Spectres infrarouges de NPs de GaN élaborées à partir de cupferronate de gallium et TMS<sub>3</sub>N (en noir, #10, Tableau III-3) et d'HMDS (en bleu, #22, Tableau III-3).

Les spectres mesurés correspondent à ceux du GaN préparés à l'aide du TDGa en présence d'ammoniac supercritique (voir chapitre 2). Outre les bandes correspondantes à la formation de nitrure de gallium cristallin vers 600 cm<sup>-1</sup>,<sup>35,28</sup> des bandes de flexions et de vibrations de la liaison N-H sont détectées. On

note aussi la présence de bandes de vibration de faibles intensités vers  $2900\text{ cm}^{-1}$  en accord avec la présence de groupement méthyles.

Les deux échantillons possèdent les mêmes signatures et donc des états de surfaces similaires. Seules des différences d'intensité des bandes situées entre  $1250$  et  $1500\text{ cm}^{-1}$  sont notables.

La bande centrée à  $1394\text{ cm}^{-1}$  correspond à un mode de vibration en flexion de la liaison N-H,<sup>36</sup> et est visible dans les deux échantillons. La seconde signature à  $1337\text{ cm}^{-1}$  peut être attribuée à un mode d'élongation de la molécule  $\text{CO}_2$ ,<sup>37</sup> ce qui peut expliquer les signaux C1s observés en XPS. Si du  $\text{CO}_2$  s'adsorbe à la surface des NPs, des réactions menant à la formation de greffons (acides carboxyliques) sont possibles. L'origine de cette bande peut aussi provenir de groupements nitros. En effet, cette vibration concorde avec une vibration de la liaison C-(NO<sub>2</sub>).<sup>38,39</sup>

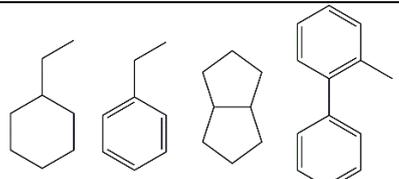
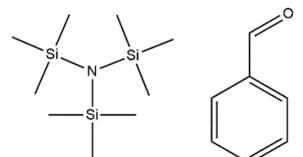
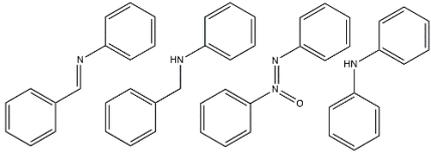
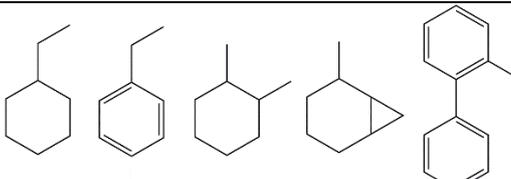
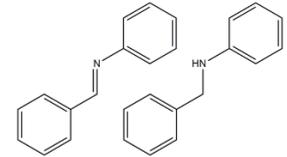
Le signal centré à  $1650\text{ cm}^{-1}$  peut cependant aussi s'expliquer par la présence de fonctions aromatiques.<sup>40</sup> L'absence de résonances caractéristiques de groupements aromatiques vers de  $1650$  à  $2000\text{ cm}^{-1}$  semble indiquer une faible interaction entre les groupements aromatiques et la surface des NPs. La fonctionnalisation des NPs par le cupferron est partielle ou très faible. Cependant, il est possible que les groupements nitrosos des molécules de cupferrons puissent se greffer à la surface après dégradation du précurseur.

Afin d'avoir une meilleure compréhension de la chimie de ces deux réactions présentées précédemment, les deux milieux réactionnels ont été analysés.

Des analyses de chromatographie en phase gaz couplée à de la spectrométrie de masse (CG-SM) ont été réalisées sur deux milieux réactionnel : après réaction du cupferronate de gallium avec le  $\text{TMS}_3\text{N}$  ou avec le HMDS dans le toluène à  $350\text{ }^\circ\text{C}$  et  $150\text{ bar}$ . Les solutions ont subi plusieurs centrifugations pour séparer les NPs des solutions.

Les composés majoritaires retrouvés post-synthèse dans les milieux réactionnels sont classés dans le tableau suivant (III-4). Seule une partie des composés (les plus significatifs) est pris en compte dans ce Tableau, c'est pourquoi la somme n'est pas égale à  $100\%$ .

**Tableau III-4** Résultats des analyses CG-SM effectuées sur les milieux réactionnels entre  $\text{Ga}(\text{cup})_3$  et HMDS (#22, Tableau III-3) ou  $\text{TMS}_3\text{N}$  (#10, Tableau III-3).

Réaction de $\text{Ga}(\text{cup})_3$ avec	
Type de composés	
	TMS <sub>3</sub> N
Dérivés du solvant	 14,87 % ; 1,28 % ; 1,14 % ; 4,25 %
Dérivés des précurseurs	 40,43 % ; 0,42 %
Composés issus de réaction solvant-précurseur	 0,49 % ; 4,06 % ; 0,53 % ; 0,55 %
	HMDS
Dérivés du solvant	 25,49 % ; 1,93 % ; 4,52 % ; 1,62 % ; 5,65 %
Dérivés des précurseurs	Aucun
Composés issus de réaction solvant-précurseur	 0,80 % ; 9,72 %

La majorité (en nombre) des composés recensés dans cette étude sont des dérivés du toluène, solvant utilisé dans ces deux réactions. Il est connu qu'en condition supercritique, des réactions peuvent avoir lieu entre deux molécules de solvants pour former ainsi de nouvelles molécules. De plus, on remarque que les dérivés du toluène produits dans nos conditions réagissent avec les résidus du cupferronate pour former de nouveaux composés. On note cependant que les composés dérivés du cupferronate ne sont pas présents en grande quantité et que dans la majorité des cas, il manque un groupement  $\text{NO}_2$ . La probabilité d'avoir ce type de groupement à la surface des particules est donc renforcée.

La principale différence entre les deux sources d'azote utilisées est la concentration importante de  $\text{TMS}_3\text{N}$  résiduelle en solution, alors qu'aucune molécule d'HMDS n'est détectée. Seul un faible excès de source d'azote est employé par rapport à la source de cupferronate. Cet excès mesuré est soit dû à une réactivité inférieure du  $\text{TMS}_3\text{N}$  vis-à-vis du  $\text{Ga}(\text{cup})_3$  par rapport au HMDS soit à un excès trop important de  $\text{TMS}_3\text{N}$  dans le milieu réactionnel.

Le nitrure de gallium élaboré à partir de cupferronate présente une structure cubique, similairement au GaN préparé dans le chapitre II. Une nanostructure unique est observée. En effet, les échantillons sont composés des nanoparticules de faible taille agrégées en nanosphères plus grosses.

Dans la prochaine partie, l'élaboration de NPs de nitrure d'indium à partir du cupferronate d'indium et du HMDS est démontrée.

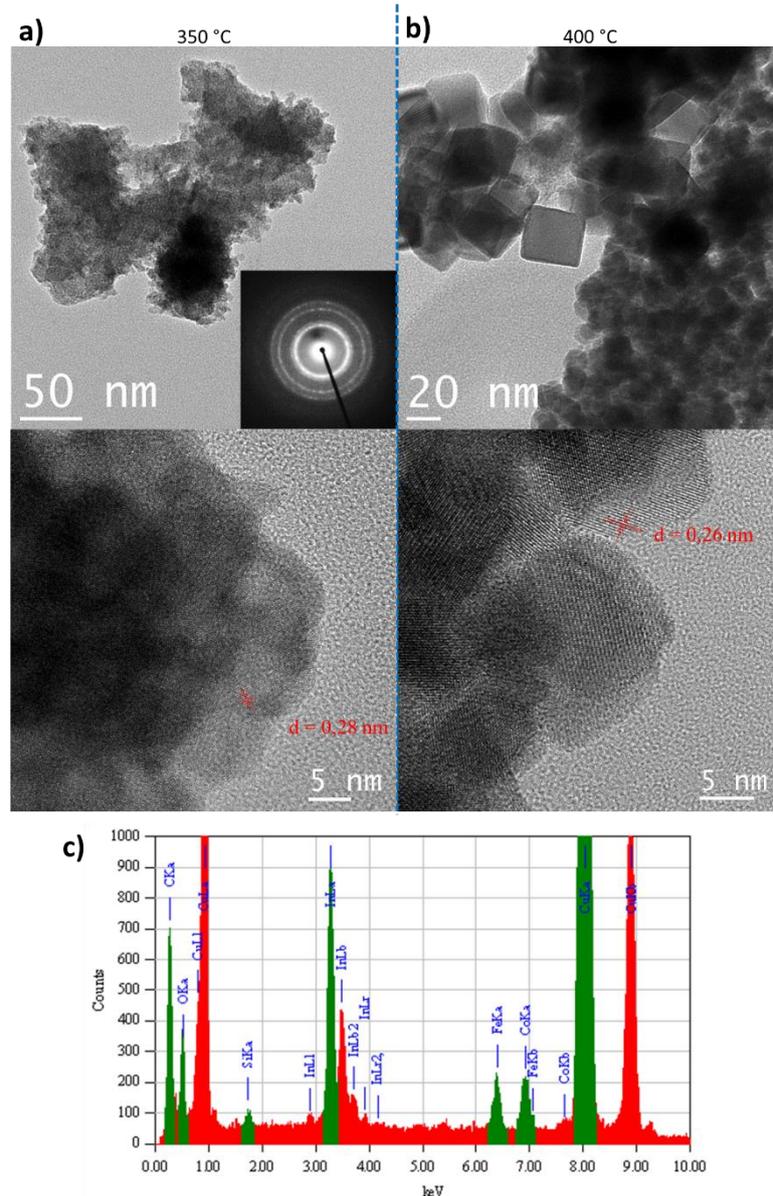
#### $\text{In}(\text{cup})_3/\text{HMDS}$

L'élaboration de nanoparticules de nitrure d'indium à partir de cupferronates en continu et en milieu supercritique est étudiée dans cette partie. La réactivité du cupferronate d'indium avec le HMDS est discutée. Dans toutes les conditions opératoires considérées, c'est-à-dire dès  $250\text{ }^\circ\text{C}$ , l'obtention de nanoparticules est validée.

Le cupferronate d'indium se prépare de la même manière que le cupferronate de gallium. Cependant, celui-ci n'est pas soluble dans le toluène. Les expériences ont donc été réalisées dans un mélange méthanol cyclohexane. La solution de méthanol contient le précurseur d'indium et la solution de cyclohexane contient la source d'azote. On a donc un mélange volumique 50:50.

En sortie de réacteur, une phase colorée (orange-marron) est obtenue en bas (méthanol) et une phase transparente en partie supérieure (cyclohexane). Après plusieurs étapes de lavages, les particules sont dispersées dans du cyclohexane. Les analyses MET pour des synthèses réalisées à  $350$  ou  $400\text{ }^\circ\text{C}$  et environ  $145\text{ bar}$  sont présentées Figure III-23 (#24 et #25, Tableau III-3).

Des nanoparticules agrégées en nanostructures de tailles variables entre  $100$  et  $300\text{ nm}$  sont obtenues. Contrairement aux nanostructures de GaN, celles-ci ont une morphologie aléatoire. Contrairement aux NPs de GaN, il est très facile d'observer des plans de diffraction sur les particules obtenues à fort grandissement.



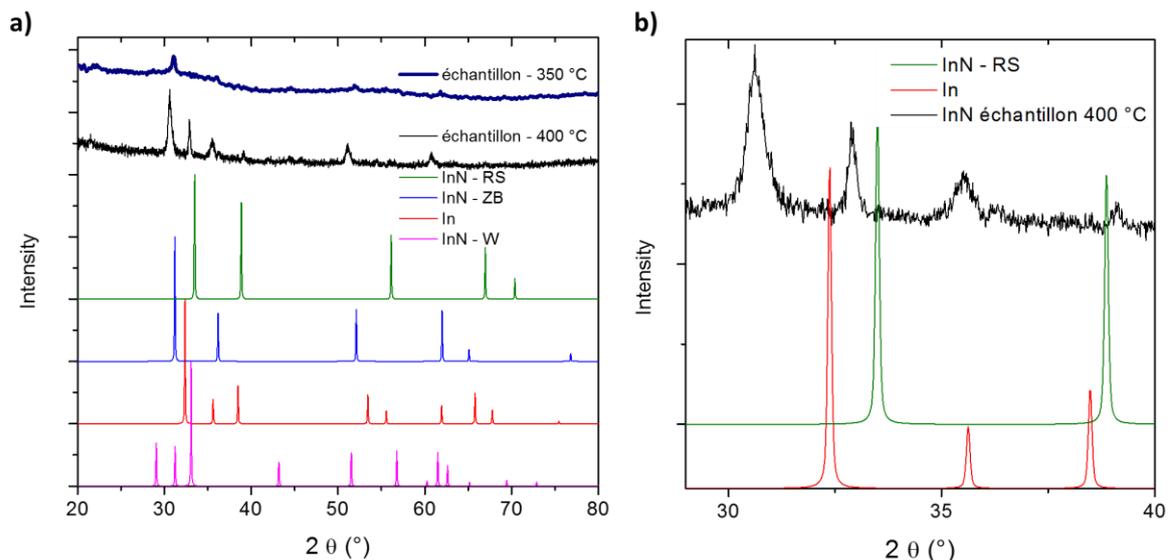
**Figure III-23** Images MET de NPs de nitrure d'indium élaborées à a) 350 °C, 150 bar, b) 400 °C, 145 bar dans le mélange cyclohexane-méthanol (#24 et #25, Tableau III-3) et c) Analyses EDS des particules élaborées à 400 °C (#25).

La diffraction électronique, voir insert Figure III-23a, confirme le caractère plus cristallin des matériaux préparés avec l'indium. Des distances inter-planaires de 0,28 nm sont mesurées pour l'échantillon préparé à 350 °C (#24), en accord avec la formation d'InN de structure zinc blende.<sup>22</sup> Du fait de l'agrégation des nanoparticules, l'évaluation de leur taille est difficile. On l'estime en moyenne à 5,5 nm sur des mesures de particules en périphérie et de particules cristallisées au milieu des agrégats. Étonnamment, à plus haute température deux populations de particules sont recensées. La première population correspond aux observations habituelles pour les synthèses effectuées avec les cupferronates, à savoir des particules agrégées en agrégats de forme et de taille aléatoire. La taille des nanoparticules de cette population oscille entre 5,0 et 7,0 nm. La deuxième population de particules de morphologie cubique possède une taille plus élevée d'environ 30 nm de côté. Des plans de diffraction de  $d = 0,265$  nm sont mesurés, ce qui ne correspond pas à la formation d'InN cubique,<sup>22</sup> mais plutôt à la distance entre deux plans  $\{101\}$  d'InN hexagonal.<sup>41</sup> Le nitrure d'indium n'est pas un matériau très stable en température, il se décompose en  $\text{In}^0$  et  $\text{N}_2$  à partir 420 °C.<sup>42</sup> Il est donc envisageable que la mobilité

atomique soit élevée à 400 °C dans la phase engendrant la transition de structure cubique à hexagonale. Des phénomènes de frittage peuvent être à l'origine de l'augmentation de taille des NPs de structure cubique (ZB). Ce type de phénomène n'est pas observé pour le nitrure de gallium dans les mêmes conditions alors que le temps de séjour est plus élevé dans le toluène : 24,3 s alors que celui dans le mélange cyclohexane-méthanol est de 8,8 s.

Outre les éléments intrinsèques à la mesure, l'analyse EDS (Figure III-23c) révèle uniquement la présence d'indium et des traces de silicium.

Des analyses de diffractions de rayons X ont été effectuées pour identifier formellement les deux phases observées au MET pour l'échantillon élaboré à 400 °C, 140 bar (#25, Tableau III-3), voir Figure III-24.



**Figure III-24** Analyse RX des NPs préparées à 350 °C, 150 bar (#24) et 400 °C, 145 bar (#25) : a) diffractogramme complet et b) élargissement de  $2\theta = 29$  à  $40^\circ$

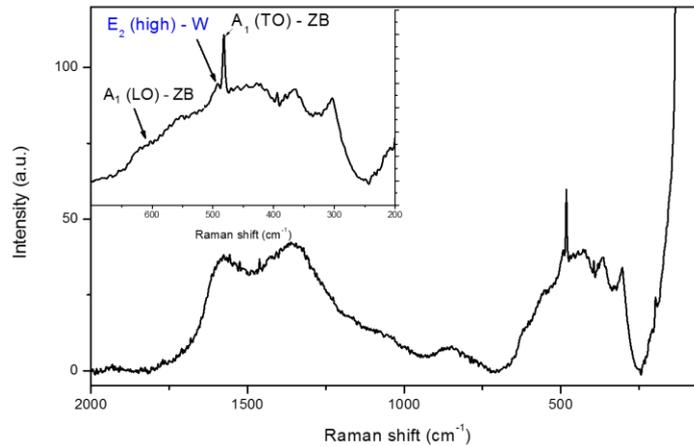
L'allure des diffractogrammes confirme le caractère plus cristallin des NPs de nitrure d'indium obtenues dans nos conditions par rapport à celles de GaN. À 350 °C, seule la structure zinc blende est identifiée, ce qui est en accord avec les mesures de plans de diffraction au MET-HR. L'analyse DRX permet de confirmer la présence de deux phases à 400 °C. La phase majoritaire correspond bien au nitrure d'indium de structure zinc blende, en bleu Figure III-24a. La seconde phase peut soit correspondre à de l'indium métallique ou au nitrure d'indium de structure NaCl, en vert et en rouge sur la Figure III-24b, respectivement. L'épaulement de faible intensité centré à  $2\theta = 36,25^\circ$ , voire sur l'agrandissement, ainsi que le rapport en intensité avec les deux autres pics à  $32,9$  et  $39,1^\circ$  suggère la formation d'indium métallique en phase secondaire.

Seul le pic de plus haute intensité de la phase secondaire peut correspondre avec la structure rock salt du nitrure d'indium, c'est pourquoi l'hypothèse d'une phase RS est écartée.

Au vu des largeurs à mi-hauteur des pics des deux phases, on peut supposer que la seconde phase correspond aux nanoparticules de morphologie cubique de plus grandes tailles (20 nm). En effet, la largeur à mi-hauteur étant plus faible pour la phase d'indium métallique ( $0,28^\circ$ ) que pour la phase zinc blende ( $0,42^\circ$ ), les nano-cristallites correspondantes sont donc plus grandes. Les nano-cubes sont donc attribués à l'indium métallique.

Afin de valider les conclusions de l'étude sur les DRX, une étude par spectroscopie Raman est présentée Figure III-25. Il est possible de réaliser de bons spectres Raman avec les échantillons d'InN

contrairement au GaN ou des phénomènes de photoluminescence parasitent les mesures et les rendent inexploitable.



**Figure III-25** Spectres Raman du nitrure d'indium préparé dans le mélange méthanol-cyclohexane à 400 °C et 140 bar (#25).

Deux zones d'intérêt sont remarquées sur le spectre Raman de l'échantillon préparé à 400 °C (#25). La première entre 1700 et 1000  $\text{cm}^{-1}$  démontre la présence de carbone à la surface de notre échantillon. En effet, deux contributions caractéristiques du carbone  $\text{sp}^2$  et  $\text{sp}^3$ ,<sup>43</sup> centrées respectivement à 1355  $\text{cm}^{-1}$  et 1578  $\text{cm}^{-1}$  sont détectées. En fonction des zones de l'échantillon analysées, une forte variation en intensité des signaux du carbone est observée (jusqu'à quasiment disparaître dans certaines parties). Ces deux contributions sont attribuées à la présence de groupements dérivés du cupferron ( $\text{sp}^2$ ) et triméthylsilyles ( $\text{sp}^3$ ) à la surface des nanoparticules.

La seconde zone d'intérêt, de 200 à 600  $\text{cm}^{-1}$  correspond aux vibrations de structure du nitrure d'indium. Deux fines raies à 492  $\text{cm}^{-1}$  et 480  $\text{cm}^{-1}$ , peuvent être attribuées respectivement au nitrure d'indium würtzite et zinc blende. En effet, le signal de très faible intensité (de l'ordre de grandeur du bruit) centré à 492  $\text{cm}^{-1}$  peut correspondre aux phonons  $E_2(\text{high})$  de l'InN de structure würtzite.<sup>44</sup> Le signal, très intense, centré à 480  $\text{cm}^{-1}$  est proche de la réponse attendue pour les phonons  $A_1(\text{LO})$  de l'InN cubique ( $\sim 470 \text{ cm}^{-1}$ ).<sup>45</sup> Les autres pics centrés vers 300 et 380  $\text{cm}^{-1}$  sont difficiles à interpréter. En revanche, l'épaule vers 580  $\text{cm}^{-1}$  peut être attribué aux phonons  $A_1(\text{LO})$  du nitrure d'indium zinc blende (588  $\text{cm}^{-1}$ ) (würtzite  $\sim 596 \text{ cm}^{-1}$ ).<sup>45</sup>

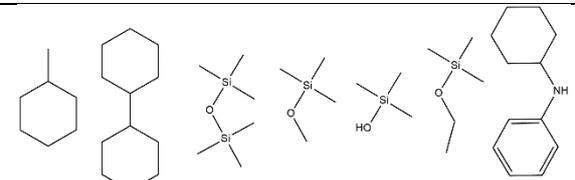
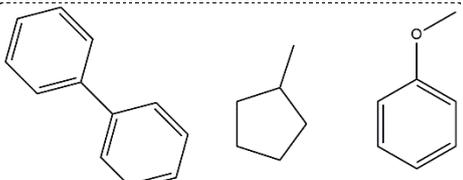
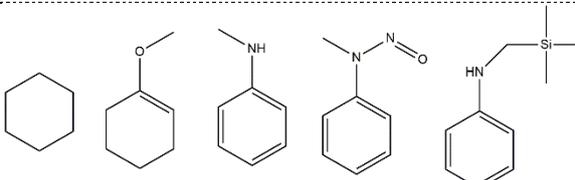
La présence d'indium métallique n'est pas confirmée par l'analyse Raman. Une intense émission est attendue à 265  $\text{cm}^{-1}$  pour ce matériau,<sup>46</sup> or dans notre échantillon cette zone ne présente aucun pic, ce qui peut être dû à la plus faible concentration de cette seconde phase dans l'échantillon.

La structure des NPs obtenues est donc principalement cubique dans nos conditions. Lorsque la température de synthèse est de 400 °C, deux populations de nanoparticules sont identifiées. Ce phénomène peut s'expliquer par une transformation des nanoparticules d'InN en indium métallique et en azote ou par une réactivité différente des précurseurs lorsque la température du réacteur est élevée.

Des analyses du milieu réactionnel ont été conduites par CG-SM pour une expérience réalisée entre le HMDS et  $\text{In}(\text{cup})_3$  à 350 °C, 150 bar (#24, Tableau III-3). Le mélange de solvants utilisé, méthanol-cyclohexane rend le système plus complexe que lorsque seul le toluène est utilisé. Un nombre important de réactions chimiques ont lieu durant le procédé entre les deux solvants, entre les deux précurseurs ainsi qu'entre les précurseurs et les solvants. Les composés majoritairement présents dans chaque phase sont répertoriés dans le Tableau III-5. Un nombre important de molécules est détecté dans le milieu

réactionnel, seuls les composés majoritaires sont exposés dans le Tableau III-5, c'est pourquoi le total n'est pas égal à 100 %.

**Tableau III-5** Résultats d'analyses CG-SM d'un milieu réactionnel d'une synthèse effectuée à 350 °C et 150 bar dans le mélange de solvant méthanol-cyclohexane (#24, Tableau III-3).

<b>Composés majoritaires</b>	
<b>Dans les deux phases</b>	 <p>0,45 %, 0,50 %, 85 %, 3,1 %, 3,1 %, 0,22 %, 3,85 %</p>
<b>Dans le cyclohexane</b>	 <p>0,02 %, 0,12 %, 0,20 %</p>
<b>Dans le méthanol</b>	 <p>1,0 %, 0,36 %, 0,12 %, 0,04 %, 0,01 %</p>

Contrairement aux expériences avec le cupferronate de gallium, des résidus du précurseur d'azote, le HMDS, sont ici présents en fin de réaction. Les divers composés comprenant des groupements triméthylsilyles sont en effet issus du HMDS et sont répartis équitablement dans les deux phases. Ils semblent réagir avec le méthanol. Le composé fortement majoritaire dans les solutions récupérées est l'hexaméthylidisiloxane :  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}_2\text{O}$ . On peut donc estimer que les interactions entre les groupements TMS et la surface des NPs est moindre dans ce type de réactions par rapport au cas des nanostructures de GaN.

De nombreux dérivés du cupferronate sont aussi recensés, majoritairement présents dans la phase méthanol. Leur concentration est cependant moindre par rapport à l'hexaméthylidisiloxane (rapport théorique cupferron : TMS 3:2). Il est donc probable que le reste des groupements cupferronates participent à la modification de surface des particules, comme indiqué par la spectroscopie Raman. Les particules de nitrures d'indium obtenues par ce procédé présentent une structure cubique comme pour le nitrure de gallium. De plus, les synthèses effectuées par cette voie sont reproductibles.

Les cupferronates démontrent donc une bonne réactivité avec le HMDS pour la formation de nitrures binaires : InN et GaN. L'élaboration de la solution solide de nitrure ternaire correspondante :  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) est étudiée dans une partie ultérieure.

## Bilan sur la chimie exploratoire des nitrures binaires GaN et InN

Dans cette partie, la réactivité de trois sources d'azote, le  $\text{TMS}_3\text{N}$ , le  $\text{TMSN}_3$  et le HMDS, avec diverses sources métalliques a été étudiée pour la formation continue de nitrures binaires dans un solvant opéré en conditions proche- ou supercritiques. La majorité des réactions envisagées ont permis la formation de nanomatériaux confirmant la validité de notre approche.

La réaction du  $\text{TMS}_3\text{N}$  avec les halogénures (iodures ou chlorures) mène à la formation de nanoparticules de nitrures d'éléments III. De bonnes dispersions de NPs de GaN sont obtenues par la réaction du  $\text{TMS}_3\text{N}$  avec le  $\text{GaI}_3$ . La morphologie des nanostructures de nitrure d'indium est fortement influencée par les conditions opératoires. Ainsi, des nano-fleurs, des nano-bâtonnets ou des nanoparticules peuvent être identifiées en faisant varier la pression et/ou la température. Les nanoparticules de nitrure d'indium élaborées semblent plus cristallines, en effet, des plans de diffraction (0,280 nm) correspondant à l'InN de structure ZB sont toujours identifiés. La réaction du  $\text{TMS}_3\text{N}$  avec l'acétylacéonate de gallium permet l'obtention d'excellente dispersion de nanoparticules d'environ 2 nm. Des nanostructures uniques de nanoparticules de 2,6 nm agglomérées en nanosphères d'environ 100 nm sont préparées à partir du cupferronate de gallium lorsqu'il est combiné avec le  $\text{TMS}_3\text{N}$ . Une structure similaire des NPs obtenues par cette approche avec celles élaborées dans le chapitre II est envisagée à partir des données de DRX.

L'azoture de triméthylsilyles permet aussi la formation de nanomatériaux. Cependant, les réactions du  $\text{TMSN}_3$  avec les halogénures résultent en la précipitation d'une quantité importante de sels d'halogénures, en désaccord avec les mécanismes réactionnels envisagés (III.3.2.3). Après lavage des produits, des nanostructures contenant le gallium ou l'indium ont pu être identifiées par MET. Comme précédemment, les synthèses effectuées à partir de l'acétylacéonate de gallium permettent l'obtention d'excellentes dispersions de nanoparticules de faibles tailles.

Une grande disparité des matériaux élaborés avec le HMDS a pu être constatée. En effet, les réactions à partir des acétylacéonates ou des iodures ne sont pas reproductibles, ni satisfaisantes. L'obtention de nanoparticules a pu être validée avec le chlorure de gallium mais un faible rendement est observé. Par contre, la réaction des cupferronates de gallium et d'indium avec le HMDS résulte en la formation de nanomatériaux d'excellente qualité. Des nanostructures similaires à celle préparée avec le  $\text{TMS}_3\text{N}$  sont observées pour le GaN. La formation des deux nitrures binaires est confirmée par XPS et DRX. Enfin la température a une importante influence sur la structure des nanoparticules d'InN obtenues. À partir de 400 °C, un mélange de deux populations : des particules plus petites (~ 6 nm) de structures zinc blende avec des particules d'indium de formes cubiques plus grosses (~ 30 nm) de structure métallique. Les cupferronates semblent, à partir des analyses structurales, être les sources métalliques les mieux adaptées à la formation de nitrure d'éléments III.

Les propriétés optiques des matériaux synthétisés sont étudiées dans la partie suivante.

### III.4.2 Propriétés optiques des nitrures binaires GaN et InN

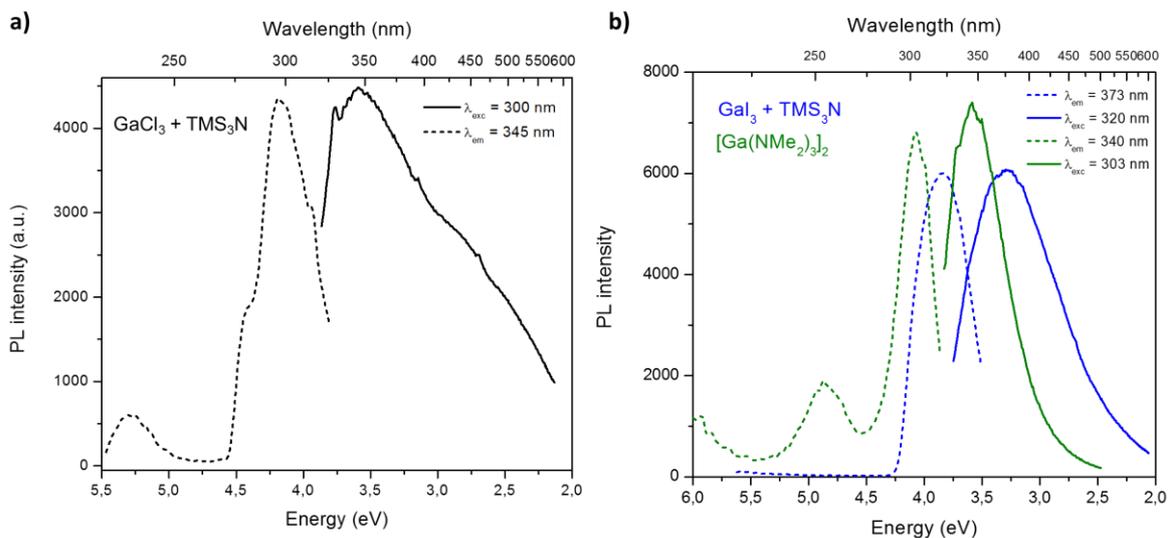
Dans cette partie, les propriétés optiques de toutes les particules élaborées à l'aide des différentes sources d'azote sont discutées.

Comme dans les chapitres précédents, les spectres d'émissions sont représentés en trait plein et les spectres d'excitations en pointillés. Les analyses sont effectuées en solution après lavage des particules.

