



HAL
open science

Développement d'une voie millifluidique supercritique pour la synthèse de nanocristaux colloïdaux III-N appliqués aux dispositifs QLED auto-émissifs

Brian Dusolle

► **To cite this version:**

Brian Dusolle. Développement d'une voie millifluidique supercritique pour la synthèse de nanocristaux colloïdaux III-N appliqués aux dispositifs QLED auto-émissifs. Electronique. Université de Bordeaux, 2023. Français. NNT : 2023BORD0093 . tel-04149062

HAL Id: tel-04149062

<https://theses.hal.science/tel-04149062v1>

Submitted on 3 Jul 2023

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

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

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

ECOLE DOCTORALE
SCIENCES PHYSIQUES ET DE L'INGÉNIEUR

SPÉCIALITÉ ÉLECTRONIQUE

Par **Brian DUSOLLE**

Développement d'une voie millifluidique supercritique pour la synthèse de nanocristaux colloïdaux III-N appliqués aux dispositifs QLED auto-émisifs

Sous la direction de :
Isabelle BORD-MAJEK
Cyril AYMONIER

Soutenue le 30 Mars 2023

Membres du jury :

Mme. Geneviève CHADEYRON	Professeure - ICCF (Univ. Clermont Auvergne)	Rapporteure
M. David PORTEHAULT	Directeur de Recherche CNRS - LCMCP (Sorbonne Univ.)	Rapporteur
Mme. Laurence CROGUENNEC	Directrice de Recherche CNRS - ICMCB (Univ. de Bordeaux)	Présidente
M. Olivier RENARD	Ingénieur CEA - CEA Liten	Examineur
Mme. Isabelle BORD-MAJEK	Maître de conférences - IMS (Univ. de Bordeaux)	Directrice de thèse
M. Cyril AYMONIER	Directeur de Recherche CNRS - ICMCB (Univ. de Bordeaux)	Directeur de thèse
Mme. Véronique JUBERA	Professeure - ICMCB (Univ. de Bordeaux)	Invitée
M. Laurent BECHOU	Professeur - IMS (Univ. de Bordeaux)	Invité

Remerciements

A Geneviève Chadeyron et David Portehault, merci pour avoir accepté de rapporter mes travaux et pour les nombreux conseils, les remarques et toutes les idées discutées lors de la soutenance. Aux examinateurs, Laurence Croguennec et Laurent Béchou, et aux membres invités, Véronique Jubera et Olivier Renard, merci également pour l'intérêt que vous avez accordé à ce projet.

A Isabelle et Cyril, mes directeurs de thèse, qui m'ont offert cette opportunité et guidé au fil de ces années, merci pour votre temps, votre implication et votre expertise. Je vous suis particulièrement reconnaissant pour la confiance apportée tout au long du projet, et pour m'avoir guidé et permis de mettre mes idées en œuvre. J'ai réellement ressenti cette thèse comme une collaboration durant laquelle j'ai beaucoup appris, merci pour tout!

Aux membres de l'équipe EDMiNA à l'IMS, et du groupe 7, Fluides Supercritiques, à l'ICMCB, avec qui j'ai pu échanger tout au long de ma thèse, sur les aspects scientifiques comme personnels. La vie au labo n'aurait pas été la même sans vous tous.

Aux membres du groupe 3, Chimie et Photonique des Matériaux Oxydes et Fluorures, de l'ICMCB. En particulier Véronique Jubera et Alexandre Fargues, pour leur aide et expertise sur toutes les méthodes de mesure optique.

Aux membres de l'équipe ElOrga à l'IMS, qui m'ont accueilli sur leur plateforme pour la fabrication des dispositifs, en particulier Simon qui m'a tout appris sur le process de fabrication.

Aux personnes impliquées sur la plateforme ElorPrintTec. En particulier merci à Roland qui m'a appris à manipuler l'équipement XPS et UPS. J'ai beaucoup apprécié travailler avec toi, merci pour l'intérêt porté à mes échantillons et ta confiance quant à l'utilisation de l'équipement.

Aux personnes qui m'ont formé, aidé et/ou pris part aux expérimentations : Iulia pour les synthèses effectuées, Chaimae pour la fabrication de dispositifs, Sonia pour l'imagerie MET et l'EDS, Matthew pour les mesures PDF, Eric et Stan pour les mesures DRX, Nathalie pour les tests de mûrissement, Cathy pour les mesures ICP.

A mes amis, ma famille, et toutes les personnes qui m'ont soutenues au fil des années, c'est aussi grâce à vous que j'en suis arrivé là alors merci!

Remerciements

Enfin, à R1, Fatam et Em, merci pour la folie du bureau E20a, je n'aurais toujours pas fini ce manuscrit sans vous! Merci pour tous les moments passés ensemble au labo et en dehors (à Umami surtout), vous avez été la meilleure partie de cette thèse.

Table des matières

Abbréviations	1
Introduction générale	5
1 Des QD aux QLED : le cas des matériaux III-N	11
I Lumière et affichage	12
I.1 Rappels sur les semi-conducteurs	12
I.2 Technologies d'éclairage et d'affichage à base de semi-conducteurs	17
II Quantum-dots et QLED	23
II.1 Les quantum-dots	23
II.2 Les « quantum-dots light emitting devices » (QLED)	33
III Nitrures d'éléments III et InGaN	43
III.1 Propriétés générales	43
III.2 État de l'art des synthèses	45
III.3 Propriétés opto-électroniques	50
IV Conclusion et objectifs de la thèse	57
2 Synthèse de QD III-N colloïdaux	59
I Matériels et méthodes	61
I.1 Millifluidique supercritique	61
I.2 Précurseurs et solvants : choix et préparation	68
I.3 Techniques de caractérisation	71
II Synthèse de QD d'InGaN dans le mélange hexane/MeOH	78
II.1 Conditions de synthèse	78
II.2 Caractérisation des nanoparticules d'InGaN	79
II.3 Dispersion des nanoparticules dans l'hexane	83
II.4 Photoluminescence	85

III	L'oleylamine comme intermédiaire de solubilisation des précurseurs	88
III.1	Préparation et conditions de synthèse	88
III.2	Produit de synthèse et purification des nanoparticules	91
III.3	Synthèse de nitrure de gallium GaN	95
III.4	Synthèse de nitrure de gallium-indium $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ [$0 \leq x \leq 1$]	115
IV	Synthèse de QD III-N : conclusions et perspectives	123
3	Fabrication de dispositifs QLED	127
I	Matériel et méthodes	128
I.1	Fabrication des QLED	128
I.2	Caractérisation des dispositifs	132
II	Résultats d'électroluminescence	134
II.1	Preuve de concept : QLED à base de CdSe	134
II.2	Nouvelle génération de QLED à base de GaN	138
III	Fabrication de QLED : conclusions et perspectives	142
	Conclusion générale	147
	Annexes	153
A	Germination et croissance de nanoparticules	154
B	Formules développées des produits utilisés	157
C	Tableau périodique des éléments	159
D	Variations du protocole de synthèse	160
IV.1	Synthèse à partir des iodures	160
IV.2	Effet de l'ajout de surfactants thiolés	161
E	Analyses complémentaires	163
	Bibliographie	169

Abbréviations

III-N	nitrides d'éléments III (GaN, InN, AlN)
BPR	back pressure regulator / régulateur de pression
BV	orbitale la plus basse vacante
CB	bande de conduction
CBM	minimum de la bande de conduction
CTL	charge transport layer / couche de transport de charge
DDT	dodécane-thiol
DLS	dynamic light scattering / diffusion dynamique de la lumière
DRX	diffraction des rayons X
EDS	energy dispersive X-ray spectroscopy / spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie
EIL	electron injection layer / couche d'injection d'électrons
EL	électroluminescence
EML	emissive layer / couche émissive
EQE	external quantum efficiency / efficacité quantique externe
ETL	electron transport layer / couche de transport d'électrons
F400	spectre effectué avec un filtre passe-haut coupant à 400 nm
FTIR	Fourier transform infrared spectroscopy / spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier
FWHM	full width at half maximum / largeur à mi-hauteur
Fx	fluorescence excitonique
HA	acide hexanoïque
HIL	hole injection layer / couche d'injection de trous
HMDS	hexaméthyl-disilazane
HO	orbitale la plus haute occupée

Abbréviations

HT	hexanethiol
HTL	hole transport layer / couche de transport de trous
ICP	inductively coupled plasma / plasma à couplage inductif
ITO	indium-tin oxyde / oxyde d'indium-étain
IVL	courant (I) tension (V) intensité lumineuse (L)
LED	light emitting device / dispositif d'émission de lumière
m600	spectre d'excitation avec une émission à 600 nm
MET	microscopie électronique en transmission
MOVPE	metal-organic vapor phase epitaxy / epitaxie en phase vapeur aux organométalliques
OA	acide oléique
OES	optical emission spectroscopy / spectroscopie d'émission optique
OLA	oleylamine
PDF	pair distribution function
PL	photoluminescence
PLQY	photoluminescence quantum yield / rendement quantique
QD	quantum-dot / point quantique
QLED	quantum-dot LED
TOP	trioctylphosphine
UPS	UV photoelectron spectroscopy / spectroscopie de photoélectron UV
UV-vis	Spectroscopie d'absorption UV-visible
VB	bande de valence
VBM	maximum de la bande de valence
x300	spectre d'émission avec une excitation à 300 nm
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy / spectroscopie de photoélectron X

Introduction générale

D'après l'UNEP (Programme des Nations Unies pour l'Environnement), près de 20% de la consommation mondiale d'électricité peut être attribuée à l'éclairage, ce qui représente 6% de l'émission globale de CO₂. De plus, cette consommation ne cesse de croître et pourrait augmenter de 60% d'ici 2030, ce qui aurait des conséquences dramatiques sur le climat. Il est donc crucial de développer et de démocratiser des systèmes d'éclairage plus efficaces. En effet, si les technologies d'éclairage à froid telles que les LED, à base de semi-conducteurs, permettent une économie d'énergie significative (de 70% à 90%) comparées aux systèmes incandescents, elles n'ont pas encore été adoptées à l'échelle planétaire. Un remplacement par les systèmes LED déjà développés permettrait alors une réduction de 5% de la consommation globale en énergie pour l'éclairage, et une économie de 490 millions de tonnes de CO₂ par an. Cependant, la fabrication de LED inorganique est coûteuse en temps et équipement, ce qui limite leur utilisation dans les dispositifs d'affichage. Même si les LED organiques se sont rapidement imposées en tant que concurrentes directes des LED inorganiques dans le domaine de l'affichage, celles-ci possèdent également des limitations en matière de performance et de coût de production. Il est donc important de continuer la recherche et le développement de nouvelles technologies et de nouveaux matériaux pour la production de lumière.

Depuis leur découverte dans les années 70-80, les quantum-dots attirent l'attention comme alternative prometteuse aux autres matériaux fluorescents. En effet, les LED à couches minces de semi-conducteurs se heurtent à des limitations liées aux méthodes de fabrication « top-down » nécessitant, en particulier, des hauts niveaux de vide. D'autre part, les fluorophores organiques ont permis le développement de technologies OLED plus efficaces à partir de procédés « bottom-up », mais souffrent de leur nature organique (courtes durées de vie, faibles intensités lumineuses, coût de production élevés). Ainsi, les quantum-dots, en tant que nanoparticules de semi-conducteurs utilisables en voie liquide, cumulent les avantages des deux matériaux qui dominent actuellement le marché des technologies d'affichage et d'éclairage. Ils présentent en outre des propriétés uniques de modulation de la longueur d'onde d'émission avec la taille des particules, ce qui en fait des

matériaux versatiles aux propriétés ajustables. Les quantum-dots voient tout juste le jour sur le marché des écrans, non pas encore comme source de lumière, mais en guise de filtres de couleurs permettant la purification des émissions photo-induites par une source bleue sous-jacente. Pour le futur, les systèmes d'émission à base de quantum-dots en guise de seul matériau émissif, appelés QLED, sont considérés comme la prochaine technologie destinée à supplanter les systèmes en place, et font par conséquent l'objet de nombreuses recherches.

Nous nous intéressons dans ces travaux de thèse à la préparation de quantum-dots de nitrures d'éléments III, en particulier GaN et InGaN. Ces matériaux sont utilisés à faible concentration en indium dans la majorité des LED inorganiques sous forme de couches minces pour l'émission de lumière bleue. Cependant, GaN étant un émetteur dans l'UV et InN dans l'IR, la théorie prédit la possibilité de balayer l'intégralité du domaine visible par un contrôle de la composition en éléments III. Les quantum-dots d'InGaN pourraient donc remplacer les quantum-dots à base de cadmium, qui sont toxiques et avec lesquelles il est difficile d'atteindre les plus petites longueurs d'onde, pour une émission bleue notamment. De plus, les matériaux III-N sont encore peu connus. Leur synthèse par voie solvothermale représenterait une fin en soi permettant d'en apprendre plus sur les phénomènes de confinement quantique, par exemple. Dans notre cas, le domaine d'application visé étant les QLED, nos recherches sur la synthèse de nanoparticules III-N se sont articulées autour de deux propriétés essentielles : d'une part la fluorescence dans le visible, contrôlée par la composition et/ou la taille des cristaux, et d'autre part, la stabilité colloïdale des particules dans un solvant, permettant le dépôt en couches minces. Ce projet, né d'une collaboration entre l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB) et le laboratoire pour l'Intégration du Matériau au Système (IMS), a bénéficié du programme Émergence de l'IdEx qui a pour objectif d'encourager le développement de dynamiques scientifiques émergentes, à partir d'un projet de recherche de haut niveau et à forte capacité d'entraînement. Cette thèse, financée par un contrat doctoral de l'Université de Bordeaux et sous la tutelle de l'École Doctorale ED SPI, s'inscrit également dans le cadre du programme doctoral de l'École Universitaire de Recherche EUR LIGHT S&T.

Ce manuscrit est ainsi organisé en trois chapitres. Le premier chapitre permettra une mise en contexte *via* la présentation des systèmes d'émission de lumière actuels, particulièrement pour l'affichage, et les enjeux et challenges concernant leur développement. Nous expliquerons par la suite les propriétés des quantum-dots, ce qui nous permettra de comprendre pourquoi ces derniers représentent le futur des technologies LED. Puis, la théorie derrière la fabrication de LED à base de quantum-dots sera exposée afin de cibler les propriétés désirées pour les matériaux que nous synthétisons. Une étude bibliographique nous aidera à comprendre l'état de l'art de la recherche concernant le développement des QLED et la nécessité de trouver de nouveaux matériaux pour ces

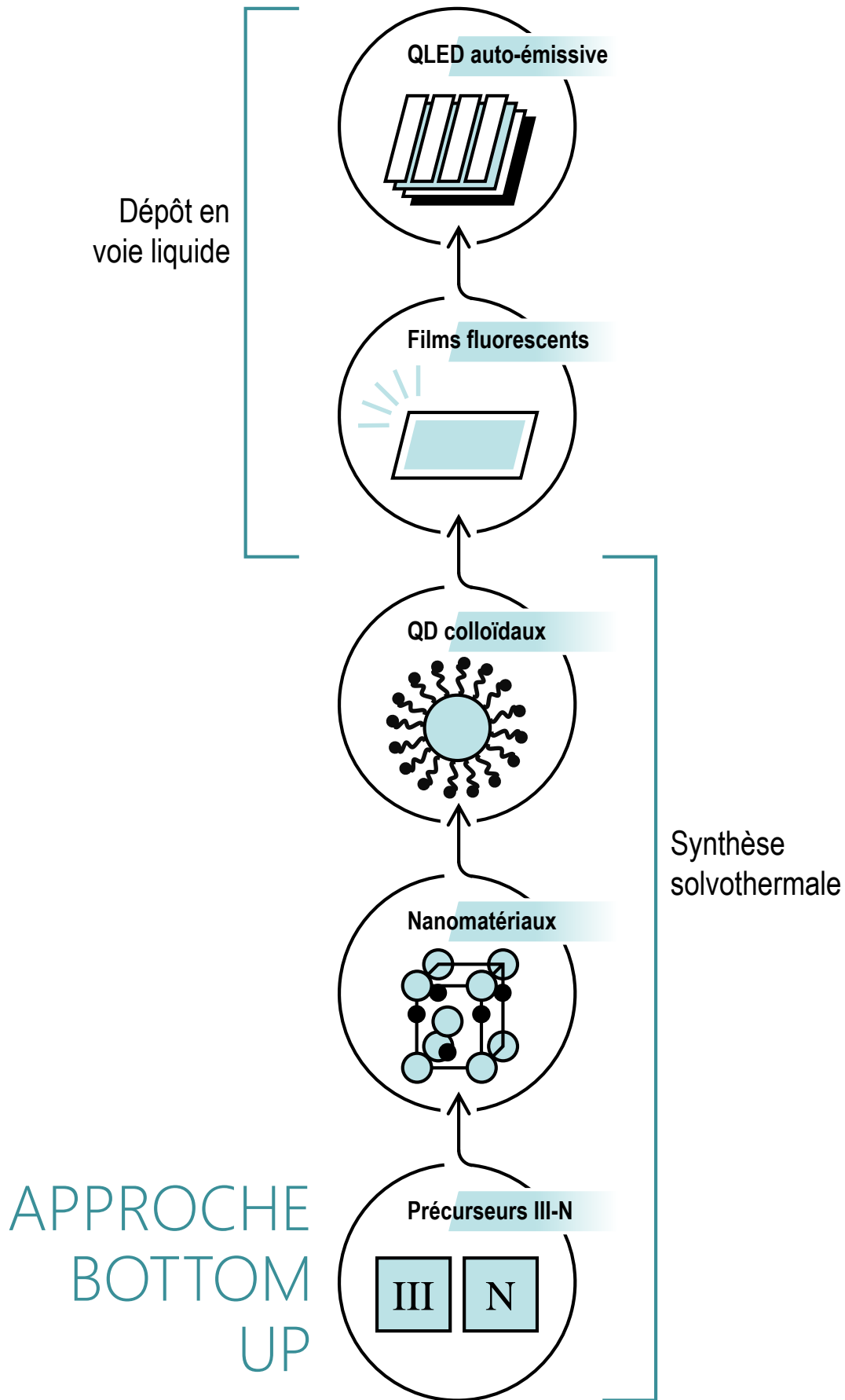
applications. Cela nous amènera aux nitrures d'éléments III, en particulier GaN et InGaN dont les propriétés seront examinées, après quoi la littérature concernant leur synthèse sera décrite. Plus spécifiquement, un accent sera porté sur les propriétés de confinement quantique, *i.e.* la modulation de la bande interdite *via* la taille des cristaux, et sur l'impact de la composition indium/gallium sur la bande interdite. L'étude de la littérature nous permettra ainsi de comprendre l'intérêt d'étudier ces matériaux dont les propriétés ne font pas l'objet d'un consensus tant du point de vue expérimental que théorique.

Le deuxième chapitre abordera la synthèse des nanoparticules d'InGaN. Les travaux déjà effectués à l'ICMCB représentent notre point de départ. En particulier, la thèse de Baptiste Giroire (soutenue en 2016) a permis l'identification des précurseurs et la mise en place d'un premier procédé de synthèse. Le but étant à terme la synthèse de solutions solides de phases III-N, spécifiquement InGaN, nous avons choisi de partir des cupferronates d'éléments III synthétisés par nos soins comme source d'éléments métalliques, ce qui permettra l'adaptation des protocoles à toute composition désirée (In et Ga, voire Al). Ceux-ci vont réagir en continu avec une source nitrurante en conditions supercritiques dans un réacteur tubulaire, ce qui permettra entre autre l'obtention de phases normalement obtenues à très hautes températures, telles que GaN. Les premières synthèses confirmeront l'obtention des matériaux désirés, mais l'aggrégation des particules représentera une limitation majeure dont la remédiation fera l'objet de la première partie de ce chapitre. Ensuite, une étude plus approfondie sur le GaN et notamment sur le confinement quantique est présentée, après quoi le protocole est appliqué pour la synthèse de phases InGaN. Dans tous les cas, les propriétés optiques seront explorées par spectroscopie, en particulier la taille de la bande interdite et la fluorescence. Enfin, un récapitulatif des résultats obtenus permettra l'identification des perspectives de développement pour le futur du projet.

Le troisième et dernier chapitre rapportera nos premiers efforts concernant la fabrication des dispositifs électroluminescents à base de quantum-dots. Dans un premier temps, nous exposerons la structure choisie et les méthodes mises en place pour la fabrication des QLED. Le protocole résultant de l'étude bibliographique sera alors validé *via* son application avec des nanoparticules de sélénure de cadmium, matériau le plus efficace dans le domaine des quantum-dots. Deux structures seront étudiées, permettant d'appréhender l'intérêt de la présence d'une couche de transport de charge. La fabrication sera alors adaptée avec des particules de GaN dans le but d'obtenir une preuve de concept de l'intégration de nos matériaux dans un dispositif électroluminescent. Nous discuterons alors des possibilités d'optimisation et de développement des dispositifs développés pour la suite du projet.

Ce projet adopte donc une approche ascendante « bottom-up », partant de la synthèse de

nanomatériaux en vue de leur assemblage à plus grande échelle pour la fabrication de dispositifs opto-électroniques, en rupture avec les procédés « top-down » habituellement employés.



Chapitre 1

Des QD aux QLED : le cas des matériaux III-N

Sommaire

I	Lumière et affichage	12
I.1	Rappels sur les semi-conducteurs	12
I.2	Technologies d'éclairage et d'affichage à base de semi-conducteurs	17
II	Quantum-dots et QLED	23
II.1	Les quantum-dots	23
II.2	Les « quantum-dots light emitting devices » (QLED)	33
III	Nitrures d'éléments III et InGaN	43
III.1	Propriétés générales	43
III.2	État de l'art des synthèses	45
III.3	Propriétés opto-électroniques	50
IV	Conclusion et objectifs de la thèse	57

Introduction

Ce chapitre a pour but de mettre en place le contexte scientifique, technologique et économique permettant de comprendre l'intérêt de ce projet de thèse. Nous présenterons dans un premier temps le phénomène de fluorescence et les technologies d'éclairage et d'affichage actuelles qui en découlent, avec un accent sur les matériaux semi-conducteurs. Nous expliquerons ensuite le phénomène de confinement quantique à l'origine des propriétés des quantum-dots. Nous présenterons leur synthèse, leurs propriétés, et quelques exemples de leur utilisation, en particulier en tant que source de lumière. Nous pourrons alors introduire les matériaux de type nitrures d'éléments III, et plus particulièrement GaN et InGaN, matériaux étudiés au cours de cette thèse. Nous en présenterons les principales propriétés qui font de cette solution solide un candidat de choix attractif pour les applications visées et les voies de synthèse actuelles afin de comprendre les challenges et enjeux associés à leur développement.

I Lumière et affichage

Cette première partie aborde les technologies d'émission de lumière et d'affichage à base de matériaux semi-conducteurs, de leur création à nos jours. Dans un premier temps, les principes généraux sur ces matériaux sont rappelés afin d'introduire leurs propriétés de luminescence. Les technologies d'affichage actuelles sont alors exposées et comparées dans le but de comprendre leurs limites et l'intérêt de nos travaux.