#### III.4.2.1 Propriétés optiques des matériaux élaborés à l'aide du TMS<sub>3</sub>N

##### III.4.2.1.1. Matériaux issus de réaction entre les halogénures et TMS<sub>3</sub>N

L'étude de la photoluminescence en solution des particules obtenues à partir du chlorure de gallium est représentée sur la Figure III-26a. Une émission présentant un maximum à 345 nm est observée, en accord avec la formation de nanoparticules de cette taille (~ 3,5 nm). Cependant, une seconde composante est observée dans le visible, centrée vers 425 nm. Cette seconde contribution est dépendante de la première c'est-à-dire que le rapport d'intensité entre les deux bandes n'est pas influencé par des variations de la longueur d'onde d'excitation de 10 nm. Ces deux bandes sont donc bien originaires de deux centres émetteurs du même matériau (les NPs de GaN). Similairement aux matériaux préparés dans le chapitre II, l'excitation principale est énergétiquement proche de l'émission mais une deuxième et troisième bande d'excitation de plus haute énergie sont aussi détectées, respectivement à  $\lambda = 280$  nm et  $\lambda = 230$  nm. L'étude de la PL confirme la formation de GaN. Du fait de la présence de silicium sur les échantillons déterminée par l'analyse EDS, il ne fait aucun doute que les produits de réactions ont une interaction avec les particules élaborées, même après lavage des solutions. La composante visible pourrait ainsi résulter de l'insertion d'atomes de silicium dans le matériau.

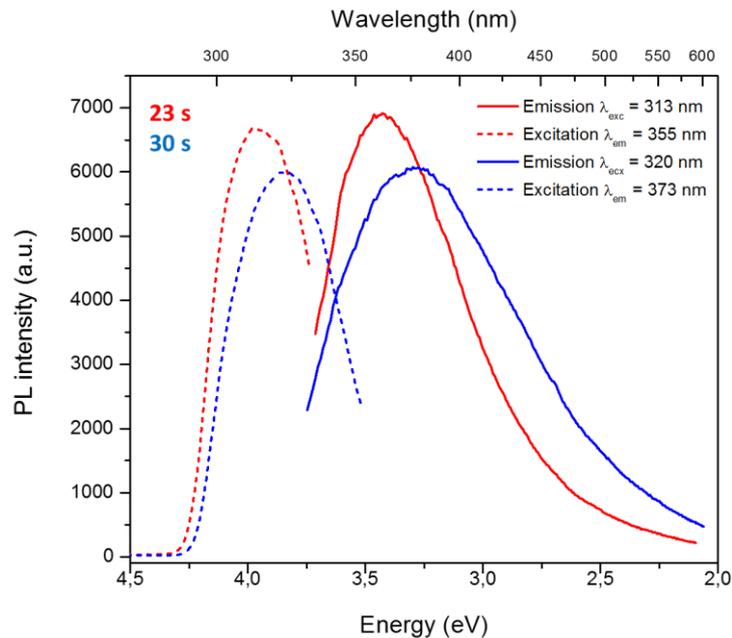


**Figure III-26** Spectres de photoluminescence de NPs élaborées à partir du TMS<sub>3</sub>N et a) GaCl<sub>3</sub> (#1) ou b) GaI<sub>3</sub> (#2, Tableau III-3) dans le toluène supercritique.

Les spectres de PL de NPs de GaN élaborées à partir du GaI<sub>3</sub> (#2, Tableau III-3) sont présentées Figure III-26b. L'émission est centrée à 3,3 eV (373 nm). Si l'on compare en détails la PL de ces particules avec celles obtenues dans le chapitre II ([Ga(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>), on peut noter deux différences principales. Premièrement, une augmentation de la longueur d'onde maximale d'émission qui se rapproche de celle du GaN cubique massif,<sup>47</sup> s'expliquant par une augmentation de la taille moyenne des NPs. Deuxièmement, une augmentation de largeur à mi-hauteur des niveaux d'émission et d'excitation, qui est due à une augmentation de la distribution en taille des NPs.

La forte absorption du solvant (le toluène #2) en dessous de 300 nm rend impossible l'analyse du signal pour des énergies supérieures à 4,25 eV (~300 nm).

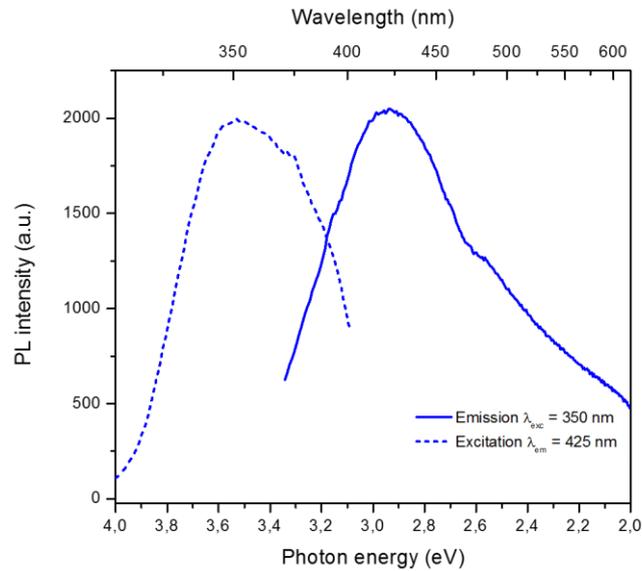
L'effet combiné du temps de séjour et de la température sur la photoluminescence des particules est présenté Figure III-27.



**Figure III-27** Comparaison de la PL de NPs de GaN obtenues à partir de GaI<sub>3</sub> et TMS<sub>3</sub>N à différent temps de séjour (#2 et #3, Tableau III-3).

Les particules correspondant aux spectres rouges dans la Figure III-27 ont été élaborées à 400 °C et 160 bar ( $t_s = 23$ s, #3, Tableau III-3), celles des spectres bleus correspondent à celles de la Figure III-26 ( $t_s = 30$ s, #2, Tableau III-3). Les NPs préparées en 23 secondes présentent une émission à une énergie plus élevée, qui est attribuée à des NPs de petite taille estimée à environ 3,5 nm, contre 4,1 nm pour les particules élaborées en 30 secondes. La plus faible largeur à mi-hauteur de l'émission traduit également une diminution de la distribution en taille. Comme précédemment, la forte baisse en intensité observée au delà de 4,2 eV est attribuée à l'absorption du solvant.

Les spectres de PL obtenus à partir des NPs à base d'indium préparées en continu dans le toluène supercritique (#5, Tableau III-3) sont présentés Figure III-28.



**Figure III-28** Spectres de PL des NPs issues de la réaction entre  $\text{InI}_3$  et  $\text{TMS}_3\text{N}$  à 350 °C et 150 bar (#5, Tableau III-3).

Aucune émission de photoluminescence dans l'infrarouge n'a pu être détectée à température ambiante. En revanche, le matériau présente une émission dans le visible à 420 nm ainsi qu'un épaulement vers 500 nm. Ces propriétés optiques conjuguées aux analyses structurales ne permettent pas de confirmer formellement l'élaboration de nitrure d'indium, à l'inverse du résultat obtenu pour les matériaux élaborés à partir du  $\text{TMS}_3\text{N}$  et les halogénures de gallium.

Les propriétés optiques des nanoparticules issues de la réaction entre l'acétylacétonate de gallium et le  $\text{TMS}_3\text{N}$  sont discutées dans la partie suivante.

#### III.4.2.1.2. Matériaux issus de réaction entre $\text{Ga}(\text{acac})_3$ et $\text{TMS}_3\text{N}$

Les spectres de photoluminescence représentatifs des synthèses effectuées à partir de  $\text{Ga}(\text{acac})_3$  et de  $\text{TMS}_3\text{N}$  sont montrés en annexe 6.

Les propriétés de luminescence des NPs préparées à partir du  $\text{Ga}(\text{acac})_3$  n'ont pas permis de valider l'obtention de particules de GaN de bonne qualité (#8 et #9, Tableau III-3). En effet, seules des émissions de défauts ont pu être observées.

Dans ces deux cas, où la synthèse a été effectuée à deux températures différentes 350 °C (#8), 400 °C (#9), on observe une émission de PL dans le bleu, centrée au-delà de 450 nm (vers 2,7 eV), qui ne correspond pas aux longueurs d'onde attendues pour le GaN mais probablement à des émissions de défauts. Les origines possibles de cette luminescence sont discutées dans la section III.4.2.4 Ces mauvais résultats sont probablement attribuables à la présence d'oxygène dans les matériaux obtenus. L'oxygène dans ces matériaux est probablement originaire des groupements acétylacétonates du précurseur de gallium (tous les autres produits employés sont anhydres). Ce type de synthèse n'est donc pas satisfaisant pour l'élaboration de nitrure de gallium.

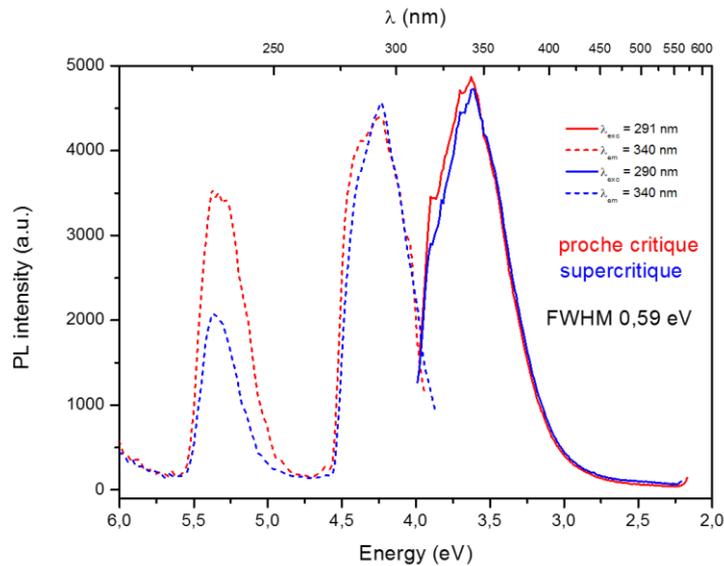
La chimie entre ces deux réactifs est donc certainement différente de celle évoquée en début de chapitre (Eq. III.7) où une réaction de métathèse entre la source d'azote et de métal était envisagée.

L'étude de la photoluminescence des NPs préparées à partir des cupferronates est discutée dans la partie suivante.

### III.4.2.1.3. Matériaux issus de réaction entre Ga(cup)<sub>3</sub> et TMS<sub>3</sub>N

Les analyses structurales sur les échantillons obtenus à l'aide du cupferonnate de gallium sont les plus convaincantes. Des mesures de photoluminescence sur des dispersions mais aussi sur des dépôts solides sont étudiées dans cette partie.

Les mesures réalisées sur les solutions en sortie de réactions présentent des émissions dans le visible (dans le vert, annexe 5) dues aux différents chromophores présents en solution (voir Tableau d'analyse du milieu réactionnel). La luminescence des nanoparticules préparées à partir du TMS<sub>3</sub>N dans le toluène en conditions supercritiques et proche critiques est présentée Figure III-29. Les spectres ont été collectés sur des particules redispersées dans une solution de cyclohexane après lavage.

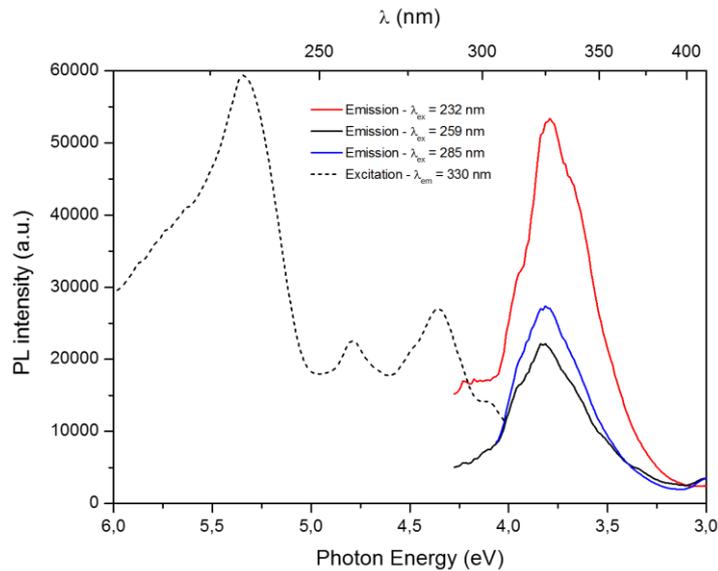


**Figure III-29** Spectres de photoluminescence de NPs de GaN élaborées à partir de cupferonnate de gallium et de TMS<sub>3</sub>N (#10 et #11, Tableau III-3)

Les longueurs d'ondes maximales d'émissions sont de  $\lambda_{\text{max}} = 340 \text{ nm}$  (3,65 eV) pour les NPs préparées avec TMS<sub>3</sub>N en souscritique ou en supercritique. Une structuration de l'excitation (deux maxima centrés à 4,3 et 5,3 eV) est observée, qui est en accord avec la formation de QDs de GaN par cette méthode. En outre, les émissions de ces matériaux sont encore plus déplacées vers l'UV par rapport aux QDs de GaN du chapitre II, ce qui s'explique par la différence de taille moyenne des NPs : 3,1 nm dans le chapitre II contre 2,6-2,7 nm dans ce cas.

Enfin, les conditions de synthèses semblent avoir une influence minimale sur les propriétés de fluorescence des QDs élaborés. On ne remarque pas de différences sur la position des maxima d'excitation et d'émission lors de synthèses en supercritique (350 °C, 150 bar,  $t_s = 29\text{s}$ , #10) ou proche critique (300 °C, 150 bar,  $t_s = 33\text{s}$ , #11). Seule une différence de 4 secondes de temps de séjour (~12 % d'écart) est estimée entre ces deux réactions, ce qui explique leur similitude.

Des mesures sur poudre effectuées sur un échantillon préparé dans le toluène supercritique à partir de TMS<sub>3</sub>N (mêmes conditions que pour les mesures en solution Figure III-29, #10, Tableau III-3) sont présentées Figure III-30. L'objectif est de diminuer la contribution du solvant. La préparation de l'échantillon se fait par étapes successives de dépôt-séchage d'une solution concentrée en NPs sur une lame de quartz.



**Figure III-30** Spectres de photoluminescence de NPs de GaN effectuées sur poudre à température ambiante. Ces NPs sont préparées à partir de  $\text{Ga}(\text{cup})_3$  et de  $\text{TMS}_3\text{N}$  dans le toluène en conditions supercritiques (#10, Tableau III-3).

On note premièrement une augmentation significative de l'intensité d'émission lors des mesures sur poudre (x4 pour une excitation à  $\lambda = 290$  nm), ce qui s'explique simplement par une concentration locale plus importante des centres émetteurs sur la plaque de quartz qu'en solution.

La différence majeure avec les mesures en solution se situe au niveau du spectre d'excitation. On remarque que trois maxima sont présents sur le spectre d'excitation centrés à  $\lambda = 285$  nm (4,35 eV),  $\lambda = 259$  nm (4,79 eV) et  $\lambda = 232$  nm (5,34 eV). L'absorption la plus intense est celle de plus haute énergie, ce qui est typiquement observé pour des QDs (CdSe, GaAs, etc...).<sup>48,49,50</sup>

La même émission dans l'UV, de longueur d'onde maximum centrée à 326 nm (3,79 eV), est observée lors d'excitation au trois maxima énumérés auparavant. On remarque deux épaulements : un de plus haute énergie, positionné à  $\lambda = 313$  nm (3,95 eV), l'autre de plus basse énergie, positionné à  $\lambda = 338$  nm (3,67 eV). Le rapport d'intensité entre les trois contributions semble légèrement influencé par le changement de longueur d'onde d'excitation. En effet, seule la contribution de plus haute énergie voit son intensité diminuée lorsque l'énergie d'excitation augmente. Ces émissions décalées vers de plus hautes énergies par rapport au matériau massif conjugué à la nature du spectre d'excitation confirment une fois de plus la formation de quantum dots.

Une faible largeur à mi-hauteur de 0,42 eV est déterminée pour ces spectres. Cette FWHM est plus étroite que celle des matériaux élaborés dans le chapitre II et traduit donc une plus faible distribution de la taille de nanoparticules étudiées dans ce cas.

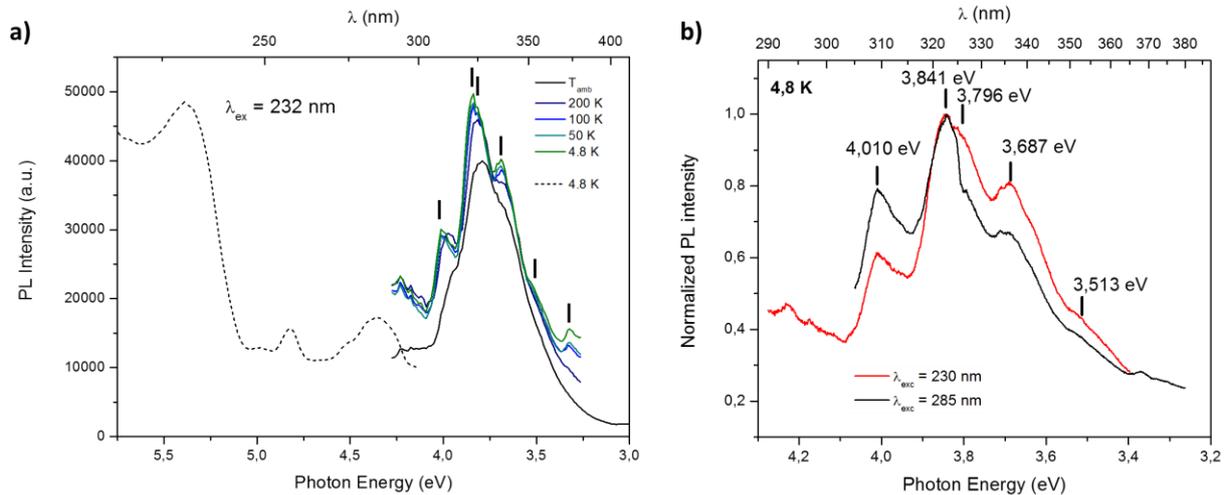
Ainsi, QDs de GaN ont pu être élaborés à partir du cupferronate de gallium. Ils présentent une distribution en taille plus homogène que les exemples précédents et un début de structuration de l'émission est observé à température ambiante, c'est pourquoi des mesures à basses températures ont été effectuées.

### Mesures basses températures

Les mesures basses températures nécessitent l'utilisation d'un cryostat placé au sein du spectrofluorimètre (c.f. description II.4.1). La poudre est déposée sur une plaque de quartz et est fixée au bout d'une canne qui s'insère dans le cryostat placé sous vide dynamique pendant l'expérience. Lorsque le vide secondaire est atteint ( $P < 10^{-5}$  mbar) dans l'enceinte isolante externe, on fait circuler de

l'hélium liquide dans la canne pour refroidir le système. La température minimale accessible au niveau de l'échantillon est de 4,5 K. Le système est ensuite réchauffé de manière contrôlée (par pallier) pour collecter les spectres tous les 50 K.

Les spectres de PL de l'échantillon préparé avec le TMS<sub>3</sub>N mesurés à différentes températures sont présentés sur la Figure III-31. Les spectres d'émissions à 4,8 K pour deux longueurs d'onde d'excitation différentes sont présentés à la Figure III-31b.



**Figure III-31** a) Spectres de PL de 4,8 K à la température ambiante et b) comparaison des émissions à 4,8 K pour deux excitations différentes :  $\lambda = 230$  nm et  $\lambda = 285$  nm. Les NPs considérées sont préparées à partir de TMS<sub>3</sub>N (#10, Tableau III-3).

Un léger décalage continu de tous les épaulements vers de plus hautes énergies est observé lors de la descente en température. Le maximum d'émission passe de 3,793 eV à température ambiante à 3,839 eV à 4,8 K. La baisse en température s'accompagne également d'une augmentation en intensité du signal. Celle-ci est conjuguée à une structuration nettement plus marquée du signal d'émission. À 4,8 K, on relève six contributions centrées à 4,010, 3,841, 3,796, 3,687, 3,513 et 3,320 eV. L'écart en énergie entre ces différentes contributions étant faible, l'origine de ces différentes émissions est probablement excitonique (différents niveaux  $E_x$  de l'exciton) ou corrélée à la présence de niveaux de défauts proches de la bande de conduction. Lors de la baisse en température, peu de changements de rapport d'intensité des trois principales contributions sont observés. On peut donc exclure des phénomènes de couplage phonon-exciton, qui sont fortement liés à la température.

Aucun décalage en énergie des diverses contributions n'est mesuré entre les deux excitations ( $\lambda = 230$  nm et  $\lambda = 285$  nm, Figure III-31b). En revanche, des différences notables sur les rapports d'intensité en émission sont observées. Sous excitation à 285 nm, l'intensité du niveau de plus haute énergie à 4,01 eV augmente tandis que celles des niveaux de plus basses énergies diminuent en intensité relative. La structure du spectre d'excitation n'est pas modifiée par la baisse de température, son intensité augmente de manière concomitante avec celle de l'émission. Le même spectre d'excitation est collecté pour les différentes contributions observées en émission.

Les NPs élaborées à partir de TMS<sub>3</sub>N présentent en général une luminescence de bonne intensité. Les halogénures semblent être des précurseurs métalliques adaptés à la formation du nitrure de gallium. Cependant, la luminescence observée pour les nanoparticules de nitrure d'indium n'est pas satisfaisante. L'acétylacéonate de gallium permet lui d'obtenir des dispersions de particules stables mais la luminescence mesurée dans le visible démontre un problème de pureté. Le cupferronate de gallium permet l'obtention de QDs de GaN présentant une excellente luminescence décrite ci-dessus.

La section suivante traite de la luminescence des NPs préparées à partir de l'azoture de triméthylsilyles.

### III.4.2.2 Propriétés optiques des matériaux élaborés à l'aide du TMSN<sub>3</sub>

Dans cette partie la photoluminescence des particules issues de réactions entre TMSN<sub>3</sub> et les halogénures (iodure, chlorure) ainsi que l'acétylacéonate de gallium est discutée.

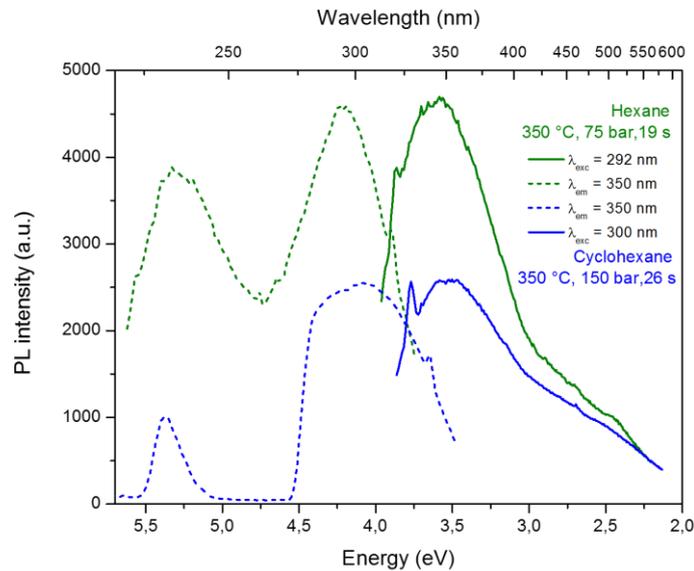
#### III.4.2.2.1. Matériaux issus de réaction entre les halogénures et TMSN<sub>3</sub>

L'étude de la PL des NPs de GaN élaborées à partir de la réaction entre GaI<sub>3</sub> et TMSN<sub>3</sub> dans le toluène supercritique (*c.f.* Figure III-16a) avec et sans oleylamine ne permet pas de valider la formation de GaN (#15 et #16, annexe 7).

La luminescence observée pour ces échantillons est décalée vers de plus faibles énergies par rapport aux émissions attendues pour GaN (même massif). Une émission dans le bleu est ainsi observée pour les deux exemples. L'ajout d'OLA dans le système semble, dans ce cas (et contrairement au chapitre II), avoir une mauvaise influence sur les propriétés de luminescence du produit.

Au regard de tous les résultats montrés précédemment, les expériences réalisées à partir des iodures en réaction avec le TMSN<sub>3</sub> ne sont pas convaincantes vis-à-vis de notre objectif.

Le chlorure de gallium produit des NPs agrégées lorsqu'il est mis en réaction avec TMSN<sub>3</sub> dans divers solvants supercritiques. Des spectres de photoluminescence représentatifs de ces réactions sont présentés Figure III-32.



**Figure III-32** Spectres de PL de NPs de GaN élaborées à 350 °C dans le cyclohexane supercritique (en bleu, #19) et dans l'hexane supercritique (en vert, #18).

On remarque que les deux échantillons possèdent des traces d'émission dans le visible qui perdurent jusqu'à 2,2 eV, qui sont probablement dues à la présence de défauts dans la structure du matériau. Le pic fin d'émission observé vers 3,75 eV est dû à un phénomène Raman du cyclohexane, solvant utilisé lors de la mesure. (Ce pic se déplace avec l'excitation avec un écart constant en énergie).

Contrairement aux iodures, les chlorures semblent être mieux adaptés pour l'élaboration de nitrure de gallium vu les propriétés de photoluminescence des NPs obtenues par cette voie. En effet, des émissions dans l'UV, centrées vers 3,5 eV (~ 350 nm) sont mesurées pour ces échantillons. Dans les deux cas, les

spectres d'excitation présentent deux zones d'absorptions préférentielles : une vers 290 nm et l'autre vers 230 nm. Ces observations, conjuguées au décalage de l'énergie maximale d'émission, sont en accord avec la formation de quantum dots. Le léger décalage entre les deux maxima (de 344 à 352 nm) de ces deux échantillons est attribué à différentes tailles de particules dues à la différence temps de séjour (19 et 26 s).

Les chlorures sont donc mieux adaptés que les iodures pour les réactions avec  $\text{TMSN}_3$ . Des QDs de GaN sont obtenus par cette voie de synthèse. La qualité des matériaux issus de la réaction entre le  $\text{Ga}(\text{acac})_3$  et cette source d'azote est évaluée ci-après.

#### III.4.2.2.2. Matériaux issus de réaction entre $\text{Ga}(\text{acac})_3$ et $\text{TMSN}_3$

L'étude de la photoluminescence est elle aussi similaire à celle des NPs élaborées à partir de la réaction entre  $\text{Ga}(\text{acac})_3$  et le  $\text{TMS}_3\text{N}$  (cf. annexe 6). Des émissions dans le visible sont une fois de plus observées (annexe 8). Aucune émission dans l'ultraviolet n'est détectable.

Une large émission intense dans le bleu centrée vers 425 nm est ainsi mesurée. De plus, un important épaulement dans le vert, centré à 540 nm est aussi présent. Aucune luminescence dans l'UV, même de faible intensité, n'a pu être détectée.

Comme pour le  $\text{TMS}_3\text{N}$ , ce précurseur et sa combinaison avec le  $\text{TMSN}_3$  n'est donc pas satisfaisant pour l'élaboration de nitrure de gallium dans nos conditions. Un nombre conséquent de synthèse avec l'acétylacétonate de gallium a été testé et malgré l'obtention de bonnes dispersions de nanoparticules de faibles tailles dans tous les cas, les propriétés optiques ne sont pas en adéquation avec les objectifs de ces travaux de thèse.

Ce précurseur ne semble donc pas adapté à la préparation de nitrures d'éléments III, probablement à cause d'insertion d'oxygène dans les matériaux formés. L'oxygène dans ces matériaux (**#7**, **#8**, **#18**) serait probablement originaire des fonctions acétylacétonates du précurseur de gallium car seuls des solvants anhydres ont été employés lors de ces synthèses.

#### III.4.2.3 Propriétés optiques des matériaux élaborés à l'aide du HMDS

Peu de réactions ont permis d'obtenir des matériaux luminescents après réaction avec le HMDS. Cependant, comme démontré précédemment avec les analyses structurales, les réactions du HMDS avec les cupferronates permettent la préparation de matériaux de bonne qualité. Les analyses plus détaillées sur ces échantillons sont donc réalisées.

##### III.4.2.3.1. Matériaux issus de réaction entre les halogénures et HMDS

L'étude de la photoluminescence des nanoparticules obtenues à partir de la réaction entre les chlorures et le HMDS n'a pas permis de valider la formation de nitrures de gallium.

Contrairement aux NPs issues des autres sources d'azote émettant dans l'UV, une intense émission bleue ( $\lambda_{\text{max}} = 423 \text{ nm}$ ) est observée lorsque le HMDS (courbe noire) est combiné avec le  $\text{GaCl}_3$ . Une luminescence très similaire a aussi été mesurée à partir de l'iodure de gallium.

Les analyses de photoluminescence confirment que l'HMDS n'est pas une source d'azote compatible avec les halogénures pour la formation de nitrures.

Les résultats de photoluminescence des nanoparticules préparées à l'aide des cupferronates de gallium et d'indium sont présentés dans la partie suivante.

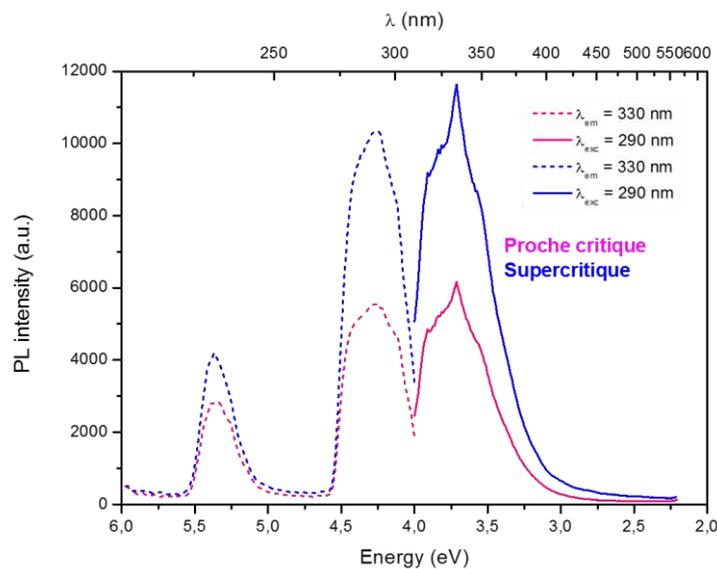
### III.4.2.3.2. Matériaux issus de réactions entre Ga(cup)<sub>3</sub> et HMDS

Du point de vu des caractérisations structurales, les particules obtenues à partir des cupferronates se sont révélées les plus intéressantes. Dans cette section, la photoluminescence des échantillons à température ambiante et à basse température est étudiée

#### Mesures à température ambiante

Dans un premier temps, les analyses sont effectuées en solution. Après les étapes de lavage, les poudres collectées sont dispersées dans du cyclohexane après bullage d'azote dans la solution, ce qui permet d'effectuer des analyses de routine et de diminuer les possibilités de contamination avec l'air.

Comme énoncé précédemment, les mesures réalisées sur les solutions en sortie de réaction présentent des émissions dans le visible (vert) dues aux différents chromophores présents en solution (voir partie précédente). La luminescence des nanoparticules préparées à partir du HMDS dans le toluène en conditions proche- et supercritiques (#22 et #23, Tableau III-3) est présentée Figure III-34. Les analyses ont été effectuées dans une solution de cyclohexane, après lavage des particules.