I.1 Rappels sur les semi-conducteurs

I.1.1 Structures électroniques de matériaux cristallins

La structure électronique d'un atome est composée de différents niveaux d'énergie discrets que peuvent prendre ses électrons. Ainsi, à tout atome sont attribuées des orbitales atomiques, qui représentent les niveaux d'énergie accessibles à ses électrons et qui décrivent leur probabilité de présence dans l'espace autour du noyau atomique. La structure électronique est la répartition des électrons dans ces orbitales. A l'état fondamental, les orbitales de plus basses énergies sont remplies en premier en suivant les règles de Hund et le principe d'exclusion de Pauli. Cette structure est utilisée pour décrire différents phénomènes, notamment le comportement électromagnétique d'un composé. Nous nous intéressons en particulier aux orbitales dites frontières, c'est-à-dire l'orbitale occupée de plus haute énergie (HO) et l'orbitale vacante de plus basse énergie (BV), entre lesquelles un apport d'énergie peut engendrer le passage d'un électron de la HO vers la BV, passant ainsi de

l'état fondamental à un état excité.

La structure électronique d'un matériau dérive directement de la structure orbitale des atomes mis en jeu. Lorsque deux atomes se rapprochent, leurs orbitales se recouvrent et interagissent. Dans le cas d'une molécule, on obtient de nouveaux niveaux d'énergies discrets appelés orbitales moléculaires qui permettent également de décrire son comportement physico-chimique. Dans le cas des matériaux cristallins, le nombre d'atomes mis en jeu est si grand qu'il peut être considéré comme infini. Ainsi, un très grand nombre d'orbitales interagissent à des niveaux très proches en énergie, ce qui engendre la formation de niveaux d'énergie continus appelés bandes électroniques. Ces bandes représentent des intervalles énergétiques dans lesquelles les électrons peuvent prendre toute valeur d'énergie et sont séparées par des bandes interdites auxquelles les électrons n'ont pas accès.

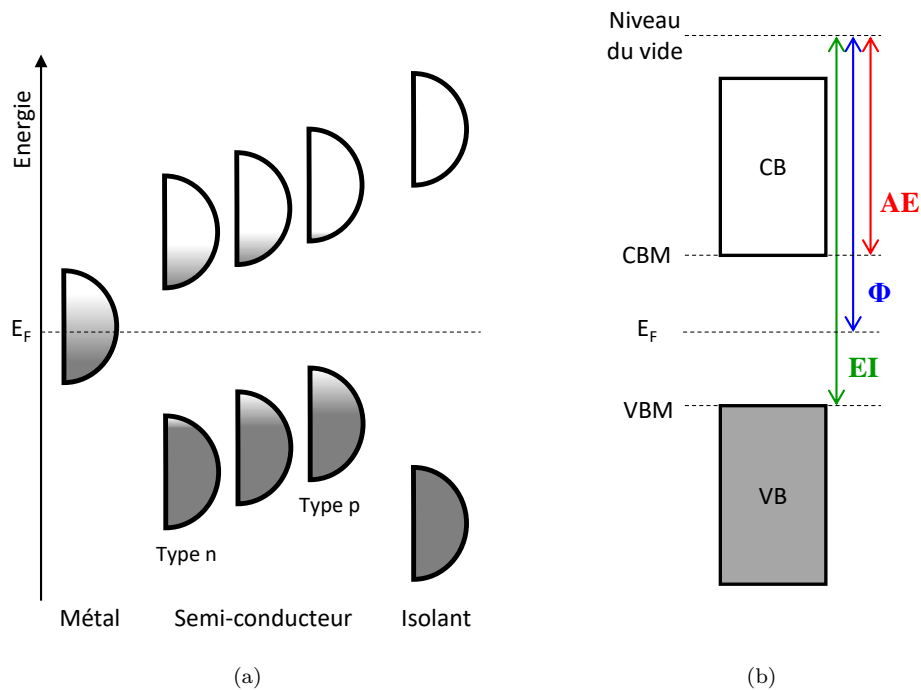


FIGURE 1.1 – (a) Structures de bande de différents types de matériaux et (b) nomenclature pour un semi-conducteur. Le gris représente les états peuplés d'électrons, et le blanc représente les états vacants.

Le niveau de Fermi est défini comme un niveau d'énergie hypothétique qui aurait une probabilité de 50% d'être occupé par un électron à l'équilibre thermodynamique, soit à 0K le niveau d'énergie maximal atteignable par les électrons. A toute autre température, la probabilité qu'un niveau d'énergie soit occupé, est donnée par la fonction de Fermi-Dirac, centrée autour du niveau de Fermi, qui dépend de l'énergie disponible pour le système. En considérant la température comme seul apport d'énergie, la fonction de Fermi-Dirac est :

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{(E_F - E)/k_B T}} \quad (1.1)$$

$f(E)$: probabilité que le niveau d'énergie E soit occupé
 E_F : énergie de Fermi (eV)
 k_B : constante de Boltzmann (eV/K)
 T : température (K)

D'autre part, on définit le niveau de vide comme l'énergie d'un électron seul dans le vide. On nomme alors travail de sortie d'un matériau Φ la différence entre le niveau de vide et son niveau de Fermi. Cette théorie des bandes peut alors être utilisée pour décrire le comportement physico-chimique du matériau, en particulier la différence entre isolant, conducteur et semi-conducteur (Fig.1.1a).

Cas des métaux

Dans le cas d'un métal, ou matériau conducteur, la bande occupée de plus haute énergie n'est que partiellement remplie, le niveau de Fermi se positionne donc dans une bande autorisée. Les électrons de valence ont directement accès à des niveaux d'énergie vacants et peuvent donc se libérer sous l'effet d'un faible champ électrique. Le travail de sortie correspond alors directement à l'énergie nécessaire pour arracher un électron du matériau, ou pour y ajouter un électron depuis le vide.

Dans les autres cas, la bande occupée de plus haute énergie est pleine et il y a une bande interdite entre celle-ci et la bande inoccupée de plus basse énergie. De manière analogue aux orbitales frontières (HO et BV), on parle de bande de valence (« valence band », VB) et de bande de conduction (« conduction band », CB), séparées par une bande interdite appelée « bandgap ». A 0 K, le niveau d'énergie le plus haut occupé est donc le maximum de la bande de valence (« valence band maximum », VBM) et le niveau de plus basse énergie non-occupé et le minimum de la bande de conduction (« conduction band minimum », CBM) : le niveau de Fermi se situe dans le gap. L'énergie nécessaire pour arracher un électron est alors supérieure au travail de sortie ; elle est appelée énergie d'ionisation EI. L'énergie nécessaire pour ajouter un électron depuis le vide est plus faible ; elle est appelée affinité électronique AE (Fig.1.1b).

Cas des matériaux isolants

Un matériau est isolant lorsque le gap entre CB et VB est grand (typiquement supérieur à 10 eV). Le niveau de Fermi se situe donc loin des extrémités des deux bandes (CBM et VBM). La probabilité de présence est nulle dans la bande de conduction car l'apport d'énergie nécessaire pour exciter un électron est trop élevée et donc quasiment inatteignable.

Cas des matériaux semi-conducteurs

Dans certains cas, le gap séparant CB et VB est suffisamment petit pour autoriser le passage d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction, laissant derrière lui un trou dans la bande de valence, moyennant un apport en énergie suffisant. Le niveau de Fermi se situe dans la bande interdite, mais proche des extrémités. La probabilité de présence d'un électron peut être non nulle proche du CBM en fonction de l'énergie disponible : on parle de matériau semi-conducteur. On distingue alors :

- les semi-conducteurs de type n si le niveau de Fermi est proche du CBM, auquel cas la conduction est majoritairement due aux électrons dans la bande de conduction,
- les semi-conducteurs de type p si le niveau de Fermi est proche du VBM, auquel cas la conduction est majoritairement due aux trous dans la bande de valence.

On différencie également les semi-conducteurs à bande directe et indirecte en fonction de la position relative des bandes de conduction et de valence dans l'espace réciproque (Fig.1.2).

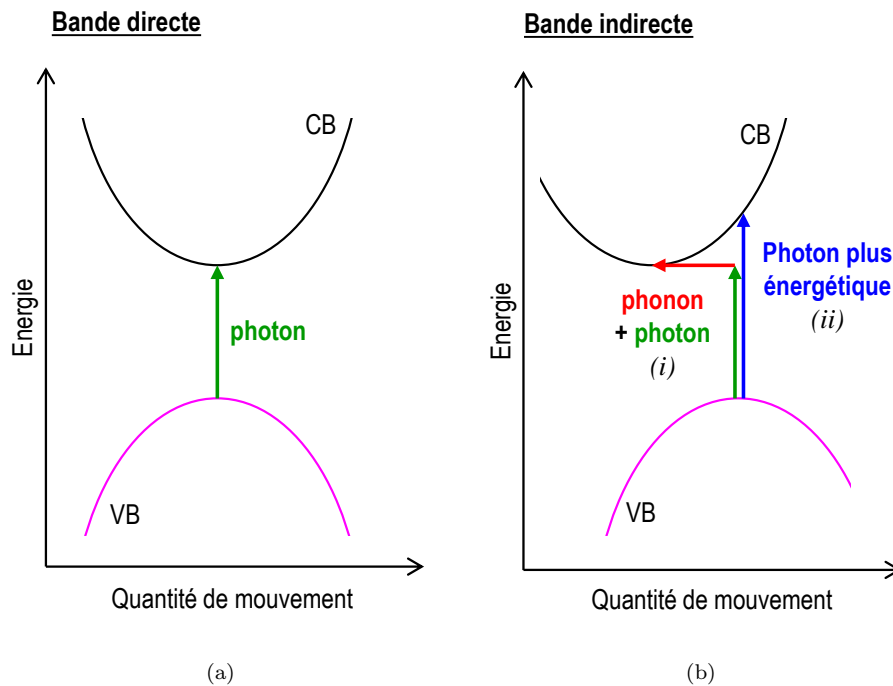


FIGURE 1.2 – Transitions possibles dans les matériaux à bandes directe et indirecte.

- Si le VBM et le CBM sont alignés à la même valeur de k (k étant le vecteur d'onde de l'électron), on parle de gap direct (Fig.1.2a). Les transitions CB-VB peuvent alors se faire *via* une simple absorption/émission d'un photon.
- Dans le cas où le VBM et le CBM ne sont pas alignés, on parle de gap indirect (Fig.1.2b). Deux types de transition CB-VB sont alors possibles. (i) La transition favorisée énergéti-

quement est celle entre le CBM et le VBM puisque les charges sont ainsi dans l'état le plus stable dans leurs bandes respectives. Cependant, ils ne sont pas alignés dans le domaine des k et il est nécessaire de modifier leurs quantités de mouvement pour induire la transition. Cette quantité de mouvement peut être apportée par l'interaction avec un phonon, *i.e.* une vibration du cristal. Il est alors nécessaire d'avoir simultanément un phonon et un photon d'énergie suffisante au même endroit du cristal, phénomène peu probable, ce qui engendre de faibles rendements sur ce type de transitions. (ii) En l'absence de phonon, une transition peut s'effectuer de façon directe mais à plus haute énergie que le bandgap. Il est alors nécessaire d'avoir un électron dans la bande de conduction à une énergie supérieure que le CBM, phénomène également peu probable. Dans les deux cas, les semi-conducteurs indirects ont donc des rendements de fluorescence faibles.

I.1.2 Fluorescence dans les matériaux semi-conducteurs

La fluorescence est un cas particulier de luminescence. L'apport d'énergie, par absorption de photons par exemple, engendre l'excitation d'un électron et la création d'une paire électron-trou liée par une force de Coulomb au sein du cristal, appelée exciton. La distance entre l'électron et le trou d'une même paire est appelée rayon de Bohr (r_B) et est spécifique à un matériau. Lors de la recombinaison d'un exciton, l'énergie est libérée sous la forme d'un photon (dans le cas de la photoluminescence) d'énergie correspondant à la différence entre les deux niveaux électroniques mis en jeu, c'est-à-dire HO et BV dans le cas des matériaux moléculaires, ou CB et VB dans le cas des matériaux semi-conducteurs. Ainsi la fluorescence excitonique (notée F_x) d'un semi-conducteur permet l'émission de lumière à une longueur d'onde précise dépendant directement du gap du matériau selon la relation de De Broglie :

$$E_g \lambda = hc \tag{1.2}$$

E_g : largeur du bandgap (eV)

h : constante de Planck ($eV \cdot s$)

λ : longueur d'onde d'émission (m)

c : célérité de la lumière (m/s)

Cette émission est généralement quasi-monochromatique, résultant en un pic fin en spectroscopie de fluorescence. Dans le cas réel, la fluorescence excitonique n'est pas le seul phénomène généré par l'absorption d'énergie dans un semi-conducteur. En effet, les impuretés ou les défauts au sein du cristal ou à sa surface peuvent agir comme pièges à électrons ou pièges à trous et créer des niveaux d'énergie intermédiaires au cœur de la bande interdite. Un piège à électrons crée un niveau proche

de la bande de conduction, alors qu'un piège à trous crée un niveau proche de la bande de valence. On peut également distinguer deux types de pièges :

- les pièges peu profonds créent des niveaux d'énergies proches des bandes (CB ou VB), dont l'écart d'énergie avec la bande respective est comparable à l'énergie thermique ($k_B T$). Ceux-ci sont moins problématiques car ils n'altèrent que légèrement les valeurs d'énergie mises en jeu : on distingue alors le gap optique (observé en spectroscopie de luminescence ou d'absorption) du gap électronique.
- les pièges profonds créent des niveaux d'énergie au cœur du bandgap. Ceux-ci sont plus problématiques car ils résultent en une fluorescence de défauts à des énergies bien plus faibles, créant souvent une large bande d'émission aux longueurs d'onde supérieures à λ_x . Outre la fluorescence de défauts, des recombinaisons non-radiatives (*i.e.* sans émission de photon) peuvent être induites, libérant à la place des phonons, des électrons Auger (qui sont éjectés du cristal), ou de l'énergie thermique.

En conséquence, il apparaît important de limiter au maximum la présence de défauts et impuretés au sein ou en surface d'un semi-conducteur pour en maximiser la fluorescence excitonique. On définit alors le rendement quantique de photoluminescence (PLQY, « photoluminescence quantum yield ») comme le rapport entre le nombre de photons émis et le nombre de photons absorbés. Une autre grandeur importante est la largeur à mi-hauteur (FWHM, « full width at half maximum »), qui représente le taux de monochromaticité de l'émission.

I.2 Technologies d'éclairage et d'affichage à base de semi-conducteurs

I.2.1 Développement des LED inorganiques

Les LED inorganiques se basent sur une jonction P-N. Dans le cas le plus simple des LED à homojonction, deux couches d'un même matériau, l'une dopée P et l'autre dopée N, sont mises en contact. À l'équilibre, les électrons sont stabilisés dans la zone N et les trous dans la zone P (Fig.1.3a). Sous l'application d'un champ électrique, la barrière de potentiel s'abaisse et les charges diffusent dans la zone opposée (les électrons vers la zone P et les trous vers la zone N), ce qui engendre la possibilité d'une recombinaison électron-trou et la création d'un photon d'énergie correspondante au bandgap (Fig.1.3b). Dans les LED dites à hétérojonction, deux matériaux de gap différents (ou un même matériau à différentes compositions) sont utilisés permettant la création de puits de potentiels afin de bloquer les charges et de faciliter leur recombinaison.

Ces systèmes se basent donc sur l'électroluminescence d'un semi-conducteur dont le gap détermine la couleur. Les premières LED ont été reportées dans les années 60, permettant l'émission de

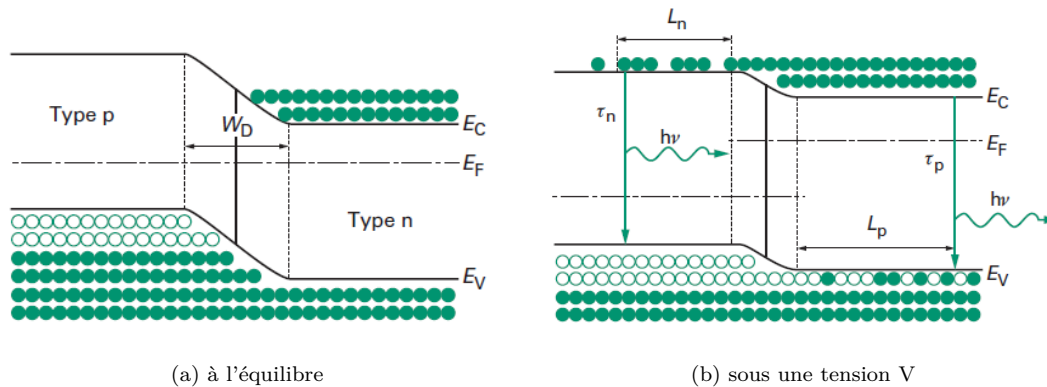


FIGURE 1.3 – Distribution des porteurs de charge dans une LED à homojonction. Extrait de Zissis *et al.* [1]

lumière à courtes longueurs d'ondes, d'abord dans l'infrarouge (LED à base de GaP), [2] puis dans le rouge (LED à base de GaAs) [3] et dans le vert (LED à base de $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ [$0 \leq x \leq 1$]). [4] Le bleu est en revanche plus difficile à obtenir du fait des énergies plus élevées mises en jeu. Dans les années 90, Isamu Akasaki, Hiroshi Amano et Shuji Nakamura reportent leurs travaux menant à la fabrication des premières LED à base de GaN, [5] puis d'InGaN, [6] permettant une émission bleue de haute intensité. Ces résultats ouvrent la voie vers la fabrication de LED blanches *via* l'adjonction de fluorophores jaunes, à l'origine de tous les systèmes d'éclairage à base de LED, permettant une économie d'énergie de 70 à 90% par rapport aux systèmes incandescents avec une durée de vie 20 fois supérieure. Ces sources sont également miniaturisables, ce qui a permis le développement des systèmes d'affichage LCD, plus compactes par rapport aux écrans cathodiques. Ils reçoivent pour ces travaux le prix Nobel de physique en 2014. [7]

De nos jours, pour obtenir du bleu, l'option principale est l'InGaN avec une teneur en indium entre 15 et 25 at.%. Le sélénure de zinc ZnSe et le carbure de silicium SiC sont aussi utilisés mais bien plus rarement. L'InGaN est déposé par épitaxie sur un substrat en saphir préalablement recouvert de GaN, puis délaminé et collé sur un substrat en silicium afin de pouvoir réutiliser les saphirs.

I.2.2 Chromaticité et affichage par additivité

La rétine de l'œil humain, partie qui permet la perception de la lumière, est constituée de bâtonnets, responsables de la perception de l'intensité lumineuse, et de trois types de cônes, responsables de la perception du rouge, du vert et du bleu, respectivement. Tout stimulus est alors traduit et interprété par le cerveau en fonction du niveau d'excitation de chaque type de cône ce qui permet la perception des couleurs. Par conséquent, il est possible de reconstituer toutes les

couleurs visibles par addition pondérée de trois signaux rouge, vert et bleu : c'est ce qu'on appelle l'additivité des couleurs.

La chromaticité d'un stimulus visible représente alors la perception par l'œil d'une couleur et sa qualité quant à la pureté. Elle est couramment représentée par le diagramme de chromaticité (Fig.1.4) qui place toutes les couleurs perceptibles par l'œil humain sur un système de coordonnées cartésiennes. Le domaine visible est ainsi représenté par un fer à cheval : le contour correspond aux couleurs monochromatiques du spectre visible (de 380 nm à 700 nm), la corde correspond au magenta (issu de l'excitation simultanée des cônes bleus et rouges et l'absence d'excitation des cônes verts), et le milieu correspond à toutes les autres couleurs avec le blanc au centre (coordonnées $x=0,33$; $y=0,33$). Ainsi la pureté de la couleur est grande près du contour et diminue près du centre. Il est alors possible d'intégrer un spectre de luminescence en fonction de la sensibilité de l'œil à chaque couleur pour obtenir les coordonnées chromatiques (x, y) , *i.e.* la position sur ce diagramme. Dans le cas d'un pic d'émission, la pureté est directement liée à la FWHM. [8]

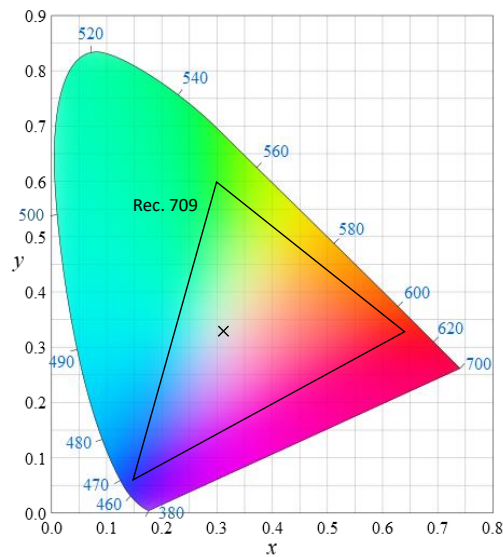


FIGURE 1.4 – Diagramme de chromaticité selon la norme CIE XYZ de la Commission Internationale de l'éclairage. Le triangle représente la norme audiovisuelle Rec. 709 utilisée pour les programmes HDTV.

Le principe d'additivité des couleurs a permis le développement du système RVB (rouge, vert, bleu) utilisé pour les afficheurs. Un écran est une matrice composée de milliers de pixels, chacun constitué de trois sous-cellules émettant dans le rouge, le vert ou le bleu et pouvant être indépendamment modulées en intensité. Ces trois composantes primaires peuvent alors être placées sur le diagramme de chromaticité, et la gamme de couleurs accessible par un afficheur correspond ainsi au triangle formé par les trois points correspondants. Par exemple, la recommandation UIT-R BT 709 (ou Rec. 709) est un standard international reconnu pour la transmission de programmes sur

les écrans de télévision haute définition (TVHD) (Fig.1.4). La variété de couleurs dépend donc directement de la pureté de chaque composante : il est donc nécessaire de développer des LED primaires rouges, vertes et bleues, avec des FWHM les plus basses possibles afin d'élargir la gamme de couleurs.

I.2.3 Les afficheurs actuels

Sur le marché actuel, deux technologies d'afficheurs sont prépondérantes.

LED inorganiques et « Liquid Crystal Displays » (LCD)

Les écrans LCD se basent sur des systèmes de filtration de lumière blanche (Fig.1.5a). L'éclairage arrière (retro-éclairage) est réalisé par une LED bleue à base de GaN-InGaN couplée à des fluorophores verts et rouges qui convertissent une partie de la lumière bleue pour obtenir du blanc par additivité. A cause de la difficulté à miniaturiser ces LED à l'échelle du pixel, l'intensité et la couleur de chaque pixel est contrôlée par une série de filtres. La lumière blanche passe alors par un filtre polariseur, puis par un filtre composé de cristaux liquides, dont le sens de polarisation dépend de la tension à ses bornes : il peut être parallèle au filtre précédent, auquel cas l'amplitude de l'onde n'est pas modifiée, perpendiculaire, auquel cas l'onde est complètement éteinte, ou dans un état intermédiaire, auquel cas l'amplitude est diminuée. La lumière est enfin filtrée en couleur (rouge, vert ou bleu). Chaque sous-pixel est donc contrôlable en intensité grâce à cet enchaînement de filtres. Par conséquent, la source de retro-éclairage est constamment allumée, et une grande partie de la lumière émise est absorbée : ces systèmes sont donc peu efficaces d'un point de vue énergétique. De plus, un pixel éteint laisse toujours passer une partie de la lumière, d'où l'impossibilité d'obtenir un vrai noir. Enfin, cet empilement implique des épaisseurs élevées et empêche le développement de dispositifs transparents et/ou flexibles.