**Figure III-34** Spectres de photoluminescence de NPs de GaN élaborées à partir de cupferronate de gallium et de HMDS (#22 et #23 Tableau III-3).

Les longueurs d'ondes maximales d'émissions sont de  $\lambda_{\text{max}} = 330 \text{ nm}$  (3,72 eV) pour les NPs préparées avec HMDS en sous- ou en supercritique, ce qui constitue une différence de 10 nm avec celles des particules élaborées à l'aide du TMS<sub>3</sub>N. On peut émettre l'hypothèse que ce phénomène est principalement dû à la différence de tailles mesurées sur les particules à la périphérie des nanosphères (Figure III-2). Une différence de 0,1 nm est en effet estimée d'après ce comptage. La structuration du spectre d'excitation où deux maxima sont observés confirme la formation de quantum dots. Le pic fin, centré à 330 nm (3,7 eV) est dû à un phénomène Raman du cyclohexane.

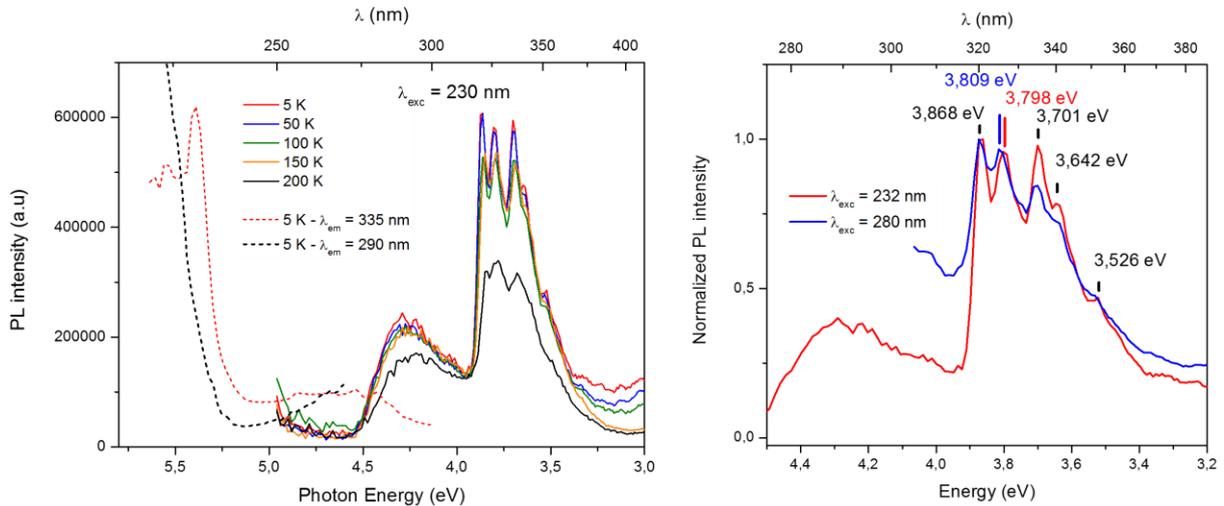
Les conditions de synthèse semblent encore une fois avoir une influence minime sur les propriétés de PL des nanoparticules obtenues. On ne remarque pas de différences sur la position des maxima d'excitation et d'émission lors de synthèses en supercritique (400 °C, 140 bar, #22, Tableau III-3) ou proche critique (300 °C, 150 bar, #23, Tableau III-3). Seule une différence d'intensité est notable, que l'on attribue à une différence de concentration de particules en solution.

Ces échantillons présentent des propriétés de PL similaires à celles des particules élaborées à partir du cupferronate de gallium et du TMS<sub>3</sub>N.

## Mesures basses températures

Les mêmes conditions de mesures à basse température que celles décrites dans la partie III.4.2.1.3 sont appliquées pour ces échantillons. Ces mesures sont effectuées sur des dépôts de poudres sur une lame de quartz.

La photoluminescence basse température de NPs de GaN élaborées à partir de HMDS dans le toluène supercritique (#22) est présentée Figure III-35. Similairement à l'échantillon préparé avec le TMS<sub>3</sub>N (Figure III-31), la baisse de température engendre une structuration progressive de l'émission associée à l'augmentation continue de son intensité.



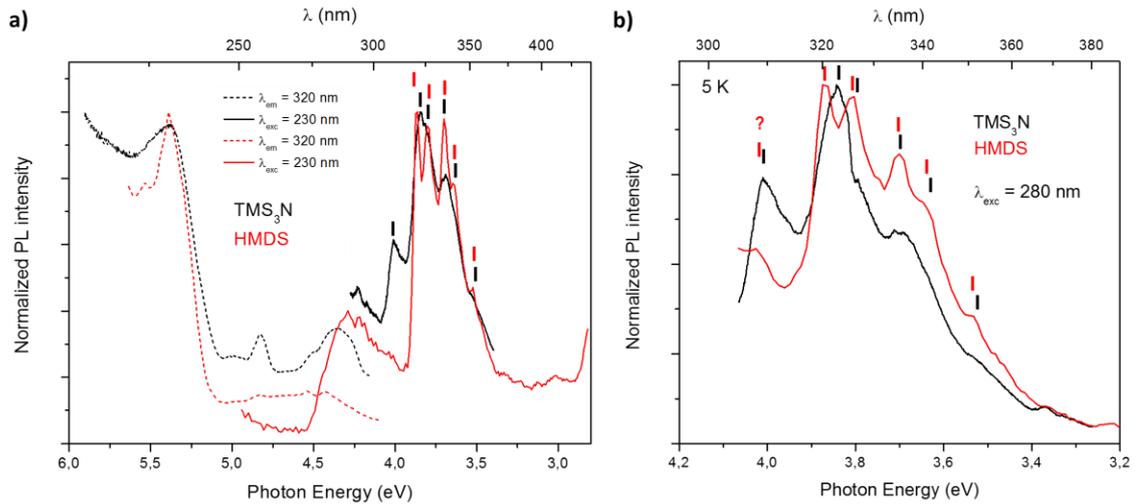
**Figure III-35** a) Spectres de PL de 5 K à la température ambiante et b) comparaison des émissions à 5 K pour deux excitations différentes :  $\lambda = 230$  nm et  $\lambda = 285$  nm. Les NPs considérées sont préparées à partir de HMDS (#22, Tableau III-3).

Cinq contributions distinctes sont identifiées, qui sont centrées à : 3,809, 3,798, 3,701, 3,642 et 3,526 eV. Une autre émission est observée à 4,23 eV. Le spectre d'excitation de cette contribution (voir Figure III-35a) n'est pas en accord avec la formation de GaN. L'origine de cette émission n'a pas pu être déterminée.

La température n'a pas d'influence sur les rapports d'intensités entre les pics associés à GaN, les phénomènes de couplage phonon-exciton sont donc exclus.

Les mêmes niveaux émetteurs sont mesurés pour une excitation à 280 nm, comme montré Figure III-35b. On dénote seulement un léger décalage pour la deuxième contribution de 3,798 à 3,809 eV (de l'ordre de la résolution de la mesure) lorsque la longueur d'onde d'excitation est augmentée. De la même manière que pour l'échantillon élaboré avec le TMS<sub>3</sub>N, l'intensité de l'émission des niveaux les plus proches du gap est augmentée lorsque l'on excite le matériau à une longueur d'onde plus proche du bas de la bande de conduction. Cette observation peut s'expliquer par une différence de densité de population de ces niveaux pour les deux excitations ou de différences de probabilités d'émission des photons émis et/ou de l'absorption des photons incidents. Des analyses complémentaires (de durée de vie) sont à prévoir pour pouvoir trancher sur l'origine ce phénomène.

Les deux échantillons préparés à partir du cupferronate de gallium (#10 et #22, Tableau III-3) étant semblables, leurs propriétés optiques le sont aussi. La comparaison de leurs luminescences à 5 K est montrée Figure III-36.



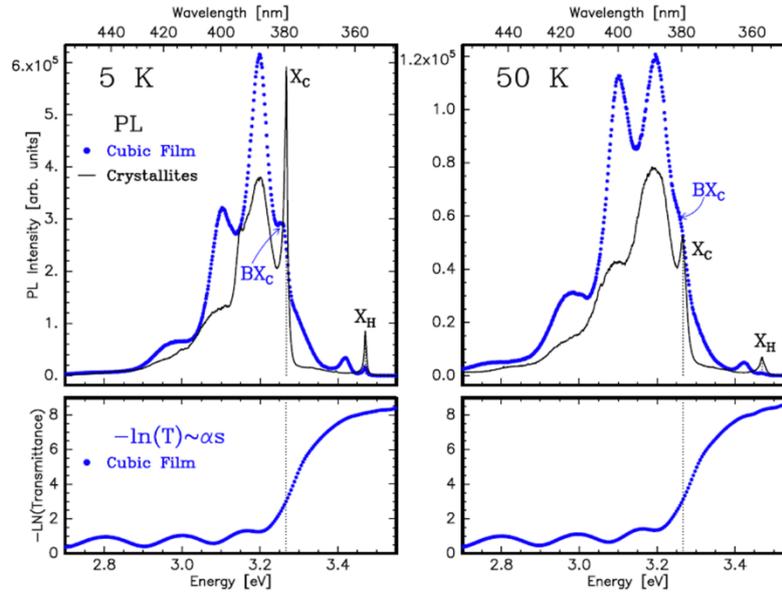
**Figure III-36** Comparaison des spectres de photoluminescence des deux échantillons précédents pour une excitation d'une longueur d'onde de a) 230 nm et b) 280 nm (#10 et #22).

La principale différence d'émission entre ces deux matériaux se situe au niveau de la première contribution à 4,01 eV que seul l'échantillon préparé à partir du TMS<sub>3</sub>N semble posséder, voir Figure III-36a. Cependant, lorsque l'on excite à 280 nm (Figure III-36b) un épaulement centré à 4,02 eV semble aussi être présent pour l'échantillon élaboré à l'aide du HMDS. Cet épaulement peut être compris dans la large bande centrée à 4,23 eV (et donc masqué sur la Figure III-36a), qui n'est pas originaire du GaN. Hormis la différence de 0,03 eV entre les deux niveaux maximum d'émission des deux échantillons, toutes les autres contributions ont un écart maximum de 0,014 eV. De plus, on remarque que les niveaux d'émission du matériau élaboré à partir du HMDS (en rouge) sont toujours à une énergie très légèrement supérieure à celle du GaN préparé avec le TMS<sub>3</sub>N, confirmant la similitude des deux structures de bande de ces matériaux.

Cette étude basse température nous permet une meilleure compréhension de la nature des matériaux élaborés à partir du cupferronate. Dans les deux cas, une structuration de l'émission très définie est observée à basse température. Les mêmes phénomènes sont donc à l'origine de la luminescence, soit les mêmes transitions excitoniques soit le(s) même(s) niveau(x) accepteur(s) proche(s) de la bande de conduction. En outre, les étroites largeurs à mi-hauteur des contributions mesurées mettent en avant une excellente distribution en taille des particules des échantillons élaborés à l'aide du cupferronate de gallium.

Il est cependant difficile d'aller plus loin et d'être affirmatif sur les diverses transitions électroniques à l'origine de la luminescence observée. En effet, nos matériaux semblent présenter une structure cubique complexe et le confinement quantique influence la structure électronique des NPs obtenues. Dans la littérature, la grande majorité des travaux est liée à la préparation de couches minces de nitrure de gallium de structure hexagonal (würtzite) élaborées par déposition physique sur un support de silicium. Il est donc difficile de comparer les résultats de notre étude avec ceux rapportés dans la littérature.

Peu d'études (une seule à notre connaissance) font part de la photoluminescence basse température de GaN de structure zinc blende.<sup>51</sup> À 5 K, une structuration similaire de leur émission est observée mais l'écart entre les diverses contributions est au minimum de 0,05 à 0,1 eV, en partie attribuée par les auteurs à des transitions excitoniques directes (Figure III-37).



**Figure III-37** Spectres de PL basses températures du GaN cubique élaboré par MBE, issu de l'étude de Müllhäusser *et al.*<sup>51</sup>

Le nitrure de gallium élaboré par notre approche présente une structure unique de NPs agrégées en nanosphères d'une centaine de nanomètres. Les NPs obtenues possèdent une faible cristallinité et leurs structures semblent être complexes (cubique), similairement aux matériaux obtenus dans le chapitre II. Une intense luminescence dans l'ultraviolet est mesurée à température ambiante. L'émission UV est décalée vers les plus hautes énergies, comparée au matériau massif et aux QDs préparés dans le chapitre II, ce qui est dû à une plus faible taille des NPs. L'abaissement en température (lors de mesures de PL) conduit à une structuration du signal qui indique soit une nature excitonique des transitions radiatives mesurées, soit la présence de niveaux de défauts proches de la bande de valence ou de la bande de conduction (excitons piégés).

Des analyses complémentaires sont nécessaires afin de mieux appréhender la nature des transitions mises en jeu pour ces émissions. La modélisation de la structure du matériau et une étude sur la durée de vie des niveaux émissions observées à basse température sont des pistes à explorer pour pouvoir être plus affirmatif sur la nature des transitions dans notre matériau.

Les deux sources d'azote utilisées ( $\text{TMS}_3\text{N}$  et HMDS) produisent des nanoparticules qui possèdent une structure et des propriétés très semblables. Les énergies des transitions radiatives identifiées sont très proches, ce qui indique une structure de bande similaire entre ces deux échantillons. D'un point de vue qualitatif, les particules obtenues sont quasi-identiques, ce qui démontre un mécanisme réactionnel similaire entre la source métallique (cupferronate) et les deux sources d'azote ( $\text{TMS}_3\text{N}$  et HMDS). La différence majeure semble être sur la quantité de matériaux obtenus où le HMDS est plus performant. On privilégiera donc son utilisation dans la suite de cette étude.

Les propriétés optiques des nanoparticules de nitrure d'indium élaborées à partir du cupferronate d'indium sont décrites dans la partie suivante.

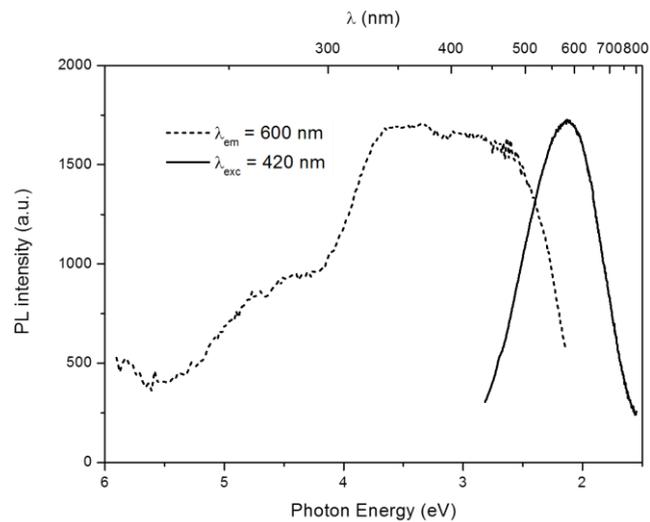
### III.4.2.3.3. Matériaux issus de réactions entre $\text{In}(\text{cup})_3$ et HMDS

Le nitrure d'indium est un matériau de faible largeur de bande interdite (0,6 – 0,7 eV). Son émission se situe donc dans l'infrarouge. Les analyses sont généralement effectuées à basse température afin de minimiser les transferts thermiques et donc les pertes de rendement.

Nos matériaux sont principalement étudiés en spectroscopie de photoluminescence à la fois dans le visible à température ambiante mais aussi à basse température dans l'infrarouge.

#### Mesures dans le visible.

Des mesures de luminescence dans le visible ont été effectuées pour déterminer la présence ou non de défauts dans nos matériaux. Ces analyses sont réalisées sur des poudres déposées sur une lame de quartz. Les spectres de photoluminescence dans le visible et à température ambiante de l'échantillon élaboré à 350 °C et 150 bar (#24, Tableau III-3) sont présentés Figure III-38.



**Figure III-38** Spectres de PL de NPs de nitrure d'indium préparées à 350 °C et 150 bar dans le mélange méthanol-cyclohexane (#24, Tableau III-3).

Une luminescence dans le visible est observée pour cet échantillon de nitrure d'indium. L'émission est centrée à 2,1 eV ( $\lambda \sim 590$  nm) et possède une largeur à mi-hauteur de 0,76 eV, ce qui est comparable avec le nitrure de gallium obtenu dans le chapitre II. Le spectre d'excitation s'étale sur un large domaine de 2 à 5 eV (200 – 550 nm) avec un maximum vers 3-4 eV. Cette émission dans le visible est certainement due à la présence de défauts dans le matériau.

Ce type de luminescence fait fortement penser aux études dans la littérature sur le nitrure d'indium jusqu'au début des années 2000, lorsqu'il était communément admis que la largeur de bande du matériau se situait entre 1,8 et 2,0 eV<sup>52,53,54</sup> mais n'est pas attribuable au gap du nitrure d'indium (défauts, états de surface).

Un rapide balayage de différentes longueurs d'onde d'excitation n'a montré aucune luminescence dans le visible pour l'échantillon préparé à 400 °C (#25, Tableau III-3). La prochaine partie discute des mesures dans l'infrarouge effectuées pour ces matériaux.

### Mesures dans l'infrarouge

Les analyses infrarouges nécessitent des modifications de l'appareillage différentes de celles utilisées précédemment pour le GaN. Une détection synchrone est mise en place avec une photodiode InGaAs qui permet une détection jusqu'à 1600 nm ou une photodiode PbS qui permet une détection de 1200 à 2900 nm. On ajoute à cela l'utilisation d'un porte échantillon sous vide primaire statique permettant de refroidir l'échantillon à l'azote liquide. La température au niveau de l'échantillon peut descendre jusqu'à 120 K.

Pour l'échantillon élaboré à 400 °C (#25), des mesures à température ambiante avec la lampe Xe de 450 W (avec monochromateur d'excitation) ont pu être réalisées en balayant diverses longueurs d'onde du visible. Aucune émission n'est détectée dans ces conditions.

On a donc choisi d'utiliser une diode laser émettant à 980 nm comme source d'excitation pour se rapprocher des longueurs d'onde d'émission du matériau théorique tout en opérant à basse température pour limiter les possibilités de transitions non-radiatives. Les échantillons de nitrure d'indium préparés à 400 °C (#25) n'ont montré aucun signal dans l'infrarouge lors nos mesures, même lorsque la température est diminuée jusqu'à 126 K. Seul un pic de forte intensité centré à 0,63 eV ( $\lambda \sim 1960$  nm) correspondant à la seconde harmonique du signal d'excitation est détecté malgré l'utilisation d'un filtre coupant à 1000 nm.

Plusieurs raisons peuvent expliquer l'absence de luminescence des matériaux étudiés :

- La présence de greffons organiques carbonés à la surface des NPs, suggérée par les spectres Raman, peut potentiellement absorber l'émission infrarouge provenant du matériau.<sup>55</sup>
- Le filtre utilisé ne possède pas une transmission de 100 % dans la gamme spectrale considérée, une absorption partielle du signal émis est donc possible.

(Sur d'autres échantillons émettant dans l'IR, la présence de ce filtre infrarouge réduit fortement l'intensité du signal, voir mesures infrarouge (InGa)N).

Malgré l'absence d'émission en photoluminescence, l'utilisation des cupferronates semble d'après les caractérisations structurales permettre la formation du nitrure d'indium.

#### III.4.2.4 Origine des luminescences dans le visible

Une partie des matériaux préparés à partir des halogénures et des acétylacétonates présente des émissions dans le visible ou partiellement dans le visible. Celles-ci peuvent s'expliquer de deux manières : soit par la présence de défauts dans la structure, soit par un problème d'état de surface lié à la morphologie des particules.

##### III.4.2.4.1. Question des défauts

Les luminescences liées à la composition ou à la présence de défauts (intrinsèques ou extrinsèques) sont déjà discutées en détails dans le chapitre I (voir partie I.3.2).

Il a notamment été établi que le carbone et le silicium, lorsqu'ils sont insérés dans la structure du GaN, peuvent être à l'origine d'émissions caractéristiques vers le bleu.<sup>56,57</sup> Or, toutes les sources d'azote considérées dans ce chapitre possèdent des groupements triméthylsilyles et sont donc des sources potentielles de carbone et de silicium. Avec le TMS<sub>3</sub>N particulièrement, on a trois atomes de silicium (neuf de carbones) pour un atome d'azote dans le milieu réactionnel. Il est donc difficile, étant donné la



De notre point de vue, il est difficile de trancher quant à (aux) origine(s) exacte(s) des émissions dans le visible mesurées. Il est possible que celles-ci soient multiples avec des défauts de surface conjugués à des effets de composition, par exemple.

### III.4.3 Bilan sur l'élaboration de nitrures d'éléments III binaires

Dans cette partie, l'élaboration de nitrures d'éléments III binaires a été étudiée à partir de diverses sources métalliques (halogénures, acétylacétonates, cupferronates) en réaction avec trois sources d'azote, dérivées des triméthylsilyles. Les caractérisations structurales et optiques effectuées sur les matériaux obtenus permettent de déterminer les voies de réactions les mieux adaptées à la formation de nitrures.

Ainsi, les particules issues de l'acétylacétonate de gallium présentent une faible taille (~2 nm) et une excellente stabilité en solution. Cependant, de fortes émissions dans le visible ont été mesurées pour ces échantillons, en désaccord avec la formation de nitrure de gallium de haute qualité. En effet, ces émissions sont soit dues à la présence de défauts structuraux, soit à la présence de défauts de surface. Cette source métallique n'est donc pas adaptée à l'élaboration de nitrures d'éléments III par notre approche.

Ensuite, des nanoparticules de nitrure de gallium et de nitrure d'indium ont été identifiées à partir de réactions d'halogénures : chlorures ou iodures avec les sources d'azote considérées. Des émissions dans l'UV ont été mesurées pour les matériaux élaborés à partir des halogénures et du  $\text{TMS}_3\text{N}$  ou du  $\text{TMSN}_3$ , confirmant la formation de GaN. Cependant des émissions secondaires dans le visible ont été observées pour les particules préparées à l'aide des chlorures, démontrant la probable présence de défauts structuraux dans ces matériaux.

Les NPs issues des iodures possèdent des émissions UV, en accord avec la formation de GaN lors de réactions avec le  $\text{TMS}_3\text{N}$ , mais seules des émissions dans le bleu (vers 420 nm), indiquant la présence de défauts, ont été mesurées lors de réaction avec le  $\text{TMSN}_3$ . Les caractérisations structurales ont permis de confirmer la formation de nitrure d'indium lors de réaction entre le  $\text{TMS}_3\text{N}$  et  $\text{InI}_3$ . De plus, une influence des conditions de réactions sur la morphologie des nanostructures obtenues a été établie. Cependant, seules des émissions dans le visible ont pu être mesurées pour ces échantillons, indiquant la probable présence de défauts dans ces matériaux.

Les réactions des halogénures avec le HMDS ne sont pas satisfaisantes vis-à-vis des objectifs de cette étude, seules des émissions dans le visible ont pu être détectées.

Enfin, les matériaux issus des cupferronates répondent parfaitement aux objectifs de ces travaux de thèse. Les analyses structurales ont permis de confirmer la formation de GaN et d'InN. Les matériaux préparés par cette méthode présentent une morphologie atypique de nanoparticules de faible taille (< 3 nm) agrégées en nanosphères d'une centaine de nanomètres. Les nanoparticules de nitrures d'indium semblent posséder une cristallinité plus prononcées que celles de nitrure de gallium. D'intenses émissions dans l'UV ont été mesurées pour les NPs de GaN élaborées. Une nette structuration des signaux d'émissions mesurés a été observée lors de mesures basse température. Cette structuration peut être attribuée à des transitions excitoniques ou à des niveaux proches pièges de la bande interdite. Aucune émissions dans l'infrarouge n'ont pu être détectées pour les échantillons de nitrure d'indium. Les NPs de nitrure d'indium élaborées à plus basse température présentent une émission dans le visible vers 2,0 eV, en accord avec la valeur de bande interdite admise pour InN dans le passé mais pas avec la valeur réelle de la bande interdite (~0,7 eV).

Cette voie de synthèse est la plus prometteuse de toutes celles explorées dans ce chapitre pour l'élaboration de nitrures ternaires (InGa)N.

Les émissions du GaN mesurées dans ce chapitre sont en général décalées vers de plus hautes énergies que le matériau massif et présentent une structuration du signal d'excitation, en accord avec de phénomènes de confinement quantique.

Les particules de nitrures d'éléments III ternaires préparées par la stratégie multi-sources sont discutées dans la partie suivante.

### III.5. Formation multi-sources de nanoparticules de nitrures ternaires : $In_xGa_{1-x}N$ ( $0 \leq x \leq 1$ )

L'élaboration de nitrures ternaires d' $In_xGa_{1-x}N$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) est discutée dans cette partie. Deux voies ont été testées : (i) à partir des iodures métalliques et du  $TMS_3N$  ou du  $TMSN_3$ , (ii) à partir des cupferronates. La préparation de nanoparticules d' $(InGa)N$  s'effectue de la même manière que pour le nitrure d'indium. Un mélange cyclohexane-méthanol est donc employé pour la réaction (seul un échantillon a pu être préparé dans le toluène à faible composition en gallium). Le HMDS a été préféré aux autres sources d'azote pour réaliser ces synthèses par rapport aux résultats obtenus dans les parties précédentes.

Dans un premier temps, la structure et la qualité des nanoparticules obtenues est discutée. Dans un second temps, leurs propriétés optiques sont étudiées. Des particules préparées à 140 bar et 350 ou 400 °C sont considérées dans cette partie.

#### III.5.1 Chimie exploratoire pour l'élaboration de la solution solide $(InGa)N$

Seuls les iodures sont disponibles commercialement, à la fois pour le gallium et l'indium ; c'est pourquoi cette partie traite uniquement de la réaction de mélanges d'iodures avec le  $TMS_3N$  et le  $TMSN_3$ . L'HMDS étant moins adapté à la formation de matériaux de bonne qualité avec les iodures, son utilisation n'est pas considérée ici pour la préparation de nitrures ternaires.

Les conditions de synthèse de chaque point de la solution solide considérée sont répertoriées dans le Tableau suivant.

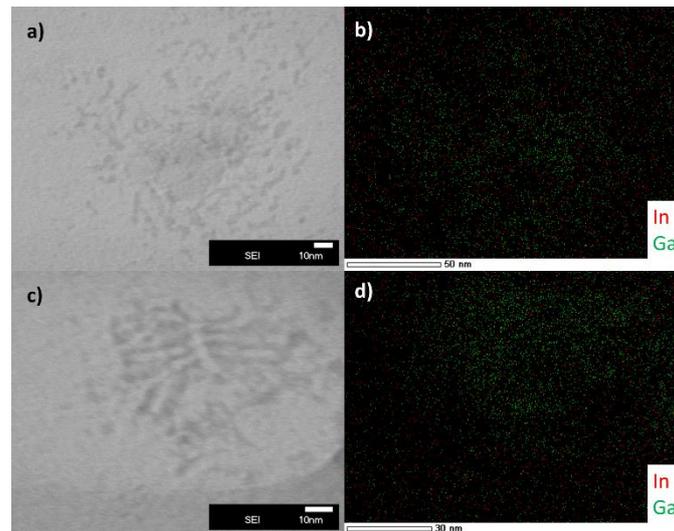
**Tableau III-6** Tableau récapitulatif des réactions visant à la formation de nitrures ternaires.

N°	Composition ciblée	Source M	Source N	Solvant	T (°C)	P (bar)	Re	t <sub>s</sub> (s)
26	$In_{0.5}Ga_{0.5}N$	$GaI_3$ $InI_3$	$TMS_3N$	<i>Tol</i>	350	150	301	26
27	$In_{0.15}Ga_{0.85}N$	$GaI_3$ $InI_3$	$TMSN_3$	<i>Tol</i>	350	150	301	26
28	$In_{0.9}Ga_{0.1}N$	$In_xGa_{1-x}(cup)_3$	HMDS	<i>Tol</i>	400	140	N/A	24
29	$In_{0.8}Ga_{0.2}N$	$In_xGa_{1-x}(cup)_3$	HMDS	<i>MeOH-Cyc</i>	400	140	N/A	8,7
30	$In_{0.7}Ga_{0.3}N$	$In_xGa_{1-x}(cup)_3$	HMDS	<i>MeOH-Cyc</i>	400	140	N/A	8,0
31	$In_{0.6}Ga_{0.4}N$	$In_xGa_{1-x}(cup)_3$	HMDS	<i>MeOH-Cyc</i>	400	130	N/A	8,0
32	$In_{0.5}Ga_{0.5}N$	$In_xGa_{1-x}(cup)_3$	HMDS	<i>MeOH-Cyc</i>	400	130	N/A	9,0
33	$In_{0.4}Ga_{0.6}N$	$In_xGa_{1-x}(cup)_3$	HMDS	<i>MeOH-Cyc</i>	400	145	N/A	8,5
34	$In_{0.3}Ga_{0.7}N$	$In_xGa_{1-x}(cup)_3$	HMDS	<i>MeOH-Cyc</i>	400	135	N/A	8,7
35	$In_{0.2}Ga_{0.8}N$	$In_xGa_{1-x}(cup)_3$	HMDS	<i>MeOH-Cyc</i>	400	140	N/A	8,7
36	$In_{0.1}Ga_{0.9}N$	$In_xGa_{1-x}(cup)_3$	HMDS	<i>MeOH-Cyc</i>	400	140	N/A	9,0
37	$GaN$	$Ga(cup)_3$	HMDS	<i>Tol</i>	350	135	267	28
38	$In_{0.5}Ga_{0.5}N$	$In_xGa_{1-x}(cup)_3$	HMDS	<i>MeOH-Cyc</i>	350	150	N/A	8,3
39	$In_{0.75}Ga_{0.25}N$	$In_xGa_{1-x}(cup)_3$	HMDS	<i>MeOH-Cyc</i>	350	150	N/A	8,3
40	$In_{0.8}Ga_{0.2}N$	$In_xGa_{1-x}(cup)_3$	HMDS	<i>MeOH-Cyc</i>	350	140	N/A	10,6
41	$In_{0.7}Ga_{0.3}N$	$In_xGa_{1-x}(cup)_3$	HMDS	<i>MeOH-Cyc</i>	350	140	N/A	10,6
42	$In_{0.6}Ga_{0.4}N$	$In_xGa_{1-x}(cup)_3$	HMDS	<i>MeOH-Cyc</i>	350	140	N/A	10,6
43	$In_{0.1}Ga_{0.9}N$	$In_xGa_{1-x}(cup)_3$	HMDS	<i>MeOH-Cyc</i>	350	140	N/A	10,6

Tol = Toluène, Cyc = cyclohexane, MeOH = Méthanol, cup = cupferron

### III.5.1.1 Réactions entre les iodures et le $\text{TMS}_3\text{N}$

Des nanoparticules partiellement agrégées sont collectées en sortie de procédé après réaction entre les iodures et le  $\text{TMS}_3\text{N}$  (#26, Tableau III-6). Afin de vérifier et de valider la synthèse de la composition ciblée, des mesures de microscopie électronique à balayage en transmission (STEM) couplée à la spectroscopie à rayons X en dispersion d'énergie (EDS) avec une sonde de 1,5 nm, qui permet de localiser avec précision les atomes sélectionnés, ont été effectuées. Les résultats de cette analyse sont présentés Figure III-40. La composition ciblée pour l'échantillon est  $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$ , la synthèse est réalisée à 350 °C et 150 bar (#26).



**Figure III-40** a) et c) Clichés STEM de deux zones d'intérêt représentatives et b) et d) résultats d'analyses EDS correspondants.

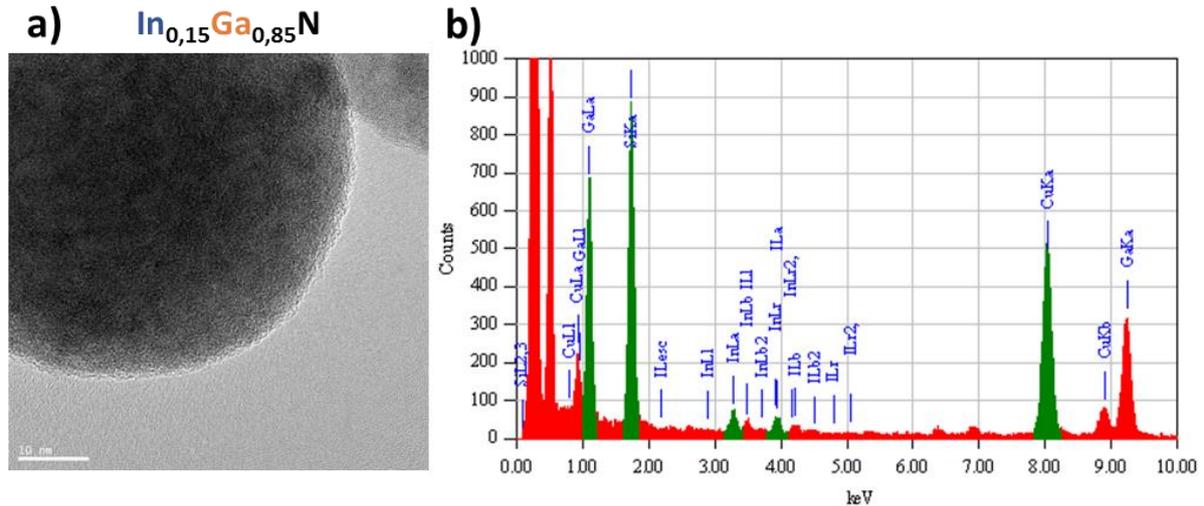
Les zones des images STEM les plus contrastées correspondent à celles les plus riches en gallium. L'indium (en rouge sur les clichés) est réparti aléatoirement et de manière homogène sur toute la zone d'analyse. Le mélange des atomes d'indium et de gallium n'est donc pas intime. L'élaboration d' $(\text{InGa})\text{N}$  à partir de  $\text{TMS}_3\text{N}$  et d'iodures n'est donc pas confirmée. Des résultats similaires sont obtenus pour des compositions ciblées différentes, par exemple  $\text{In}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}$ .

On peut donc conclure que ce couple  $(\text{Ga},\text{In})\text{I}_3/\text{TMS}_3\text{N}$  n'est pas adapté à la formation de nitrures ternaires. On peut expliquer ces résultats par une réactivité (ou des cinétiques de réactions) différente entre les deux iodures de métaux. Ainsi, la formation de l'un des deux nitrures s'effectuerait avant l'autre, ne permettant pas la formation de la phase ternaire ciblée.

La réactivité de l'azote de triméthylsilyles avec les iodures est étudiée dans la section suivante.

### III.5.1.2 Réactions entre les iodures et le $\text{TMSN}_3$

La morphologie des particules obtenues par la réaction du  $\text{TMSN}_3$  avec un mélange d'iodures de gallium et d'indium, préparées à 350 °C et 150 bar dans le toluène supercritique (#27, Tableau III-6), est présentée Figure III-41. La composition ciblée pour cet échantillon est  $\text{In}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}$ .



**Figure III-41** a) Image MET et b) résultat d'analyse EDS de NPs élaborées à partir de  $\text{TMSN}_3$ ,  $\text{GaI}_3$  et  $\text{InI}_3$  à  $350^\circ\text{C}$  et  $150\text{ bar}$  dans le toluène supercritique (#27, Tableau III-6).

La morphologie observée pour cette composition d' $(\text{InGa})\text{N}$  est encore différente de celle des deux nitrures binaires (Figure III-16). Dans ce cas, des nanosphères quasi-parfaites de 100 à 200 nm de diamètre composées de plus petites nanoparticules de tailles inférieures à 4 nm sont obtenues.

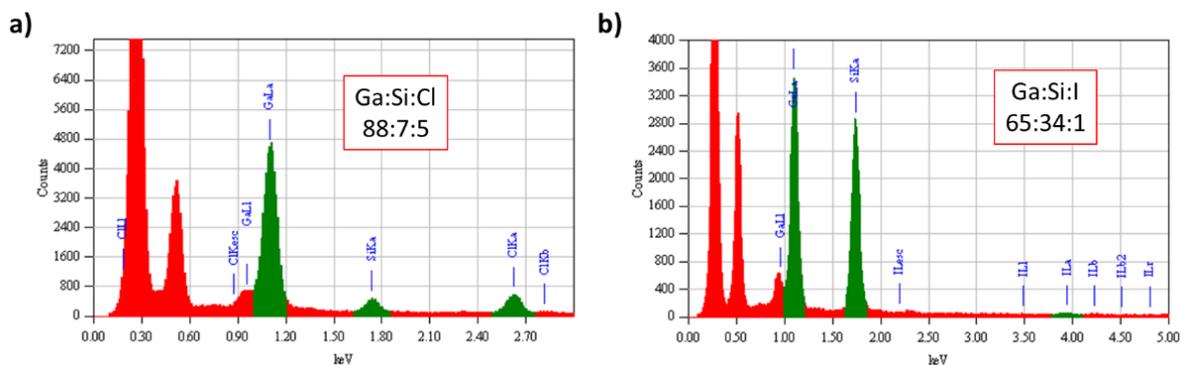
Les analyses EDS révèlent la présence à la fois du gallium et de l'indium pour l'échantillon d' $(\text{InGa})\text{N}$  présenté. On relève aussi, comme précédemment, la présence de cuivre, de fer, de cobalt et de carbone qui est intrinsèque aux conditions d'analyse. La présence de forts taux de silicium et d'iode est-elle attribuée à l'échantillon. Leur observation peut s'expliquer par la formation de molécules *in situ* qui s'adsorbent à la surface des particules, ou par l'insertion d'atome dans les particules (pour le silicium). Différents rapports indium/gallium ont été mesurés pour l'échantillon d' $(\text{InGa})\text{N}$  en fonction de la zone d'intérêt considérée. Ainsi, des rapports In/Ga de 0,22/0,78, 0,07/0,93 et 0,10/0,90 ont pu être relevés sur trois zones d'intérêt différentes ; la composition ciblée était  $\text{In}_{0,15}\text{Ga}_{0,85}\text{N}$ . Ces écarts de rapports sont trop importants pour avoir une bonne homogénéité dans les propriétés optiques, ce qui n'est pas satisfaisant.

Cette stratégie permet l'obtention de nanostructures où le gallium et l'indium sont présents dans les mêmes entités. Cependant, du fait de la grande différence de rapport Ga/In mesurée, aucune caractérisation par STEM-EDS n'est effectuée sur ces échantillons.

La préparation de nanoparticules d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) nécessite la mise en relation de deux précurseurs métalliques similaires pour avoir une réactivité (des cinétiques de réactions) proche. Peu de choix sont adaptés à nos conditions pour les halogénures, seuls les iodures des deux métaux sont solubles dans les solvants considérés. Aucuns résultats probants confirmant un bon mélange des deux atomes n'ont pu être identifiés jusqu'à présent. Une solution envisagée serait de mettre en place une zone de préchauffe ( $T < 200^\circ\text{C}$ ) en amont du réacteur visant à la stabilisation des intermédiaires réactionnels (Figure III-1) avant leur décomposition en conditions supercritiques.

### III.5.1.3 Bilan sur la réactivité des halogénures

Au vu de tous les résultats présentés précédemment, la formation du produit de réaction attendu : le TMS-X est difficilement démontrable voir inenvisageable dans le cas du  $\text{TMSN}_3$ . Des analyses EDS ont été effectuées sur des échantillons et sur des solutions en sortie de réaction sans étape de lavage des solutions. Les résultats présentés Figure III-42 concernent des NPs élaborées à partir de  $\text{TMS}_3\text{N}$  et des deux halogénures de gallium à  $350^\circ\text{C}$  et  $150\text{ bar}$ .



**Figure III-42** Spectres EDS de NPs obtenues de la réaction entre  $\text{TMS}_3\text{N}$  et a)  $\text{GaCl}_3$  et b)  $\text{GaI}_3$ , à  $350^\circ\text{C}$  et  $150\text{ bar}$

Le rapport gallium/silicium est très dépendant de la nature de l'halogénure employé. Le système est beaucoup plus riche en silicium lorsque l'iodure de gallium est employé. On remarque que le rapport entre Si et Cl est proche de 1, voir Figure III-42a, ce qui peut témoigner de la formation de  $\text{TMS-Cl}$  dans ces conditions. En revanche, la concentration en Si et I est très différente, avec un taux élevé de Si. De plus, dans le cas des iodures, ces taux sont variables entre plusieurs zones d'intérêt mais reste tout de même dans les mêmes ordres de grandeur.

En outre, les analyses DRX réalisées Figure III-15 démontrent que le mécanisme attendu avec les azotures n'a pas lieu. Des quantités importantes d'halogénures d'ammonium sont collectées. La formation de  $\text{NH}_4\text{X}$  requiert une source d'hydrogène. L'hypothèse la plus probable est que la production de  $\text{NH}_4\text{X}$  résulte de la réaction entre de l'ammoniac et l'acide chlorhydrique (HCl) ou iodhydrique (HI). L'halogénure employé et le groupement  $\text{N}_2$  issu de la décomposition l'azoture peuvent produire du HX et du  $\text{NH}_3$ , respectivement, en réagissant avec des atomes d'hydrogènes provenant du solvant utilisé (hexane, cyclohexane ou toluène). La majorité des ions halogénures sont donc consommés pour former ces sels. De ce fait, les ions  $\text{TMS}^+$  sont libres en solution et donc certainement impliqués dans la modification/stabilisation de surface et la morphologie des NPs obtenues. En outre, la production d'ammoniac *in situ* est favorable pour la formation de nitrures.

Cette hypothèse peut être corrélée avec les dispersions obtenues pour les synthèses effectuées à partir de  $\text{Ga}(\text{acac})_3$  où la réaction entre les ions  $\text{TMS}^+$  et les acétylacétonates est peu favorisée et la modification de surface peut être assurée par les ion  $\text{TMS}^+$ . On relève une grande quantité de Si (Si:Ga = 35:65) sur ces échantillons en EDS même après lavage des solutions.

L'utilisation des halogénures ne semble pas idéale pour la production de nanoparticules d' $(\text{InGa})\text{N}$ . Il est impossible d'obtenir un mélange intime de l'indium et du gallium dans les conditions testées et ce pour diverses compositions et à partir de  $\text{TMS}_3\text{N}$  ou de  $\text{TMSN}_3$  (et HMDS). Les différences d'énergie de liaison entre Ga-X et In-X est certainement à l'origine de cette ségrégation.

La nature de l'halogénure (son électronégativité) semble donc avoir une influence sur la chimie. Celui-ci peut impacter sur :

- la cinétique de décomposition des intermédiaires,
- la formation des produits de réaction ainsi que leurs stabilités chimiques.

On remarque également que les conditions de réaction ont une influence sur les morphologies des nanostructures d' $\text{InN}$ . Il est probable que ces observations soient dues à la formation de différents produits de réaction qui vont plus ou moins influencer la chimie de surface des particules obtenues.

Les chlorures semblent de manière générale mieux adaptés pour ce type de chimie. Ils permettent l'obtention de GaN à partir du  $\text{TMS}_3\text{N}$  et  $\text{TMSN}_3$ . Ceci peut s'expliquer par une électronégativité plus élevée du chlore par rapport à l'iode, et donc une plus grande stabilité de la liaison TMS-X dans les

conditions de réaction, ce qui explique la plus faible quantité de silicium mesurée en EDS. Des analyses complémentaires du milieu réactionnel (tel que la CG-SM) sont envisagées pour affiner cette étude et établir la nature des espèces présentes en sortie de réaction.

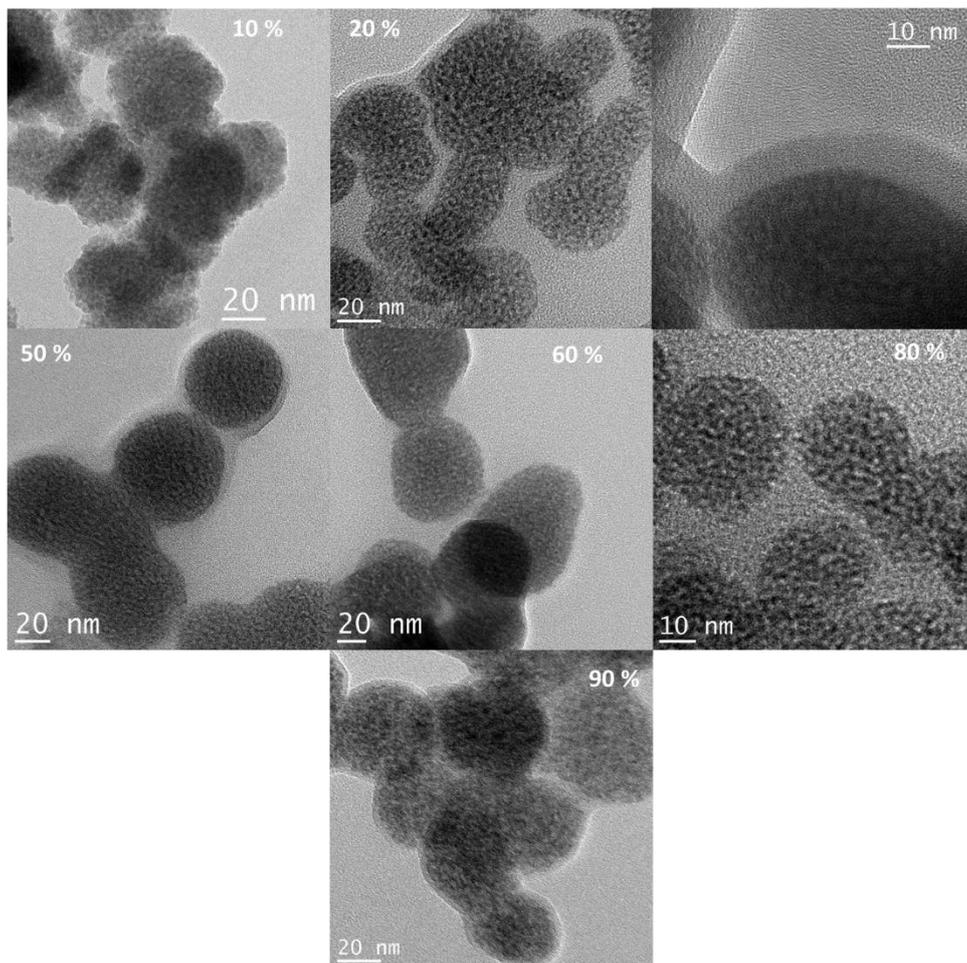
La partie suivante discute en détails les caractérisations des nanoparticules d'( $\text{InGa}$ )N élaborées à partir des cupferronate et de l'HMDS.

#### III.5.1.4 Réactions entre les cupferronates (de gallium et d'indium) et le HMDS

La composition des nanoparticules est contrôlée en amont, par la concentration des précurseurs d'indium et de gallium lors de l'élaboration du cupferronate. On choisit de préparer des compositions allant d' $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$  à  $\text{In}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{N}$  en changeant le rapport tous les dix pourcents. La réaction se fait entre le cupferronate préparé  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}(\text{cup})_3$  et le HMDS dans le mélange méthanol-cyclohexane supercritique selon le procédé utilisé pour  $\text{InN}$ .

La microscopie électronique est une technique d'analyse de choix pour les échantillons d'( $\text{InGa}$ )N. La morphologie des nanostructures est visualisée par MET et la structure des nano-cristaux est caractérisée par diffraction électronique. La composition des nanoparticules préparées est déterminée par STEM couplée à la spectroscopie à rayons X en dispersion d'énergie (EDS).

Les morphologies des particules élaborées à 400 °C et 140 bar sont présentées Figure III-43 (#28-36, Tableau III-6).

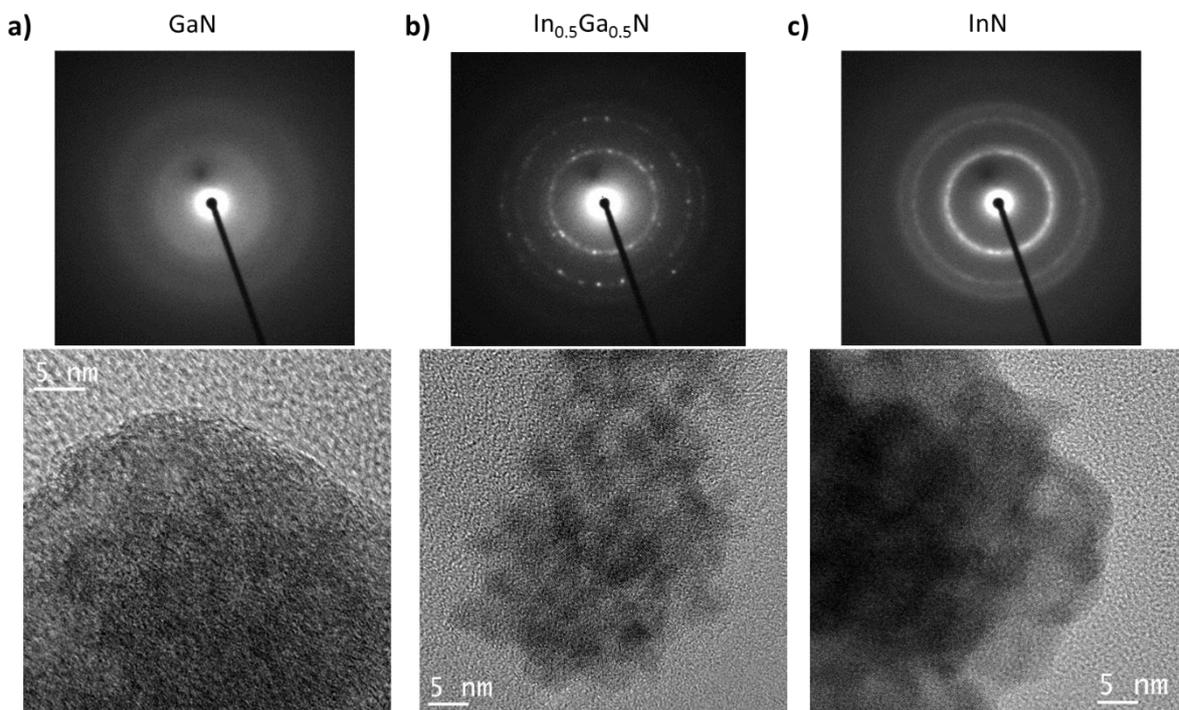


**Figure III-43** Images MET des particules d'( $\text{InGa}$ )N élaborées en continu et en milieu supercritique (#28-36). Le pourcentage de gallium théorique dans la phase est ajouté sur chaque image.

Les nanostructures observées pour toutes les compositions possèdent une morphologie similaire. Une nouvelle fois, des nanosphères de tailles comprises entre 50 et 100 nm, composées de nanoparticules de faibles tailles ( $< 5$  nm) sont obtenues. Hors l'échantillon le plus riche en indium ( $\text{In}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{N}$ ), qui est le seul échantillon que l'on a pu préparer dans le toluène, il est impossible de trouver des particules isolées lors de l'analyse. Les tailles de particules sont donc particulièrement difficiles à estimer pour ces échantillons.

Une coque organique est visible sur la majorité des clichés. La nature du solvant employé semble avoir une importance primordiale sur cette coque, et donc sur la nature des états de surfaces de nanosphères. On n'en observe pas pour l'échantillon préparé dans le toluène.

Dans les parties précédentes de ce chapitre, le caractère plus cristallin du nitrure d'indium a été remarqué par rapport au nitrure de gallium. Les clichés de diffraction des électrons ainsi que des images MET haute-résolution sont montrés Figure III-44 pour étudier la cristallinité des nanoparticules d' $(\text{InGa})\text{N}$ .



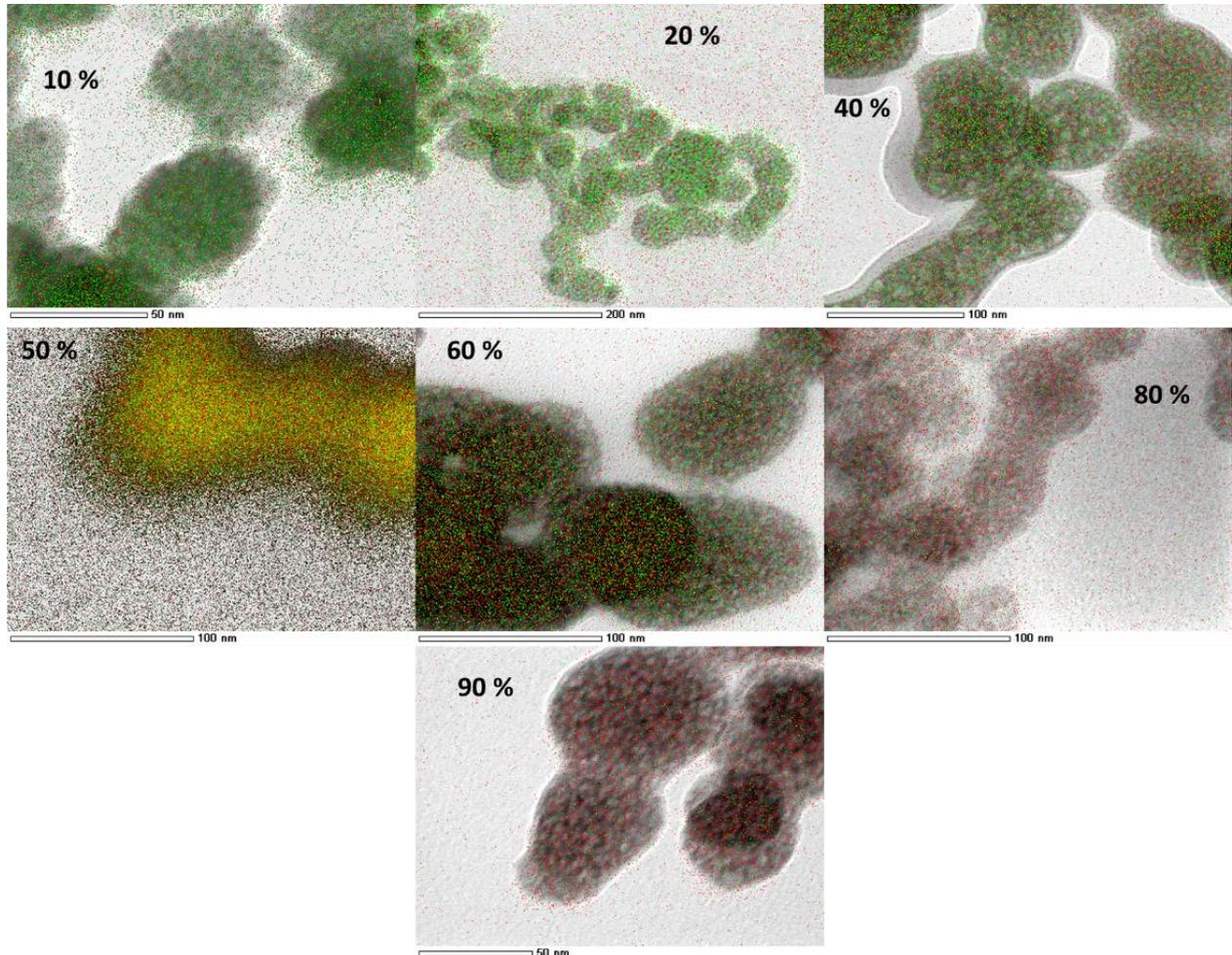
**Figure III-44** Clichés de diffraction et images MET-HR de nanoparticules de a) GaN, b)  $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$  (composition ciblée) et c) InN élaborés à 350 °C et 150 bar à partir de cupferronates (#37, #38 et #24 Tableau III-6).

Des domaines de plus en plus grand et nombreux où des plans de diffraction sont observés lorsque le taux d'indium augmente sont visibles sur les images MET. Par exemple, les plans de diffraction sont détectés sur des plages d'environ un nanomètre sur les nanoparticules de GaN alors que les domaines cristallins s'étendent sur la globalité (soit  $\sim 5$  nm) des nano-cristaux pour le nitrure d'indium. De plus, la diffraction des électrons devient de plus en plus intense et mieux définie.

Une augmentation continue de la cristallinité des nanoparticules obtenues est donc constatée lorsque l'on augmente le rapport d'indium dans la composition. Ce comportement peut s'expliquer par une plus grande mobilité des atomes d'indium dans le matériau, permettant une meilleure organisation de la maille durant le faible temps de séjour (ici 10,7 secondes à 350 °C). Les mêmes observations sont faites pour les matériaux préparés à 400 °C.

Les analyses de microscopie électronique à balayage en transmission sont essentielles pour déterminer la qualité du mélange entre les deux atomes métalliques : l'indium et le gallium. La spectroscopie EDS

couplée au STEM permet la localisation des atomes considérés. Une sonde de 1,5 nm a été utilisée et de nombreux balayages (minimum vingt) ont été effectués pour augmenter la résolution de la cartographie obtenue. Les résultats d'analyses effectuées sur les nanoparticules d' $(\text{InGa})\text{N}$  élaborées à 400 °C et 140 bar sont présentés Figure III-45. Les atomes d'indium sont indiqués en vert, ceux de gallium en rouge, lorsque deux points se recouvrent au même endroit, le point devient jaune.



**Figure III-45** Images STEM-EDS des différentes compositions de nanoparticules d' $(\text{InGa})\text{N}$  élaborées à 400 °C (#28-36) : Le pourcentage de gallium est indiqué sur chaque image. Les signaux correspondant au gallium sont indiqués en rouge, ceux de l'indium en vert.

En premier lieu, on peut remarquer un excellent mélange des deux atomes sondés. Pour toutes les compositions de la solution solide, aucune zone de ségrégation n'est observée. Le mélange des atomes est intime ce qui confirme la formation de nanoparticules d' $(\text{InGa})\text{N}$ . En outre, le rapport indium/gallium semble suivre la tendance escomptée par les compositions ciblées. Plus le taux de gallium augmente, plus on observe de rouge sur les images. Des analyses EDS locales (sur une nanosphère) et plus globales (sur un amas de nanosphères) permettent de réaliser des évaluations précises du rapport indium/gallium pour chaque échantillon. Les résultats de ces analyses sont présentés dans le Tableau III-7, une moyenne des caractérisations est effectuée sur quatre à six zones.

**Tableau III-7** Compositions expérimentales calculées d'après les résultats d'analyses STEM-EDS pour les particules d' $(\text{InGa})\text{N}$  élaborées à 400 °C et 140 bar.

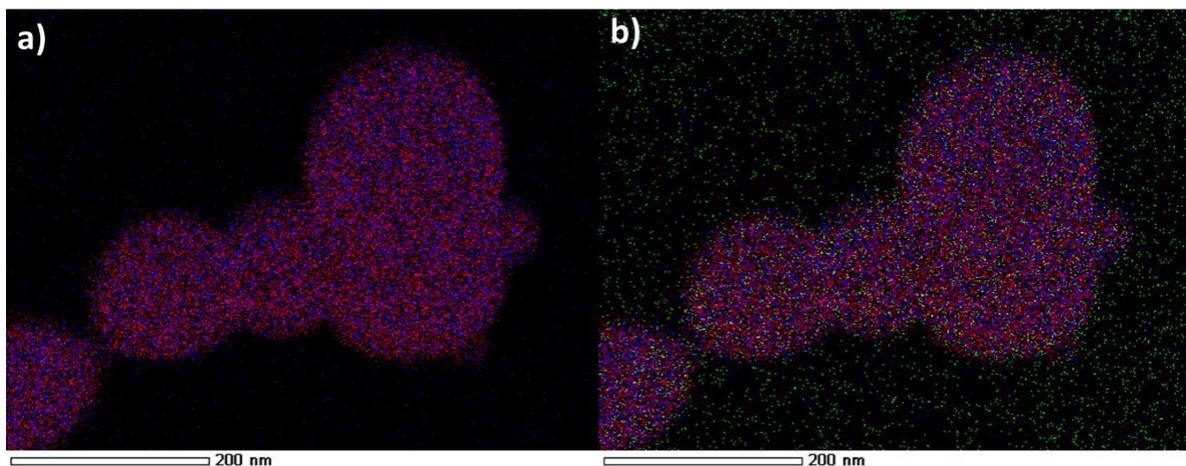
N°	Composition ciblée	Rapport Ga/In théorique	Rapport Ga/In EDS	Composition réelle
#28	$\text{In}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{N}$	0,11	0,22	$\text{In}_{0.82}\text{Ga}_{0.18}\text{N}$
#29	$\text{In}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{N}$	0,25	0,58	$\text{In}_{0.64}\text{Ga}_{0.36}\text{N}$
#30	$\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{N}$	0,42	N/A	N/A
#31	$\text{In}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N}$	0,66	1,09	$\text{In}_{0.48}\text{Ga}_{0.52}\text{N}$
#32	$\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$	1	1,35	$\text{In}_{0.43}\text{Ga}_{0.57}\text{N}$
#33	$\text{In}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{N}$	1,5	1,79	$\text{In}_{0.36}\text{Ga}_{0.64}\text{N}$
#34	$\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$	2,33	N/A	N/A
#35	$\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$	4	6	$\text{In}_{0.17}\text{Ga}_{0.83}\text{N}$
#36	$\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$	9	9,26	$\text{In}_{0.10}\text{Ga}_{0.90}\text{N}$

Dans tous les échantillons, un écart maximal de 7% est mesuré entre les différentes zones d'intérêt considérées, ce qui démontre l'homogénéité de nos échantillons. De faibles écarts de compositions sont mesurés sur l'ensemble des échantillons, un léger excès de gallium est toujours détecté. Les écarts à la composition ciblée s'expliquent de plusieurs manières et sont probablement liés à la préparation du précurseur :

- Erreur de pesée lors de la préparation du précurseur de cupferronate en boîte à gant,
- Différence de solubilité des halogénures des deux métaux dans l'eau,
- Évaporation lors du séchage du précurseur,
- Différence de cinétique de réaction entre les deux atomes métalliques et la source d'azote.

Malgré la formation de matériau plus riche en gallium, aucune zone plus riche en indium voir de particules isolées d' $\text{InN}$  n'est identifiée.

En outre, un taux de silicium variable (mais parfois important) est mesuré lors des analyses EDS. Un exemple d'image STEM-EDS en prenant en compte le signal des atomes du silicium est montré Figure III-46. Dans cet exemple, le gallium et l'indium sont indiqués en rouge et en bleu respectivement, et les atomes de silicium en vert pour une question de visibilité.