« Organic Light Emitting devices » (OLED)

Les OLED sont des LED à base de matériaux organiques. Le matériau émetteur est donc un fluorophore organique, déposé en film mince au sein d'une structure multi-couche (Fig.1.5b), dont l'émission est monochromatique et dépend des niveaux d'énergie des orbitales frontières (voir partie I.1.2). La structure multi-couche est constituée de deux électrodes et de couches de transport des charges de part et d'autre du matériau émetteur afin d'y injecter les charges et d'en induire l'électroluminescence (voir partie II.2). Ainsi les écrans à OLED sont dits actifs, *i.e.* que les matériaux émetteurs produisent directement des rayonnements monochromatiques sans nécessiter de filtres de couleur, et dont l'intensité dépend de la tension appliquée à ses bornes.

Comparaison LCD vs OLED

Toute la lumière émise par des OLED est utilisée et il est possible de complètement éteindre

un pixel, contrairement aux LCD où l'éclairage arrière est toujours allumé et une grande partie de la lumière est filtrée. Les OLED sont ainsi bien plus efficaces en matière de consommation d'énergie, et la gamme de couleurs plus large puisqu'il est possible de complètement éteindre certaines couleurs, donc d'obtenir des couleurs plus pures ou et un vrai noir, améliorant significativement le contraste. De plus, la structure des OLED est plus simple : il s'agit d'une superposition de films organiques fins (quelques centaines de nanomètres), potentiellement transparents et flexibles, déposés en voie liquide par évaporation d'un solvant. Les OLED sont donc plus faciles et moins coûteuses à fabriquer, les procédés sont plus faciles à mettre en œuvre à l'échelle industrielle, et les dispositifs sont aussi plus faciles à miniaturiser pour la fabrication d'écrans à très haute densité de pixels. [9, 10] Cependant, les OLED manquent encore de puissance lumineuse et ont des durées de vie plus faibles.

Les LED inorganiques quant à elles reposent sur la technologie du silicium limitant leur développement en systèmes transparentes ou flexibles, et nécessitant la mise en place de procédés coûteux. Les systèmes d'affichage LCD, basés sur un rétroéclairage effectué par des LED inorganiques, tendent donc à être remplacés par les systèmes fabriqués en voie liquide comme les OLED. En revanche, tout l'avantage des LCD repose sur la nature inorganique des matériaux qui en fait des dispositifs plus stables dans le temps et capables d'atteindre des luminosités plus élevées.

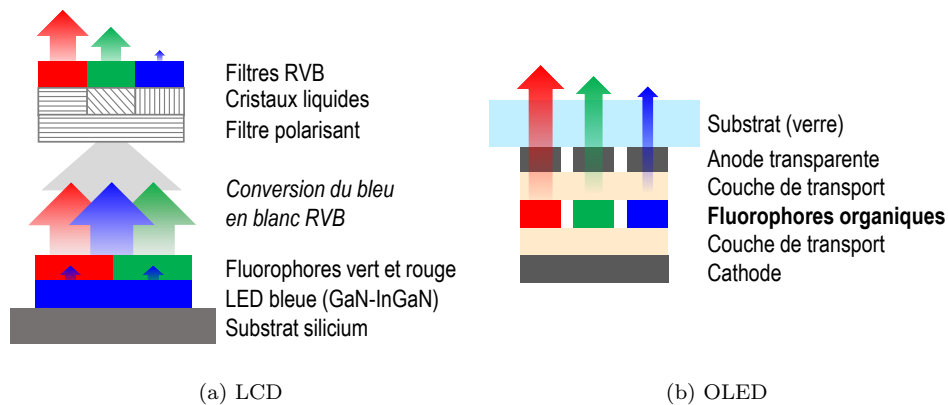


FIGURE 1.5 – Schémas en coupe comparant les fonctionnements d'un écran LCD et d'un écran à OLED

I.2.4 LED active inorganique sur silicium

L'idéal serait d'utiliser des LED inorganiques rouges, vertes et bleues, contrôlables en intensité indépendamment les unes des autres. Cependant, l'application à la technologie d'affichage nécessiterait une extrême miniaturisation pour la mise à l'échelle du pixel. Par exemple, Dolores-Calzadilla *et al.* [11] reportent la fabrication d'une LED nanopilier, dont l'émetteur InGaAs/InGaAsP est

couplé à un guide d'onde en InP permettant la collection des photons (Fig.1.6).

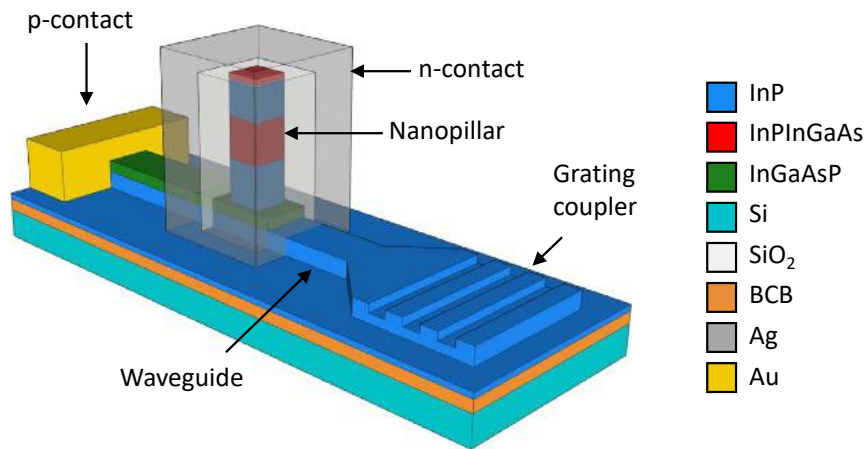


FIGURE 1.6 – Représentation schématique d'une LED inorganique active. Extrait de Calzadilla *et al.* [11]

Ce système présente ainsi une consommation d'énergie très faible et une fréquence d'émission très élevée, ce qui en fait un candidat de choix pour les systèmes de transfert de données, par exemple. Cependant, les techniques de fabrication sont bien trop complexes et coûteuses (basées sur la lithographie à faisceau d'électrons) pour envisager une production à la chaîne ou même la juxtaposition de plusieurs sources sous forme de pixels. De plus, il est encore difficile d'obtenir toutes les couleurs visibles avec ces matériaux, ce qui est nécessaire pour les afficheurs.

A retenir : LCD vs OLED

Les points forts des OLED proviennent de la processabilité des matériaux en voie liquide qui simplifie la structure et la fabrication, permet leur miniaturisation, et en font des systèmes efficaces en matière de consommation d'énergie, capables d'atteindre une large gamme de couleurs. En revanche, les OLED souffrent de la nature organique des matériaux, difficiles à synthétiser et aux durées de vie plus faibles. A l'opposé les avantages des LCD proviennent de la nature inorganique des matériaux qui les rend plus stables et capables d'atteindre des fortes luminosités mais dont la fabrication est difficile à mettre en place à l'échelle industrielle. Dans le but de produire des systèmes durables et moins énergivores, avec une meilleure qualité d'image (quant à la luminosité et au contraste), l'idéal serait une structure de type OLED mais utilisant des matériaux inorganiques déposés par voie liquide à la manière des fluorophores organiques, afin de profiter des avantages des deux technologies.

II Quantum-dots et QLED

Dans cette partie, nous présentons les quantum-dots colloïdaux, l'origine de leurs propriétés optiques, leur synthèse ainsi que quelques domaines d'application. Ensuite, nous définirons les QLED, dispositifs LED à base de quantum-dots, et les principes généraux concernant la structure et la fabrication de ces derniers. Un état de l'art des technologies QLED actuellement en développement sera enfin présenté.

II.1 Les quantum-dots

« Quantum-dots » (QD) est le nom donné aux nanocristaux de semi-conducteurs. Ces particules nanométriques (typiquement de l'ordre de 1-10 nm) sont très attractives comme émetteurs de lumière car elles profitent de tous les avantages des semi-conducteurs, c'est-à-dire une meilleure stabilité physico-chimique, une durée de vie plus longue et de meilleures luminances en comparaison à leurs équivalents organiques. De plus, elles sont soumises au phénomène de confinement quantique, d'où leur nom, reliant la longueur d'onde d'émission à de la taille des nanoparticules : on observe alors un décalage de la longueur d'onde d'émission vers le bleu avec la diminution en taille (Fig.1.7). [12]

II.1.1 Le confinement quantique

Comme expliqué dans la section I.1.1, les semi-conducteurs à l'état massif présentent une structure électronique de bandes due à l'interaction d'un très grand nombre d'orbitales atomiques. Cependant, lors de la diminution en taille jusqu'à l'obtention de nanoparticules, le nombre d'atomes constituant le cristal diminue et ne peut plus être considéré comme virtuellement infini. Ainsi, une discrétisation des bandes en niveaux d'énergie discrets, mais toujours proches, est observée : c'est un état intermédiaire entre semi-conducteur massif et molécule. Cette discrétisation s'accompagne d'un élargissement de la bande interdite ce qui explique la diminution de la longueur d'onde d'émission. Ces phénomènes s'observent lorsque le diamètre (d) de la particule devient proche ou inférieur au rayon de Bohr du matériau, et évolue proportionnellement à $\frac{1}{d^2}$. En utilisant un modèle simple où l'on considère l'électron et le trou confinés indépendamment l'un de l'autre, on retrouve l'expression suivante [13] :

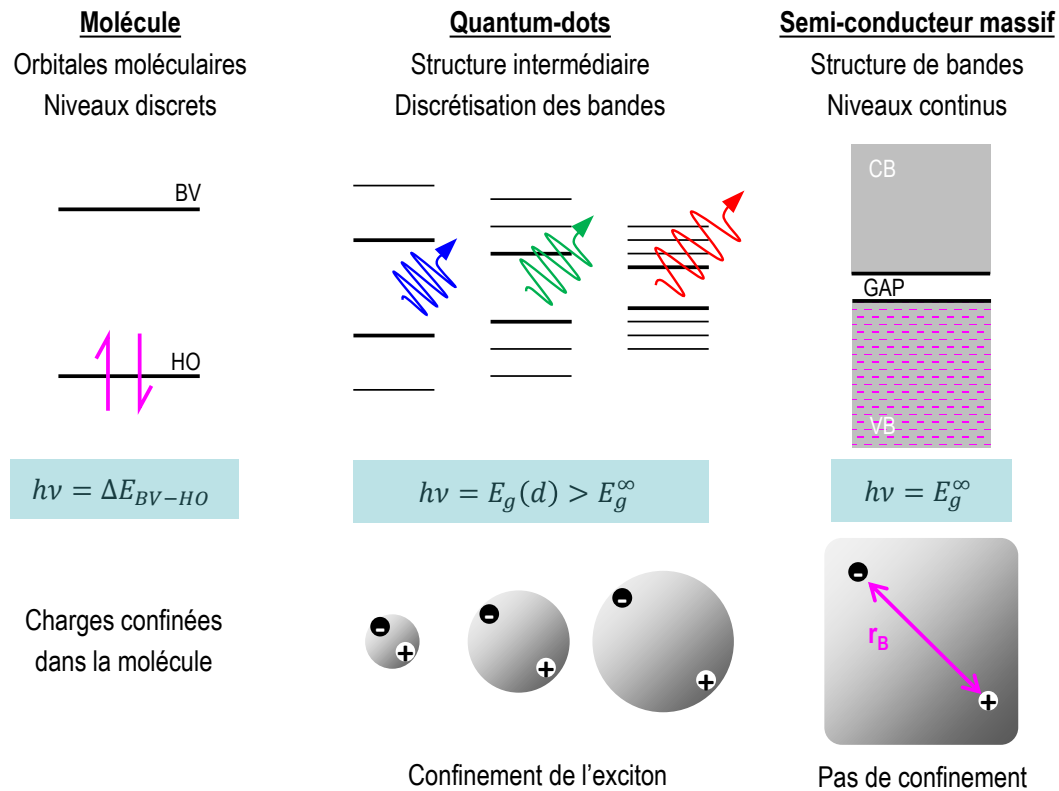


FIGURE 1.7 – Le confinement quantique à l'origine de la relation entre la taille des QD et leur longueur d'onde d'émission.

$$E_g(d) = E_g^\infty + \frac{(1/m_e + 1/m_h)h^2}{2d^2} \quad (1.3)$$

$E_g(d)$: largeur du gap (J) d'une nanoparticule de diamètre d (m)

E_g^∞ : largeur du gap à l'état massif (J)

h : constante de Planck ($J \cdot s$)

m_e et m_h : masse effective d'un électron et d'un trou dans le matériau, respectivement (kg)

En effet, en dessous du rayon de Bohr, la paire électron-trou est limitée par la taille du cristal, l'exciton est confiné. Lors de la réduction en taille, l'électron et le trou sont de plus en plus proches et l'énergie libérée lors de leur recombinaison augmente, d'où un décalage de l'émission dans le bleu. La taille régit donc la longueur d'onde d'émission; par conséquent, la dispersité en taille d'une population de QD est directement liée à la largeur du pic d'émission et donc à la pureté de la couleur. Une population très monodisperse donne lieu à un pic d'émission très fin, *i.e.* une émission quasi-monochromatique.

II.1.2 Quantum-dots colloïdaux

Les QD colloïdaux, outre leurs propriétés optiques, ont l'avantage d'être stables dans un solvant grâce à leurs faibles tailles moyennant la modification de leur état de surface. Ils peuvent alors être utilisés en suspension dans un solvant, particulièrement pour le dépôt de couches minces fluorescentes. Trois types d'interaction peuvent être utilisés pour les stabiliser : l'encombrement stérique, des liaisons faibles de type Van-Der-Waals ou hydrogène, ou les répulsions électrostatiques.

- Dans le premier cas, il s'agit de greffer en surface de chaque particule des chaînes carbonées afin d'éviter, par encombrement stérique, l'agrégation des particules en objet plus gros qui seraient plus susceptibles à la sédimentation. Ce phénomène est notamment utilisé pour les QD stables dans les solvants organiques à faible polarité qui pourront efficacement solvater ces chaînes apolaires.
- Il est également possible d'utiliser des fonctions chimiques spécifiques, afin d'induire la stabilité dans un solvant spécifique grâce aux interactions de Van-Der-Waals et/ou aux liaisons faibles de type hydrogène. Couplé au principe d'encombrement stérique, il est alors possible d'utiliser, en bout de chaîne, une fonction qui possède une forte affinité avec le solvant désiré. Par exemple, les alcools et les acides carboxyliques sont utilisés pour engendrer la stabilisation dans des solvants polaires tels que les alcools ou l'eau.
- Enfin, dans l'eau principalement, il est également possible d'utiliser la répulsion électrostatique pour obtenir la stabilisation. La théorie DLVO (d'après Boris Derjaguin, Lev Landau, Evert Verwey et Theodoor Overbeek) permet dans ce cas de quantifier les interactions entre le solvant et une particule recouverte d'une ou plusieurs couche(s) d'ions, et de trouver par exemple le pH idéal à la stabilisation des particules.

II.1.3 Tensio-actifs et passivation de surface

Tensio-actifs

L'utilisation de tensio-actifs est quasiment indispensable à la synthèse de QD. En effet, ils sont généralement introduits lors de la synthèse afin de stabiliser la surface des nanoparticules, ce qui permet une croissance sans agrégation et leur stabilisation dans le solvant une fois la synthèse terminée. De plus, comme expliqué précédemment, la taille critique des particules dépend de leur énergie de surface qui peut être modifiée par des tensio-actifs. Ceux-ci permettent donc de contrôler les tailles de particules obtenues. Dans certains cas, le tensio-actif peut également interagir avec une face cristalline spécifique et induire une croissance plus rapide de certains plans, ce qui permet la formation de particules de différentes formes.

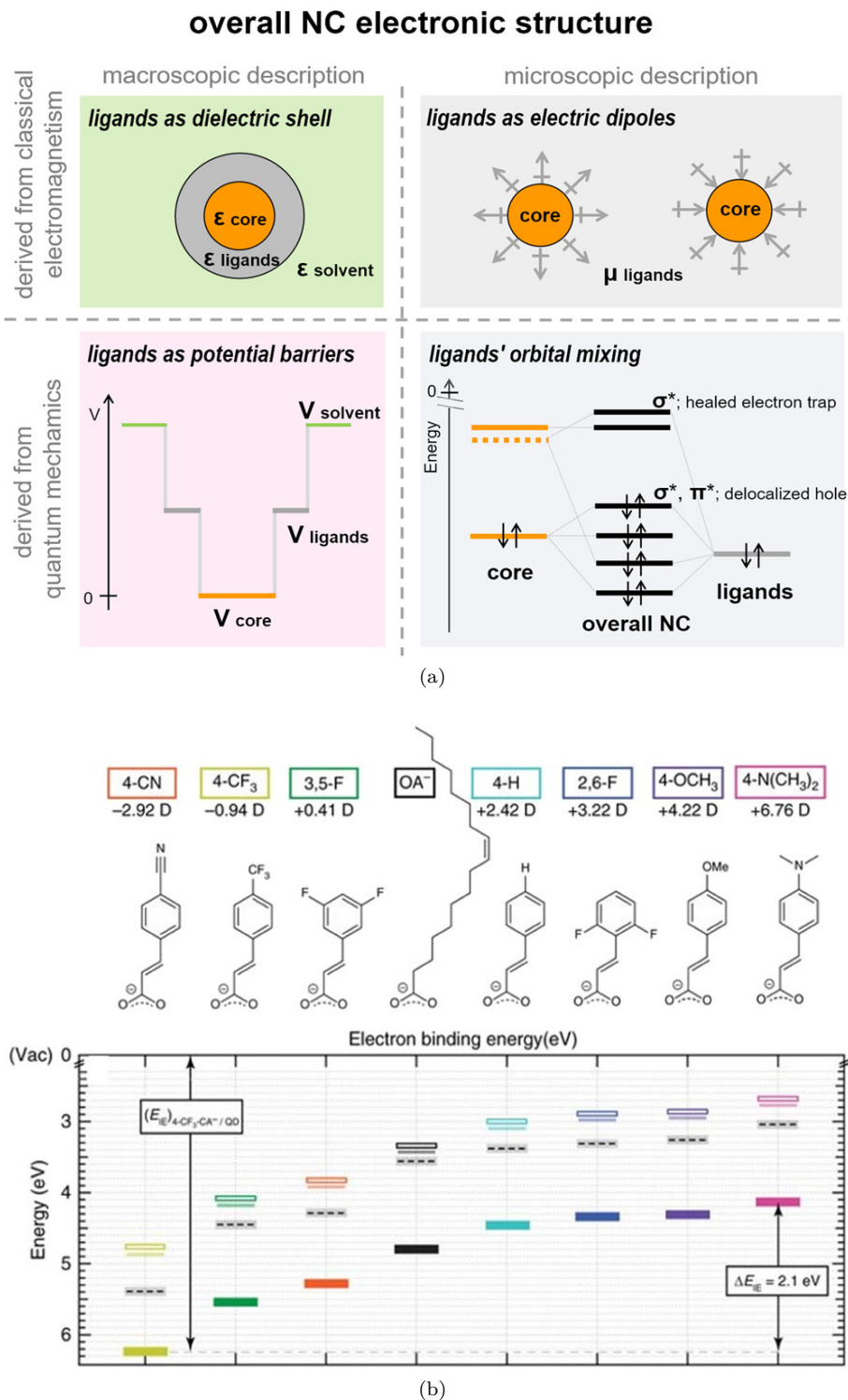


FIGURE 1.8 – (a) Représentation classique d’une couche de ligands agissant comme barrière diélectrique, comparée à une représentation quantique du mélange d’orbitales entre les ligands et le nanocristal résultant en une barrière de potentielle permettant le confinement des charges. (b) Positionnement des énergies d’ionisation (CBM, rectangles pleins), affinités électroniques (VBM, rectangles vides) et travaux de sortie (ligne en pointillés) de nanocristaux de PbS de même taille (3,2 nm) en fonction du type de ligands présent en surface. Extraits de Giansante *et al.*[14]

Enfin, les tensio-actifs permettent d'améliorer les propriétés de fluorescence des QD. Comme expliqué dans la partie I.1.2, la fluorescence des semi-conducteurs peut souvent être modifiée par des émissions de défauts, et le rendement quantique réduit par des phénomènes de recombinaison non radiatifs. Ceux-ci sont issus de la présence de défauts et/ou impuretés dans le cristal ou plus probablement à sa surface. En effet, les atomes présents en surface possèdent une valence différente de ceux dans le cristal, et ont souvent des liaisons pendantes (ou « dangling bonds ») qui sont très réactives et peuvent réagir avec des molécules du milieu extérieur. En particulier, dans le cas des QD, ceux-ci étant très petits, le rapport surface/volume est très élevé, ils sont donc très sensibles aux effets de bord. Les ligands sont alors conventionnellement représentés comme une écorce diélectrique protégeant le cœur du milieu extérieur, et comme une barrière de potentiel permettant le confinement des charges (Fig.1.8a). Cependant, certaines propriétés des QD ne s'expliquent pas par cette approche classique. En particulier, les ligands peuvent avoir un impact sur les niveaux électroniques du système et ainsi modifier la largeur et la position du bandgap (Fig.1.8b). [14–16] Ce phénomène peut s'expliquer au niveau quantique par le recouvrement des orbitales moléculaires des ligands avec celles du cristal, qui mène à la formation de nouveaux niveaux d'énergie (Fig.1.8a). Ce phénomène peut également expliquer la passivation des pièges électroniques *via* l'interaction de l'orbitale associée avec les orbitales des ligands. Ainsi, à la manière dont un centre métallique et ses ligands forment un complexe de coordination, l'ensemble cristal-ligands peut être décrit comme un tout dont les propriétés dépassent celles de la somme de ses parties.

Malgré tout, ce type de passivation est limité : en particulier, les ligands sont souvent volumineux et il est difficile de passiver chaque site de la surface du cristal sous-jacent. De plus, ils sont peu stables et facilement endommageables lors des étapes de purification ou par les stimuli extérieurs comme de hautes températures, des rayonnements énergétiques ou le passage d'un courant électrique, et ce en particulier lorsque les QD sont déposés en films. Enfin, ils peuvent modifier les propriétés optiques des QD et/ou être actifs optiquement eux mêmes.

Structure cœur-écorce

Une autre option pour la passivation de surface est de croître une couche d'un autre matériau sur la surface des QD de façon à créer une hétérostructure de type cœur-écorce. Ce type de passivation est plus efficace que le cas précédent, à condition de choisir le bon matériau pour l'écorce. En effet, le matériau écorce doit avoir une structure cristalline identique et des paramètres de maille très proches avec le matériau cœur, de façon à induire une épitaxie à l'interface, *i.e.* une continuité parfaite de la structure cristalline sans création de défauts. La différence de paramètres de maille induit des tensions dans le cristal proche de l'interface qui peuvent impacter les propriétés optiques des QD, voir résulter en la création de défauts qui agiront comme pièges pour les porteurs de charge.