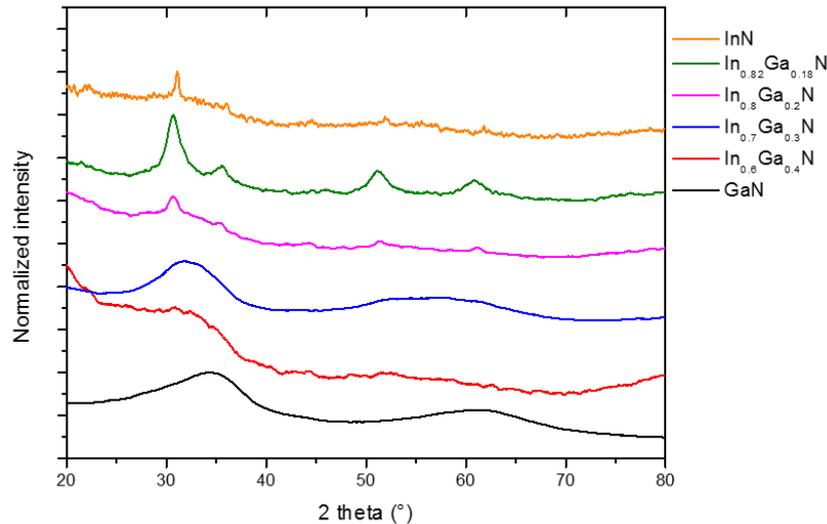


**Figure III-46** Images STEM-EDS de NPs d' $\text{In}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{N}$  a) avec le gallium et l'indium exposés et b) en ajoutant le silicium (#39, Tableau III-6).

Outre le mélange intime des deux atomes métalliques démontré une nouvelle fois dans cet échantillon, les atomes de silicium semblent répartis de manière homogène sur la grille MET utilisée pour l'analyse. Cette observation prouve que le silicium n'est pas incorporé dans le matériau mais semble être

uniquement présents dans les résidus de réaction qui ont une interaction plus ou moins prononcée avec la surface des NPs.

Dans certains cas, une quantité suffisante de poudre est collectée pour réaliser des analyses en DRX. Les diffractogrammes réalisés pour les matériaux élaborés à 350 °C et 140 bar sont présentés Figure III-47 (#24, #40, #41, #42 et #37, Tableau III-6). La courbe verte correspond à un échantillon préparé à 400 °C et 140 bar (#28, Tableau III-6).



**Figure III-47** Diffractogrammes de rayons X de diverses compositions de la solution solide (InGa)N riche en indium ainsi que du GaN élaboré à partir de cupferronates (#24, #37, #40, #41, #42 et #37, Tableau III-6).

La diffraction des rayons X de divers échantillons de la solution solide permet d'identifier deux phénomènes. Premièrement, le décalage continu de la raie {111}, la plus intense, du nitrure d'indium cubique de  $2\theta = 30,8^\circ$  pour InN à  $2\theta = 32,1^\circ$  pour  $\text{In}_{0,6}\text{Ga}_{0,4}\text{N}$ , et jusqu'à  $2\theta = 34,6^\circ$  pour GaN, confirme le changement continu du paramètre de maille et donc la formation de la solution solide. Deuxièmement, un élargissement des pics est remarqué lorsque le rapport en gallium est augmenté. En effet, l'élargissement des pics de diffraction traduit soit un caractère plus amorphe,<sup>61</sup> soit une réduction en taille des nano-cristallites.<sup>62</sup> Dans ce cas, les nanoparticules de toutes les compositions ont des tailles trop proches les unes des autres pour que l'élargissement soit dû à ce phénomène. De plus, les observations MET corroborent l'hypothèse du caractère moins cristallin des matériaux riches en gallium, car les plans de diffraction sont de plus en plus aisés à observer lorsque le taux d'indium augmente.

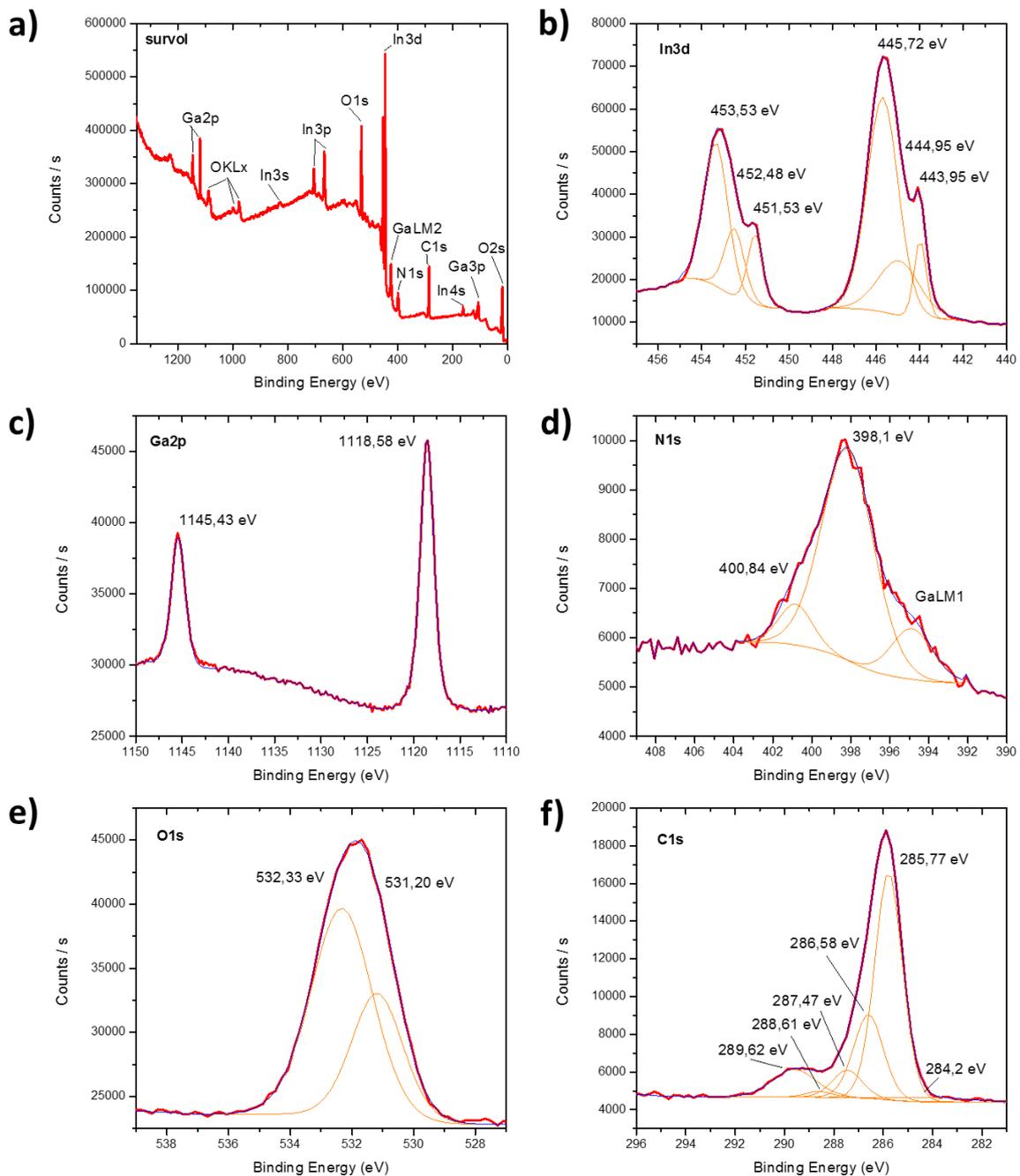
La DRX semble donc confirmer l'élaboration de nanoparticules de la solution solide d'(InGa)N.

Des analyses XPS ont été conduites sur un échantillon d'(InGa)N afin de vérifier la qualité du matériau obtenu. L'analyse est effectuée sur un échantillon de composition ciblée  $\text{In}_{0,6}\text{Ga}_{0,4}\text{N}$  élaboré à 350 °C et 140 bar (#42, Tableau III-6) dans le mélange cyclohexane-méthanol en conditions supercritiques. Le support utilisé pour l'analyse est en indium, le support en carbone possédant un mauvais contraste avec ces particules. Des signaux du gallium, de l'indium, de l'oxygène, du carbone et de l'azote sont détectés comme montré sur le spectre de survol Figure III-48a.

Le signal In3d de l'indium, présenté Figure III-48b, est très complexe. Les deux signaux In3d<sub>3/2</sub>, et In3d<sub>5/2</sub>, centrés respectivement à 452,5 eV et 445 eV, sont composés de trois contributions distinctes. Si l'on regarde de près le signal de l'orbital In3d<sub>5/2</sub>, les trois contributions sont positionnées à 443,95, 444,95 et 445,72 eV et sont attribuées à la présence de liaisons métalliques,<sup>63</sup> In-N<sup>54,64</sup> et In-O,

respectivement. La présence de signaux si intenses correspondant à  $In^0$  et In-O est due au support utilisé qui est composé d'indium métallique avec une surface partiellement oxydée.

Le signal  $Ga_{2p_{1/2}}$  du gallium, voir Figure III-48c centré à 1118, 58 eV confirme la formation de liaisons Ga-N.<sup>30</sup> Cette valeur est la même que pour le GaN binaire élaboré à partir de cupferronate (voir III.4.1.5.2), et démontre donc la similarité de l'environnement des atomes de gallium entre ces deux matériaux. Le signal N1s de l'azote est composé de trois contributions centrées à 394,89, 398,1 et 400,84 eV. La contribution de plus basse énergie est due à une émission Auger du gallium ( $Ga_{LM1}$ ).<sup>31</sup> La seconde est attribuée aux liaisons nitrures entre l'azote et le gallium ou l'indium.<sup>63</sup>



**Figure III-48** Analyse XPS de NPs d'(InGa)N de composition  $In_{0.60}Ga_{0.40}N$  obtenues après la réaction entre le cupferronate d'indium-gallium et HMDS élaborées à 350 °C et 140 bar (#42) : a) Spectre de survol, signaux de b) In3d, c) Ga2p, d) N1s, e) O1s et f) C1s.

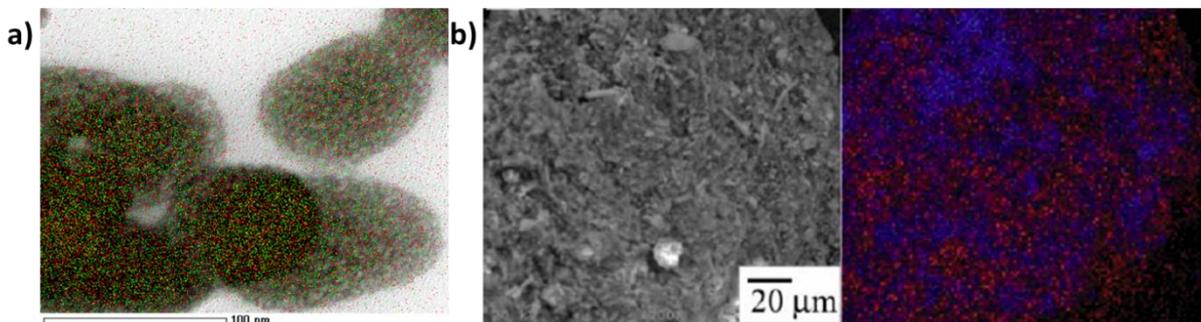
La contribution la plus élevée, à 400,84 eV, est attribuée à la formation de liaisons N-C ou N-H,<sup>65,66</sup> potentiellement à la surface des nanostructures et dans les groupements C-NNO du cupferron. Le signal O1s de l'oxygène est, comme pour les autres analyses XPS effectuées précédemment sur le GaN, désommé en deux contributions centrées à 531,20 et 532,33 eV. Celles sont respectivement attribuées à de l'oxygène de surface ou de l'eau adsorbée<sup>34</sup> et à des groupements C-O ou N-O.<sup>34,67</sup> Aucune contribution correspondant à la formation de liaisons In-O à 529,4 eV n'est détectée.<sup>68</sup>

Le spectre C1s du carbone est désommé en de nombreuses contributions qui correspondent au Csp<sup>2</sup> (284,2 eV) et à la présence d'acide : C-CO (285,77 eV), C-O (286,56 eV), C=O (287,47 eV), COOH (286,61 eV) et COOR (289,62 eV). L'absence de contribution du Csp<sup>3</sup> est en accord avec l'analyse du milieu réactionnel dans le mélange cyclohexane-méthanol où une importante concentration en hexaméthylsiloxane est détectée (voir Tableaux III-5), contrairement aux synthèses effectuées dans le toluène.

L'analyse XPS confirme la formation de nitrures et la présence des deux éléments liés à l'azote et l'absence de traces d'oxydes.

### III.5.1.5 Homogénéité de la solution solide (In,Ga)N

L'homogénéité de la solution solide a été étudiée par des analyses de STEM-EDS (Figure III-45) où un mélange intime des atomes de gallium et d'indium est confirmé. Une comparaison de nos matériaux avec ceux élaborés par Choi *et al.*<sup>41</sup> par voie solvothermale en autoclave est montrée Figure III-49. Leur approche pour la préparation de la solution solide se fait par la réaction d'halogénures de métaux avec des azotures dans le toluène à 280 °C. Les échantillons présentent des caractéristiques similaires et sont donc comparables.



**Figure III-49** Résultats STEM-EDS de NPs d'(InGa)N élaborées a) dans nos travaux ( $\text{In}_{0.36}\text{Ga}_{0.64}\text{N}$ , #33) et b) par Choi *et al.* (composition ciblée :  $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{N}$ ), repris de la référence 40.

Le mélange des deux atomes métalliques dans les matériaux réalisés par notre approche est plus intime que dans les travaux de la littérature. En effet, des zones de quelques dizaines microns très riches en indium (bleu) ou en gallium (rouge) sont observées. Une ségrégation des deux atomes est donc mise en avant dans ces échantillons. Ces échantillons sont luminescents mais aucune étude de leurs propriétés optiques détaillées n'est présentée.

Dans notre cas, même si les compositions ciblées ne sont pas toujours celles obtenues, la répartition atomique est, elle, extrêmement satisfaisante. Cette excellente homogénéité se traduit sur les propriétés optiques des différents points de la solution solide identifiés.

Les techniques de caractérisations structurales effectuées sur les NPs d'(InGa)N élaborées en milieu supercritique et en continu à partir de cupferronates confirment la formation de nanoparticules de la solution solide avec un mélange intime des atomes de gallium et d'indium dans les particules.

### Bilan sur les propriétés des nitrures ternaires

Les caractérisations effectuées sur les essais de synthèses de la solution solide  $(\text{InGa})\text{N}$  mettent en lumière sa difficulté d'élaboration. En effet, même les tentatives effectuées à partir des mélanges d'iodures avec le  $\text{TMS}_3\text{N}$  résultent en la formation de nanomatériaux, deux populations distinctes sont clairement identifiables : l'une riche en gallium, l'autre en indium. Ainsi, le mélange des deux ions métalliques n'est pas assuré.

La mise en contact de mélanges d'iodures métalliques avec le  $\text{TMSN}_3$  engendre la formation de nanostructures sphériques d'une centaine de nanomètres de diamètre composées de nanoparticules de plus petites tailles. Les analyses EDS mettent en avant la présence des deux métaux dans ces larges nanostructures, cependant, de larges variations de concentrations sont mesurées d'un échantillon à l'autre. L'homogénéité de ces matériaux n'est pas suffisante vis-à-vis des objectifs de ces travaux et des applications envisagées.

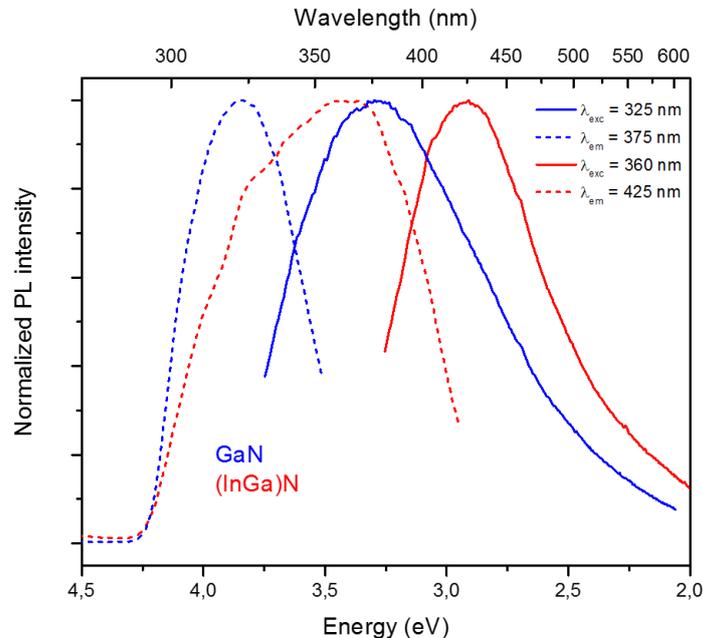
La dernière voie employée consiste à faire réagir les cupferronates de métaux avec l'HMDS dans un mélange méthanol-cyclohexane supercritique. Dans ces conditions, les matériaux obtenus pour toutes les compositions (d' $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$  à  $\text{In}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{N}$ ) présentent la même morphologie : des nanoparticules de moins de cinq nanomètres agrégées en nanosphères d'environ 50 nanomètres. Les analyses STEM-EDS démontrent un mélange intime des deux atomes métalliques dans toutes les nanostructures. Les compositions réelles de chaque point ont ensuite pu être déterminées par les rapports mesurés en EDS. Des écarts par rapport aux compositions ciblées sont identifiés mais une bonne homogénéité de chaque composition est confirmée. De manière générale, les échantillons obtenus sont plus pauvres en indium que les valeurs visées. Une augmentation continue de la cristallinité des matériaux est mise en évidence par la diffraction des électrons et la DRX. Les analyses XPS démontrent la présence de liaisons Ga-N et In-N dans le matériau analysé.

Les caractéristiques des matériaux élaborés par la combinaison des cupferronates avec le HMDS démontrent la formation de la solution solide  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ). Les performances en photoluminescence de ces matériaux sont étudiées dans la partie suivante de même que celles obtenues à partir des iodures.

### III.5.2 Propriétés optiques des particules de la solution solide (InGa)N

#### III.5.2.1 Matériaux issus de réactions entre les iodures et le $\text{TMS}_3\text{N}$

Les spectres de photoluminescence des particules d' $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$  (composition ciblée) élaborées à 350 °C et 150 bar (sans présence de tensioactif) dans le toluène supercritique (#26, Tableau III-6) sont comparés Figure III-50 avec celui obtenu précédemment pour GaN dans les mêmes conditions (et à partir des mêmes précurseurs).



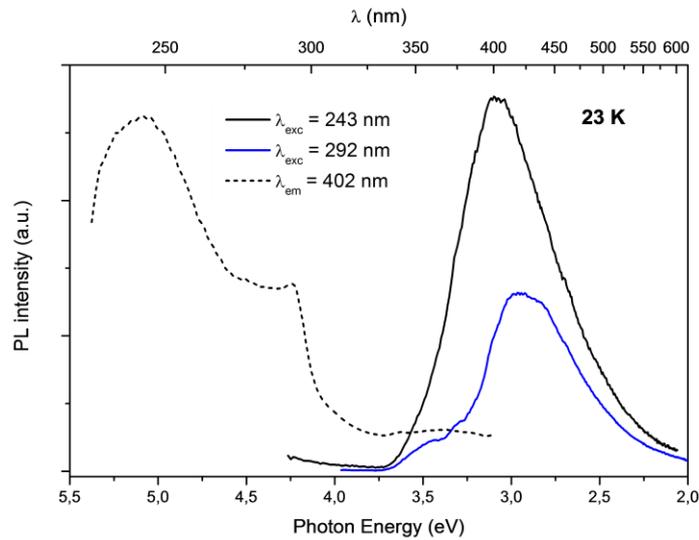
**Figure III-50** Spectres de photoluminescence des échantillons de GaN (#2), d' $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$  (#26) préparés dans le toluène supercritique.

L'émission en luminescence mesurée pour l'échantillon d'(InGa)N est centrée à 2,92 eV (425 nm). Celle-ci ne correspond pas à celle attendue théoriquement pour cette composition ( $\lambda_{\text{émission}} \sim 750$  nm).

On peut donc conclure que ce type de chimie n'est pas adapté à l'élaboration de nanoparticules d'(InGa)N de bonne qualité. Ce type de réaction n'est donc pas satisfaisant, vis-à-vis de nos objectifs.

#### III.5.2.2 Matériaux issus de réactions entre les cupferronates et le HMDS

Les propriétés de photoluminescence des NPs de différents points de la solution solide (InGa)N sont discutées dans cette partie. Dans un premier temps, les spectres de photoluminescence de particules d'(InGa)N riches en gallium ( $\text{In}_{0.10}\text{Ga}_{0.90}\text{N}$ ) préparées à partir de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}(\text{cup})_3$  et HMDS à 350 °C et 140 bar sont présentés (#43, Tableau III-3), voir Figure III-51. Cette étude est réalisée à basse température : à 23 K pour mieux appréhender les transitions électroniques mises en jeu.



**Figure III-51** Spectres de PL basse température (He liquide) d' $\text{In}_{0,10}\text{Ga}_{0,90}\text{N}$  élaborées à 350 °C et 140 bar mesurés à 23 K (#43, Tableau III-3).

Une forte luminescence dans le bleu est observée pour cet échantillon, ce qui est en accord avec la formation d' $(\text{InGa})\text{N}$  riche en gallium. La largeur de bande attendue pour un matériau de cette composition est en effet d'environ 2,92 eV ( $\sim 424$  nm) d'après l'équation I.10 (partie I.3.2.3).

Deux émissions distinctes sont mesurées à 3,07 eV (402 nm) et 2,93 eV (419 nm) pour des énergies d'excitation respectives de 5,08 eV (243 nm) et 4,24 eV (292 nm). Divers épaulements sur les deux spectres sont identifiés à 3,49, 3,31, 3,07, 2,98, 2,82 et 2,69 eV. Ces épaulements sont plus clairement marqués pour une excitation à 2,93 eV. Cependant, aucune structuration supplémentaire du signal (cf. observations pour mesures PL du GaN à basse température, III.4.2.1.3) n'est observée pour ces deux émissions lorsque la température est abaissée de l'ambiante à 23 K.

La valeur de bande interdite théorique de 2.9 eV est déterminée pour  $\text{In}_{0,10}\text{Ga}_{0,90}\text{N}$  massif (de structure zinc blende) à partir de l'équation I.10. Les émissions observées sont légèrement décalées vers de plus hautes énergies, ce qui est dû à des phénomènes de confinement quantique, du fait de la faible taille des nanoparticules ( $< 3,5$  nm). L'allure du spectre d'excitation est en accord avec les phénomènes de confinement quantique. Plusieurs maxima sont en effet observés, ce qui correspond à une structuration de la bande interdite. Les spectres d'excitation pour les deux émissions sont strictement identiques. Les deux émissions proviennent donc du matériau.

Aucune influence de la température sur les deux spectres d'émissions n'est observée de l'ambiante à 23 K (température minimale atteinte lors de cette expérience). On observe donc un élargissement inhomogène du signal qui s'explique par une distribution en taille de particules plus importante que pour les échantillons de nitrure de gallium pur et/ou par de légères variations de compositions au sein de l'échantillon.

Dans un deuxième temps, la photoluminescence d'un échantillon riche en indium  $\text{In}_{0,82}\text{Ga}_{0,18}\text{N}$  est mesurée (#36, Tableau III-6). Une bande interdite d'environ 0.9 eV est attendue pour cette composition. Des mesures dans l'infrarouge similaires à celles effectuées pour le nitrure d'indium (voir III.4.2.3.3) ont été réalisées. On se place donc à basse température, dans ce cas 126 K (azote liquide), l'excitation de l'échantillon est effectuée par une diode laser à 980 nm et la détection du signal est assurée par une photodiode PbS.

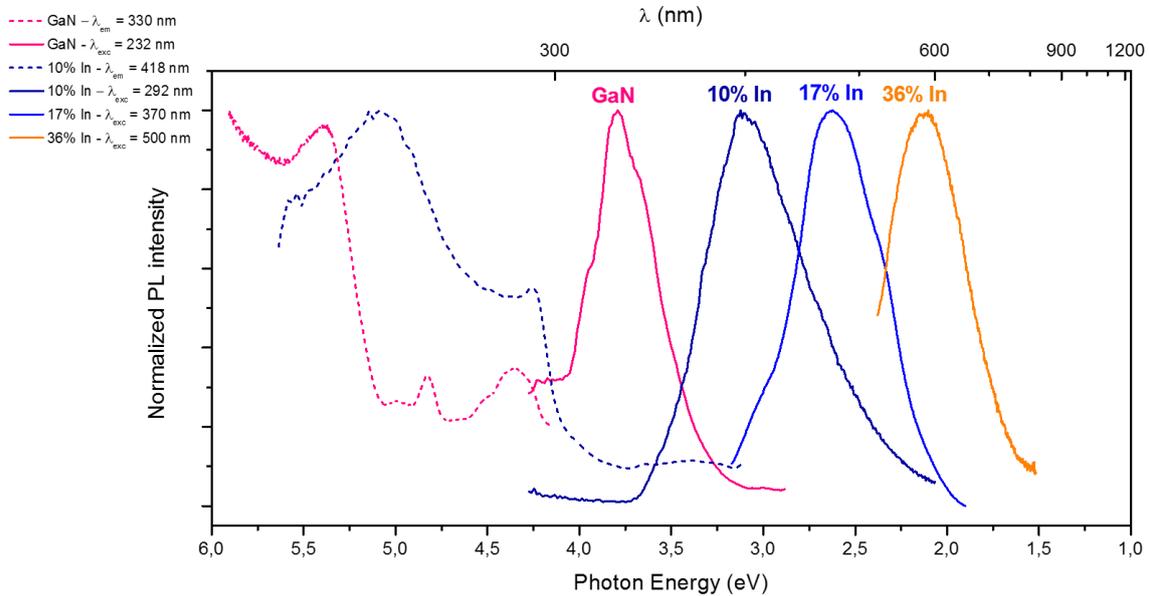
À température ambiante, seul un très faible signal difficile à discerner du bruit est mesuré. Lorsque la température diminue l'intensité de ce signal, centré à 0,925 eV ( $\lambda \sim 1340$  nm), augmente

considérablement. L'énergie de ce signal correspond à la largeur de bande attendue pour un matériau de cette composition et confirme donc la formation d'(InGa)N riche en indium possédant une luminescence dans l'infrarouge. Cependant, une FWHM très fine de 0.02 eV est mesurée pour ce signal, qui semble trop faible pour être attribuée à notre matériau. En effet, seule une population monodisperse associée à une homogénéité parfaite en composition pourrait expliquer un tel résultat.

L'ajout du filtre à 1000 nm réduit considérablement la qualité du signal obtenu, qui devient difficilement identifiable (cf. luminescence InN, III.2.3.3). Une seconde contribution beaucoup moins intense ( $I_{\text{max}}/4$ ), centrée à 1700 nm est aussi détectée, son origine reste à déterminer.

L'origine de ces émissions infrarouges reste donc à clarifier, et à ce stade de l'étude, il est difficile de les attribuer avec certitude à nos matériaux.

La photoluminescence de plusieurs compositions en  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  a été mesurée dans le visible à température ambiante. Les spectres de photoluminescence de différents points de la solution solide (InGa)N sont compilés Figure III-52. Chaque composition de la solution solide a été préparée à 400 °C et 140 bar (#28, #33, #35 et #22 Tableau III-3), excepté l'échantillon  $\text{In}_{0.10}\text{Ga}_{0.90}\text{N}$  (#43, Tableau III-3).

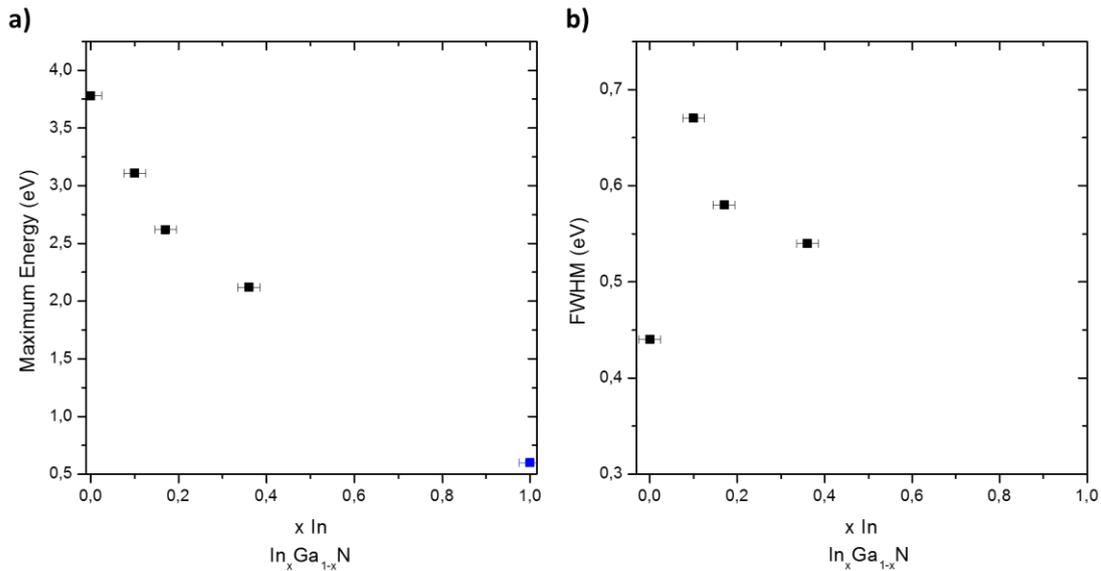


**Figure III-52** Compilation des spectres de PL de diverses compositions de la solution solide.

Un décalage continu de l'énergie d'émission dans le visible avec l'augmentation du taux d'indium dans le matériau est observé. L'énergie d'émission est dans tous les cas, proche (légèrement supérieure) de la valeur de bande interdite attendue pour chaque composé.

Le léger décalage de toutes les émissions vers les plus hautes énergies peut s'expliquer par le confinement quantique. Ce décalage est plus important pour GaN que pour les échantillons d'(InGa)N, notamment les plus riches en indium, du fait des plus petites tailles de NPs obtenues.

Les propriétés optiques des points de la solution solide en fonction de la composition sont exposées Figure III-53. Les intensités maximales des émissions ne sont pas comparables car les mesures ont été effectuées à des périodes différentes et donc avec des conditions de lampe différentes. La correction appliquée au signal varie en fonction des conditions de lampe ce qui influence fortement l'intensité de l'émission.



**Figure III-53** a) Énergie maximale d'émission et b) largeur à mi-hauteur (FWHM) du signal en fonction de la composition de la solution solide. Le point bleu est théorique et sert de guide visuel

Les maxima d'énergies d'émissions sont fortement corrélés avec les compositions (réelles) des points de la solution solide étudiés. Une courbe possédant un faible paramètre de courbure peut être tracée pour suivre ce type de comportement. Ce type de phénomène peut être corrélé à l'évolution de la largeur de bande d' $(\text{InGa})\text{N}$  qui suit cette tendance (voir équation I.10 ainsi que Figure I-29). En considérant un comportement similaire entre l'émission et l'absorption optique, ces mesures sont une preuve supplémentaire de la formation de la solution solide. Les mesures d'absorption optique sont à prévoir dans le futur pour extrapoler un gap optique et valider ce comportement.