De plus, le matériau cœur doit avoir un bandgap inférieur et complètement inclus dans celui du matériau écorce, (soit $VBM_{cœur} > VBM_{écorce}$ et $CBM_{cœur} < CBM_{écorce}$) de façon à créer un puits de potentiel permettant de confiner les charges dans le cœur : on parle de cœur-écorce de type I (Fig.1.9). Les fonctions d'onde des charges sont alors localisées au niveau du cœur et on peut ainsi forcer la relaxation des excitons selon le bandgap du cœur et obtenir la bonne longueur d'onde. Il existe également les structures de type II, ou les bandgaps se chevauchent, et les structures de type I inverse, ou le bandgap de l'écorce est inclus dans celui du cœur. Plutôt que d'améliorer les rendements quantiques, ces systèmes sont étudiés pour avoir un meilleur contrôle de la longueur d'onde d'émission, *via* des transitions interbandes pour les types II, ou un contrôle plus précis de la taille caractéristique (en l'occurrence l'épaisseur) pour les types I inverses.

En réalité, ces deux principes sont mis en œuvre simultanément pour obtenir une structure cœur-écorce fonctionnalisée avec des tensio-actifs, ce qui permet un confinement encore meilleur des charges et la solubilisation des QD.

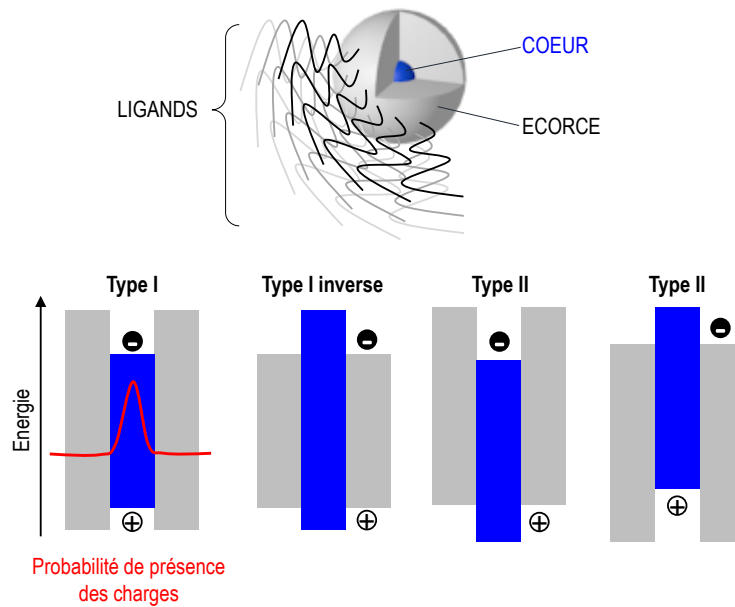


FIGURE 1.9 – Schéma d'une nanoparticule de structure cœur-écorce fonctionnalisée par des ligands et positionnement relatif des bandgap dans différentes configurations. Les bandes colorées représentent les bandgaps.

II.1.4 État de l'art et perspectives

Les QD sont donc des matériaux innovants aux propriétés optiques hautement modulables grâce au phénomènes de confinement quantique. Nous présentons dans cette section des exemples de leur utilisation, ainsi que les matériaux développés de nos jours, leurs propriétés et leurs limitations.

Intérêt en opto-électronique

Depuis les deux dernières décennies, la recherche dans le domaine des QD s'est intensifiée, comme en témoigne la croissance du nombre de publications sur le sujet (Fig.1.10).

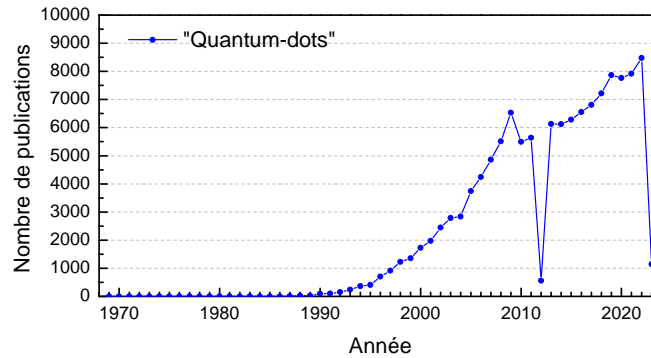


FIGURE 1.10 – Nombre d'articles par année disponibles sur Scopus avec le mot clé « Quantum dots ».

L'intérêt principal des QD est leurs propriétés de photoluminescence uniques, outre le niveau de contrôle poussé sur la longueur d'onde d'émission, notamment des largeurs à mi-hauteur très faibles (typiquement en dessous de 20 nm) qui se traduisent par une couleur très pure, quasi-monochromatique, nécessaire aux systèmes d'affichage. De plus, leur nature inorganique en fait des matériaux plus stables dans le temps et sous des contraintes physico-chimiques extérieures, et aux rendements quantiques plus élevés, à l'opposé de leurs équivalents organiques. D'autre part, les QD sont utilisables en suspension dans un solvant, et peuvent donc être déposés en voie liquide sous forme de films *via* des techniques bien moins coûteuses que par MOVPE (épitaxie en phase vapeur aux organométalliques), [17, 18] à l'échelle du laboratoire comme à l'échelle industrielle (« spin-coating », « dip-coating », Langmuir, [19–21] « doctor-blading »), et même mis en forme, pour la création de pixels en particulier (« screen-printing », « inkjet-printing », [22–24] « contact/transfer printing » [25–28]). En résumé, ils profitent des mêmes avantages que les fluorophores organiques (utilisables en solution) et que les matériaux inorganiques en couche mince (rendement, stabilité), en plus de la modulabilité de leur émission, unique à leur nature nanométrique. Ce sont donc des matériaux d'intérêt dans de nombreux domaines tels que l'affichage et l'éclairage, [29–34] le photovoltaïque, [29, 35, 36] le biomédical [37, 38] ou l'agriculture. [39] En résulte donc une course au développement de systèmes de QD efficaces, non toxiques et émettant dans tout le domaine visible.

L'utilisation des QD dans des systèmes d'éclairage commence déjà à voir le jour sur le marché. Cependant, les QD sont pour le moment utilisés en guise de filtre de couleur dans des systèmes de types LCD ou OLED déjà existants, et non comme matériaux électroluminescents.

Nature des matériaux

La Figure 1.11 répertorie les bandgaps à l'état massif de différents semi-conducteurs couramment utilisés pour la synthèse de QD et dont l'application aux QLED est déjà reportée dans la littérature.

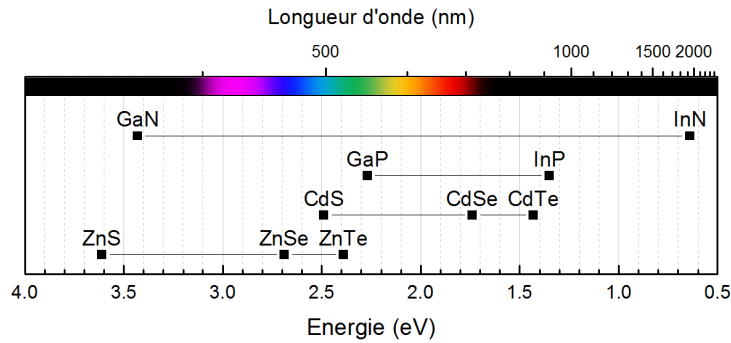


FIGURE 1.11 – Valeurs des bandgaps de différents semi-conducteurs couramment utilisés sous forme de QD. [40]

Les premiers types de QD à avoir été développés, et les plus connus, sont ceux à base de cadmium d'éléments VI. [12, 30, 34, 40–42] En particulier, CdSe ayant un bandgap de 1,74 eV à l'état massif, *i.e.* à la limite basse du domaine visible, il est théoriquement possible d'atteindre toutes les longueurs d'onde visibles par modification de la taille (Fig.1.12a). Ces systèmes ont alors permis de poser les bases de la théorie du confinement quantique et des techniques de synthèse, ainsi que l'intérêt des systèmes cœur-écorce permettant d'atteindre des rendements quantiques entre 70% et 90% (Tab.1.1 p.39) [40] avec une simple écorce (typiquement ZnS), et proche de 100% moyennant plusieurs écorces (typiquement CdS-ZnS). [43] Cependant, le gros défaut de ces systèmes est la présence de cadmium, métal lourd toxique, dont l'utilisation est largement limitée voire interdite (notamment pour les applications biomédicales). [37, 41]

L'alternative principale aux matériaux Cd-VI est l'InP. En effet, celui-ci ne contient pas d'élément toxique et possède des propriétés optiques très proches de CdSe avec un bandgap de 1,35 eV (Fig.1.12a) d'où la possibilité d'atteindre toutes les longueurs d'ondes visibles (Fig.1.12b). Les premières synthèses ont permis de prouver le potentiel d'InP pour les QD, mais utilisent des précurseurs difficiles à manipuler (notamment $(\text{SiMe}_3)_3\text{P}$, une phosphine pyrogène et très toxique). [44, 45] La recherche s'est alors intensifiée pour tenter de simplifier et améliorer la synthèse. Aujourd'hui, les QD d'InP rouges et verts sont aussi efficaces que ceux de CdSe, malgré la nécessité d'une double écorce, et les rendements se rapprochent de l'unité : on peut par exemple citer Liu *et al.* qui ont reporté en 2021 une synthèse d'InP à partir d'aminophosphines (plus faciles à manipuler), résultant en QD avec des rendements de 95%. [46] Malgré tout, la toxicité d'InP est encore peu

connue et reste à déterminer : des études sur l'inhalation de microparticules ont démontré des dégâts suffisants au système pulmonaire pour qu'InP soit classifié par l'OMS comme « probablement cancérigène aux humains ». Cependant, l'injection de nanoparticules fonctionnalisées dans le système sanguin de souris n'entraînerait pas de dégâts directs sur les organes, [47] et une toxicité due au relargage d'ions réactifs (In^{3+}) bien plus faible que pour les matériaux Cd-VI, voire inexistante. [48, 49] Enfin, l'indium est également un élément peu disponible identifié comme critique par l'Union Européenne.

Il reste malgré tout difficile avec les systèmes CdSe et surtout InP d'obtenir des QD émettant dans le bleu à cause des très petites tailles nécessaires. Il est alors possible d'utiliser un dopage et de remplacer InP par InGaP [50, 51] ou CdSe par CdSeS ou CdZnSe. [43] Une autre alternative est d'utiliser les matériaux Zn-VI permettant d'atteindre les plus petites longueurs d'ondes du visible, notamment ZnSe. [52] On trouve également, bien que moins fréquemment, l'utilisation de matériaux I-III-V (I : Cu/Ag ; III : Ga/In ; V : S/Se). [53–58]

Il peut également être préférable, pour une longueur d'onde visée, d'utiliser un alliage à petit bandgap avec des tailles très petites, plutôt qu'un matériau au bandgap plus grand avec des tailles plus grandes, comme par exemple ZnSeTe au lieu de ZnSe, car les plus petites tailles confèrent un meilleur confinement et de meilleurs rendements de photoluminescence (Fig.1.12c).

D'autres matériaux sont également en développement mais encore peu efficaces : les carbon-QD qui ont des gammes de longueurs d'onde restreintes et des FWHM encore élevées à cause de la difficulté à isoler les différentes tailles notamment dans les grandes longueurs d'ondes [59] ; les pérovskites qui peuvent atteindre des performances records de pureté et d'intensité mais qui nécessitent encore souvent l'utilisation de plomb [60, 61] ; ou les nanoparticules de silicium toujours difficiles à synthétiser. [62]

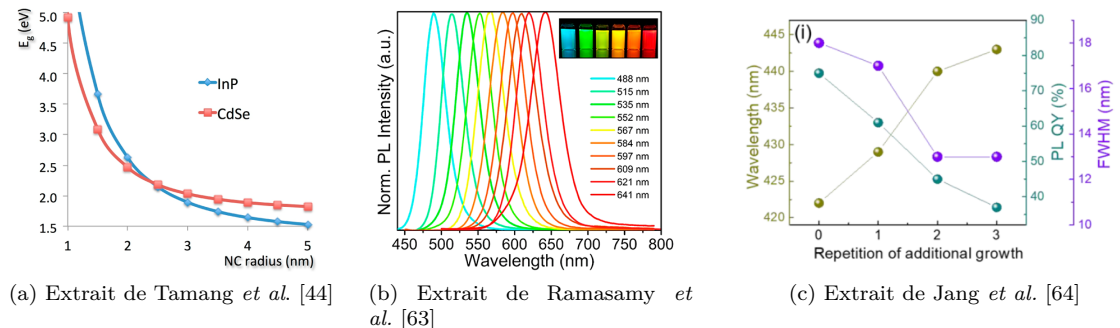


FIGURE 1.12 – (a) Dépendance théorique du bandgap à la taille des cristaux dans le cas de CdSe et InP, (b) Évolution du spectre de photoluminescence de solutions colloïdales d'InP de différentes tailles et (c) évolution du rendement quantique (PLQY), de la largeur à mi-hauteur (FWHM) et de la longueur d'onde d'émission de QD ZnSe@ZnS en fonction de la taille du cœur de ZnS, contrôlée par le nombre de croissances successives.

Méthodes de synthèse

Pour la synthèse, la technique dite « hot injection » est la plus courante, où un précurseur cationique (Cd, In ou Zn) est chauffé avant d'y injecter le précurseur anionique (éléments V ou VI). La taille peut être contrôlée, soit par le temps (auquel cas le milieu doit être refroidit très vite afin d'arrêter la réaction), soit par un déficit en précurseurs, soit en ajoutant les précurseurs petit à petit afin d'induire une croissance couche par couche des nanoparticules. [63, 64] Les techniques en continu utilisant les technologies microfluidiques sont également possibles et permettent un contrôle plus précis des temps de réaction, et donc un meilleur contrôle des propriétés finales. [65–71]

A retenir : les quantum-dots

Les quantum-dots ou QD sont des nanoparticules de semi-conducteurs stables dans un solvant et dont la couleur d'émission dépend directement de leur taille. Ce sont donc des matériaux fluorescents inorganiques, hautement ajustables et utilisables en suspension dans un solvant, qui montrent un grand potentiel comme alternative aux fluorophores organiques. En revanche, il est encore nécessaire de développer des systèmes non-toxiques voire biocompatibles, d'en améliorer les rendements de luminescence dans toutes les couleurs du visible et de simplifier leurs voies de synthèse.

II.2 Les « quantum-dots light emitting devices » (QLED)

II.2.1 Définitions

Le terme QLED peut désigner principalement deux concepts qui diffèrent selon le type de luminescence exploité : photoluminescence ou électroluminescence.

Dans le premier cas, les QD sont excités par une autre source de lumière plus énergétique, typiquement une LED bleue à base d'InGaN, qui induit alors la photoluminescence de QD d'autres couleurs (principalement rouge et vert afin de créer une lumière blanche). Beaucoup d'articles reportent cette configuration [53, 54, 72–74] qui a l'avantage d'être très facile à mettre en œuvre simplement en déposant les QD en couche mince sur une LED bleue, et de s'affranchir des problèmes liés à l'injection de charges dans les QD. En effet, comme vu dans la partie II.1, les rendements de photoluminescence des QD rouges et verts sont déjà très élevés et les largeurs à mi-hauteur (FWHM) très faibles. En revanche, cette technologie repose toujours sur les LED bleues fabriquées par épitaxie dont on essaie de s'éloigner (partie I.2). De plus, il sera quasiment toujours nécessaire de filtrer la lumière résultante pour éliminer le bleu de la source d'excitation si l'on veut une émission monochromatique. Une autre possibilité similaire est l'utilisation de QD comme « filtres » pour purifier les couleurs en tirant partie des faibles FWHM : ceux-ci peuvent être déposés en surface de systèmes du type LCD pour atteindre des gammes de couleurs plus larges. Cette technologie est déjà développée et commercialisée (écrans de télévision) également sous le nom de QLED mais souffre des mêmes limitations.

Dans le second cas, le courant est directement injecté au cœur des QD qui émettent alors de la lumière par électroluminescence. Ces dispositifs QLED sont très similaires aux OLED en ce qui concerne la structure et le fonctionnement (décrit ci-après), puisque les QD sont la seule source de lumière : pour les différencier des autres types de QLED, on peut utiliser les appellations QLED auto-émissive ou QLED électroluminescente. On profite alors de tous les avantages d'une structure de type OLED (voir partie I.2) avec des matériaux inorganiques. Cette technologie est en plein développement et commence à voir le jour dans le commerce, [32, 75] bien qu'elle souffre encore des problèmes liés à la fluorescence des QD tel que le phénomène de « blinking » ou intermittence de l'émission, [76, 77] et à l'injection des charges dans un film de nanoparticules, notamment l'accumulation de charges menant à une dégradation de la structure. [78] Ce type de structure utilisant l'électroluminescence est donc préférable mais demande encore un effort de développement : c'est le système auquel on s'intéresse dans ces travaux et que nous appellerons QLED par la suite.

II.2.2 Structure multicouche et transport de charges

Dans les QLED, la couche émissive (« emissive layer », EML), *i.e.* les QD, est déposée entre deux électrodes avec des couches de transport de charges (« charge transport layers », CTL), dans le but d'acheminer les électrons et les trous de part et d'autre de la couche de QD et d'induire une émission monochromatique par électroluminescence sans avoir besoin de filtre de couleur. Une représentation simplifiée de la structure électronique d'une QLED est montrée sur la Figure 1.13. D'une part, l'anode choisie avec un niveau de Fermi proche du VBM de l'EML permet l'injection des trous dans la couche de transport de trous (« hole transport layer », HTL) qui sont alors acheminés vers l'EML. D'autre part, la cathode choisie avec un niveau de Fermi proche du CBM de l'EML permet l'injection des électrons dans la couche de transport d'électrons (« electron transport layer », ETL) qui sont alors acheminés dans l'EML. Ainsi un exciton pourra se former et se relaxer au cœur de l'EML et engendrer la libération d'un photon d'énergie correspondante à son bandgap.

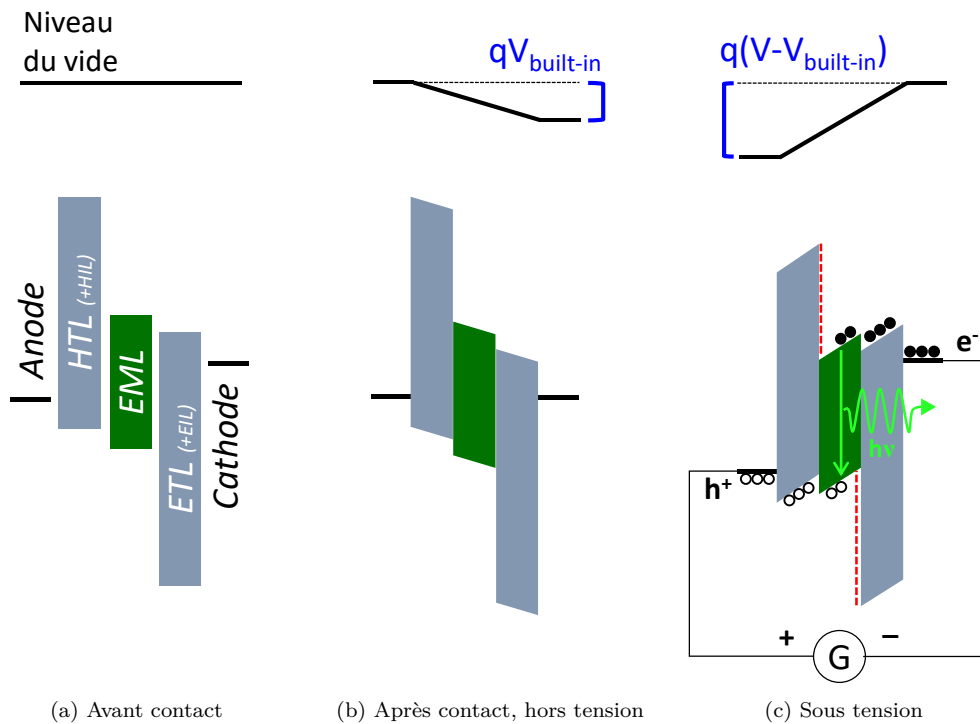


FIGURE 1.13 – Structure de bandes générale d'une QLED

Les couches de transport ont deux rôles :

- d'abord, il doivent faciliter l'injection des charges dans l'EML, pour cela l'HTL doit être un bon conducteur de trous (haute mobilité des trous, μ^{h^+} , dans l'HTL) et avoir un VBM proche du VBM de l'EML, et de façon similaire l'ETL doit être un bon conducteur d'électrons (haute mobilité des électrons, μ^{e^-} , dans l'ETL) et avoir un CBM proche du CBM de l'EML.

Plutôt que de maximiser les mobilités μ^{h+} et μ^{e-} , il est préférable de les équilibrer afin d'avoir dans le cas idéal autant de trous que d'électrons et d'éviter l'accumulation de l'un ou l'autre au niveau de l'EML, ce qui peut engendrer des réactions d'oxydoréduction des matériaux et donc une dégradation du dispositif.

- d'autre part, un CTL doit bloquer le passage des charges opposées afin de forcer la recombinaison des excitons dans l'EML et d'éviter les court-circuits. Ainsi l'HTL doit avoir un CBM bien supérieur au CBM de l'EML afin de bloquer le passage des électrons, et l'ETL doit avoir un VBM bien inférieur au VBM de l'EML afin de bloquer le passage des trous. Ce rôle peut également être attribué à une autre couche que l'on appelle alors couche de blocage des charges (« hole blocking layers », HBL ou « electron blocking layers », EBL). Par conséquent, des matériaux de type P et N sont choisis pour l'HTL et l'ETL, respectivement. Dans certains cas, on peut également utiliser des couches supplémentaires entre une électrode et une CTL, que l'on nomme alors couches d'injection de charges (« hole injection layers », HIL ou « electron injection layers », EIL). Ces couches peuvent aider à l'injection des charges d'un point de vue énergétique, ou à améliorer l'architecture du dispositif si l'interface entre deux couches est de mauvaise qualité, par exemple.

Lors de la mise en contact des différentes couches, il y a alignement des niveaux de Fermi le long de la structure créant ainsi une barrière de potentiel $V_{built-in}$, et donc une barrière d'énergie $E = q.V_{built-in}$, qui correspond à la différence de travail de sortie entre les deux électrodes. Si une tension négative est appliquée, *i.e.* qu'on injecte les électrons *via* l'électrode de plus haut travail de sortie, la barrière d'énergie augmente et le courant ne passe quasiment pas. Si une tension positive est appliquée, *i.e.* que les électrons sont injectés *via* l'électrode de plus bas travail de sortie, on commence à compenser la barrière d'énergie, mais c'est seulement lorsque $V > V_{built-in}$ que les charges peuvent être transportées par diffusion jusqu'à l'EML. Ainsi, le courant est bloquant dans un sens, et passant dans l'autre sens à partir d'une certaine tension : c'est le comportement d'une diode.

En fonction de l'ordre de l'empilement, on parle de structure directe ou inverse (Fig.1.14). Dans la structure directe, l'anode est déposée en premier et l'injection des trous se fait côté substrat. Cela signifie que la cathode est exposée au milieu extérieur. Or c'est l'électrode la plus fragile puisqu'elle doit préférentiellement avoir un travail de sortie plus faible (Fig.1.13), qui la rend sensible à l'oxydation (au sens d'une perte d'électrons). Dans ce cas, il est donc nécessaire d'encapsuler la structure afin d'en passiver la surface ou de la conserver sous atmosphère inerte. A l'opposé, dans la structure inverse, l'injection des électrons se fait côté substrat et les matériaux plus sensibles sont donc enfouis sous la surface et donc protégés par les couches supérieures.