La largeur à mi-hauteur augmente lorsque l'on passe du nitrure de gallium à l' $(\text{InGa})\text{N}$ , puis descend continuellement quand le taux d'indium augmente. Ces largeurs sont satisfaisantes vis-à-vis de la littérature des nitrures d'éléments III élaborés en voie liquide,<sup>27,22,69</sup> ou par ammonolyse.<sup>70</sup> Elles sont influencées par deux phénomènes : la dispersion en taille des NPs préparées et la variation en composition au sein d'un échantillon dans le cas de la solution solide  $(\text{InGa})\text{N}$ . Les valeurs de FWHM mesurées sont donc intrinsèquement liées à l'élaboration des particules.

Si l'on compare les propriétés optiques de nos matériaux avec ceux de la littérature, notamment ceux élaborés à partir de cupferronates par Rao *et al.*,<sup>26</sup> notre méthodologie présente des avantages :

- Des compositions d' $(\text{InGa})\text{N}$  plus riches en indium sont identifiées,
- Une meilleure séparation des spectres de luminescence est constatée dans nos conditions pour les composés riches en gallium (largeur à mi-hauteur plus faible), indiquant une meilleure sélectivité de composition par notre approche,
- Aucune luminescence dans le visible n'est mesurée pour nos échantillons de GaN, confirmant la qualité de nos matériaux.

Ce dernier point est aussi valable lorsque l'on compare les propriétés optiques de nos matériaux avec ceux de Kuykendall *et al.*<sup>71</sup> (Figure I-30) élaborés par MOCVD, où des émissions de défauts sont clairement identifiables pour les compositions les plus riches en gallium.

### III.5.3 Bilan sur l'élaboration de nitrures d'éléments III ternaires

Les différents points de la solution solide  $(\text{InGa})\text{N}$  ont pu être élaborés à partir de la réaction entre les cupferronates d'indium et de gallium et le HMDS. Les caractérisations structurales ont permis de confirmer un **mélange intime des deux atomes métalliques** dans les nanostructures collectées. Une cristallinité plus prononcée des matériaux élaborés a été remarquée pour les compositions plus riches en indium. Une bonne homogénéité de chaque composition est confirmée par les analyses STEM-EDS malgré des écarts par rapport aux compositions ciblées. Généralement, les matériaux sont plus pauvres en indium que les valeurs visées.

Les émissions de luminescence des NPs de la solution solide  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) élaborées par cette approche varient en fonction de la composition, en accord avec les valeurs théoriques attendues. Des matériaux luminescents de l'ultraviolet au visible (infrarouge à confirmer), confirmant la formation de différents points de la solution solide, ont donc été préparés. De légers décalages des maxima d'émissions vers de plus hautes énergies (par rapport aux valeurs théoriques) sont mesurés, principalement pour les compositions les plus riches en gallium. Ils sont attribués à des phénomènes de confinement quantique.

Les particules préparées par notre approche à partir de la réaction de cupferronate avec l'hexaméthylsilazane sont en adéquation les objectifs de ces travaux de thèse. Les cupferronates permettent donc l'élaboration de nanoparticules d' $(\text{InGa})\text{N}$  de diverses compositions. Des émissions de l'UV au visible sont mesurées. Des analyses complémentaires pour les composés les plus riches en indium sont à prévoir pour clore cette étude.

En revanche l'élaboration d' $(\text{InGa})\text{N}$  s'est révélée difficile à partir des halogénures. Une séparation des atomes d'indium et de gallium dans les phases obtenues lors de réactions avec  $\text{TMS}_3\text{N}$ . Cette observation indique une différence de cinétique de réaction entre les deux sources métalliques et la source d'azote. Un mélange plus intime des atomes métalliques est observé pour les matériaux élaborés à partir de l'azoture de triméthylsilyle. Cependant, une disparité dans les rapports entre les deux atomes sur différentes zones d'intérêt a été identifiée, démontrant une inhomogénéité de composition dans ces échantillons.

Ces mauvaises caractéristiques se répercutent sur les propriétés optiques, où les luminescences mesurées ne correspondent pas à celles attendues pour les compositions ciblées. En effet, seules des émissions dans le visible ont pu être détectées pour le nitrure d'indium et  $\text{In}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{N}$ , en total désaccord avec les valeurs théoriques attendues pour ces deux matériaux.

L'approche des halogénures ne semble donc pas adaptée à la formation de nitrures ternaires.

L'approche développée lors de ces travaux de thèse est donc satisfaisante pour l'**élaboration de nitrures d'éléments III de compositions contrôlées** et répond aux objectifs fixés en préambule de ce manuscrit.



phénomènes de confinement quantique sont même observés lorsque leur taille est faible. Seuls les matériaux issus de la combinaison d'iodure de gallium et de  $\text{TMSN}_3$  possèdent une émission dans le visible, due certainement à la présence de défauts. Des NPs d'InN ont pu être préparées à partir de  $\text{TMS}_3\text{N}$  et d'iodure d'indium. L'influence des conditions de synthèse sur la morphologie de NPs d'InN a été discutée : on peut contrôler l'agrégation des NPs en nano-fleurs, nano-bâtonnets ou obtenir des solutions plus disperses. Aucune émission dans l'infrarouge à température ambiante n'a été observée pour tous les échantillons d'InN préparés.

Les meilleurs résultats ont été obtenus à l'aide des cupferronates (encadré rouge, Figure III-54). L'élaboration de nitrure de gallium à partir du cupferronate de gallium s'est révélée réalisable à partir de 300 °C et 140 bar dans le toluène. Les deux sources d'azote permettent l'obtention de nanoparticules présentant une morphologie unique : nanoparticules de faibles tailles (< 3 nm) agrégées en nanosphères de tailles plus importantes, de l'ordre de la centaine de nanomètres. Les nanomatériaux obtenus présentent une structure cristalline similaire à celle observée pour le GaN élaboré dans le chapitre II (à partir du précurseur unique). Une structure cubique zinc blende est supposée d'après les caractérisations effectuées en MET et en DRX mais des analyses complémentaires de PDF sont à prévoir afin de valider cette hypothèse. L'analyse des propriétés de photoluminescence de ces matériaux confirme la formation de QDs du fait de la structuration de l'excitation conjuguée au fort décalage de l'émission vers les plus hautes énergies. Une importante structuration associée à une augmentation significative de l'intensité de l'émission, lors de l'étude à basse température, est mesurée. La nature des différentes transitions est soit excitonique soit due à des excitons piégés (liés à des niveaux proches de la bande interdite). Aucun couplage phonon-exciton n'est cependant envisagé.

De manière similaire, des nanoparticules de nitrure d'indium sont clairement identifiées après des réactions entre le cupferronate d'indium et le HMDS dans un mélange cyclohexane-méthanol supercritique, à partir de 300 °C et 140 bar. Celles-ci présentent la même morphologie que les NPs de GaN préparées à partir de cupferronate. Dans des conditions équivalentes, les nanoparticules de nitrure d'indium présentent une cristallinité plus prononcée que le GaN. En dessous de 400 °C, des nanoparticules cubiques zinc blende sont obtenues. Lors de synthèses à 400 °C et 140 bar, un mélange de nitrure d'indium de phase cubique (zinc blende) et d'indium métallique est identifié à partir d'analyse MET, de DRX et de spectroscopie Raman. Aucune émission (et dans le visible) dans l'infrarouge n'a pu être mesurée à ce jour, malgré l'utilisation d'une source laser infrarouge couplée au refroidissement de l'échantillon à l'azote liquide. En outre, l'absence d'émission dans le visible démontre aussi la quasi-absence de défauts dans les matériaux élaborés.

Dans un second temps, l'élaboration de nanoparticules ternaires de la solution solide (InGa)N s'est révélée impossible à partir de mélange de chlorures ou d'iodures des deux métaux. Le mélange intime et homogène du gallium et de l'indium dans des particules n'a jamais été identifié après réaction avec  $\text{TMS}_3\text{N}$  ou  $\text{TMSN}_3$ . De plus, la photoluminescence des particules élaborées par cette méthodologie n'est pas satisfaisante et démontre la probable présence de défauts.

En revanche, l'élaboration de nanoparticules de diverses compositions de la solution solide (InGa)N a été démontrée à partir de cupferronate de gallium-indium en procédant avec le même mode opératoire que pour le nitrure d'indium. La microscopie électronique permet de confirmer le mélange intime des deux atomes métalliques dans les nanostructures obtenues et ce, pour tous les points de la solution solide considérés. Une augmentation continue de la cristallinité de ces matériaux avec le taux d'indium dans la solution solide est constatée. De plus, les NPs d'(InGa)N de diverses compositions produisent de bonnes émissions en photoluminescence dans l'ultraviolet, le visible (et le proche infrarouge à confirmer) en fonction de leurs compositions, en accord avec les valeurs théoriques pour chaque point de la solution solide.

---

Les travaux réalisés dans ce chapitre démontrent l'intérêt des cupferronates pour la préparation continue de nanoparticules de nitrure d'éléments III binaires et ternaires. Dans tous les cas (GaN, (InGa)N, InN), une morphologie identique est obtenue. Celle-ci est indépendante de la nature du solvant utilisé, elle est donc attribuée à la fonctionnalisation des NPs par les groupements résiduels précurseurs utilisés à savoir : des dérivés du cupferron ou des groupements triméthylsilyles. Les matériaux obtenus par cette méthodologie présentent une qualité supérieure à celle observée pour les autres sources métalliques même en considérant les QDs du chapitre II.

## REFERENCES

- (1) Wells, R. L.; Gladfelter, W. L. Pathways to Nanocrystalline III-V (13–15) Compound Semiconductors. *J. Clust. Sci.* **1997**, *8*, 217–238.
- (2) Franke, D.; Harris, D. K.; Xie, L.; Jensen, K. F.; Bawendi, M. G. The Unexpected Influence of Precursor Conversion Rate in the Synthesis of III–V Quantum Dots. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 14299–14303.
- (3) Wells, R. L.; Pitt, C. G.; McPhail, A. T.; Purdy, A. P.; Shafieezad, S.; Hallock, R. B. The Use of Tris (trimethylsilyl) Arsine to Prepare Gallium Arsenide and Indium Arsenide. *Chem. Mater.* **1989**, *1*, 4–6.
- (4) Fiche complète pour Chlorure de triméthylsilyle - CSST [http://www.csst.qc.ca/prevention/reptox/pages/fiche-complete.aspx?no\\_produit=110551](http://www.csst.qc.ca/prevention/reptox/pages/fiche-complete.aspx?no_produit=110551) (accessed Dec 28, 2015).
- (5) Wells, R. L.; Self, M. F.; McPhail, A. T.; Aubuchon, S. R.; Woudenberg, R. C.; Jasinski, J. P. Synthesis, Characterization, and Thermal Decomposition of  $[\text{Cl}_2\text{GaP}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ , a Potential Precursor to Gallium Phosphide. *Organometallics* **1993**, *12*, 2832–2834.
- (6) Aubuchon, S. R.; McPhail, A. T.; Wells, R. L.; Giambra, J. A.; Bowser, J. R. Preparation, Characterization and Facile Thermolysis of  $[\text{X}_2\text{GaP}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  (X= Br, I) and  $(\text{Cl}_3\text{Ga}_2\text{P})\text{N}$ : New Precursors to Nanocrystalline Gallium Phosphide. *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 82–86.
- (7) Xu, S.; Kumar, S.; Nann, T. Rapid Synthesis of High-Quality InP Nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1054–1055.
- (8) Battaglia, D.; Peng, X. Formation of High Quality InP and InAs Nanocrystals in a Noncoordinating Solvent. *Nano Lett.* **2002**, *2*, 1027–1030.
- (9) Guzelian, A. A.; Banin, U.; Kadavanich, A. V.; Peng, X.; Alivisatos, A. P. Colloidal Chemical Synthesis and Characterization of InAs Nanocrystal Quantum Dots. *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *69*, 1432.
- (10) Indium Arsenide (InAs) Semiconductors <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=8355> (accessed Jan 3, 2016).
- (11) Kamplain, J.; Zhu, Z. Semiconductor Nanocrystals and Methods of Preparation.
- (12) Ho, C.-T.; Low, K.-B.; Klie, R. F.; Maeda, K.; Domen, K.; Meyer, R. J.; Snee, P. T. Synthesis and Characterization of Semiconductor Tantalum Nitride Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 647–652.
- (13) *Solution Phase Synthesis and Characterization of III-V, II-VI and Cadmium Selenium Telluride Semiconductor Nanowires*; ProQuest, 2008.
- (14) Ham, Y. N.; Jang, E. J.; Jun, S. A.; Lim, J. E. Nanocrystal, Son Procédé de Préparation et Dispositif électronique Le Comportant. EP1988142 B1, October 6, 2010.
- (15) Hoffmann, M.; Schlüter, M.; Rübiger, N. Experimental Investigation of Liquid–liquid Mixing in T-Shaped Micro-Mixers Using -LIF and -PIV. *Chem. Eng. Sci.* **2006**, *61*, 2968–2976.
- (16) Falk, L.; Commenge, J.-M. Performance Comparison of Micromixers. *Chem. Eng. Sci.* **2010**, *65*, 405–411.
- (17) Bałdyga, J.; Bourne, J. R. *Turbulent Mixing and Chemical Reactions*; Wiley, 1999.
- (18) Choi, J.; Gillan, E. G. Low-Temperature Solvothermal Synthesis of Nanocrystalline Indium Nitride and Ga?In?N Composites from the Decomposition of Metal Azides. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 3774.
- (19) Choi, J.; Gillan, E. G. Solvothermal Metal Azide Decomposition Routes to Nanocrystalline Metastable Nickel, Iron, and Manganese Nitrides. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 4470–4477.
- (20) Sardar, K.; Rao, C. N. R. New Solvothermal Routes for GaN Nanocrystals. *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 425–429.

- (21) Hsieh, J. C.; Yun, D. S.; Hu, E.; Belcher, A. M. Ambient Pressure, Low-Temperature Synthesis and Characterization of Colloidal InN Nanocrystals. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 1435.
- (22) Chen, Z.; Li, Y.; Cao, C.; Zhao, S.; Fatholouloumi, S.; Mi, Z.; Xu, X. Large-Scale Cubic InN Nanocrystals by a Combined Solution- and Vapor-Phase Method under Silica Confinement. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 780–783.
- (23) Sardar, K.; Deepak, F. L.; Govindaraj, A.; Seikh, M. M.; Rao, C. N. R. InN Nanocrystals, Nanowires, and Nanotubes. *Small* **2004**, *1*, 91–94.
- (24) Meng, X.; Chen, Z.; Chen, Z.; Wu, F.; Li, S.-S.; Li, J.; Wu, J.; Wei, S.-H. Enhancing Structural Transition by Carrier and Quantum Confinement: Stabilization of Cubic InN Quantum Dots by Mn Incorporation. *Appl. Phys. Lett.* **2013**, *103*, 253102.
- (25) Acetate compounds and Indium Acetate used by Indium Corporation <http://www.indium.com/inorganic-compounds/indium-compounds/indium-acetate/> (accessed Jan 7, 2016).
- (26) Bhat, S. V.; Biswas, K.; Rao, C. N. R. Synthesis and Optical Properties of In-Doped GaN Nanocrystals. *Solid State Commun.* **2007**, *141*, 325–328.
- (27) Gyger, F.; Bockstaller, P.; Gröger, H.; Gerthsen, D.; Feldmann, C. Quantum-Confined GaN Nanoparticles Synthesized via Liquid-Ammonia-in-Oil-Microemulsions. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 2939.
- (28) Pan, G.; Kordesch, M. E.; Van Patten, P. G. New Pyrolysis Route to GaN Quantum Dots. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 3915–3917.
- (29) Xu, F.; Xie, Y.; Zhang, X.; Zhang, S.; Shi, L. A Benzene-Thermal Metathesis Route to Pure Metastable Rocksalt GaN. *New J. Chem.* **2003**, *27*, 565–567.
- (30) Bhaviripudi, S.; Qi, J.; Hu, E. L.; Belcher, A. M. Synthesis, Characterization, and Optical Properties of Ordered Arrays of III-Nitride Nanocrystals. *Nano Lett.* **2007**, *7*, 3512–3517.
- (31) Wei, W.; Qin, Z.; Fan, S.; Li, Z.; Shi, K.; Zhu, Q.; Zhang, G. Valence Band Offset of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/wurtzite GaN Heterostructure Measured by X-Ray Photoelectron Spectroscopy. *Nanoscale Res. Lett.* **2012**, *7*, 1–5.
- (32) Guo, D. Y.; Wu, Z. P.; An, Y. H.; Li, P. G.; Wang, P. C.; Chu, X. L.; Guo, X. C.; Zhi, Y. S.; Lei, M.; Li, L. H.; *et al.* Unipolar Resistive Switching Behavior of Amorphous Gallium Oxide Thin Films for Nonvolatile Memory Applications. *Appl. Phys. Lett.* **2015**, *106*, 042105.
- (33) Chi, Y.; Zhao, L.; Yuan, Q.; Yan, X.; Li, Y.; Li, N.; Li, X. In Situ Auto-Reduction of Silver Nanoparticles in Mesoporous Carbon with Multifunctionalized Surfaces. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 13571–13577.
- (34) Yang, W. P.; Costa, D.; Marcus, P. Resistance to Pitting and Chemical Composition of Passive Films of a Fe-17%Cr Alloy in Chloride-Containing Acid Solution. *J. Electrochem. Soc.* **1994**, *141*, 2669–2676.
- (35) Jung, W.-S. Reaction Intermediate(s) in the Conversion of  $\beta$ -Gallium Oxide to Gallium Nitride under a Flow of Ammonia. *Mater. Lett.* **2002**, *57*, 110–114.
- (36) Pfefferlé, J. M.; Maeda, A.; Sasaki, J.; Yoshizawa, T. Fourier Transform Infrared Study of the N Intermediate of Bacteriorhodopsin. *Biochemistry (Mosc.)* **1991**, *30*, 6548–6556.
- (37) Schrader, B. *Infrared and Raman Spectroscopy: Methods and Applications*; John Wiley & Sons, 2008.
- (38) Socrates, G. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*; John Wiley & Sons, 2001.
- (39) Raman Data and Analysis - Raman Bands - bands.pdf <http://www.horiba.com/fileadmin/uploads/Scientific/Documents/Raman/bands.pdf> (accessed Jan 27, 2016).

- (40) IR: aromatics <http://orgchem.colorado.edu/Spectroscopy/irtutor/aromaticsir.html> (accessed Feb 9, 2016).
- (41) Choi, J.; Gillan, E. G. Low-Temperature Solvothermal Synthesis of Nanocrystalline Indium Nitride and Ga–In–N Composites from the Decomposition of Metal Azides. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 3774–3784.
- (42) Dingman, S. D.; Rath, N. P.; Markowitz, P. D.; Gibbons, P. C.; Buhro, W. E. Low-Temperature, Catalyzed Growth of Indium Nitride Fibers from Azido-Indium Precursors. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1470–1472.
- (43) Ferrari, A. C.; Robertson, J. Raman Spectroscopy of Amorphous, Nanostructured, Diamond-like Carbon, and Nanodiamond. *Philos. Trans. R. Soc. Lond. Math. Phys. Eng. Sci.* **2004**, *362*, 2477–2512.
- (44) Kwon, H.-J.; Lee, Y.-H.; Miki, O.; Yamano, H.; Yoshida, A. Raman Spectra of Indium Nitride Thin Films Grown by Microwave-excited Metalorganic Vapor Phase Epitaxy on (0001) Sapphire Substrates. *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *69*, 937–939.
- (45) Kaczmarczyk, G.; Kaschner, A.; Reich, S.; Hoffmann, A.; Thomsen, C.; As, D. J.; Lima, A. P.; Schikora, D.; Lischka, K.; Averbeck, R.; *et al.* Lattice Dynamics of Hexagonal and Cubic InN: Raman-Scattering Experiments and Calculations. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *76*, 2122–2124.
- (46) Indium - RRUFF Database: Raman, X-ray, Infrared, and Chemistry <http://rruff.info/Indium> (accessed Jan 26, 2016).
- (47) Chichibu, S.; Okumura, H.; Nakamura, S.; Feuillet, G.; Azuhata, T.; Sota, T.; Yoshida, S. Exciton Spectra of Cubic and Hexagonal GaN Epitaxial Films. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1997**, *36*, 1976.
- (48) Hens, Z.; Moreels, I. Light Absorption by Colloidal Semiconductor Quantum Dots. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 10406–10415.
- (49) Wise, F. W. Lead Salt Quantum Dots: The Limit of Strong Quantum Confinement. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 773–780.
- (50) Wang, Y.; Herron, N. Nanometer-Sized Semiconductor Clusters: Materials Synthesis, Quantum Size Effects, and Photophysical Properties. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 525–532.
- (51) *Light-Emitting Diodes: Research, Manufacturing, and Applications II: 28-29 January 1998, San Jose, California*; Schubert, E. F.; Society of Photo-optical Instrumentation Engineers, Eds.; SPIE proceedings series; SPIE: Bellingham, Wash., USA, 1998.
- (52) Semchinova, O. K.; Aderhold, J.; Graul, J.; Filimonov, A.; Neff, H. Photoluminescence, Depth Profile, and Lattice Instability of Hexagonal InN Films. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *83*, 5440.
- (53) Strite, S.; Morkoç, H. GaN, AlN, and InN: A Review. *J. Vac. Sci. Technol. B* **1992**, *10*, 1237–1266.
- (54) Xiao, J.; Xie, Y.; Tang, R.; Luo, W. Benzene Thermal Conversion to Nanocrystalline Indium Nitride from Sulfide at Low Temperature. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 107–111.
- (55) Plyker, E. K.; Acquista, N. Infrared Absorption Spectra of Cyclo-Hydrocarbons. *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **1949**, *43*, 37.
- (56) Reshchikov, M. A.; Morkoç, H. Luminescence Properties of Defects in GaN. *J. Appl. Phys.* **2005**, *97*, 061301.
- (57) Yang, H. C.; Lin, T. Y.; Chen, Y. F. Nature of the 2.8-eV Photoluminescence Band in Si-Doped GaN. *Phys. Rev. B* **2000**, *62*, 12593.
- (58) Limpijumnong, S.; Van de Walle, C. G. Diffusivity of Native Defects in GaN. *Phys. Rev. B* **2004**, *69*, 035207.
- (59) Alexandrov, D.; Butcher, K. S. A.; Wintrebert-Fouquet, M. Absorption and Photoluminescence Features Caused by Defects in InN. *J. Cryst. Growth* **2004**, *269*, 77–86.
- (60) Smith, A. M.; Nie, S. Semiconductor Nanocrystals: Structure, Properties, and Band Gap Engineering. *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 190–200.

- 
- (61) Zhong, X.; Tang, P.; Gao, B.; Min, J.; Liu, Z.; Zheng, Z.; Zeng, D.; Yu, H.; Qiu, W. Magnetic Properties and Magnetocaloric Effects in Amorphous and Crystalline Gd<sub>55</sub>Co<sub>35</sub>Ni<sub>10</sub> Ribbons. *Sci. China Phys. Mech. Astron.* **2013**, *56*, 1096–1099.
- (62) Dey, T.; Khuntia, P.; Mahajan, A. V.; Kumar, N.; Sundaresan, A. <sup>119</sup>Sn NMR Probe of Magnetic Fluctuations in SnO<sub>2</sub> Nanoparticles. *EPL Europhys. Lett.* **2011**, *96*, 67008.
- (63) Briggs, D. Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy C. D. Wanger, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder and G. E. Muilenberg Perkin-Elmer Corp., Physical Electronics Division, Eden Prairie, Minnesota, USA, 1979. 190 Pp. \$195. *Surf. Interface Anal.* **1981**, *3*, v – v.
- (64) Kumar, M.; Roul, B.; Bhat, T. N.; Rajpalke, M. K.; Krupanidhi, S. B. Substrate Impact on the Growth of InN Nanostructures by Droplet Epitaxy. *Phys. Status Solidi C* **2013**, *10*, 409–412.
- (65) Zude, Z.; Xiong, Z.; Tao, Z.; Huaming, Y.; Qingliang, L. Structural Study of Compartmental Complexes of Europium and Copper. *J. Mol. Struct.* **1999**, *478*, 23–27.
- (66) Kim, H. J.; Bae, I.-S.; Cho, S.-J.; Boo, J.-H.; Lee, B.-C.; Heo, J.; Chung, I.; Hong, B. Synthesis and Characteristics of NH<sub>2</sub>-Functionalized Polymer Films to Align and Immobilize DNA Molecules. *Nanoscale Res. Lett.* **2012**, *7*, 1–7.
- (67) Gardner, S. D.; Singamsetty, C. S. K.; Booth, G. L.; He, G.-R.; Pittman Jr., C. U. Surface Characterization of Carbon Fibers Using Angle-Resolved XPS and ISS. *Carbon* **1995**, *33*, 587–595.
- (68) Zhang, B.; Zhang, N. N.; Chen, J. F.; Hou, Y.; Yang, S.; Guo, J. W.; Yang, X. H.; Zhong, J. H.; Wang, H. F.; Hu, P.; *et al.* Turning Indium Oxide into a Superior Electrocatalyst: Deterministic Heteroatoms. *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 3109.
- (69) Gopalakrishnan, M.; Purushothaman, V.; Venkatesh, P. S.; Ramakrishnan, V.; Jeganathan, K. Structural and Optical Properties of GaN and InGaN Nanoparticles by Chemical Co-Precipitation Method. *Mater. Res. Bull.* **2012**, *47*, 3323–3329.
- (70) Schwenzer, B.; Meier, C.; Masala, O.; Seshadri, R.; DenBaars, S. P.; Mishra, U. K. Synthesis of Luminescing (In,Ga)N Nanoparticles from an Inorganic Ammonium Fluoride Precursor. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 1891–1895.
- (71) Kuykendall, T.; Ulrich, P.; Aloni, S.; Yang, P. Complete Composition Tunability of InGaN Nanowires Using a Combinatorial Approach. *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 951–956.



## CONCLUSION GENERALE

Les matériaux luminescents présentent un intérêt stratégique dans un grand nombre d'applications, comme démontré dans le chapitre I de ce manuscrit. L'approche des semi-conducteurs a été privilégiée pour ces travaux de thèse du fait de leur meilleure efficacité lumineuse à de faibles tailles. Les nitrures d'éléments III et notamment la solution solide  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) ont été sélectionnés comme matériaux cibles dans cette thèse. Cette solution solide présente l'intérêt de couvrir une large gamme de bandes interdites permettant des émissions de l'ultraviolet ( $E_g \sim 3,4$  eV) à l'infrarouge ( $E_g \sim 0,7$  eV). En outre, ces matériaux sont d'excellents candidats pour d'autres applications telles que la photocatalyse ou la détection de gaz. Toutes ces applications nécessitent des matériaux de haute qualité/pureté. Celle-ci est intrinsèquement liée à leurs méthodes d'élaborations. La préparation de nitrures de haute pureté ne présentant aucun défaut constitue un défi du point de vue de la science des matériaux.

Dans ce contexte, le développement d'une voie de synthèse de nitrures en solution novatrice, à l'aide d'un réacteur continu en conditions supercritiques, a été réalisé.

L'élaboration de nanoparticules de nitrure de gallium de faibles tailles ( $\sim 3\text{nm}$ ), de phase(s) cubique(s), présentant une pureté élevée a été réalisée avec succès à partir du tris(diméthylamido)gallane dans les alcanes supercritiques. Une étude PDF a permis de mettre en lumière une structure complexe des nanoparticules obtenues, compatible avec une architecture de type cœur@écorce : zinc blende ou wurtzite composant le cœur et NaCl composant l'écorce.

L'effet de l'ajout d'ammoniac dans le milieu réactionnel a ensuite été étudié. Les nanoparticules obtenues par cette voie présentent une structure cubique et des états de surface différents. La formation de GaN a pu être confirmée par XPS. Un mécanisme réactionnel différent dû à l'ajout d'ammoniac a pu être clairement identifié à partir des analyses.

Enfin, des études sur la fonctionnalisation des particules ont été conduites à la fois *in situ* et *ex situ* avec l'oleylamine. L'ajout d'agent de fonctionnalisation *in situ* semble affecter les étapes de germination/croissance, potentiellement du fait de changements de viscosités dans le système induits par ces molécules. La fonctionnalisation *in situ* est en compétition avec la formation d'agrégats. Les expériences *ex situ* se sont montrées concluantes et engendrent une amélioration significative des dispersions des particules en solution. Cependant, un long temps de traitement (1,5 – 3 heures) est nécessaire afin d'obtenir de bons résultats.

L'étude de la PL permet de confirmer la formation de GaN avec la quasi-absence de défauts, qui induisent des émissions dans le visible, notamment vers les longueurs d'onde bleues et vertes. L'analyse approfondie des propriétés de photoluminescence a montré la formation de quantum dots. En effet, un décalage de l'émission vers de plus hautes énergies conjugué à la structuration des signaux d'excitation a été remarqué, confirmant l'effet de confinement quantique. En outre, des relations tailles-propriétés ont été identifiés entre les échantillons élaborés avec et sans ammoniac et oleylamine.

L'élaboration continue de nitrures d'éléments III en solution dans des fluides employés en conditions supercritiques est donc validée par notre méthodologie et ce, pour la première fois. Le précurseur étudié est parfaitement adapté à la formation de nitrure de gallium.

Des méthodes d'élaboration de nanoparticules de la solution solide d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) sont ensuite développées. Aucun précurseur organométallique d'indium similaire au TDGa n'étant disponible commercialement (ou facilement synthétisable), un important travail de chimie exploratoire a été effectué. L'approche sélectionnée vise à mettre en contact une source d'azote avec une source métallique dans un fluide portée en conditions supercritiques. Trois précurseurs d'azote, dérivés des triméthylsilyles ont été choisis :

- Le tris(triméthylsilyle)amine,  $\text{TMS}_3\text{N}$ ,
- L'azoture de triméthylsilyle,  $\text{TMSN}_3$ ,
- L'hexaméthylidisilazane, HMDS.

La première stratégie visait à mettre en contact ces précurseurs d'azote avec des halogénures de gallium et/ou d'indium afin de former des halogénures de triméthylsilyle comme produits de réaction, qui sont des sels liquides donc faciles à séparer des milieux réactionnels. Cette voie s'est révélée satisfaisante pour l'élaboration des deux phases de nitrures binaires : le nitrure d'indium et le nitrure de gallium. Une forte influence des conditions de réaction sur la morphologie des nanostructures de nitrure d'indium a pu être identifiée.

Les nanoparticules de GaN préparées par cette méthode présentent des émissions dans l'UV et des phénomènes de confinement quantique ont observés. Cependant, aucune émission dans l'infrarouge n'a pu être détectée pour InN. La formation de particules d' $\text{InGaN}$  à partir de réactions entre un mélange d'halogénures avec les différentes sources d'azote n'a jamais été confirmée.

La réactivité d'autres sources métalliques avec les triméthylsilyles, notamment l'acétylacétonate de gallium, a permis la préparation d'excellentes dispersions de nanoparticules. La qualité des matériaux obtenus n'est en revanche pas adéquate. Des luminescences dans le visible ont toujours été mesurées pour ces échantillons, indiquant la présence de défauts et/ou d'oxygène.

Finalement, l'étude s'est portée sur la réactivité des cupferronates de gallium et d'indium avec le  $\text{TMS}_3\text{N}$  et l'HMDS dans le toluène ou un mélange méthanol-cyclohexane supercritique.

Dans un premier temps, l'élaboration des deux phases de nitrures binaires a été démontrée par cette méthodologie. Les particules issues de la réaction du cupferronate de gallium avec l'HMDS ou le  $\text{TMS}_3\text{N}$  possèdent des propriétés similaires, dans les deux cas :

- Une morphologie unique a été observée : des nanoparticules de faibles tailles ( $< 3$  nm) agrégées en nanosphères de quelques centaines de nanomètres,
- Une structure cubique similaire aux matériaux obtenus à partir du TDGa a été détectée,
- D'excellentes propriétés de luminescence dans l'UV à température ambiante ont été mesurées,
- Une structuration significative du signal lors de mesures PL à basses températures, indiquant des transitions excitoniques ou d'excitons liés à des défauts, a été observée.

Le nitrure de gallium élaboré par cette stratégie est le matériau de plus haute qualité présenté dans cette étude.

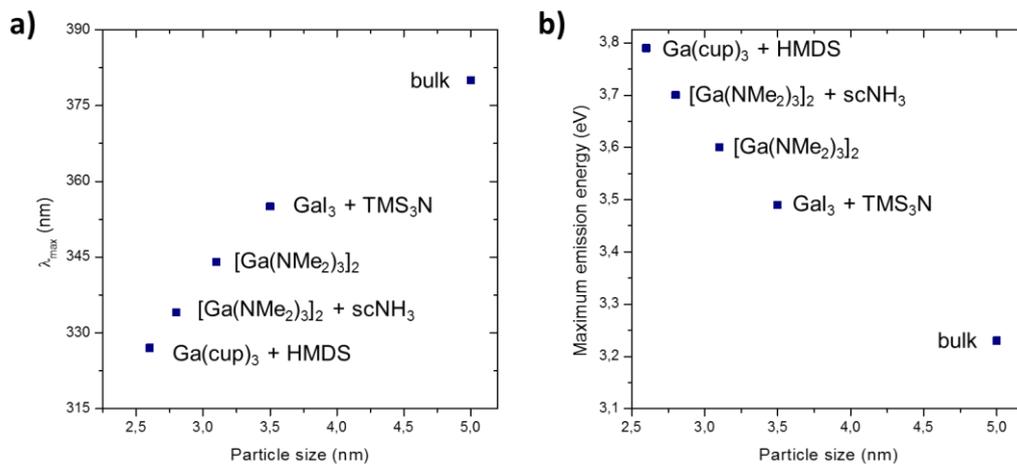
La préparation de nitrure d'indium de haute qualité a aussi été validée par cette approche. Les particules obtenues présentent une cristallinité plus prononcée que celles de GaN avec des plans facilement observables par MET-HR. Une structure zinc blende a été confirmée pour les synthèses à plus basses températures (300 °C, 140 bar). Lors d'expériences à températures plus élevées, deux populations de particules ont été identifiées, correspondant à un mélange de nitrure d'indium de phase zinc blende et d'indium métallique. Cependant, à ce jour aucune émission dans l'infrarouge ou le visible n'a pu être détectée.

Dans un second temps, la formation de NPs de la solution solide  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) a été démontrée à partir des cupferronates d'indium-gallium dans un mélange cyclohexane-méthanol supercritique. Les caractérisations ont permis de confirmer le mélange intime des deux atomes métalliques dans les nanostructures de toutes les compositions étudiées. Une augmentation continue de la cristallinité des

matériaux élaborés avec le taux d'indium dans la solution solide a été identifiée. Les propriétés optiques des différents matériaux obtenus ont confirmé la formation des différentes compositions de la solution solide d'(InGa)N. En effet, de bonnes émissions en photoluminescence dans l'ultraviolet et le visible sont observées en fonction de la composition du matériau, en accord avec les valeurs théoriques pour chaque point de la solution solide.

L'élaboration en continu de la solution solide (InGa)N en conditions supercritiques par notre stratégie double sources est donc validée sur une large gamme de composition, ce qui à notre connaissance constitue une première (que l'on peut étendre aux voies en solution).

La préparation de nanoparticules de nitrure de gallium a pu être confirmée par de multiples approches tout au long de cette étude. Des tailles de QDs différentes ont pu être identifiées ce qui influence leurs propriétés de photoluminescence. L'influence de la taille moyenne des particules de GaN sur les longueurs d'onde maximales ou les énergies maximales d'émissions est illustrée Figure 1.



**Figure 1** Influence de la taille des particules de GaN élaborées dans ces travaux sur la luminescence : a) longueur d'onde du maximum de luminescence en fonction de la taille moyenne des NPs de GaN et b) énergie maximum d'émission en fonction de la taille moyenne des NPs de GaN.

Une évolution presque linéaire des maxima d'émissions avec la taille moyennes des nanoparticules de nitrure de gallium est observé, confirmant la formation de quantum dots par l'observation de la relation taille-propriété, similairement à ce qui est typiquement observé pour les semi-conducteurs II-VI (CdSe). La valeur du maximum d'émission prise en compte pour le matériau massif (« bulk ») est celle du GaN de structure zinc blende à une taille moyenne de particules égale au double rayon excitonique de Bohr.

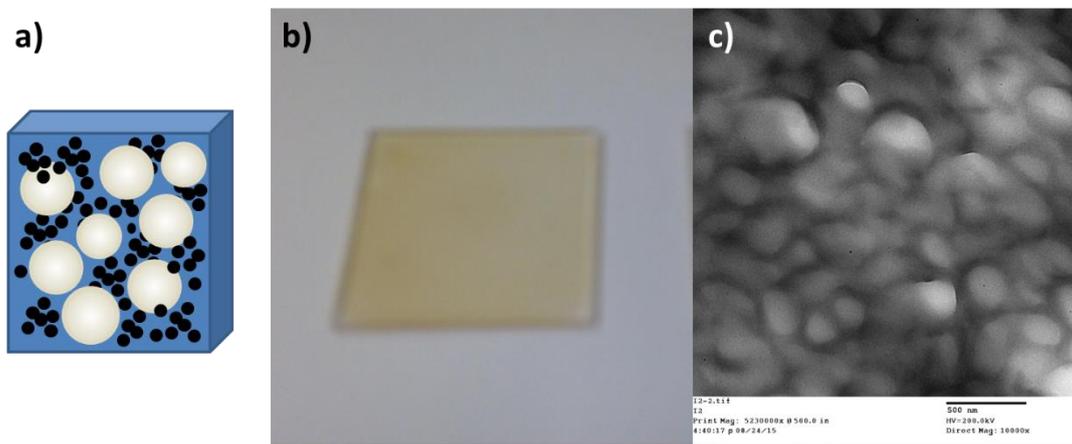
Ainsi, à l'issue de ces travaux de thèse, nous avons ainsi démontré :

- La formation de nitrures en continu pour la première fois dans des fluides opérés au-delà de leurs points critiques,
- Des effets de confinement quantique sur les nitrures d'éléments III, principalement le nitrure de gallium,
- Différentes approches pour l'élaboration des deux phases de nitrures binaires : InN et GaN,
- Des relations tailles-propriétés pour le nitrure de gallium (Figure 1),
- L'élaboration de la solution solide In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N, permettant des émissions de l'ultraviolet au visible (infrarouge à confirmer).

L'effort de chimie exploratoire développée dans ces travaux de thèse pour l'élaboration d'(InGa)N peut être extrapolé aux autres nitrides d'éléments III, le nitride d'aluminium et le nitride de bore. En outre, il est envisageable d'élaborer les deux solutions solides  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) et  $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ), permettant de balayer une large gamme de bandes interdites dans l'UV et de l'UV lointain à l'infrarouge, à partir, notamment, de l'approche des cupferronates mis en avant dans cette thèse.

Les résultats obtenus au cours de cette étude ouvrent la porte à de nombreuses applications.

Dans le cadre du projet M3, la dispersion de ces matériaux a été envisagée dans des films polymères. Des films de copolymères à blocs ont été réalisés avec des nanoparticules de composition  $\text{In}_{0.17}\text{Ga}_{0.83}\text{N}$  fonctionnalisées par l'éthanolamine. La morphologie du film peut être contrôlée par le rapport entre les deux polymères sélectionnés, le PEO (polyoxyéthylène) et le P'BA (polyacrylate de tert-butyl). L'objectif a été d'introduire les NPs uniquement dans le PEO et de séparer des zones riches en particules par des zones sans particules (de P'BA), pour observer des phénomènes de laser aléatoire (couplage de luminescence entre les zones riches en particules). La structure de films ciblée est présentée Figure 2a. Ces travaux ont été réalisés dans le cadre d'une collaboration avec l'équipe du Pr. Watkins à UMass-Amherst.



**Figure 2** a) Représentation schématique de la structure des copolymères à bloc en présence des nanoparticules, b) Cliché photographique d'un film obtenu et c) image MET d'un film de PEO-P'BA avec des particules d' $\text{In}_{0.17}\text{Ga}_{0.83}\text{N}$

Les films préparés sont homogènes (Figure 2b). Une bonne dispersion des particules dans le PEO et la séparation des deux zones riches en particules est confirmée par l'analyse MET (Figure 2c).

Les films réalisés présentent des propriétés de photoluminescence similaires à celle des nanoparticules hors du film. Cependant, aucun phénomène de laser aléatoire n'a pu être mesuré jusqu'à présent même sous une excitation intense. La mise en forme de nos matériaux dans des polymères doit être étudiée plus en détails, en visant à l'obtention de films transparents, homogènes, flexibles et luminescents.

Une importante gamme d'applications est envisageable pour les matériaux élaborés dans ces travaux de thèse :

- Photocatalyse,
- Émission de lumière,
- Détection de gaz,
- Photo-détection.

Des essais en photocatalyse sont à prévoir sur des nitrides de largeurs de bande ciblées pour des applications telles que la photodissociation de l'eau. En outre, du fait de la faible taille des nanoparticules et de la morphologie des agrégats obtenus, nos systèmes sont d'excellents candidats pour les applications liées à la détection de gaz (grande surface spécifique).

Du point de vue des matériaux, l'élaboration continue de nanoparticules de nitrures d'architecture de type cœur@écorce de deux compositions différentes peut être envisagée en complexifiant le procédé. La formation de l'écorce peut être effectuée dans un réacteur situé en aval de celui utilisé pour l'élaboration des particules constituant les cœurs en injectant d'autres solutions sources de précurseurs entre les deux réacteurs. Les propriétés de l'écorce (épaisseur, composition) peuvent avoir une influence sur les propriétés optiques des matériaux obtenus. L'élaboration et la caractérisation de ce type de systèmes constitueraient une étude à part entière.



# ANNEXES

---

## *Annexe 1 :*

Publication :

« Continuous supercritical route for quantumconfined GaN nanoparticles »

B. Giroire, S. Marre, A. Garcia, T. Cardinal and C. Aymonier, Reaction Chemistry and Engineering, 2016,1 ,151.

CrossMark  
click for updates

## Continuous supercritical route for quantum-confined GaN nanoparticles†

B. Giroire,<sup>ab</sup> S. Marre,<sup>ab</sup> A. Garcia,<sup>ab</sup> T. Cardinal<sup>ab</sup> and C. Aymonier<sup>\*ab</sup>Cite this: *React. Chem. Eng.*, 2016, 1, 151Received 22nd September 2015,  
Accepted 15th October 2015

DOI: 10.1039/c5re00039d

rsc.li/reaction-engineering

GaN quantum dots (QDs) are prepared in a one-step continuous process using anhydrous solvents at supercritical conditions (and temperatures below 450 °C) in short residence times, typically less than 25 s. The as-prepared QDs exhibit a strong luminescence in the ultraviolet ( $\lambda_{\text{max}} \sim 350$  nm) in agreement with the synthesis of quantum-confined GaN nanoparticles.

Gallium nitride (GaN) gained increasing interest over the past twenty years thanks to its excellent optoelectronic properties, high thermal stability and biocompatibility.<sup>1,2</sup> GaN quantum dots generally present a zinc blend structure, exhibiting a size-dependent bandgap when the particle radius is below the Bohr exciton radius, i.e. 2.5 nm for GaN.<sup>3</sup> This III–V nitride direct bandgap semiconductor has been mainly used for the preparation of UV-to-blue LEDs.<sup>4,5</sup> Recently, GaN QDs have been tested in photovoltaic cells,<sup>6</sup> gas sensors,<sup>7</sup> and as photocatalysts.<sup>8,9</sup> However, these applications require enhanced control over the synthesis processes and the development of powerful and efficient synthetic techniques. Indeed, it was underlined in a recent review paper of Fan et al. that the quality of GaN nanomaterials prepared via solution routes is still too low for the aforementioned applications.<sup>10</sup> Thus, the chemical synthesis of colloidal GaN nanoparticles remains challenging.

A wide range of synthesis reactions have been reported. The involved precursors include gallium halides,<sup>11</sup> azides,<sup>12,13</sup> and nitrogen-rich molecular precursors such as cyclotrigallazane,<sup>14</sup> polymeric gallium imide,<sup>15</sup> as well as tris(dimethylamido)gallium(III) ( $[\text{Ga}(\text{NMe}_2)_3]_2$ ).<sup>16</sup> These methods require temperatures above 250 °C, long reaction times (>24 h) and control of the reaction atmosphere to yield crystalline and oxygen-carbon-free gallium nitride.<sup>17</sup> More recently, a promising ammonia-in-oil micro-emulsion synthetic pathway at low temperature ( $T = -40$  °C) was developed leading to UV-emitting GaN

QDs.<sup>18</sup> However, all these synthesis approaches were performed in batch mode, which can suffer from lack in reproducibility and limited control of the operating conditions.

Continuous microfluidics<sup>19,20</sup> and supercritical fluids routes have been demonstrated to be efficient approaches, for the synthesis of mainly oxides,<sup>21,22</sup> semiconductors,<sup>23,24</sup> and metals nanoparticles,<sup>25</sup> with control over size, morphology, crystallinity and composition. Only one study reported the synthesis of copper, nickel and cobalt nitrides in supercritical ammonia from acetylacetonate precursors.<sup>26</sup> Nevertheless, this method applied to gallium – exhibiting a higher affinity with oxygen – only yielded pure gallium oxide.

In this study, we report the first fast and continuous synthesis of GaN QDs in a tubular microreactor at supercritical conditions. Our approach combines both the advantages of supercritical fluids and microscale reactors,<sup>27</sup> leading to a precise control of the reaction environment and the experimental conditions. This synthesis involves the decomposition of the tris(dimethylamido)gallium(III) dimer in supercritical cyclohexane or hexane–ammonia mixture.

In a typical experiment, the precursor solution is injected via the inner flow as shown in Fig. 1. Pure solvent is injected through the outer flow (with possible addition of surfactant). The co-flow geometry confines nucleation at the center of the tubing, i.e. far from the reactor walls, thus preventing deposition

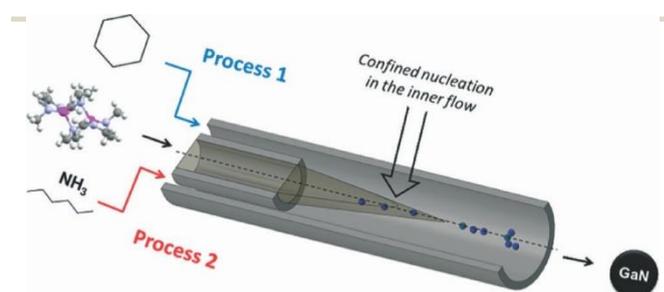


Fig. 1 Schematic representation of the mixing zone of the coflow setup.

<sup>a</sup> CNRS, ICMCB, UPR 9048, F-33600 Pessac, France.

E-mail: cyril.aymonier@icmcb.cnrs.fr

<sup>b</sup> Univ. Bordeaux, ICMCB, UPR 9048, F-33600 Pessac, France

† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/

and clogging of the setup. The two solutions are injected using two high pressure pumps operating at 150 bar. The nanoparticles were first prepared in anhydrous cyclohexane ( $T_c = 281\text{ °C}$ ,  $p_c = 40.7\text{ bar}$ ) at  $400\text{ °C}$  (process 1, Fig. 1). In such conditions, the residence time is determined to be 22 seconds (calculation available in ESI†). Different experiments were also performed using ammonia ( $T_c = 132.3\text{ °C}$ ,  $p_c = 113.3\text{ bar}$ ) as the co-solvent. In these experiments,  $[\text{Ga}(\text{NMe}_2)_3]_2$  is injected in the reactor in a hexane solution. The ammonia–hexane mixture was brought to the system at  $350\text{ °C}$  and  $160\text{ bar}$  (process 2, Fig. 1). Additional details for sample preparation and characterization are available in the footnotes.† §

The size and morphology of the particles obtained were investigated by Transmission Electron Microscopy (TEM). Representative pictures are shown in Fig. 2a and b. Nanoparticles of  $3.1\text{ nm}$  in diameter were measured. Lattice fringes can be identified in high resolution pictures, available in Fig. S1 (see ESI†). A d-spacing of  $0.26\text{ nm}$  was measured corresponding to the  $\langle 111 \rangle$  plane of cubic GaN. Partial aggregation was observed

† Experimental setup and material synthesis: tris(dimethylamido)gallium ( $[\text{Ga}(\text{NMe}_2)_3]_2$ , Sigma-Aldrich, 98%) was dissolved in high purity, anhydrous alkane solutions: cyclohexane (99.5%, Sigma-Aldrich) or hexane ( $\geq 99\%$ , Sigma-Aldrich). Concentration of the precursor in the reactor was fixed at  $5 \times 10^{-3}\text{ mol L}^{-1}$ . The solution preparation was performed under controlled atmosphere to prevent water contamination. All chemicals were handled without further purification. Solutions were injected into the reactor using Jasco PU 2080 plus high pressure pumps. The reactor consists of a two-meter long  $1/16''$  316 L stainless steel tubing coiled around a heating cartridge (Acim Jouanin, 800 W, 230 V) controlling the temperature up to  $450\text{ °C}$ . The internal diameter of the tubing was  $1\text{ mm}$ , corresponding to a volume of  $1.60\text{ mL}$ . An adjustable back pressure regulator (Idex-hs, P-880) allowed a control of the pressure up to  $345\text{ bar}$ . A concurrent flow regime was established inserting an inner 316 L stainless steel tubing (OD:  $1/32''$ , ID:  $400\text{ }\mu\text{m}$ ) inside the main tubing at the entrance of the reactor. The gallium precursor was pumped through the inner tubing. The total flow rate was fixed at  $2\text{ mL min}^{-1}$ . Ammonia ( $\text{NH}_3$  100%, Air Liquide,  $T_c =$

$132.3\text{ °C}$ ,  $p_c = 113.3\text{ bar}$ ) was liquefied in an ISCO 100DM syringe pump and pressurized before being injected in the system via the outer flow.  $[\text{Ga}(\text{NMe}_2)_3]_2$  was injected in hexane ( $T_c = 234.7\text{ °C}$ ,  $p_c = 30.3\text{ bar}$ ) via the inner flow. The ammonia to hexane ratio was fixed at 1 to 1 vol (corresponding to a hexane : ammonia molar ratio of 0.17:0.83). The critical coordinates of this mixture could be determined from Refprop®:  $T_c = 138.6\text{ °C}$ ,  $p_c = 92.5\text{ bar}$ . Reactions with ammonia and hexane were carried out at  $350\text{ °C}$  and  $150\text{ bar}$ . The total flow rate was fixed at  $1\text{ mL min}^{-1}$ . Powder sample could be collected after centrifugation and washing of the solution.

§ Characterization techniques: X-ray diffraction (XRD) patterns were collected on a PANalytical X'pert MPD-PRO Bragg–Brentano  $\theta$ – $\theta$  geometry diffractometer equipped with a secondary monochromator over an angular range of  $2\theta = 8$ – $80^\circ$ . The Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 0.15418\text{ nm}$ ) radiation was generated at  $45\text{ kV}$  and  $40\text{ mA}$ . High resolution electron microscopy (HRTEM) was performed using a Jeol 2200FS, working at  $200\text{ kV}$ . Samples were prepared by deposition of diluted nanoparticles dispersion solutions onto carbon-copper grids. Optical characterizations were carried out in liquid suspension. Luminescence spectra were recorded on a Fluorolog FL3 22 iHR320 spectrofluorimeter (Horiba Jobin Yvon) with two double grating monochromators (excitation and emission for the UV-Vis studies). The excitation source is a 450 Watt xenon lamp, excitation spectra were corrected for the variation of the incident lamp flux, as well as emission spectra for the transmission of the monochromator and the response of the photomultiplier (R928P photomultiplier). UV-vis absorption spectra were acquired using a Carry 5000 (Agilent Technologies) in the  $200$ – $800\text{ nm}$  range. ATR-FTIR was carried out on solid samples using a MIRacle 10 from Shimadzu. XPS spectra were recorded on a Thermo Scientific K-Alpha spectrometer; a spot size of  $250\text{ }\mu\text{m}$  was employed.

due to high particle surface energy and lack of surface stabilizer in the reaction media. Structure of the as-prepared material in supercritical fluids was determined by powder X-ray diffraction. GaN can exhibit different crystalline phases: cubic (zinc blende) and hexagonal (wurtzite) at ambient conditions, displaying bandgaps of  $3.3\text{ eV}$  and  $3.5\text{ eV}$ , respectively.<sup>28</sup> An additional metastable cubic phase (rock-salt) can also be detected at high pressure.<sup>29,30</sup> The XRD diagram obtained is shown in Fig. 2c. Synthesis from the single source precursor in supercritical cyclohexane yields material exhibiting two broad diffraction bands, in agreement with nanosized GaN presenting a cubic phase described elsewhere (inset Fig. 2c).<sup>16,18</sup>

Nanoparticles of such sizes are expected to display quantum confinement effect. Note that it is possible to obtain stable solutions by post-synthesis treatments such as high power sonication (probe  $400\text{ W}$ ), as well as ex situ or in situ surface modification.

The quality of the as-prepared materials was checked by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Signals corresponding to Ga, N, C and O were detected. The complete survey as well as C-1s and O-1s signals are available in the ESI†. The carbon and oxygen signatures could partially be attributed to surface contamination, inherent to our sample preparation for this characterization technique (air contact) and/or to the carbon tape holder. XPS spectra of Ga-2p<sub>3/2</sub> and N-1s are displayed in Fig. 2e and f, respectively. The presence of the Ga-2p<sub>3/2</sub> signal at  $1117.7\text{ eV}$  confirmed that gallium nitride was formed.<sup>31</sup> Gallium oxide would be expected to exhibit higher binding energies (see onset of Fig. 2e, Ga-2p<sub>3/2</sub>:  $1119.5\text{ eV}$ ).<sup>31,32</sup> Moreover, two contributions could be fitted to the N-1s spectra: one centered at  $397.0\text{ eV}$ , in agreement with the formation of nitride bonding,<sup>31</sup> the other, at  $399.4\text{ eV}$  corresponds to the binding of nitrogen to a sp<sup>3</sup> carbon.<sup>33</sup> The same contribution was observed in the C-1s signal at  $286.1\text{ eV}$  (see ESI†)

This signal could be arising from the presence of  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$  groups. This assumption could be clarified by surface investigation. Indeed, the ATR-FTIR analysis, seen in Fig. 2d, showed bands confirming the presence of N–H but also  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$  groups that should be present at the particle surface. The presence of this specific surface species is attributed to in situ functionalization of the nanoparticles by tri-methylamine or dimethylamine by-products formed during the decomposition of the precursor. The XPS analysis clearly demonstrates the successful synthesis of GaN nanostructures. Furthermore, the lack of contribution at lower binding energies, below  $1116\text{ eV}$  in the Ga-2p as well as below  $18\text{ eV}$  in the Ga-3d spectra (available in ESI†), proves the synthesis of metallic gallium-free material. Note that it was also possible to identify cubic GaN in syntheses from  $[\text{Ga}(\text{NMe}_2)_3]_2$  prepared at temperature as low as  $300\text{ °C}$  and pressure as low as  $69\text{ bar}$  (see ESI†).

In similar experiments, ammonia could be added in the system via the outer flow (process 2, Fig. 1). The single source precursor was injected via the inner flow in a hexane solution (using the same concentration). Hexane ( $T_m = -95\text{ °C}$ ) was used instead of cyclohexane ( $T_m = 6.5\text{ °C}$ ) to avoid freezing of the solution at the system outlet. The mixture was brought to  $350\text{ °C}$  and  $160\text{ bar}$  and the total flowrate was fixed at  $1\text{ mL}$

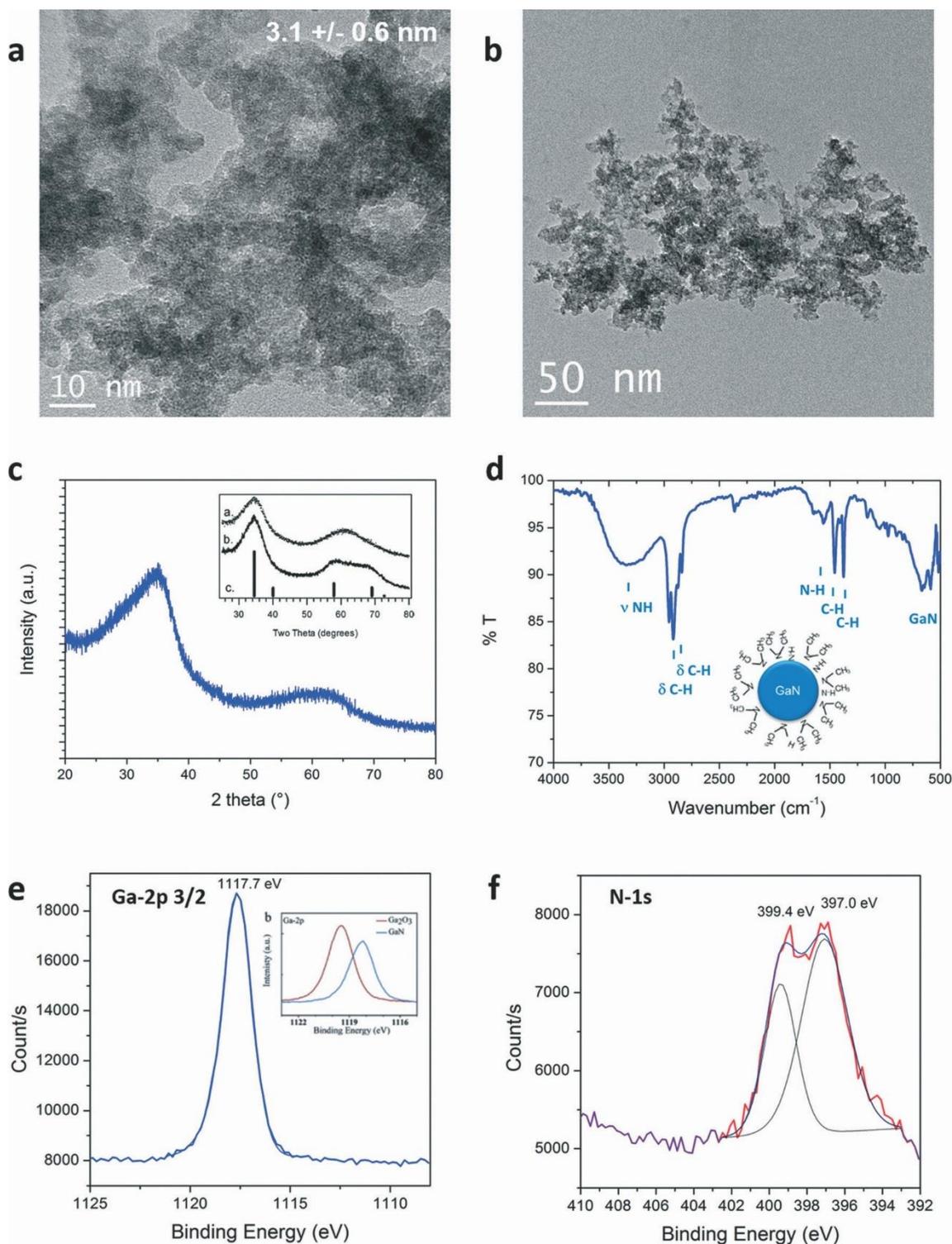


Fig. 2 a), b) TEM images, c) XRD pattern (with inset from ref. 16), d) ATR-FTIR, e) and f) Ga-2p<sub>3/2</sub> (with inset from ref. 31) and N-1s XPS signals of the GaN quantum dots prepared in supercritical cyclohexane at 400 °C and 150 bar.

min<sup>-1</sup>, resulting in a residence time of approximately 14 seconds (calculation available in ESI†). Materials prepared by this route also exhibit a cubic phase. A particle size of approximately 2.8 nm could be measured for this sample, as shown in the TEM picture displayed in Fig. 3a. Generally, the particles prepared with and without ammonia presented similar

characteristics. However, different surface functionalities could be identified, as shown in Fig. 3b. Indeed, the surface of the GaN nanoparticles prepared in ammonia only displayed surface N-H bonds. This different behaviour can be explained by a difference in the reaction mechanism. Janik et al. demonstrated that [Ga(NME<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> readily form polymeric gallium imide

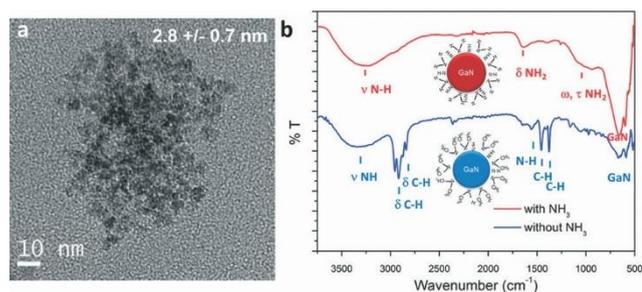


Fig. 3 a) TEM image and b) ATR-FTIR spectra of GaN QDs synthesized with and without ammonia, schemes of particles with surface functionalities are available in inset.

$(\text{Ga}(\text{NH})_{3/2})_n$  in the presence of liquid or gaseous ammonia at room temperature.<sup>34</sup> In our experiment, liquid ammonia and  $[\text{Ga}(\text{NMe}_2)_3]_2$  encountered at the mixing point at RT, forming the polymeric gallium imide that condenses and nucleates to GaN at elevated temperature. When ammonia was not present in the reaction medium, only thermal decomposition/condensation (possibly through a radical mechanism) of  $[\text{Ga}(\text{NMe}_2)_3]_2$  could occur,<sup>35</sup> leaving unreacted dimethylamine groups at the nanoparticles surface. Also, the presence of these groups could arise from the dimethylamine/trimethylamine by-products present in solution near the nuclei.