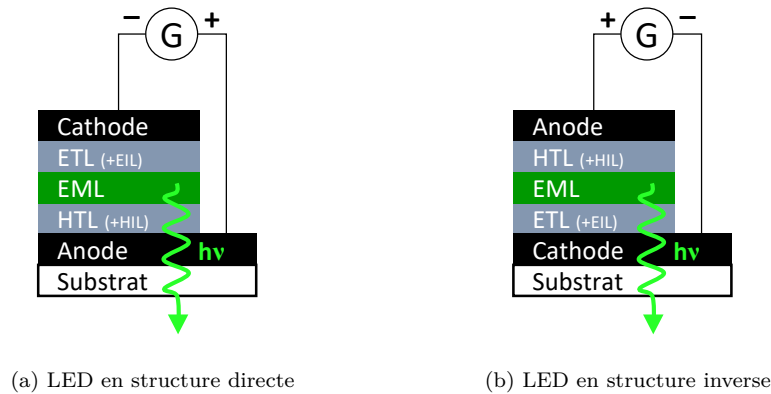


FIGURE 1.14 – Les deux structures LED possibles en fonction de l'ordre de l'empilement.

Malgré ces principes généraux, il n'est pas toujours possible de se placer dans le cas idéal. Par exemple, il est nécessaire d'avoir au moins un côté transparent afin d'extraire la lumière émise, ce qui peut être une forte contrainte pour le choix des matériaux et du type de structure. Les techniques de dépôts peuvent également influencer sur ces choix, car le dépôt d'une couche ne doit pas abîmer la (les) couche(s) inférieure(s) : pour les couches déposées en solution, c'est le choix du solvant qui sera important ; tandis que pour les couches déposées en phase gaz (en particulier l'électrode supérieure) c'est la méthode de dépôt (par exemple l'évaporation est plus douce que la pulvérisation cathodique).

II.2.3 Grandeurs caractéristiques

Luminance

La luminance (L) est une mesure de la luminosité d'une surface comme perçue par l'œil humain. Il s'agit de la puissance émise par unité de surface et d'angle solide, pondérée par la sensibilité de l'œil à toute longueur d'onde, exprimée en cd/m^2 . Ainsi à puissance égale, la luminance est maximale à 555 nm (dans le vert) et diminue jusqu'aux extrémités du domaine visible.

Efficacité quantique externe

L'efficacité quantique externe (EQE) est le rapport entre le nombre de photons émis et le nombre de charges injectées, et peut être séparée en différents sous rendements :

$$EQE = \frac{\text{Nb de photons émis}}{\text{Nb de charges injectées}} = \eta_{inj} \cdot EQI \cdot \eta_{ext} \quad (1.4)$$

η_{inj} est le rendement d'injection, qui correspond au nombre de charges acheminées dans l'EML par rapport au nombre de charges totales injectées. Cela correspond à la capacité du système à transporter les charges jusqu'à l'EML, et dépend des propriétés de la structure utilisée, notamment

les niveaux d'énergies, la mobilité des charges dans chaque couche, et la quantité de défauts dans chaque couche et à chaque interface.

E_{QI} est l'efficacité quantique interne, qui correspond au rendement de conversion des charges en photons par l'EML : elle est liée au rendement quantique (PLQY) et dépend des mêmes voies de recombinaison non-radiatives.

η_{ext} est le rendement d'extraction, qui correspond au rapport entre le nombre de photons qui sortent de la LED et le nombre de photons émis par l'EML. Les pertes s'effectuent par ré-absorption de photons émis par le système, ce qui dépend essentiellement de la transparence et de la morphologie du système (qui peut engendrer des réflexions).

Tension d'allumage

La tension d'allumage (V_{ON}) d'une diode est la tension à partir de laquelle le courant passe et les premières recombinaisons électron-trou permettent l'émission de photons. Elle est principalement liée à la barrière de potentiel $V_{built-in}$ décrite précédemment.

II.2.4 Performances et état de l'art des QLED

Le développement des QLED représente l'application principale des QD, comme en témoigne le nombre grandissant d'articles publiés sur le sujet (Fig.1.15).

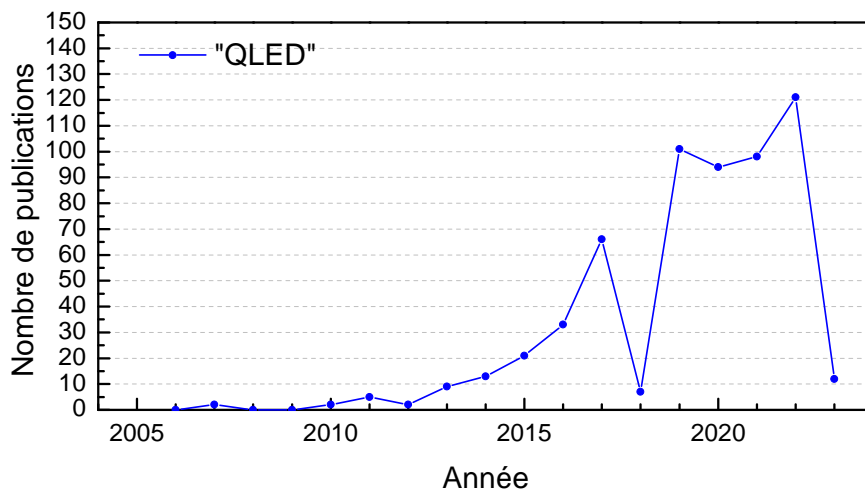


FIGURE 1.15 – Nombre d'articles par année disponibles sur Scopus avec le mot clé « QLED ».

Au cours de leur développement, quatre types de QLED se sont distingués en fonction de la nature (organique ou inorganique) des CTL utilisés (Fig.1.16). En 2006, les QLED de type IV hybrides organique/inorganique utilisant des oxydes métalliques font leur apparition [79] et montrent rapidement des performances supérieures aux autres types, se rapprochant des OLED, si bien qu'elles représentent maintenant le seul type de QLED étudié.

Le Tableau 1.1 résume quelques articles majeurs publiés entre 2013 et 2023, reprenant d'une part les performances (longueur d'onde, PLQY et FWHM, EQE, luminance et tension d'allumage), et d'autre part, la structure des QLED reportés, et ce en fonction du matériau émissif utilisé. La plupart des articles présentés reportent à la fois la synthèse des QD et leur utilisation dans une QLED, toutes les couches étant déposées par spin-coating (sauf les matériaux déposés en voie gaz). Des QLED à base de carbon-QD [80–82] et pérovskites [83, 84] sont également reportées mais ne sont pas présentées en détail ici, ces matériaux étant plus éloignés.

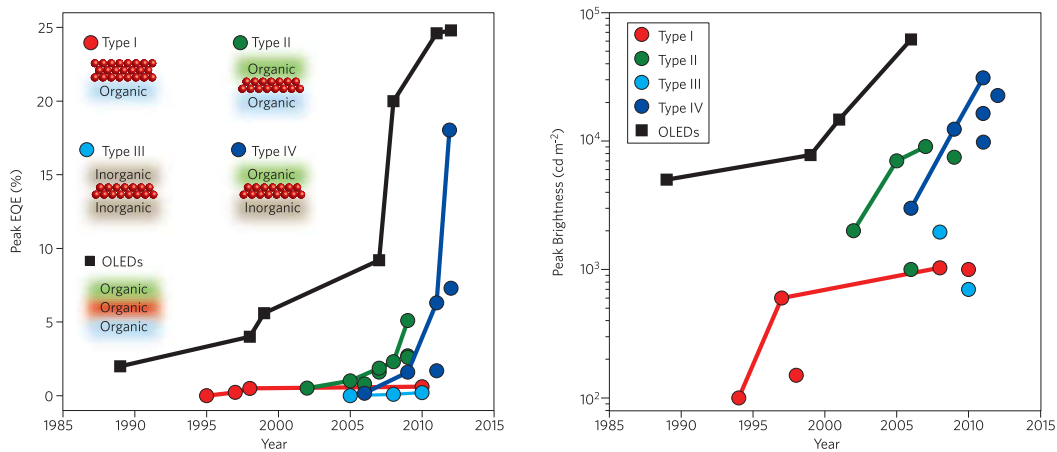


FIGURE 1.16 – Évolution des performances des différents types de QLED rouges jusqu'en 2015. Extrait de Shirasaki *et al.*[33]

Matériau émissif

Nous pouvons remarquer dans un premier temps que les QLED à base de CdSe sont les plus développées : presque tous les articles sur le sujet reportent en même temps la fabrication de LED rouges, vertes et bleues, et certains reportent des LED blanches obtenues par mélange ou empilement des trois couleurs de QD, ou par juxtaposition de trois LED à la manière de pixels. Leurs performances sont variables : des EQE supérieures à 20% dans le rouge et le vert peuvent être atteints, tandis que le bleu reste autour de 10% pour des structures identiques, et nécessite un ajustement des injections de charges pour se rapprocher des 20% (Tab.1.2). Par ailleurs, les dispositifs à base d'InP représentent la grande majorité des QLED sans cadmium. Leurs performances sont encore inférieures, mais commencent à rattraper les QLED CdSe en matière d'EQE, notamment dans le rouge. En revanche, l'utilisation d'InP pour le bleu reste très compliqué, et on voit donc émerger d'autres systèmes à base de matériaux Zn-VI ou I-III-VI, qui semblent prometteurs en matière d'EQE. Cependant, malgré des progrès évidents, les dispositifs sans cadmium restent loin des dispositifs CdSe pour ce qui est de la luminance (Tab.1.2).

De manière générale les valeurs de tension d'allumage augmentent avec l'énergie du photon

TABLE 1.1 – Performances et structures des QLED reportées dans la littérature en fonction du matériau utilisé. La position du substrat est indiquée par une case marron de part ou d'autre de la structure (Fig.1.14). (*matériaux déposés en voie gaz)

	PERFORMANCES						STRUCTURE						
	λ QD (nm)	PLQY QD	FWHM (nm)	EQE _{max} QLED	L (cd/m ²)	V _{on} (V)	Anode	HIL	HTL	EML	ETL	Cathode	
Cd-VI	442	81%	24	17,40%	4635	2,6	ITO*	PEDOT:PSS	TFB	CdZnS/ZnS	TBS-PBO, ZnMgO	Al*	[85]
	475	73%		8,05%	62600					CdSe/ZnSe			
	525	90%		22,90%	614000		ITO*	PEDOT:PSS	TFB	CdSe/ZnSe	ZnO	Al*	[86]
	600	90%		21,60%	356000					CdSe/ZnSe			
	627	84%	21	15,10%	30000	1,5	ITO*	PEDOT:PSS	TFB	CdSe/ZnSe	ZnO	Al*	[87]
	447	85%	19							CdZnS/ZnS			
	519	80%	21				ITO*	PEDOT:PSS	PVK	CdZnSeS/ZnS	ZnO	Al*	[88]
	605	75%	32							CdSeS/Zn			
	Blanc	N/A	N/A	6,80%	16241					Empilement RVB			
	Bleu									CdSe/ZnS			
520	80%	30	10,00%	73000	4	ITO*	PEDOT:PSS	TFB	CdSe/ZnS	ZnO	Al ₂ O ₃ *, ITO*	[89]	
Rouge									CdSe/CdS/ZnS				
Blanc	N/A	N/A							Empilement RVB				
448	82%	20	2,50%	500	7				CdZnS/ZnS				
520	78%	22	3,70%	40000	7	ITO*	PEDOT:PSS	PVK	CdZnSeS/ZnS	ZnO	ITO*	[90]	
611	75%	33	2,90%	5000	7				CdSeS/Zn				
Blanc	N/A	N/A	3,20%	5284	7				Empilement RVB				
455		20	10,70%	4000	2,6				CdSe/ZnS				
537		29	14,50%		2	ITO*	PEDOT:PSS	PVK	CdSe/ZnS	ZnO	Al*	[91]	
625		25	12,00%	21000	1,5				CdSe/ZnS				
448	82%	20	12,40%	3694					CdZnS/ZnS				
520	78%	22	14,60%	82659		ITO*	PEDOT:PSS	PVK	CdZnSeS/ZnS	ZnO	Al*	[92]	
611	75%	33	13,70%	13472					CdSeS/ZnS				
Blanc	N/A	N/A	10,90%	23352					Mélange RVB				
440		26							CdSe/ZnS				
518		27				ITO*	PEDOT:PSS	TFB	CdSe/ZnS	ZnO	Al*	[25]	
652		33							CdSe/CdS/ZnS				
Blanc	N/A	N/A	1,60%	4000	3				Pixels RVB				
InP et InGaP	525	95%	45	7,06%	1836	2,9	Al*	MoO ₃ *	TCTA*	InP/ZnSeS/ZnS	ZnMgO	ITO*	[46]
	490	65%	46	0,20%	74	5	Al*	MoO ₃ *	TCTA*	InGaP/ZnS	ZnO	ITO*	[50]
	485	45%	52	1,00%	1045	2,5	ITO*	PEDOT:PSS	PVK:polyTPD	InP/GaP/ZnS	ZnO	Al*	[93]
	630	95%	42	12,20%	10000	1,8	ITO*	PEDOT:PSS	polyTPD	InP/ZnSe/ZnS	ZnMgO	Ag*	[45]
	630	100%	35	21,40%	100000	2	ITO*	PEDOT:PSS	TFB	InP/ZnSeS/ZnS	ZnMgO	Al*	[94]
	607	73%	48	6,60%	1700	2	Al*	HAT-CN*	CBP*	InP/ZnSeS/ZnS	ZnO	ITO*	[95]
	525	70%	45	1,50%	10490	2,2	Al*	HAT-CN*	TCTA*+NPB*	InP/ZnSeS/ZnS	ZnMgO	ITO*	[96]
	607	82%	63	2,50%	2849		ITO*	PEDOT:PSS	PVK+TFB	InP/ZnSeS/ZnS	ZnO	Al*	[97]
	505	72%	50	3,46%	3900	2,5	Al*	MoO ₃ *	TCTA*	InP/ZnSeS	PFN, ZnO	ITO*	[98]
	Zn-VI	441	70%	32	4,20%	1195	4,5	ITO*	PEDOT:PSS	PVK	ZnSeTe/ZnSe/ZnS	ZnMgO	Al*
429		83%	20	7,83%	2632	5	ITO*	PEDOT:PSS	PVK	ZnSe/ZnS	ZnO	Al*	[52]
III-V	474	80%	75	7,10%	1404	5				ZnCuGaS/ZnS	ZnMgO	Al*	
	605	78%	120	4,90%	6000	4,5	ITO*	PEDOT:PSS	PVK	CuInS/ZnS	ZnMgO	Al*	[99]
Tandem	474	85%	28	21,40%	26800	8,8				CdZnSeS/ZnS			
	534	85%	29	27,60%	115500	6,1	ITO*	PEDOT:PSS ; HAT-CN	PVK	CdZnSeS/ZnS	ZnMgO	Al*	[100]
	622	85%	27	23,10%	65900	5,6			+MoO ₃	CdZnSe/ZnS			

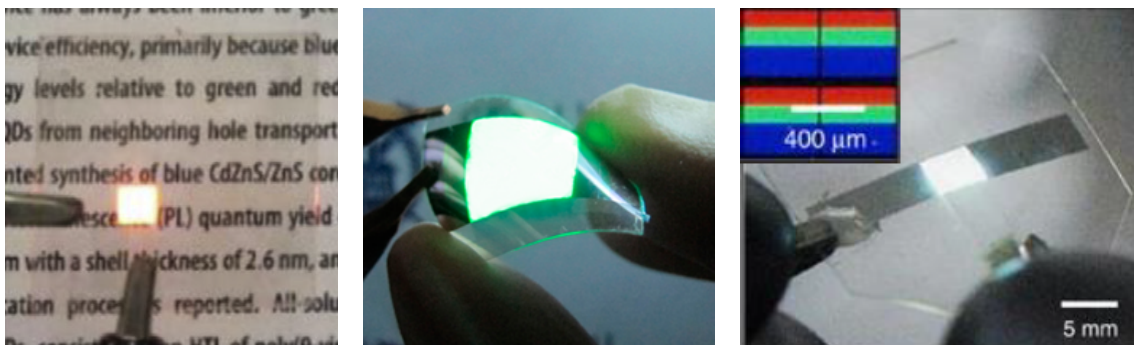
émis (du rouge au bleu) : en effet, malgré des PLQY équivalents pour les trois couleurs, l'électroluminescence du dispositif nécessite l'injection des charges de part et d'autre du bandgap des QD ce qui représente une barrière énergétique plus importante pour les petites longueurs d'onde. Les valeurs de luminance suivent une tendance similaire bien que le vert dépasse parfois le rouge du fait d'une meilleure sensibilité de l'œil humain à ces longueurs d'onde.

TABLE 1.2 – Valeurs records d'EQE et de luminance pour chaque couleur (RVB) de QLED, avec et sans cadmium.

	Rouge		Vert		Bleu	
	EQE	Luminance	EQE	Luminance	EQE	Luminance
CdSe	21,6%	356 000 cd/m ²	22,9%	614 000 cd/m ²	17,4%	62 600 cd/m ²
Sans Cd	21,2%	100 000 cd/m ²	7,06%	10 490 cd/m ²	7,1%	1 404 cd/m ²

Électrodes

Du côté des électrodes, l'ITO (Indium Tin Oxide) est toujours utilisé comme électrode transparente pour ses propriétés de bon conducteur (entre 15 et 120 Ω/\square , fonction de sortie 4,7 eV) très transparent dans le visible, et est alors déposé en premier sur le substrat par pulvérisation cathodique. La contre-électrode est quasiment toujours une couche de quelques centaines de nanomètres d'aluminium déposés par évaporation thermique (fonction de sortie 4,2 eV), technique relativement simple à mettre en œuvre et peu agressive vis-à-vis des couches pré-déposées. Quelques articles reportent tout de même l'utilisation de deux électrodes en ITO pour la fabrication de QLED transparentes (Fig.1.17), au prix d'une baisse en performance due aux dégâts engendrés sur les couches inférieures lors du dépôt d'ITO par pulvérisation cathodique, comme l'ont observé Han *et al.* [90] Ce phénomène peut être endigué dans une certaine mesure en utilisant une couche inorganique tampon qui pourra protéger l'empilement sous-jacent, comme le démontrent Choi *et al.* [89]



(a) Extrait de Han *et al.*[90]

(b) Extrait de Lim *et al.*[98]

(c) Extrait de Choi *et al.*[25]

FIGURE 1.17 – Exemple d'une QLED (a) transparente, (b) flexible et (c) blanche pixélisée.

Couche de transport des électrons

La couche ETL quant à elle est toujours à base de nanoparticules de ZnO (CBM = 4,3 eV ; VBM = 7,6 eV), potentiellement dopées pour modifier les niveaux d'énergie et améliorer l'injection. Outre les niveaux d'énergie, la raison pour laquelle les dispositifs au ZnO sont bien plus efficaces reste incertaine, bien que la mobilité électronique semble avoir un rôle important comme le démontrent Kirkwood *et al.* [101] Dans ce cas, il est alors possible de contrôler cette valeur en effectuant un recuit à différentes températures. Pour leur dépôt, les nanoparticules de ZnO sont dispersées dans un alcool (généralement l'éthanol) et déposées en voie liquide.

Type de structure

En ce qui concerne la structure générale, l'empilement direct est plus courant en particulier avec CdSe. Dans ce cas, l'ITO sert d'anode et l'aluminium de cathode. Le PEDOT:PSS (Annexe B, Fig.B.14) est alors toujours utilisé comme HIL. En effet, ce mélange de deux polymères forme un matériau conducteur et transparent couramment utilisé comme électrode organique. Pour les QLED sa fonction de sortie (5 eV) plus profonde que celle de l'ITO permet de faciliter l'injection des trous. De plus, il est soluble dans l'eau (donc simple à utiliser), et permet d'aplanir la surface d'ITO qui est souvent très rugueuse (ce qui peut compliquer le dépôt des couches suivantes). Une couche HTL est alors déposée principalement en polyvinylcarbazole (PVK Fig.B.15, CBM = 2,2 eV ; VBM = 5,8 eV) ou en Poly(9,9-dioctylfluorene-alt-N-(4-sec-butylphenyl)-diphenylamine) (TFB Fig.B.16, CBM = 2,3 eV ; VBM = 5,3 eV).

Tout de même, des QLED en structure inverse sont également reportées avec l'utilisation d'InP. Cela permet en particulier d'utiliser des matériaux plus sensibles déposés en phase gaz pour les HTL et HIL, mais cela oblige à utiliser l'ITO comme cathode malgré sa fonction de sortie élevée, ce qui peut être contre-productif comme évoqué précédemment.

Développements supplémentaires

D'autres stratégies peuvent être explorées pour améliorer les performances des QLED. Des structures plus complexes peuvent être mises en œuvre. Par exemple, Zhang *et al.* reportent la fabrication de dispositifs « tandems », qui consistent en deux empilements classiques superposés, séparés par un « inter-connecting layer » (Fig.1.18). [100] Ils obtiennent alors des EQE environ deux fois supérieures aux dispositifs simples fabriqués par leurs soins avec les mêmes matériaux, au prix de tensions d'allumage également presque doublées (Tab.1.1). Une ingénierie plus poussée sur les QD peut également aider, notamment l'utilisation de ligands plus stables sous la contrainte électrique. En effet, les ligands organiques peuvent non seulement bloquer les charges, mais aussi se dégrader à leur passage et engendrer une chute des performances après quelques mises sous tension. Pu *et al.* reportent alors l'utilisation de ligands électrochimiquement inertes en surface de

QD de CdSe/CdS. [102]

Enfin, quelques articles démontrent aussi la possibilité de fabriquer des QLED transparentes, flexibles, et de juxtaposer des sources rouges, vertes et bleues pour obtenir du blanc (Fig.1.17) ou toute autre couleur.

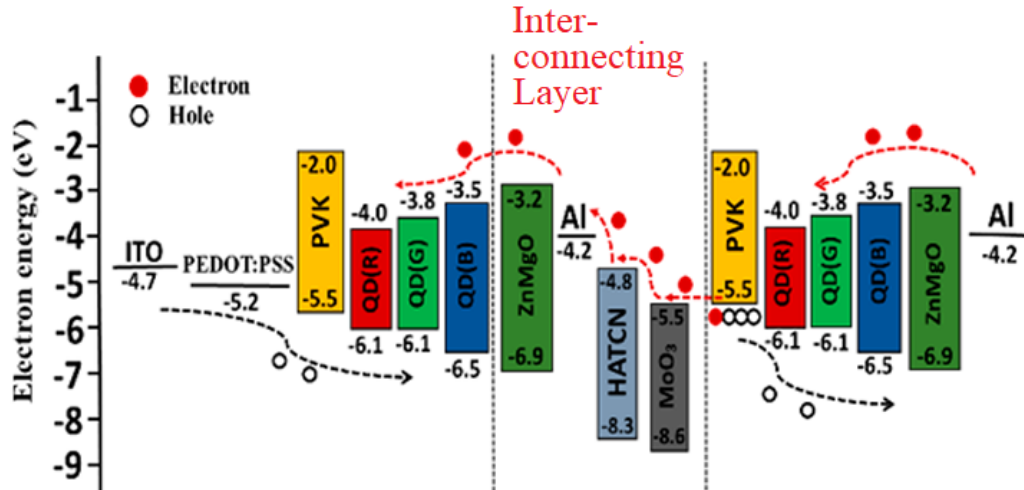


FIGURE 1.18 – Diagramme de bandes des dispositifs QLED tandems, reportés par Zhang *et al.* [100]

— A retenir : les QLED —

Les « quantum-dots light emitting devices » ou QLED sont en plein développement. Les systèmes à base de CdSe ont déjà des performances proches des OLED et démontrent la possibilité de fabriquer des LED flexibles et transparentes, mais souffrent de la toxicité de ces matériaux. Les systèmes sans cadmium commencent à rattraper leurs prédécesseurs notamment grâce à l'InP mais nécessitent encore du travail en particulier pour une émission dans le bleu. Dans tous les cas, les propriétés de luminescence et la toxicité des QLED découle directement des matériaux utilisés, et bénéficierait du développement de nouveaux types de QD, objet de ce projet de thèse avec les matériaux III-N.

III Nitrures d'éléments III et InGaN

Nous avons conclu dans la section précédente par la nécessité de développer de nouveaux systèmes QD. Dans le domaine des semi-conducteurs, l'appellation nitrure d'éléments III (III-N) fait référence en particulier aux trois composés InN, GaN, AlN et à leurs solutions solides (Tableau périodique en annexe C, Fig.C.1). Ceux-ci représentent une alternative intéressante aux systèmes QD actuels. Nous nous intéresserons ici particulièrement à GaN comme point de départ, puis aux solutions solides $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($0 \leq x \leq 1$). Dans cette partie, nous décrirons dans un premier temps les propriétés générales qui font l'intérêt de ces matériaux, puis nous ferons un historique des voies de synthèse de ces matériaux sous forme de QD, et enfin nous aborderons les propriétés opto-électroniques (bandes électroniques et luminescence) des matériaux reportés dans la littérature.

III.1 Propriétés générales

Nous présentons dans cette partie les propriétés des matériaux III-N qui en font des candidats de choix dans le domaine de l'affichage. En particulier, les différentes phases existantes sont présentées ainsi que leurs propriétés de semi-conducteur. Nous aborderons aussi leur biocompatibilité, en opposition aux matériaux couramment utilisés pour les QD.

III.1.1 Structure cristalline et bandgap

Les semi-conducteurs III-N peuvent cristalliser en deux phases stables en conditions atmosphériques : la structure hexagonale wurtzite et la structure cubique zinc blende (Fig.1.19).

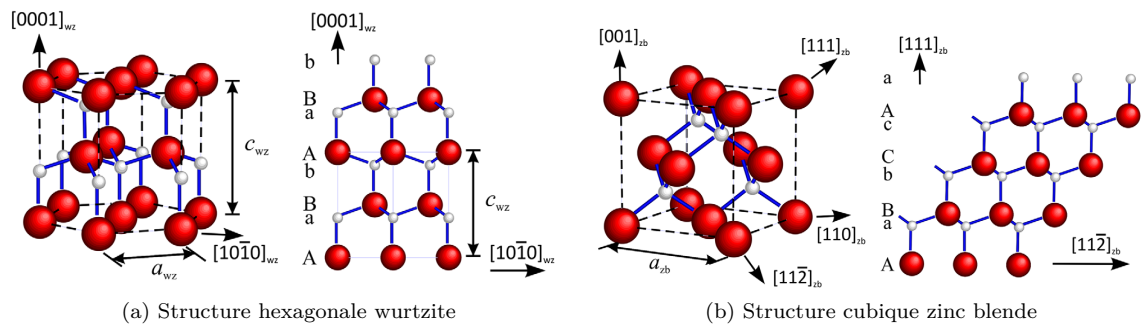


FIGURE 1.19 – Représentation en 3D et en projection des structures possibles pour les composés III-N (●=III; ●=N). Extrait de Frentrup *et al.* [103]

Une troisième structure cubique de type NaCl est également reportée pour GaN mais ne peut être a priori stabilisée qu'à très haute pression, l'équilibre avec la structure wurtzite étant estimée entre 30 et 37 GPa. [104] Pour GaN comme pour InN, la structure wurtzite étant plus facile à stabiliser, elle est plus étudiée et mieux connue. Cependant, une phase d'InN pure est difficile à stabiliser, et

les tentatives de synthèse résultent souvent en la formation d'oxyde ou d'indium métallique, ce qui en fait un matériau moins connu que GaN.

L'intérêt principal des matériaux InGaN est la possibilité d'atteindre une large gamme de longueurs d'onde. En effet, comme expliqué dans la partie II.1.4, il reste compliqué avec les QD actuels d'atteindre toutes les longueurs d'onde visibles (notamment dans le bleu) *via* l'effet seul du confinement quantique. De plus, le rendement quantique tend à baisser pour des particules plus grosses, d'où l'intérêt de coupler dopage et contrôle de la taille pour obtenir un système optimal. Ainsi, pour un alliage de GaN et InN, le bandgap évolue entre les deux extrêmes selon la relation suivante :

$$E_g(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}) = xE_g(\text{InN}) + (1-x)E_g(\text{GaN}) - x(1-x)c \quad (1.5)$$

où c est une constante appelée rayon de courbure. Dans notre cas, GaN ayant un gap dans l'UV et InN dans l'infrarouge (Tab.1.3), il est théoriquement possible d'atteindre toutes les longueurs d'onde intermédiaires, et en particulier, tout le domaine visible. InGaN représente donc un matériau à haut potentiel pour l'opto-électronique, mais ces propriétés sont encore incertaines. En effet, nous allons voir dans la suite de ce chapitre qu'InGaN reste difficile à synthétiser et que les impacts de la taille des particules et du dopage à l'indium ne sont pas encore complètement compris.

TABLE 1.3 – Valeurs des paramètres de bandgap et de maille pour GaN et InN en structure wurtzite et zinc blende conseillées par Wu *et al.* [105] (*Valeurs calculées)

	Wurtzite		Zinc Blende	
	W-GaN	W-InN	ZB-GaN	ZB-InN
Paramètre de maille a (Å)	3,189	3,533	4,50	4,98
Paramètre de maille c (Å)	5,185	5,693	N/A	N/A
Bandgap à 300 K (eV)	3,43	0,64		
Bandgap à 0 K (eV)	3,51	0,69	3,3	0,6
Rayon de courbure (eV)	1,4			
Rayon de Bohr (nm)	2,4*-11	8*		

III.1.2 Non-toxicité et biocompatibilité

Comme nous l'avons déjà abordé, la toxicité est une limitation majeure de l'utilisation des QD. En effet, l'utilisation de matériaux sans danger est nécessaire à une commercialisation au grand public. De plus, les QD peuvent avoir des applications dans des domaines nécessitant un contrôle

sanitaire encore plus élevé.

- Dans le biomédical, ceux-ci peuvent être utilisés comme marqueurs fluorescents, permettant l'imagerie ciblée d'organes ou de cellules, par exemple. Ils peuvent également servir de déclencheurs pour l'administration ciblée de médicaments et de principes actifs, grâce à leur domaine d'émission très fin. [106] Pour ces applications, les QD sont injectés dans le sang : le développement de QD biocompatibles est donc indispensable à l'utilisation *in-vivo*. Les QD peuvent aussi être intégrés dans des capteurs chimiques et biologiques. [107]
- Dans l'agroalimentaire, les QD peuvent servir de filtres pour l'enrichissement de la lumière. [108] Le spectre de la lumière reçue par les cultures sous serres peut ainsi être contrôlé et optimisé pour de meilleurs rendements de production.

D'après leurs études sur des surfaces de GaN avant et après fonctionnalisation par des peptides, Jewett *et al.* concluent que GaN est biocompatible et non-toxique. [109] En effet, ils observent d'abord qu'une quantité négligeable de gallium est extraite en milieu aqueux et ce même en présence de peroxyde d'hydrogène, puis ils démontrent qu'une exposition directe à GaN n'influe pas sur la croissance cellulaire. Park *et al.* font des observations similaires sur des LED InGaN étudiées *in vivo* et *in vitro*. [110] Ils étudient quatre types de dispositifs électroniques, dont une LED InGaN sur silicium encapsulée par une résine epoxy, afin d'observer la réponse biologique face aux dispositifs entiers et à chacun de leurs composants. D'abord, aucune cytotoxicité n'est observée après les études *in vitro* en présence de cellules en croissance. Ensuite, l'implantation dans des souris n'entraîne pas de réponse immunitaire systématique, mais une réduction locale de la réponse immunitaire due à la présence de gallium. Cet effet est considéré comme bénéfique pour l'implantation *in vivo* de dispositifs à base d'InGaN car il permet de réduire les inflammations locales et les réactions immunitaires aux autres composants.

III.2 État de l'art des synthèses

Cette partie reprend les voies de synthèse reportées pour la formation de GaN et d'InGaN. Une première partie aborde la formation de films minces en voie gazeuse, méthodes qui permettent l'obtention de matériaux de qualité. Cela nous permettra d'obtenir des références de leurs propriétés à l'état massif. Les voies de synthèse de nanomatériaux sont ensuite présentées, d'abord en phase gaz, puis en phase liquide.

III.2.1 Dépôt en phase vapeur

Deux techniques de croissance sont classiquement utilisées pour la croissance de GaN et InGaN :
Épitaxie par jet moléculaire

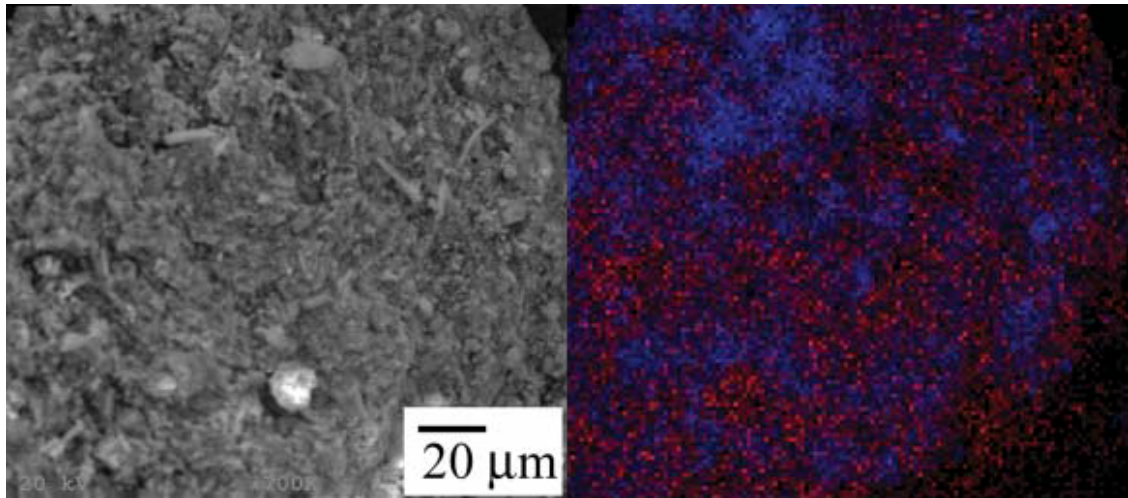
L'épitanie par jet moléculaire ou « molecular beam epitaxy » (MBE) est une technique de PVD où les niveaux de vide sont très poussés et les vitesses de dépôt faibles permettant la croissance par épitanie. Ces limitations en font une technique peu adaptée à l'industrie, mais les matériaux résultants sont plus purs puisque les précurseurs sont inorganiques, c'est donc une méthode plutôt adaptée à la recherche. Plusieurs articles reportent l'étude d'InGaN synthétisé par MBE [111–115] et en 2015 Aseev *et al.* reportent sa synthèse dans toute la gamme de compositions. [115] Ils observent alors un décalage des figures de diffraction dû à l'agrandissement de la maille *via* l'incorporation des atomes d'indium plus gros que ceux de gallium, ainsi qu'un décalage du pic de luminescence vers les hautes longueurs d'onde. Ils en déduisent un rayon de courbure entre 1,2 et 4,5 eV, mais malheureusement ils n'indiquent pas les quantités d'indium présentes dans chaque échantillon.

Épitanie en phase vapeur aux organométalliques

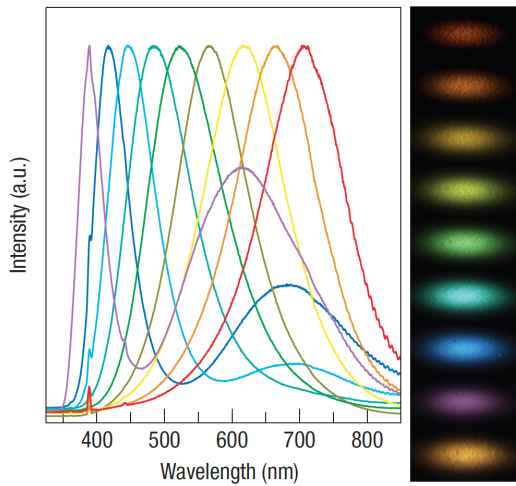
L'épitanie en phase vapeur aux organométalliques ou « metal-organic vapor phase epitaxy » (MOCVD) est une technique où les précurseurs sont amenés par un gaz vecteur vers le substrat chauffé. C'est une méthode hautement reproductible avec des vitesses de croissance élevées et permettant un dépôt simultané sur plusieurs substrats, ce qui la rend adaptée à l'échelle industrielle. Cependant, il peut être difficile d'éviter une pollution due aux résidus organiques mal évacués lors de la pyrolyse des organométalliques. Il s'agit de la technique utilisée pour la croissance des couches de GaN et/ou InGaN dans les LED commercialisées. Cette méthode peut également être utilisée pour la croissance de nanostructures de type nano-fils ou nanorods pour étudier l'impact de la morphologie ou de la taille sur les propriétés du matériau. [116–120] En 2007, Kuykendall *et al.* reportent la synthèse de nanofils dans toute la gamme de compositions et observent le décalage attendu du pic de luminescence (Fig.1.20b).

III.2.2 Croissance de QD en voie gaz

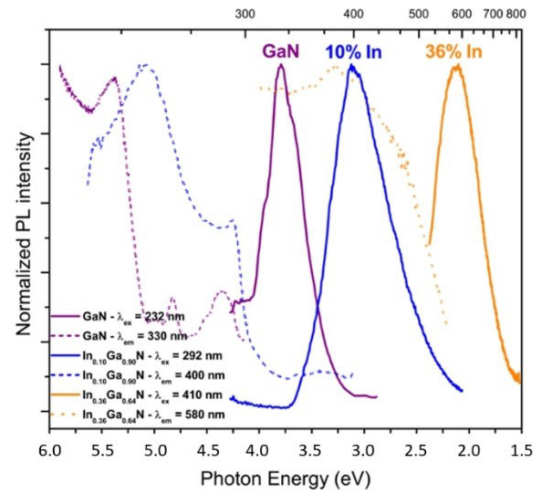
En 1998, Ramvall *et al.* reportent la croissance de QD de GaN par « Metal Organic Chemical Vapor Deposition ». [124] Sur un substrat en silicium, ils déposent d'abord à 1110°C une couche d'AlN, une couche d'Al_{0,15}Ga_{0,85}N et une fine couche de Si avant d'y faire croître des QD de différentes tailles en fonction du temps de dépôt, et observent alors un léger décalage (de l'ordre du meV) du pic de luminescence avec la réduction en taille. Cependant, les QD sont des îlots avec des diamètres plus grands que leurs épaisseurs (rapport diamètre/épaisseur = 3) ce qui rend difficile l'estimation de la taille à prendre en compte pour le confinement : si l'on considère le diamètre, on se trouve tout juste dans le domaine de confinement ce qui expliquerait la faible modulation du bandgap.



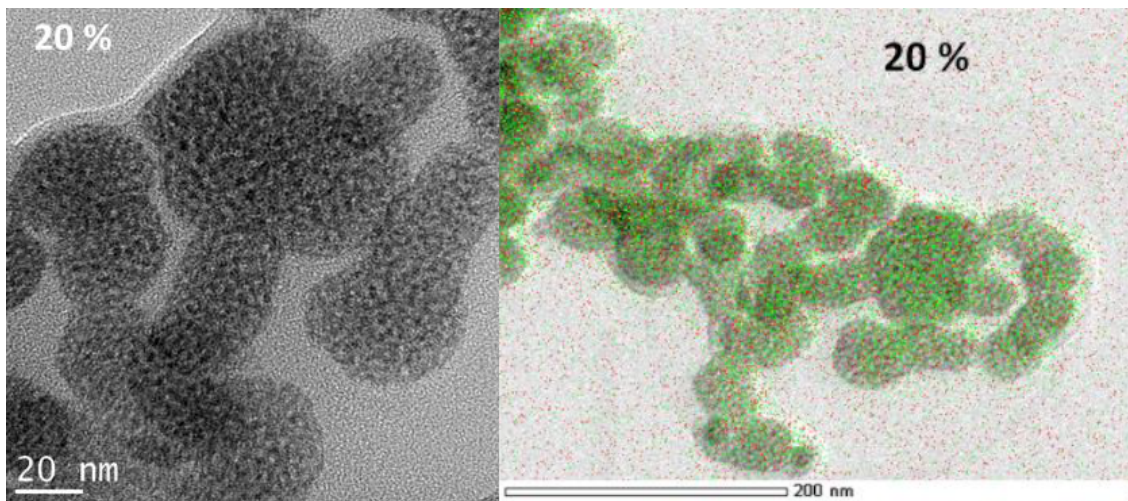
(a) Image MEB et cartographie élémentaire EDS (●=In; ●=Ga) d'un échantillon d'InGaN synthétisé à partir d'azotures. Extrait de Choi *et al.* [121]



(b) Spectres de photoluminescence et photos de différents échantillons de nanofils d'InGaN synthétisés par MOCVD. Extrait de Kuykendall *et al.* [116]



(c) Spectres de photoluminescence de nanoparticules d'InGaN synthétisées dans le toluène supercritique. Extrait de Giroire *et al.* [122]



(d) Images TEM et cartographie élémentaire EDS (●=In; ●=Ga) d'un échantillon d' $\text{In}_{0,25}\text{Ga}_{0,75}\text{N}$ synthétisé à partir des cupferronates dans le toluène supercritique. Extrait de Giroire *et al.* [123]

FIGURE 1.20 – Extraits de différents articles reportant la synthèse d'InGaN.

En 2000, NishaPreschilla *et al.* reportent à leur tour l'observation du confinement quantique dans GaN. [125] Par pulvérisation cathodique d'une cible en GaAs sous atmosphère N₂, ils déposent des couches minces de W-GaN dont les tailles de cristallites varient entre 3 nm à 400°C et 16 nm à 550°C, et observent une évolution du bandgap entre 3,4 eV et 4,1 eV.

En 2005, Yoon *et al.* font une observation similaire sur des films nanocristallins de GaN déposés par « Pulsed Laser Ablation ». [13] Une cible est préparée à base de microparticules de W-GaN préalablement synthétisées à 1050°C par la réaction entre NH₃ et du gallium métallique fondu. Des dépôts sont effectués sous 1 à 100 Pa de pression d'argon, résultant en films de W-GaN dont les cristallites diminuent avec la pression entre 13 et 5,5 nm ce qui engendre une évolution du bandgap entre 3,38 et 4 eV. Ils observent également par diffraction des rayons X la présence d'une phase de Ga₂O₃ qu'ils attribuent à la présence d'oxygène lors de la préparation préalable des poudres de GaN.

En 2021, Ho *et al.* reportent la préparation de nanoparticules de GaN par réaction en phase gazeuse de GaMe₃ avec NH₃. [126] Le mélange gazeux porté par une phase d'argon traverse alors le plasma dans un réacteur tubulaire avec différents temps de résidence entre 51 et 194 ms résultant en nanocristaux de tailles variables entre 4,9 et 3,2 nm fortement agrégés. Les particules sont alors déposées sur un substrat par gravité pour pouvoir être analysées. Les analyses DRX démontrent la présence d'une seule phase de W-GaN, et les affinements Rietveld effectués sur les échantillons à plus petit temps de résidence donnent des diamètres de cristallites de $3,4 \pm 0,2$ nm selon les axes a et b et $5,8 \pm 0,2$ nm selon l'axe c, soit en moyenne 4,2 nm. Les analyses MET donnent quant à elles un diamètre moyen de $3,2 \pm 1$ nm. L'écart significatif s'explique par la difficulté liée à l'échelle nanométrique aussi bien pour la DRX que pour le MET. Malgré tout, on peut considérer une taille caractéristique proche de 4 nm. Les analyses XPS montrent la présence de liaisons Ga-N avec un déficit en azote (rapport N/Ga de 34:100) ainsi que la présence de liaisons Ga-O en surface des nanoparticules. Les lacunes V_N sont tenues responsables de la faible intensité du signal excitonique observé en photoluminescence. Malgré tout, ils mesurent par absorption UV-visible un bandgap entre 5,5 et 5,6 eV.

III.2.3 Synthèse solvothermale de nanoparticules

En 1999, Mičić *et al.* reportent la synthèse de nanoparticules de GaN dans la trioctylamine *via* la décomposition de l'imide polymérique [Ga(NH)_{3/2}]_n. [127] La réaction est effectuée à 360°C pendant 24h sous un flux d'ammoniac, après quoi un mélange de trioctylamine et hexadecylamine est ajouté et laissé à 220°C pendant 10h. Les particules de structure zinc blende obtenues sont non agrégées et stables à faibles concentrations (moins de 5% massique) dans l'hexane grâce aux

tensio-actifs utilisés. La taille des particules est estimée à 3 nm par MET avec un domaine cohérent estimé à 2 nm par DRX. Un large pic de luminescence est observé avec un épaulement attribué à la présence de ligands.

Ces travaux ont été reproduits en 2009 par Hsieh *et al.* dans le but d'être adapté à la synthèse d'InN, [128] résultant en une mesure de bandgap à une valeur supérieure pour des tailles similaires. Le remplacement de Ga par In en revanche résulte en la formation d'indium métallique et d'In₂O₃. Une autre voie est alors explorée : la réaction d'InBr₃ avec NaNH₂ dans l'hexadécane sous atmosphère N₂. [129] Après 10h à 250°C, des particules agrégées sont obtenues, et une phase de W-InN est principalement identifiée malgré la présence d'indium métallique. Un traitement à l'acide nitrique (3,4 wt.%) suivi d'une immersion dans l'oleylamine permettent l'élimination de l'indium métallique et la séparation et fonctionnalisation des particules qui peuvent ensuite être dispersées dans le toluène à haute concentration. La synthèse d'InGaN à différentes concentrations a également été prouvée, mais aucune luminescence n'a été observée et les bandgaps mesurés par absorption UV-visible sont loin des valeurs attendues.

En 2004, Sardar *et al.* reportent pour la première fois la synthèse de cupferronates de gallium (Ga(C₆H₅N₂O₂)₃) et leur réaction avec l'hexaméthylsilazane (HMDS) pour la synthèse de nanoparticules de GaN. [130] Le précurseur de gallium est préalablement synthétisé à partir de cupferrons et d'halogénures de gallium, puis réagit avec la source d'azote dans le toluène à 240°C pendant 2h. Ils font l'hypothèse, soutenue par des analyses RMN, que la décomposition des cupferronates donne lieu à la formation d'un intermédiaire GaO_{1,5} qui est ensuite nitruré par HMDS. Les particules obtenues sont non agrégées, et la taille peut être réduite par ajout d'un surfactant. La méthode a également été adaptée pour la synthèse de nanoparticules d'AlN, [131] d'InN de différentes morphologies, [132] et d'InGaN à 5 et 10 at% d'indium. [133]

En 2006, Choi *et al.* étudient la synthèse d'InGaN à partir d'azotures In_xGa_{1-x}(N=N=N)₃. [121] Une réaction de 4h à 280°C après une montée en température de plus de 24h résulte en la formation d'InN et InGaN de structure wurtzite. Les particules ont des morphologies très hétérogènes, sont fortement agrégées et les échantillons synthétisés en présence de gallium et indium présentent une ségrégation de phases (Fig.1.20a). Aucune mesure de bandgap n'est reportée et la fluorescence montre des contributions rouges et vertes pour tous les échantillons.