Optical characterizations were performed on the GaN QDs in solutions. High intensity room temperature photoluminescence (PL) of the nanoparticles in solution was recorded in the UV region, as seen in Fig. 4. The dotted lines correspond to the excitation spectra and the plain lines represent the emission spectra of the as-prepared GaN nanoparticles. The blue and red curves correspond to the reaction performed in cyclohexane only and in the presence of ammonia, respectively. UV, near band-edge emissions were measured at room temperature on the as-prepared samples with  $\lambda_{\text{max}} = 343$  nm and  $\lambda_{\text{max}} = 335$  nm. The recorded emission peak displayed a FWHM of 0.5 eV, narrower than what is observed in the literature (usually  $>0.65$  eV) implying a narrow size distribution of the emitting centers. Typically, microscale hexagonal and cubic GaN exhibits an emission closer to the 370–400 nm range.<sup>36–38</sup> The blue-shift of both near-bandgap emissions displays evidence of quantum-confinement. Looking at the excitation curve, second features are observed at 255 nm (NPs prepared in cyclohexane) and 228 nm (NPs prepared with ammonia). Upon excitation at these wavelengths, emissions centered at the same maximum wavelengths were measured. It was concluded that this second feature corresponds to the second energy levels of quantum confined GaN, due to discretization of the energy levels in the band structure of the material.<sup>39</sup> Furthermore, no emission signals in the visible were recorded in our samples, implying the formation of defect-free GaN. The slight increase of the FWHM of approximately 0.1 eV of the emission band for the sample prepared with ammonia is in agreement with a broader nanoparticle size distribution, as shown in Fig. 2 and 3.

A concurrent shift of both emission (from  $\lambda_{\text{max}} = 345$  nm to  $\lambda_{\text{max}} = 335$  nm;  $\Delta E = 0.14$  eV) and excitation (from  $\lambda_{\text{max}} = 303$  nm to  $\lambda_{\text{max}} = 291$  nm;  $\Delta E = 0.19$  eV) maximum wavelengths

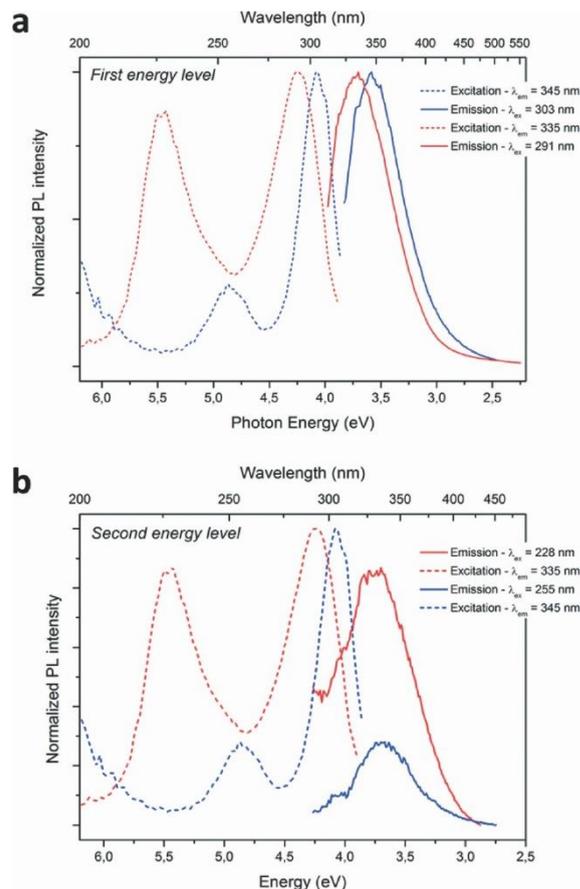


Fig. 4 a) b) Photoluminescence spectra of the sample prepared: in cyclohexane are represented in blue, in the ammonia-hexane mixture are represented in red; with excitation spectra in dotted line and emission spectra in plain line.

towards the UV are observed for the PL spectra when ammonia was added to the reaction media. This change can be explained by a difference in particle size. Indeed, a diminution of the average size of the particles from 3.1 to 2.8 nm is measured for the particles prepared with ammonia. The PL maxima shifts with particle size are therefore an evidence of size-related properties. The energy difference between the two main excitation features increases from 0.78 eV to 1.23 eV, when the particles size decreases from 3.1 to 2.8 nm and could be due to different band structure induced by the difference in particle size. Further discretization of the energy levels is expected when decreasing particle size for GaN QDs, similarly to previous studies concerning II–VI QDs (observable in absorption spectra of the following references).<sup>39–41</sup>

UV-visible absorption spectrum presents blue-shifted onsets of absorption at 3.95 eV (process 1) and 4.08 eV (process 2) (see ESI† Fig. S5a). Optical bandgaps of 4.21 and 4.52 eV for GaN NPs prepared in processes 1 and 2, respectively, were determined with a Tauc plot (see ESI† Fig. S5b). The important increase of the bandgap ( $>0.9$  eV) compared to bulk cubic-GaN (3.3 eV) correlated with the small size of the nanoparticles measured by TEM and the blue shifted photoluminescence emissions confirms the formation of quantum-confined GaN.

In summary, we have demonstrated the first one-step, fast and continuous synthesis of gallium nitride QDs at supercritical conditions. The presented setup allows a fine control of the experimental conditions resulting in high homogeneity of the reaction medium. Cubic gallium nitride nanoparticles of 3.1 nm diameter were identified. Optical characterization of the as-prepared materials shows evidences of quantum confinement. A blue shift of the bandgap of more than 0.9 eV could be determined from UV spectroscopy. A high intensity, UV, near band-edge emission was detected ( $\lambda_{\text{max}} = 343 \text{ nm}$ ) as well as a second excitation level emission confirming the formation of quantum-confined GaN. The narrow PL FWHM as well as the XPS spectra confirm the synthesis of high quality material. The addition of ammonia yielded cubic material with different surface functionalities, which was attributed to a change in the reaction mechanism. Additionally, the reproducible continuous synthesis approach could be scaled up, allowing realizing the promise of GaN QDs in applications such as LEDs devices, gas sensing and photocatalysis.

## Acknowledgements

The authors would like to acknowledge the “Agence Nationale de la Recherche” (convention no. ANR-12-G8ME-0002-01), and the region Aquitaine for their financial support.

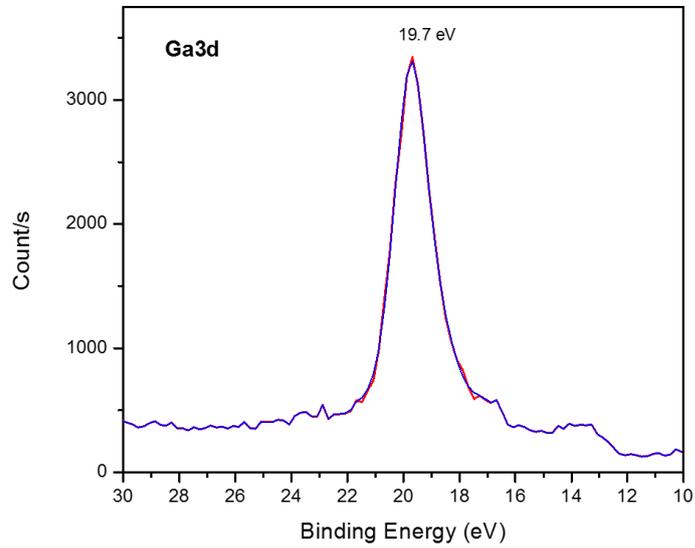
## Notes and references

- 1 F. A. Ponce and D. P. Bour, *Nature*, 1997, 386, 351–359, DOI: 10.1038/386351a0, Publ. Online 27 March 1997.
- 2 M. Razeghi and A. Rogalski, *J. Appl. Phys.*, 1996, 79, 7433–7473.
- 3 H. Morkoç, S. Strite, G. B. Gao, M. E. Lin, B. Sverdlov and M. Burns, *J. Appl. Phys.*, 1994, 76, 1363–1398.
- 4 S. Nakamura, T. Mukai and M. Senoh, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1991, 30, L1998.
- 5 K. Iso, H. Yamada, H. Hirasawa, N. Fellows, M. Saito, K. Fujito, S. P. DenBaars, J. S. Speck and S. Nakamura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2007, 46, L960.
- 6 D. V. P. McLaughlin and J. M. Pearce, *Metall. Mater. Trans. A*, 2013, 44, 1947–1954.
- 7 B. Chitara, D. J. Late, S. B. Krupanidhi and C. N. R. Rao, *Solid State Commun.*, 2010, 150, 2053–2056.
- 8 H. S. Jung, Y. J. Hong, Y. Li, J. Cho, Y.-J. Kim and G.-C. Yi, *ACS Nano*, 2008, 2, 637–642.
- 9 K. Maeda, T. Takata, M. Hara, N. Saito, Y. Inoue, H. Kobayashi and K. Domen, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 8286–8287.
- 10 G. Fan, C. Wang and J. Fang, *Nano Today*, 2014, 9, 69–84.
- 11 Y. Xie, Y. Qian, W. Wang, S. Zhang and Y. Zhang, *Science*, 1996, 272, 1926–1927.
- 12 J. Choi and E. G. Gillan, *J. Mater. Chem.*, 2006, 16, 3774.
- 13 A. Manz, A. Birkner, M. Kolbe and R. A. Fischer, *Solution Synthesis of Colloidal Gallium Nitride at Unprecedented Low Temperatures*, *Adv. Mater.*, 2000, 12, 569–573.
- 14 R. J. Jouet, A. P. Purdy, R. L. Wells and J. F. Janik, *J. Cluster Sci.*, 2002, 13, 469–486.
- 15 O. I. Mičić, S. P. Ahrenkiel, D. Bertram and A. J. Nozik, *Appl. Phys. Lett.*, 1999, 75, 478.
- 16 G. Pan, M. E. Kordesch and P. G. Van Patten, *Chem. Mater.*, 2006, 18, 3915–3917.
- 17 M. A. Reshchikov and H. Morkoç, *J. Appl. Phys.*, 2005, 97, 061301.
- 18 F. Gyger, P. Bockstaller, H. Gröger, D. Gerthsen and C. Feldmann, *Chem. Commun.*, 2014, 50, 2939.
- 19 S. Marre and K. F. Jensen, *Chem. Soc. Rev.*, 2010, 39, 1183–1202.
- 20 E. Shahbazali, V. Hessel, T. Noël and Q. Wang, *Nanotechnol. Rev.*, 2013, 3, 65–86.
- 21 F. Cansell and C. Aymonier, *J. Supercrit. Fluids*, 2009, 47, 508–516.
- 22 Y. Roig, S. Marre, T. Cardinal and C. Aymonier, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2011, 50, 12071–12074.
- 23 S. Marre, J. Park, J. Rempel, J. Guan, M. G. Bawendi and K. F. Jensen, *Adv. Mater.*, 2008, 20, 4830–4834.
- 24 A. Chakrabarty, S. Marre, R. F. Landis, V. M. Rotello, U. Maitra, A. D. Guerso and C. Aymonier, *J. Mater. Chem. C*, 2015, 3, 7561–7566.
- 25 T. Gendrineau, S. Marre, M. Vaultier, M. Pucheault and C. Aymonier, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2012, 51, 8525–8528.
- 26 S. Desmoulin-Krawiec, C. Aymonier, A. Loppinet-Serani, F. Weill, S. Gorsse, J. Etourneau and F. Cansell, *J. Mater. Chem.*, 2004, 14, 228–232.
- 27 S. Marre, Y. Roig and C. Aymonier, *J. Supercrit. Fluids*, 2012, 66, 251–264.
- 28 S. Chichibu, H. Okumura, S. Nakamura, G. Feuillet, T. Azuhata, T. Sota and S. Yoshida, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1997, 36, 1976.
- 29 A. Muoz and K. Kunc, *Phys. Rev. B*, 1991, 44, 10372.
- 30 H. Xia, Q. Xia and A. L. Ruoff, *Phys. Rev. B*, 1993, 47, 12925.
- 31 S. Bhaviripudi, J. Qi, E. L. Hu and A. M. Belcher, *Nano Lett.*, 2007, 7, 3512–3517.
- 32 M. Kumar, S. K. Pasha, T. C. Shubin Krishna, A. P. Singh, P. Kumar, B. K. Gupta and G. Gupta, *Dalton Trans.*, 2014, 43, 11855.
- 33 S. E. Rodil, N. A. Morrison, J. Robertson and W. I. Milne, *Phys. Status Solidi*, 1999, 174, 25–37.
- 34 J. F. Janik and R. L. Wells, *Chem. Mater.*, 1996, 8, 2708–2711.
- 35 A. L. Hector, *Chem. Soc. Rev.*, 2007, 36, 1745.
- 36 D. Esken, S. Turner, C. Wiktor, S. B. Kalidindi, G. Van Tendeloo and R. A. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133, 16370–16373.
- 37 T. Kuykendall, P. Ulrich, S. Aloni and P. Yang, *Nat. Mater.*, 2007, 6, 951–956.
- 38 Y. Hori, X. Biquard, E. Monroy, D. Jalabert, F. Enjalbert, L. S. Dang, M. Tanaka, O. Oda and B. Daudin, *Appl. Phys. Lett.*, 2004, 84, 206.
- 39 A. M. Smith and S. Nie, *Acc. Chem. Res.*, 2010, 43, 190–200.
- 40 S. M. Reimann and M. Manninen, *Rev. Mod. Phys.*, 2002, 74, 1283.
- 41 B. O. Dabbousi, J. Rodriguez-Viejo, F. V. Mikulec, J. R. Heine, H. Mattoussi, R. Ober, K. F. Jensen and M. G. Bawendi, *J. Phys. Chem. B*, 1997, 101, 9463–9475.

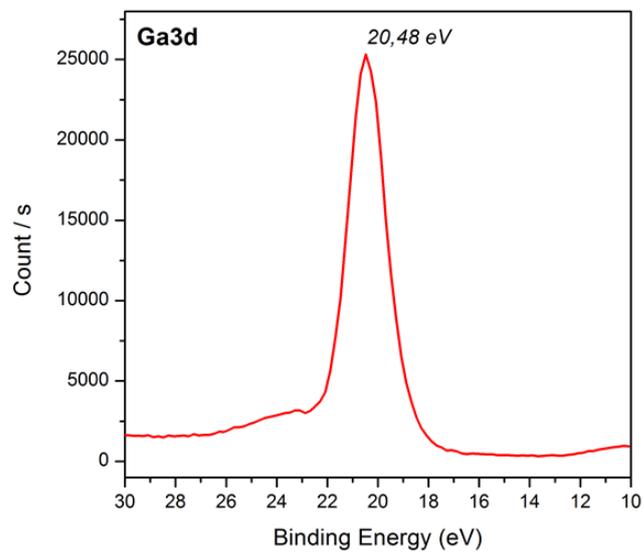
Published on 04 November 2015. Downloaded from www.rsc.org on 04/11/2015 08:17:41.

**Annexe 2 :**

Signal Ga3d des QDs de GaN élaborée dans le cyclohexane supercritique à partir du TDGa.

**Annexe 3 :**

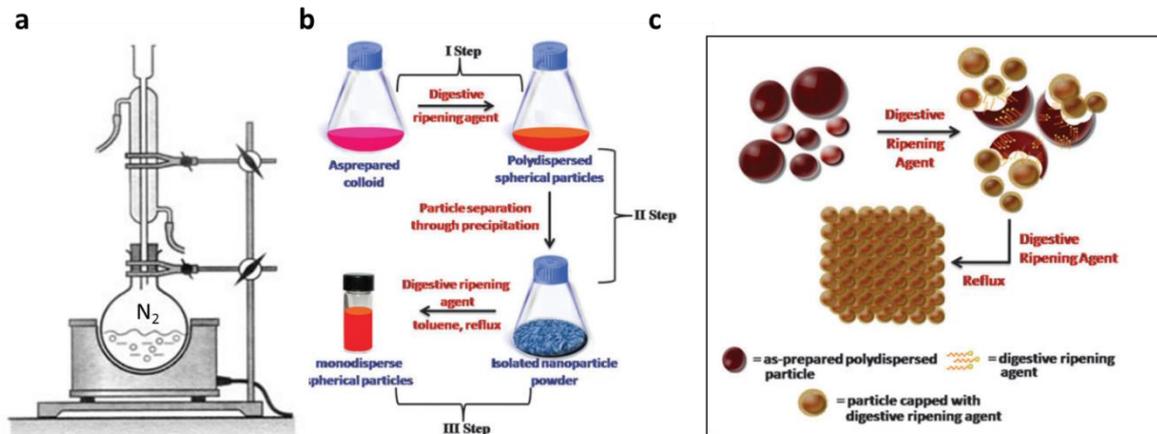
Signal Ga3d des QDs de GaN élaborée dans le mélange hexane-ammoniac supercritique à partir du TDGa.



## Annexe 4

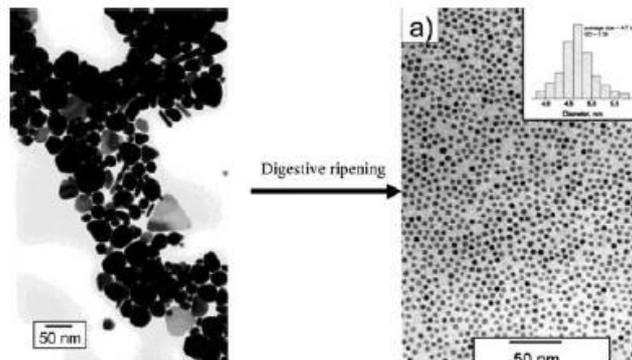
### Mûrissement digestif

Le mûrissement digestif est un procédé principalement utilisé lors de la synthèse de particules métalliques (principalement d'or, d'argent et de platine) qui vise à homogénéiser la taille d'un lot de nanoparticules.<sup>42,43,44</sup> Lors de ce procédé, un fort excès de tensioactifs (agent du mûrissement digestif) est ajouté à une solution de nanoparticules polydisperses (non homogène en taille). Cette solution est alors portée à reflux dans un solvant à haut point d'ébullition (toluène, N,N-diméthylformamide par exemple), tel que décrit Figure II-22.



**Figure 0-22** a) Description schématique du procédé expérimental, b,c) Description théorique du procédé tel que présenté référence 33 par Prasad *et al.*

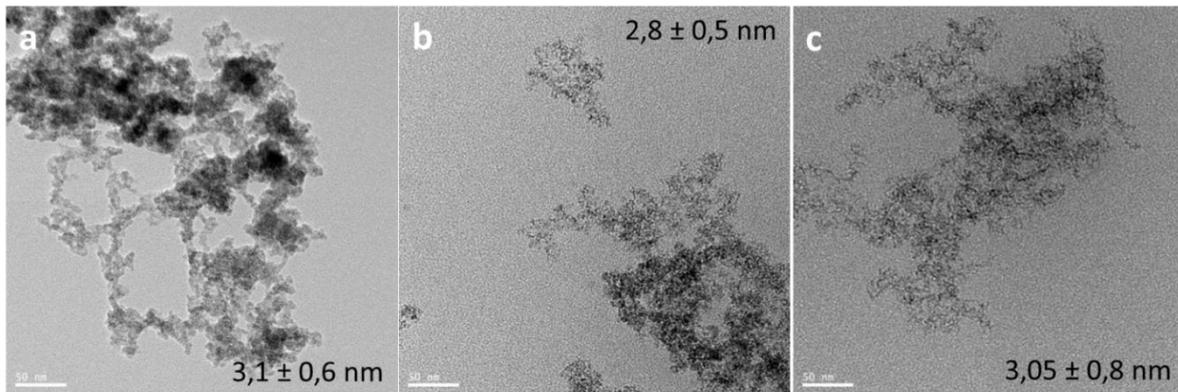
Le traitement est effectué sous atmosphère inerte afin de limiter la présence d'eau en solution et la potentielle oxydation des particules. Dans ce procédé, de fortes interactions ont lieu entre la surface des particules et le tensioactif, de telle manière que les atomes de surface des particules se font « arracher » pour ensuite re-germiner en particule de plus petite taille. De ce fait, la taille moyenne des particules diminue ainsi que la distribution en taille, tel que démontré Figure II-23.<sup>45</sup>



**Figure 0-23** Exemple de l'effet du mûrissement digestif sur des nanoparticules d'or, issu de la référence 37

Dans l'exemple ci-dessus, il est démontré que cette technique a un impact direct sur la population de nanoparticules. Les NPs obtenues présentent une meilleure homogénéité en taille et en morphologie. Lee *et al* ont démontré que pendant le mûrissement digestif, l'énergie électrostatique des particules chargées contrebalançait l'effet de courbure expliquant la diminution en taille.<sup>46</sup> Cette étude ne prend pas en compte l'effet du surfactant et de la nature du métal lors du procédé. Il a été démontré que la nature de ces deux paramètres impacte directement la taille finale des particules.<sup>47,48</sup> La « basicité » du doublet non-liant du surfactant est donc aussi à prendre en compte. Récemment, ce traitement a pu être appliqué à des particules non métalliques (CdSe) tout en démontrant des résultats semblables.<sup>49</sup>

Dans notre cas, 2 mL d'oleylamine ont été ajoutés à une solution de 5 mL de toluène contenant 80 mg de particules préparées à partir du TDGa dans le cyclohexane supercritique, sans surfactant. La solution a ensuite été portée à reflux pendant 90 minutes sous agitation magnétique. L'objectif de cette expérience était double : l'amélioration de la fonctionnalisation et de l'homogénéité des particules. Des analyses de microscopie électronique en transmission ont été réalisées afin de vérifier les tailles et morphologies de particules obtenues, voir Figure II-24.



**Figure 0-24** Images MET de NPs de GaN préparées dans le cyclohexane supercritique a) non fonctionnalisées, b) fonctionnalisées *in situ* par l'OLA et c) après mûrissement digestif

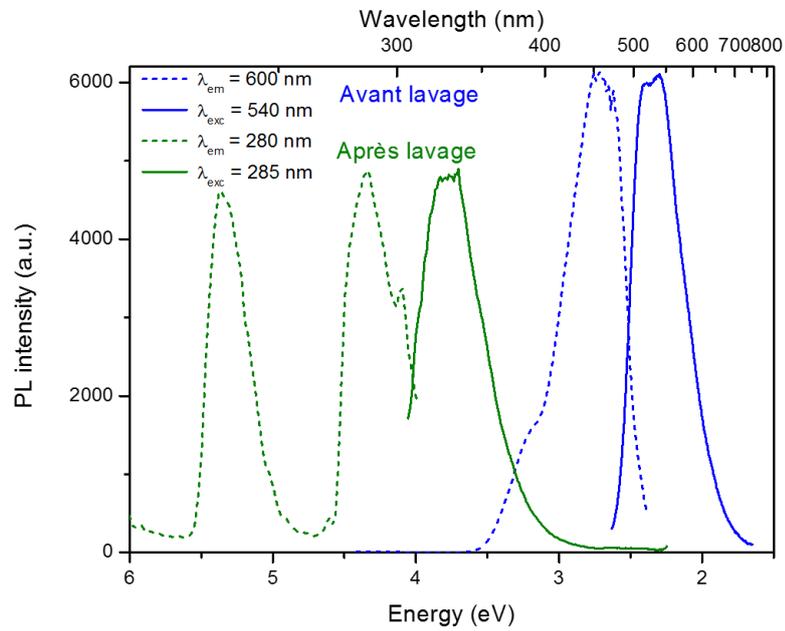
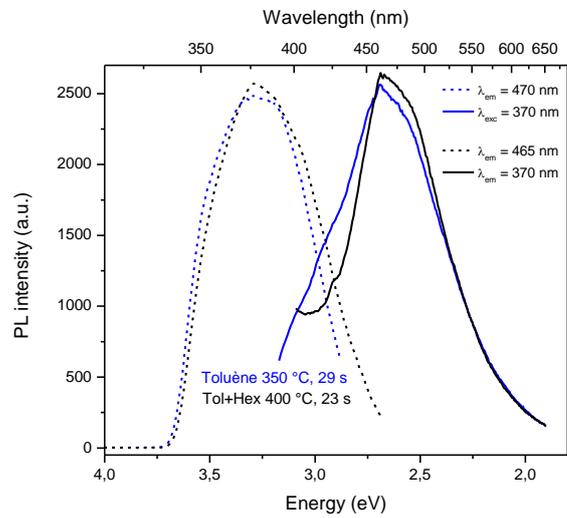
Une désagrégation progressive est observée après fonctionnalisation des NPs. Le mûrissement digestif présente la meilleure dispersion ce qui est attendu lorsque l'on compare les temps de réactions : 22 secondes pour la fonctionnalisation *in situ* et 90 minutes pour la fonctionnalisation *ex situ*. Ceci peut s'expliquer par l'influence de la présence de l'OLA, molécule très visqueuse, dans le milieu réactionnel, influençant les étapes de germination/croissance. Cette hypothèse est validée par la faible réduction du diamètre moyen des particules relevée pour les particules fonctionnalisées *ex situ*. L'étape de mûrissement digestive n'a que peu diminué la taille des particules en solution (dans la marge d'erreur), probablement dû à la bonne monodispersité des particules élaborées dans le cyclohexane, montrées Figure II-24a. Cette méthode est en effet connue pour « consommer » les NPs les plus grosses ce qui a un impact plus important lorsque la polydispersité est élevée.

Cette étude a permis de démontrer que lors de la fonctionnalisation *in situ* une compétition entre les phénomènes d'agréments des particules et de fonctionnalisation a lieu, résultant majoritairement en la fonctionnalisation d'agréments. Tandis que lors des expériences *ex situ*, de l'énergie est apportée au système (ultrasons, ou thermique) afin de rompre les agrégats en présence de surfactants interagissant avec les surfaces libérées de hautes énergies.

De bonnes dispersions sont obtenues par cette méthode, une désagrégation des nanoparticules est observée. Cependant, même après de long temps de traitement (quelques heures), des dispersions parfaites de particules n'ont pas pu être obtenues.

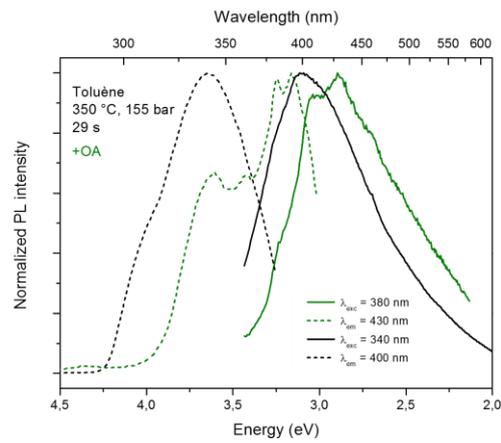
**Annexe 5 :**

Spectres de photoluminescences de solutions avant (en bleu) et après (en vert) centrifugation.

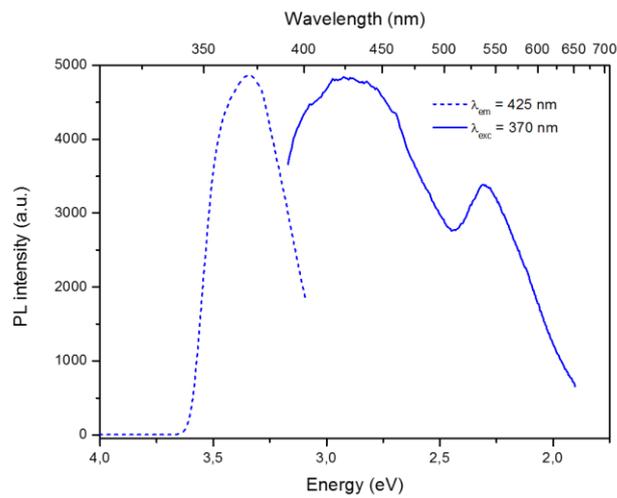
**Annexe 6 :**

Spectres de NPs issues de la réaction entre  $\text{Ga}(\text{acac})_3$  et  $\text{TMS}_3\text{N}$  élaborées à 350 ou 400 °C et 150 bar.

## Annexe 7

Spectres de photoluminescence des NPs de GaN issues de la réaction entre  $\text{GaI}_3$  et  $\text{TMSN}_3$ .

## Annexe 8

Figure 0-35 Spectres de PL des NPs préparées à partir de  $\text{Ga}(\text{acac})_3$  et de  $\text{TMSN}_3$  à 350 °C et 160 bar.





# **Titre : Élaboration en continu de nitrures d'éléments III en conditions supercritiques et caractérisation de leurs propriétés optiques**

## **Résumé :**

Les nitrures d'éléments III sont des matériaux clés du fait de leurs excellentes propriétés optoélectroniques. Ces semi-conducteurs possèdent trois polymorphes de structure et des bandes interdites allant de l'ultraviolet (GaN, AlN) à l'infrarouge (InN).

Dans un premier temps, ces travaux se concentrent sur l'élaboration en continu de nitrure de gallium (GaN) à partir d'un précurseur unique : le tris(diméthylamido) gallane employé dans un solvant anhydre (nitrurant ou non-nitrurant) en conditions supercritiques dans un réacteur microfluidique. Les particules obtenues présentent des tailles nanométriques (~3 nm) et une structure cristalline complexe. Des luminescences intenses dans l'UV, décalées vers de plus hautes énergies comparées aux matériaux massifs sont mesurées pour ces matériaux, en accord avec des phénomènes de confinement quantique. L'absence d'émission dans le visible permet de démontrer la quasi-absence de défauts dans les nitrures élaborés. Dans un second temps, l'étude porte ensuite sur la préparation de la solution solide  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ). L'approche choisie est différente : la mise en contact d'une source d'azote et d'une source métallique est ici privilégiée. Le travail de chimie exploratoire effectué sur les différents types de précurseurs envisagés met en avant l'intérêt des cupferronates combinés avec le HMDS pour l'élaboration de nanoparticules d'(InGa)N. Un mélange intime et une répartition homogène des deux atomes métalliques sont démontrés pour toutes les compositions et sont confirmés par l'étude des propriétés optiques. Un décalage de l'énergie maximale d'émission avec l'augmentation du taux d'indium (jusqu'à 40 %) en adéquation avec les valeurs attendues est mesuré, permettant d'enregistrer des signaux de l'UV jusqu'au rouge.

**Mots clés :** Nitrures, Luminescence, Fluides supercritiques, Quantum dots.

---

## **Title: Continuous synthesis of III-nitrides in supercritical conditions and characterization of their optical properties**

### **Abstract:**

III-nitrides are key materials thanks to their excellent optoelectronic properties. These semiconductors have three structural polymorphs and a wide range of bandgaps can be accessed varying the composition from ultraviolet (GaN, AlN) to infrared (InN).

First, this study focuses on the synthesis of gallium nitride from a single source precursor – the tris(dimethylamido) gallane – employed in an anhydrous solvent in supercritical conditions in a microfluidic reactor. The as-prepared particles present nanometric size (~3 nm) and have a complex crystalline structure. High intensities UV photoluminescence, shifted towards higher energies compared to bulk GaN, are recorded for these materials, in agreement with quantum confinement effect. The lack of visible emission demonstrate the preparation of defect-free material. Then, the focus is brought to the preparation of the solid solution  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) with a different approach. The reaction of a metal source with a nitrogen source is studied. Reactions between metal cupferronates and HMDS are deeply investigated after a brief exploratory chemistry work. An intimate mixing of both metals with a homogeneous distribution is demonstrated for the entire solid solution and is validated with the optical properties. A continuous decrease of the energy maximum with increasing indium content (up to 40 % in indium) is in agreement with the theoretical values, yielding to luminescence from UV to red.

**Keywords:** Nitrides, Luminescence, Supercritical fluid, Quantum dots.

---

### **Unité de recherche**

Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB) UPR : 9048  
87 Avenue du Dr. Albert Schweitzer 33608 Pessac Cedex