En 2016, Giroire *et al.* explorent la microfluidique supercritique pour l'élaboration de nanoparticules de GaN et d'InGaN. [123] Est d'abord reportée la synthèse continue de nanoparticules de ZB-GaN à partir d'un précurseur unique, le tris(diméthylamido)gallium(III), dans un réacteur tubulaire jusqu'à 450°C et 345 bar. [134] Dans le cyclohexane, des particules agrégées de 3,1 nm sont formées avec une surface couverte de fonctions NMe₂. Dans le mélange hexane/ammoniac des

particules plus petites de 2,8 nm mais toujours agrégées sont formées avec majoritairement des fonctions amines en surface. Ensuite, une stratégie visant à adapter la synthèse pour l'ajout d'indium est adoptée. [122] Plusieurs précurseurs sont explorés, en particulier les iodures et cupferronates de gallium avec une seconde source d'azote (TMS_3N ou HMDS) dans le toluène. Une structure zinc blende est majoritairement identifiée potentiellement mélangée à une structure wurtzite, et les analyses XPS indiquent la présence de liaisons Ga-N en surface et pas de liaisons Ga-Ga ou Ga-O. Les particules sont fortement agrégées, et les analyses élémentaires par STEM-EDS montrent une répartition homogène entre Ga et In à l'échelle des agrégats (Fig.1.20d). Ils démontrent la possibilité d'incorporer de l'indium à différentes concentrations jusqu'à 36 at% afin d'engendrer un décalage du pic de luminescence dans le visible (Fig.1.20c).

Enfin, en 2020 Gaiser *et al.* reportent la synthèse de nanoparticules de GaN dans des sels fondus. [135] Une réaction préalable entre GaCl_3 et KNH_2 engendre la formation de $\text{Ga}(\text{NH}_2)_3$ dont la décomposition à 300°C pendant 1h dans un liquide ionique permet la formation de nanoparticules de GaN. La structure zinc blende est identifiée par DRX et MET, et les images montrent des nanoparticules fortement agrégées de 3 à 8 nm. La spectroscopie UV-visible indique un bandgap de 3.9 eV, cependant l'échantillon sous lumière UV émet une intense lumière verte associée à une large bande centrée autour de 523 nm. Tout de même le spectre de photoluminescence présente une contribution vers 330 nm de très faible intensité qui peut être attribuée à la recombinaison excitonique.

III.3 Propriétés opto-électroniques

Dans cette partie, un comparatif des propriétés des matériaux évoqués dans la partie précédente sera présenté. Le but ici est de comprendre l'état actuel de la compréhension concernant les propriétés d'émetteur de GaN et d'InGaN. Nous nous concentrerons d'abord sur GaN, pour lequel le phénomène de confinement quantique est reporté. Ensuite, nous étudierons l'impact de la concentration en indium sur le bandgap des phases InGaN. Enfin, nous aborderons les émissions de défauts couramment reportées pour ces matériaux.

III.3.1 Bandes électroniques et luminescence excitonique

Le confinement quantique dans GaN

La Figure 1.21 reprend les valeurs de bandgap optique en fonction de la taille de différents nanocristaux de GaN reportée dans les articles précédemment cités. La courbe représente l'évolution théorique de la structure wurtzite, calculée avec l'équation 1.3 où les valeurs de masse effective d'un électron et d'un trou sont prises respectivement à $m_e = 0,22m_0$ et $m_h = 1,1m_0$, où m_0 est

la masse invariante d'un électron (d'après Yoon *et al.* [13]). Cette courbe permet d'estimer une tendance mais reste basée sur un modèle simple ne prenant pas en compte les interactions entre le trou et l'électron d'une même paire excitonique.

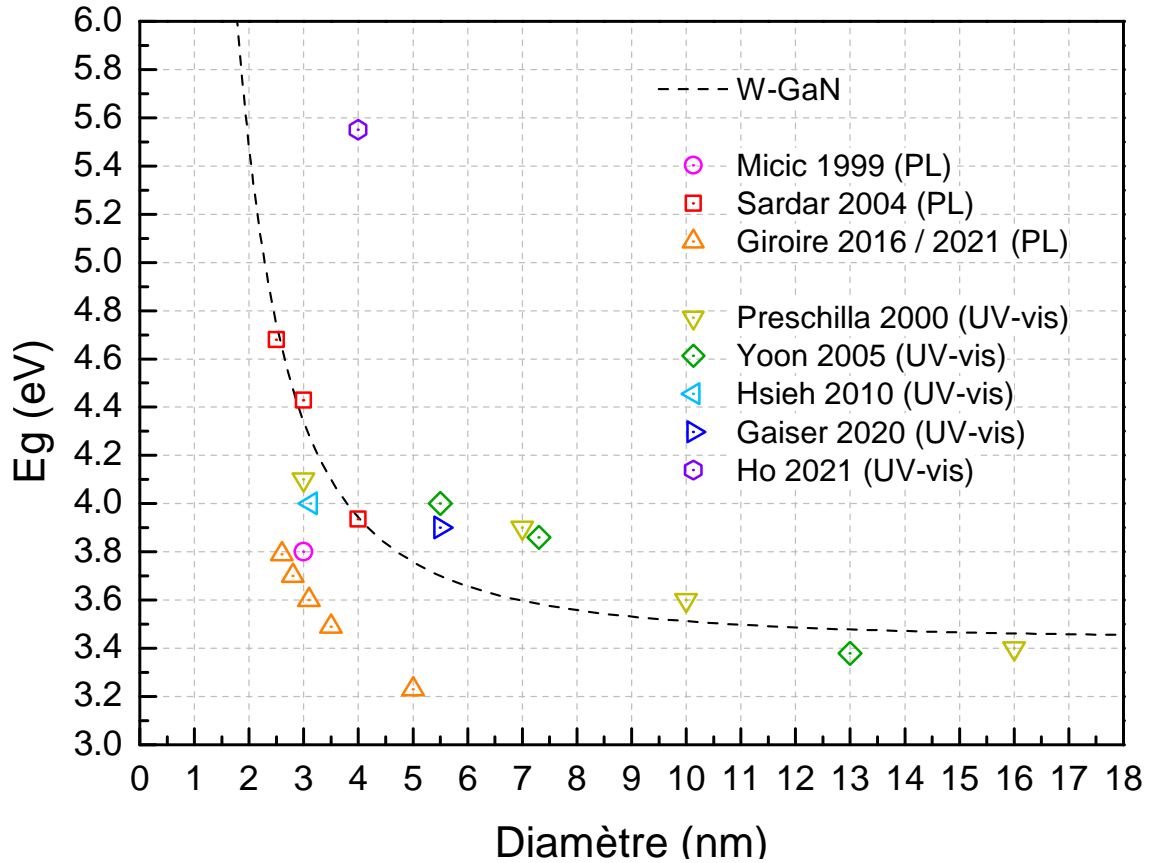


FIGURE 1.21 – Courbe théorique recalculée à partir des valeurs de Yoon *et al.* [13], et valeurs expérimentales du gap optique de nanoparticules de GaN en fonction du diamètre, mesuré par photoluminescence (PL) ou spectroscopie UV-visible (UV-vis). [13, 122, 125–127, 129, 130, 134, 135]

La tendance générale des points expérimentaux ne correspond que moyennement à la courbe théorique. Des écarts significatifs peuvent provenir d'une mauvaise estimation de la taille des nanoparticules, d'une incertitude sur la structure obtenue, d'impuretés et/ou de défauts dans le matériau et/ou à sa surface, ou encore d'erreurs dans la mesure du bandgap. En effet, les points expérimentaux sont séparés en deux catégories en fonction de la méthode de mesure : par photoluminescence (PL) ou absorption UV-visible (UV-vis). Cette distinction peut être nécessaire car l'évaluation du bandgap par photoluminescence mène généralement à une sous-estimation de la valeur réelle, d'abord car la luminescence provient souvent non pas de transitions entre CBM et VBM mais entre des niveaux donneurs et accepteurs proches, mais aussi car à température ambiante l'énergie thermique disponible réduit l'énergie qu'il est nécessaire de fournir pour engendrer la luminescence. En effet, ici on observe que les valeurs mesurées par PL sont plutôt en dessous de

la courbe théorique. D'autre part, la mesure par absorption UV-visible est également controversée pour la mesure de bandgap en présence d'un confinement quantique. [136] Enfin, dans le cas de nanoparticules ou de couches minces polycristallines, les tailles à considérer pour le confinement des excitons peuvent être incertaines (taille des cristallites ou taille des particules) et les écart-types très élevés à cause d'une incertitude de mesure ou d'une haute dispersité en tailles, auquel cas une valeur moyenne est utilisée.

De plus, les propriétés physiques même du GaN ne font pas toujours l'objet d'un consensus. En particulier, le rayon de Bohr peut être calculé à 2,4 nm pour GaN, [105] mais est souvent considéré d'un point de vue expérimental comme proche de 11 nm [13, 125] comme le suggère l'évolution du bandgap en fonction de la taille (Fig.1.21).

La solution solide InGaN

La Figure 1.22 reprend les valeurs de bandgap optique de InGaN en fonction de la composition reportées dans les articles précédemment cités, comparées aux courbes théoriques calculées à partir des valeurs du Tableau 1.3 et de l'équation 1.5. Pour la structure zinc blende, le rayon de courbure étant indéterminé, on a choisi le même que pour la structure wurtzite. En légende sont précisées les structures identifiées (W : wurtzite; ZB : zinc blende) les méthodes utilisées pour la mesure du bandgap (PL : photoluminescence; UV-vis : spectroscopie d'absorption UV-visible) et la voie de synthèse (MBE : film par « molecular beam epitaxy »; S-NP : nanoparticules par voie solvothermale; CVD-NW : croissance de nanofils par « chemical vapor deposition »).

L'évolution du bandgap avec l'incorporation d'indium suit la courbe théorique, avec malgré tout des écarts significatifs (jusqu'à 1,2 eV) supérieurs à l'écart entre les deux structures. L'écart à la courbe théorique pourrait être expliqué par l'incertitude concernant les paramètres utilisés notamment le rayon de courbure. Cependant, même au sein d'une même série d'expériences, des fluctuations importantes peuvent être observées, ce qui indique une faible reproductibilité des résultats reportés. Comme dans la section précédente des erreurs peuvent naître d'une difficulté à mesurer le bandgap et/ou, dans ce cas, la composition réelle du matériau. On remarque par exemple sur les résultats de Kuykendall *et al.* que la mesure par absorption UV-visible semble plus précise que celle par photoluminescence qui donne des résultats plus disperses. Dans le cas des matériaux de taille nanométrique, le confinement quantique pourrait entraîner une augmentation du bandgap, mais à part pour les extrêmes GaN et InN, les points correspondant aux nanoparticules ne se situent pas plus au-dessus de la courbe théorique que les autres.

La grande majorité des points correspond à des matériaux synthétisés en voie gaz. En effet, il y a très peu de rapport sur la synthèse d'InGaN sous forme de nanoparticules colloïdales, [128, 133] pour lesquelles rien n'est reporté à des concentrations en indium dépassant 36 at.% [122] (autre

InN). Même en voie gaz, la quantité de points diminue dans la partie riche en indium, et les écarts à la théorie augmentent. Cela témoigne de la difficulté d'observer la luminescence pour des hautes concentrations en indium, en particulier en voie solvothermale. InN lui-même est un matériau difficile à synthétiser et c'est seulement récemment que son bandgap a été considéré comme égal à 0,64 eV : en effet, il a longtemps été mesuré entre 1 et 2 eV. [137] Dans le cas de Kuykendall *et al.*, [116] toute la gamme est explorée avec de nombreux points mais un écart de plus en plus important se développe avec l'enrichissement en indium, et un gap de 1,2 eV est mesuré pour InN. En conséquence, il devient difficile d'évaluer le rayon de courbure pour InGaN. De nos jours il est considéré égal à 1,4 eV d'après les études les plus récentes. Cependant, il a par le passé été calculé de l'ordre de 0,5 eV, et mesuré expérimentalement à 1 eV, [137] valeur qui a longtemps été prise comme référence.

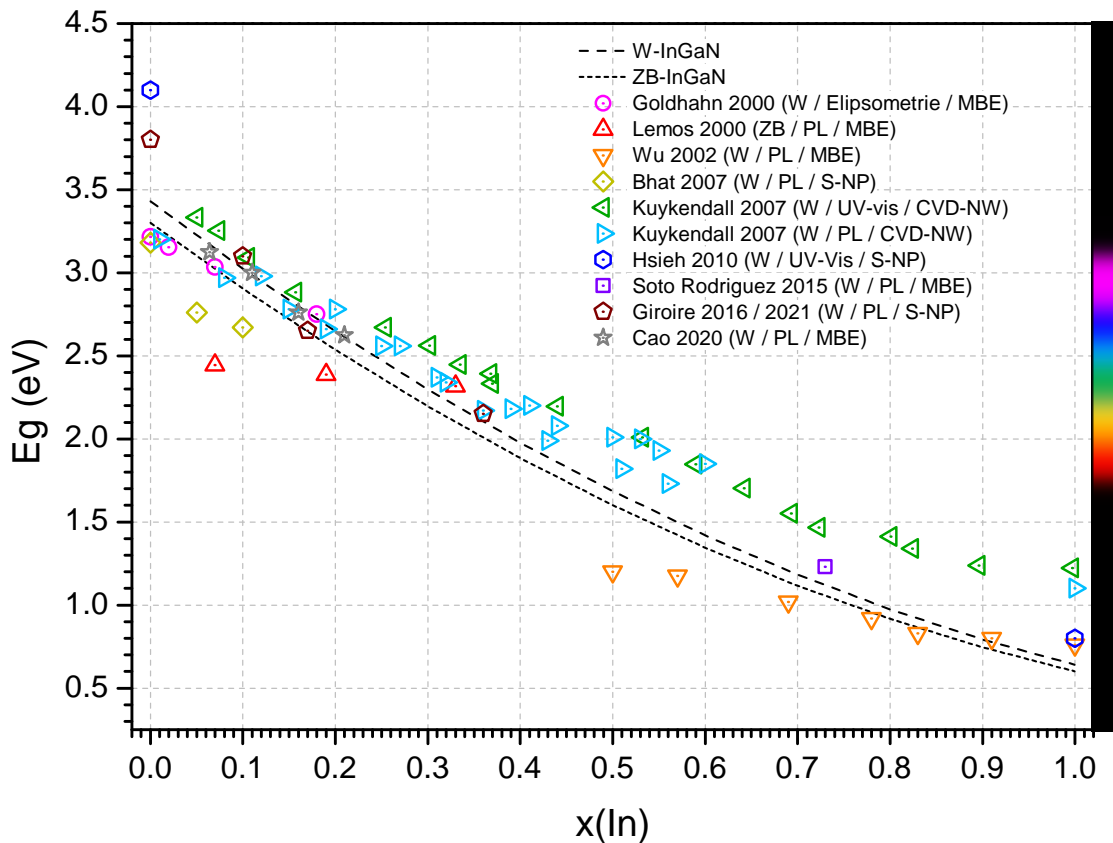


FIGURE 1.22 – Valeurs expérimentales [111–114, 116, 122, 133, 134] du gap optique de InGaN en fonction de la fraction molaire d'indium comparées à la courbe théorique. Les valeurs théoriques ont été calculées à partir des valeurs de gap de GaN et InN et du rayon de courbure conseillé par Wu *et al.* [105] et Chen *et al.* [138] (W : wurtzite; ZB : zinc blende; PL : photoluminescence; UV-vis : absorption UV-visible; MBE : « molecular beam epitaxy »; S-NP : nanoparticules en voie solvothermale; CVD-NW : nanofils *via* « chemical vapor deposition »).

III.3.2 Luminescence de défauts

Comme expliqué précédemment dans la partie I.1.2, la luminescence excitonique est parfois parasitée par des bandes à plus basses énergies provenant de niveaux électroniques situés dans la bande interdite créés soit par des défauts intrinsèques (lacunes, substitutions ou atomes interstitiels) soit par un dopage (intentionnel ou non). Dans le cas de GaN, de nombreuses bandes visibles sont reportées comme l'ont résumé Reshchikov *et al.* (Fig.1.23a) [139] Cependant, des études plus récentes suggèrent que certaines bandes couramment observées peuvent être attribuées à la présence de carbone, intentionnelle ou non [140–142] comme le résumant Zimmermann *et al.* (Fig.1.23b).

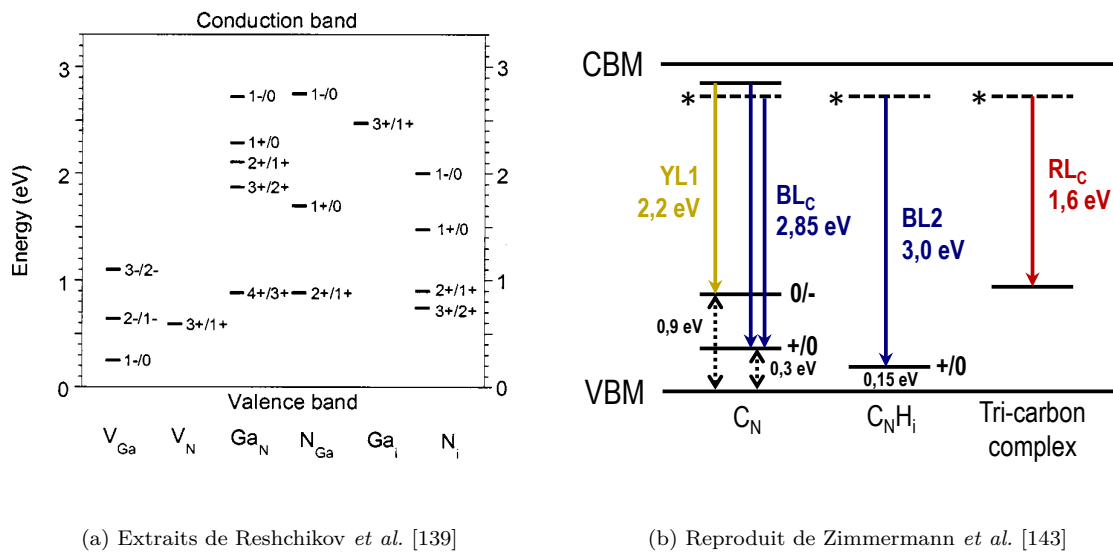


FIGURE 1.23 – Représentation des niveaux d'énergies associés (a) aux défauts intrinsèques et (b) à la présence de carbone dans GaN.

Bande YL1

La bande YL1 provient du remplacement d'atomes d'azote par des atomes de carbone (C_N). Il s'agit de la position la plus probable pour un atome de carbone dans un cristal de GaN, C et N ayant des rayons très proches. En effet, l'énergie de formation de C_N a été calculée à 1-2 eV contre plus de 5 eV pour des substitutions au gallium (C_{Ga}) et des carbones interstitiels (C_i). C_N crée un niveau d'énergie accepteur à 0,9-1,1 eV au-dessus de la bande de valence, qui donne lieu à une émission autour de 2,2 eV par transition avec la bande de conduction. La bande de luminescence est alors toujours décrite comme asymétrique, avec une pente plus forte du côté des hautes énergies (Fig.1.24). Cette association est également confirmée expérimentalement par la dépendance entre la concentration en carbone et le nombre de trous piégés. Ce type de défaut est plus probable lors d'un dopage en carbone du fait de la proximité en taille entre C et N. En effet, l'énergie de formation de C_N est calculée à 1-2 eV contre plus de 5 eV pour C_{Ga} ou C_i . [144–146]

Ainsi, la bande YL1 est la plus souvent observée.

Bande BL_C

Les défauts C_N donnent également lieu à une autre bande dans le bleu. En effet, lorsque la bande YL1 est observée, l'augmentation de la puissance de la source d'excitation peut faire apparaître une bande autour de 2,85 eV nommée BL_C résultant d'un niveau donneur entre 0,25 et 0,48 eV au-dessus de la bande de valence. On peut également observer cette bande dans les matériaux où les niveaux d'énergies de YL1 sont naturellement compensés. Il est donc théorisé que cette bande bleue provient des mêmes défauts que YL1 mais n'apparaît qu'après saturation de cette dernière.

Bandes BL_2 et RL_C

D'autres bandes sont identifiées lors de l'augmentation en concentration de carbone. La présence de C_i crée une bande bleue BL_2 causée par les interactions entre C_i et C_N , située vers 3,0 eV. A plus haute concentration, des complexes multi-carbone peuvent également se former, [147] notamment des complexes tri-carbone qui créent une bande rouge RL_C autour de 1,6 eV. Cependant, ces autres contributions nécessitent la formation de défauts plus difficiles à stabiliser et sont donc plus rares.

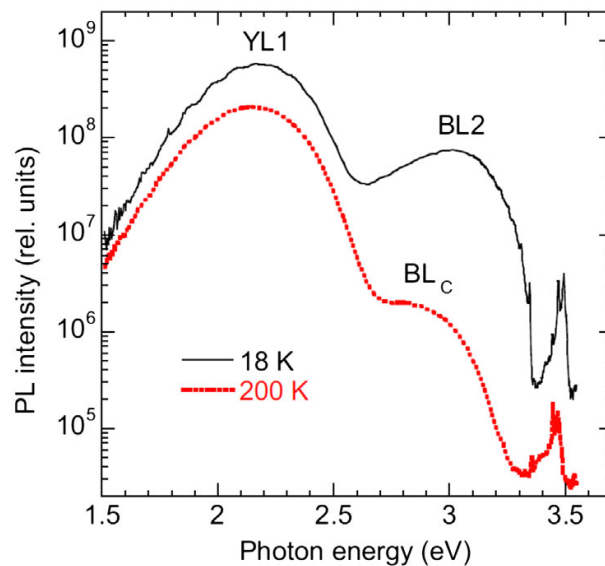


FIGURE 1.24 – Spectre de photoluminescence d'un échantillon de GaN montrant les bandes de luminescence YL1, BL_2 et BL_C . Extrait de Zimmermann *et al.* [143]

Ces études peuvent permettre d'identifier l'origine d'une luminescence visible de GaN. Cependant, toutes ces observations sont faites sur des échantillons de GaN déposés en phase gaz, or pour des structures nanométriques, il est probable que le décalage des niveaux CBM et VBM *via* le confinement quantique entraîne une modification des énergies mises en jeu.

————— *A retenir : nanoparticules III-N* —————

GaN et InGaN sont des matériaux d'intérêt pour l'éclairage et l'affichage et sont déjà largement utilisés sous forme de couches minces dans les technologies LED inorganiques. De plus, ce sont des matériaux non-toxique biocompatibles ce qui élargit les domaines d'application envisageables. Cependant, très peu d'articles reportent leur synthèse sous forme de nanoparticules et les études concernant la modulation du bandgap par confinement quantique et la modification du rapport In/Ga donnent encore des résultats peu reproductibles, en particulier pour les hautes concentrations en indium. Les voies de synthèse en solvant organique existantes sont également très longues, avec des temps de réaction de plusieurs heures, et aucun report n'est fait sur l'obtention de suspensions colloïdales stables. De plus, la fluorescence excitonique n'est pas toujours observée malgré une modification effective du bandgap, due à la présence de défauts dans le matériau. Ainsi la fluorescence de ces matériaux reste difficile à contrôler et ce même avec les méthodes de dépôt en voie gaz.

En outre, rien n'est reporté à notre connaissance sur la formation de nanoparticules stables à hautes concentrations et sur leur dépôt sous forme de films minces, nécessaire à l'application dans les technologies QLED.

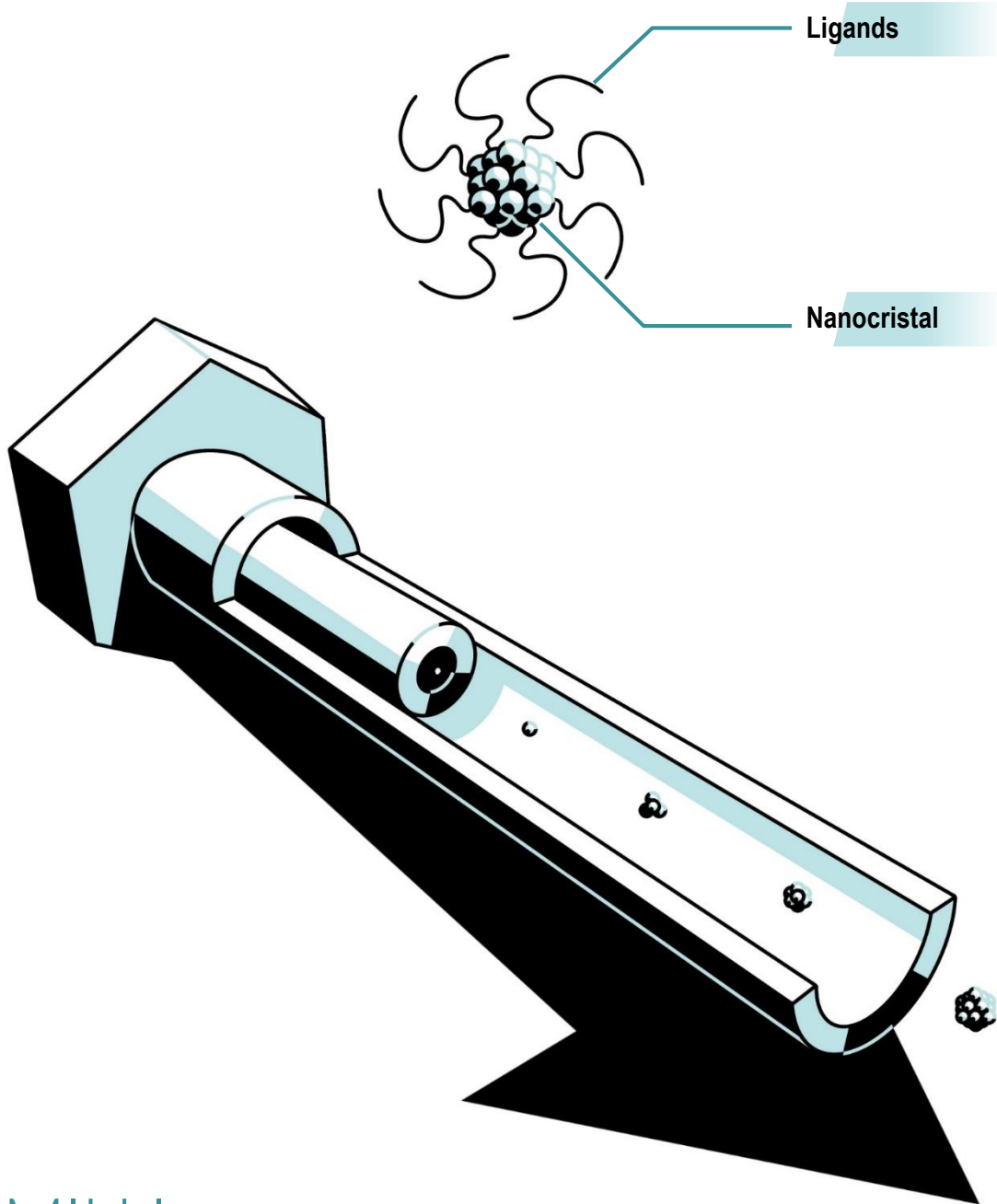
IV Conclusion et objectifs de la thèse

Ce premier chapitre d'introduction nous a permis de définir le contexte scientifique et technologique dans lequel se place ce projet de thèse. D'une part, une étude bibliographique sur les QD et les QLED a mis en lumière l'intérêt des nitrures d'éléments III. Leurs atouts principaux ont été identifiés : ce sont des matériaux non-toxiques, biocompatibles, à l'émission hautement contrôlable dans une très large gamme de longueurs d'onde incluant la totalité du domaine visible. D'autre part, l'analyse de la littérature concernant la synthèse de matériaux III-N a révélé les progrès qu'il reste à faire. En effet, peu d'articles rapportent leur formation, et les propriétés opto-électroniques des matériaux obtenus ne sont pas unifiées.

En particulier, les voies solvothermales pour la formation de nanoparticules colloïdales, nécessaires dans la plupart des domaines d'application des QD, ne sont pas au point surtout lorsqu'il s'agit de phases d'InGaN. Toutefois, la voie supercritique semble se distinguer comme outil de choix pour la synthèse de nanoparticules de GaN et d'InGaN. Les résultats déjà reportés avec cette approche sont encourageants, et sont un point de départ pour cette thèse. L'objectif final de ce projet étant le développement de nouveaux systèmes QLED, les objectifs suivants ont été identifiés :

- le passage de la micro- à la millifluidique, pour produire des quantités de matériau suffisantes pour leur caractérisation et à nos applications (environ 1 mg/dispositif),
- l'optimisation du système pour l'obtention de nanoparticules stables en suspension dans un solvant et déposables en films par voie liquide,
- le contrôle de la longueur d'onde d'émission *via* la modification de la taille et/ou de la composition atomique (In/Ga) des nanoparticules,
- la fabrication d'un premier dispositif QLED électroluminescent intégrant nos nanomatériaux III-N.

Deux thématiques se distinguent : la synthèse des matériaux et leur intégration dans des dispositifs micro-électronique, faisant l'objet des deux prochains chapitres. En ce qui concerne le développement des matériaux, un accent sera porté sur l'étude des propriétés de luminescence et sur l'identification des niveaux électroniques, en particulier la mesure des bandgaps.



MILLI-
FLUIDIQUE
SUPERCRITIQUE

Chapitre 2

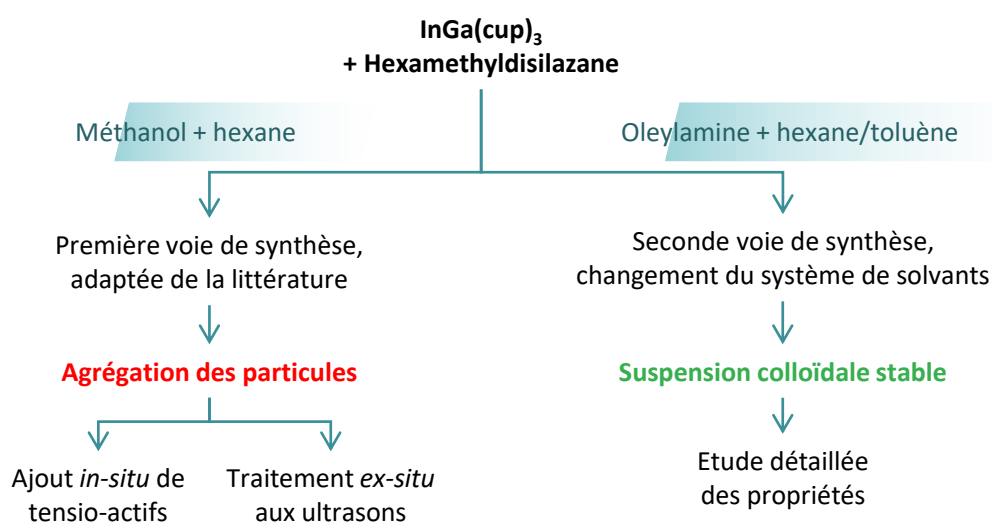
Synthèse de QD III-N colloïdaux

Sommaire

I	Matériels et méthodes	61
I.1	Millifluidique supercritique	61
I.2	Précurseurs et solvants : choix et préparation	68
I.3	Techniques de caractérisation	71
II	Synthèse de QD d'InGaN dans le mélange hexane/MeOH	78
II.1	Conditions de synthèse	78
II.2	Caractérisation des nanoparticules d'InGaN	79
II.3	Dispersion des nanoparticules dans l'hexane	83
II.4	Photoluminescence	85
III	L'oleylamine comme intermédiaire de solubilisation des précurseurs	88
III.1	Préparation et conditions de synthèse	88
III.2	Produit de synthèse et purification des nanoparticules	91
III.3	Synthèse de nitrure de gallium GaN	95
III.4	Synthèse de nitrure de gallium-indium $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ [$0 \leq x \leq 1$]	115
IV	Synthèse de QD III-N : conclusions et perspectives	123

Introduction

Ce chapitre est dédié à la synthèse des QD de GaN et InGaN et son optimisation dans le but d'obtenir les propriétés désirées, *i.e.* d'une part, une fluorescence dans le visible, et d'autre part, des particules stables dans un solvant permettant leur dépôt, ce qui permettra leur utilisation comme couche émissive dans des QLED. Dans une première partie intitulée matériels et méthodes, nous présenterons le montage et l'optimisation du réacteur millifluidique supercritique, les réactifs et solvants utilisés, ainsi que toutes les techniques de caractérisation utilisées au cours de la thèse. Puis nous présenterons les deux voies de synthèse explorées, comme représenté sur le diagramme ci-après. Une première voie de synthèse adaptée des travaux déjà reportés permet l'obtention des premières nanoparticules. [122, 123, 134] Les propriétés des matériaux obtenus et les limitations de cette voie au vu des applications visées dans ce projet seront exposés, ainsi que les solutions envisagées. Nous présenterons alors une seconde voie de synthèse développée permettant de pallier les limitations de la voie précédente, en particulier la dispersion des QD. Cette seconde voie permettra une étude plus détaillée des propriétés des matériaux synthétisés.



I Matériels et méthodes

I.1 Millifluidique supercritique

I.1.1 Les fluides supercritiques

Le domaine supercritique est une région du diagramme de phase (P,T), au-delà du point critique (P_c, T_c), dans lequel les propriétés thermophysiques d'un composé sont intermédiaires entre celles de l'état liquide et celles de l'état gazeux. Il n'existe pas de changement d'état entre le domaine supercritique et ses deux voisins : les propriétés d'un fluide supercritique évoluent de façon continue entre liquide et gaz. Ce phénomène confère une grande versatilité aux fluides supercritiques puisque leurs propriétés, en particulier la masse volumique, la viscosité et la diffusivité, peuvent être contrôlées *via* la température et la pression du système. Les domaines d'application principaux sont la synthèse et modification de matériaux, [148] la délamination, [149] l'extraction, [150] le traitement de biomasse ou encore la cristallisation. Les points critiques de quelques solvants sont rassemblés sur la Figure 2.1a. Le diagramme de phase du toluène (l'un des solvants utilisés lors de cette thèse) ainsi que quelques valeurs de masses volumiques et de viscosités sont montrés sur la Figure 2.1b et le Tableau 2.1, respectivement.

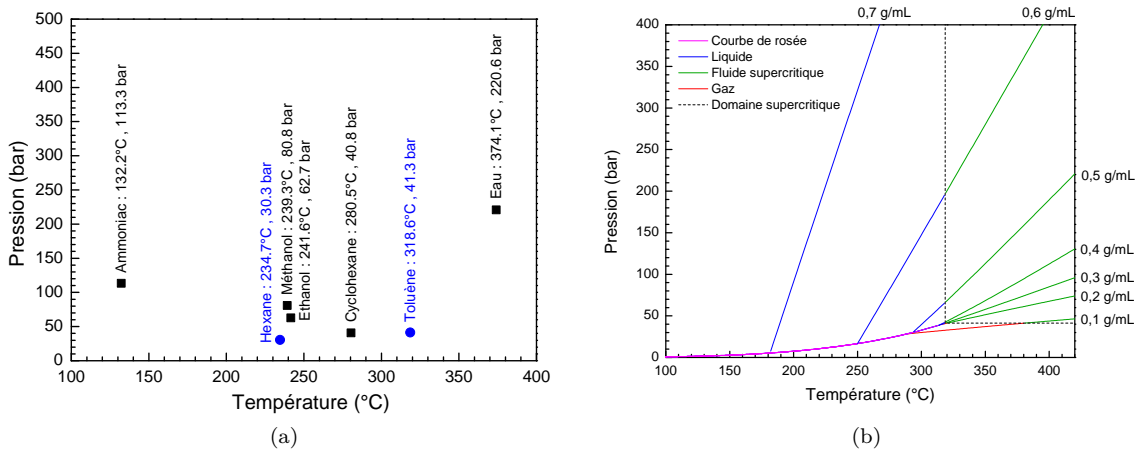


FIGURE 2.1 – (a) Points critiques de quelques solvants et (b) diagramme P-T du toluène montrant quelques isochores. [151]

Pour la synthèse de matériaux, il est possible d'atteindre des valeurs de densité suffisamment élevées pour permettre la solubilisation de précurseurs, à l'image d'un liquide, et des valeurs de viscosité suffisamment faibles pour permettre des mélanges et transferts de masse très rapides, à l'image d'un gaz. En outre, si un fluide supercritique est considéré comme homogène à grande échelle, il existe en réalité de fortes fluctuations locales, à l'échelle microscopique, de ses propriétés pouvant entraîner la coexistence de plusieurs phases à différents niveaux de densité. Ce phéno-

mène engendre alors des fluctuations de sursaturation des solutés, permettant une germination ultra-rapide de particules et donc une dispersité en taille très faible. De plus, les valeurs de tension superficielle sont très faibles et permettent donc la stabilisation de nanoparticules de très petites tailles (Eq.3.4). Ces deux principes permettent un contrôle poussé de la croissance de nanoparticules (Partie II.1), ce qui fait donc des fluides supercritiques un milieu d'intérêt pour la synthèse de QD.

TABLE 2.1 – Données thermophysiques du toluène en différents points du diagramme P-T. [151]

	Liquide	Fluides supercritiques		Gaz
	25°C 1 bar	350°C 300 bar	420°C 50 bar	420°C 1bar
Masse volumique (kg/L)	862,24	606,69	110,76	1,61
Viscosité (μPa.s)	552,19	101,08	18,11	15,76

Les premières synthèses de matériaux en fluide supercritique utilisent l'eau supercritique, en particulier pour la préparation d'oxydes. [152] Depuis, quelques articles reportent l'utilisation de solvants hydrocarbonés pour la synthèse de QD nécessitant des conditions anoxiques, tels que CdSe dans l'hexane, [66, 69] InP dans l'octadecene, [70] ou encore PbS dans le toluène. [153]

I.1.2 Description de la voie de synthèse

Réacteur tubulaire

Plusieurs montages millifluidiques ont été fabriqués à base de tubes en acier inoxydable reliant différents éléments en fonction des conditions désirées. Le premier réacteur utilisé contient les éléments suivants dans le sens du flux (Fig.2.2) : deux bouteilles contenant les réactifs sous argon, deux pompes HPLC, un préchauffeur, un mélangeur, un réacteur, un bain d'eau servant de refroidisseur, un régulateur de pression (« back pressure regulator », BPR) et une bouteille de collection du produit de synthèse. Les parties chauffées consistent en un tube enroulé autour d'un cylindre creux en aluminium dans lequel est inséré une cartouche chauffante, le tout recouvert de laine de roche pour l'isolation thermique. Un thermocouple est également inséré entre le tube et le cylindre en aluminium, et la cartouche chauffante et le thermocouple sont branchés à un régulateur formant une boucle permettant le contrôle de la température. Pour la partie réacteur, le tube a été construit avec une longueur spécifique pour pouvoir contrôler le temps de séjour des précurseurs et des particules dans la partie chauffée. Le refroidisseur est un bain d'eau avec ou sans glace dans lequel est plongé un tube enroulé en bobine, permettant non seulement de stopper la réaction et d'avoir un temps de réaction plus précis, mais aussi de repasser en phase liquide afin de protéger

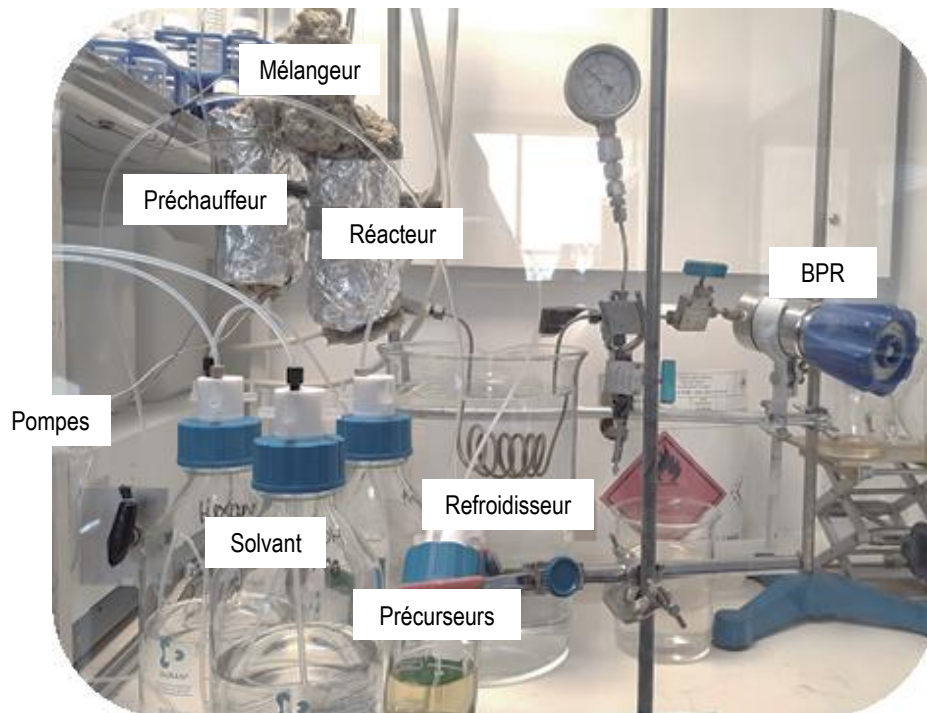
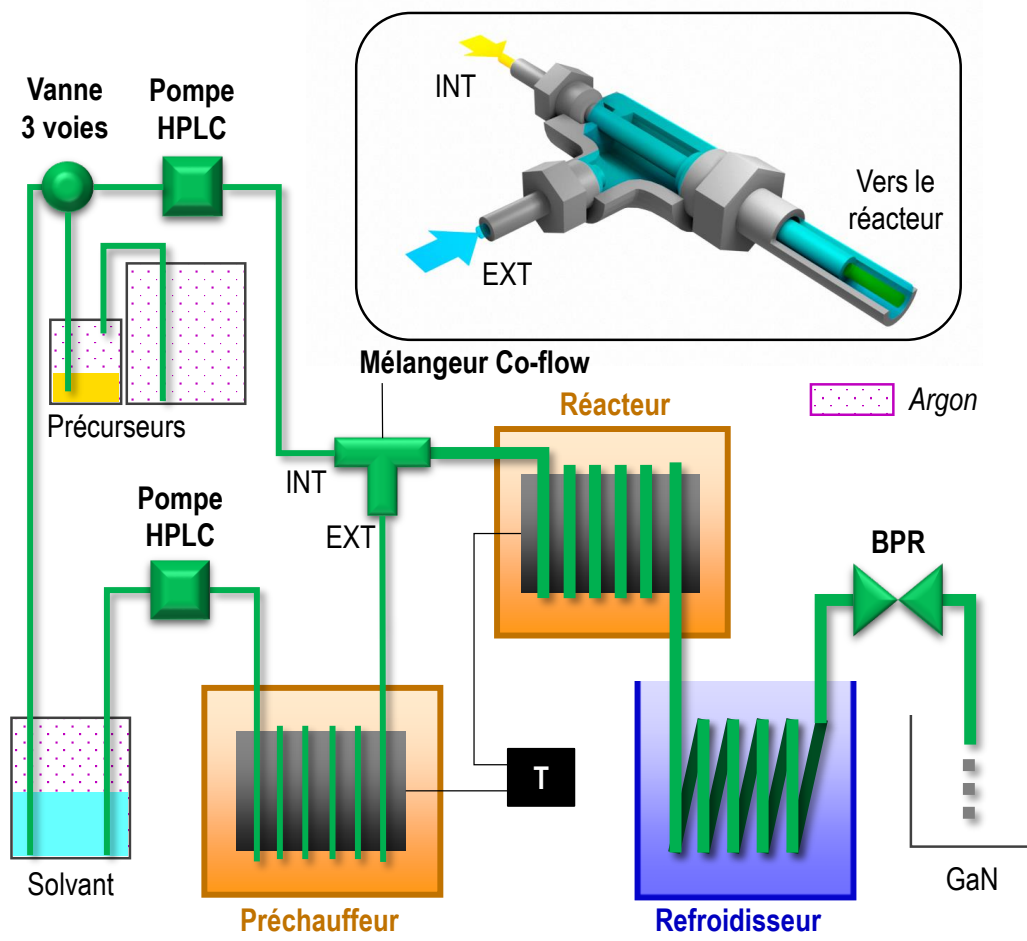


FIGURE 2.2 – Schéma et photographie du montage millifluidique R1 utilisé pour la synthèse de QD. L'insert est un modèle 3D du mélangeur « coflow ».

le BPR qui ne résiste pas aux hautes températures. L'utilisation de glace est nécessaire lors de l'utilisation de hauts débits pour s'assurer du bon refroidissement des solutions. Elle est cependant évitée lors de l'utilisation de faibles débits, l'eau seule étant suffisante, car certains produits (notamment l'OLA) peuvent cristalliser à 0°C. Le mélangeur est de type « coflow », *i.e.* qu'un petit tube est inséré dans un plus gros tube afin de permettre un mélange concentrique de deux flux différents (Insert Fig.2.2). On peut alors contrôler la géométrie du mélange *via* les différents débits, ce qui peut permettre une modification des propriétés des nanoparticules, notamment leur morphologie. Dans notre cas, le flux de précurseurs est centralisé par un flux de solvant pur afin d'éviter une germination hétérogène des matériaux sur les parois du réacteur qui engendrerait le bouchage de ce dernier. Le mélangeur et les tubes reliant le préchauffeur et le réacteur sont également recouverts de laine de roche pour limiter au maximum les pertes thermiques. Par la suite, quelques modifications ont été apportées et seront indiquées lorsque nécessaire.

Mode opératoire général

Avant une synthèse, de l'argon est bullé quelques minutes dans les solutions et solvants afin de s'assurer qu'il n'y a pas d'air en contact avec les précurseurs ou dans le réacteur. La bouteille contenant les précurseurs n'est pas ouverte directement à l'air, mais est connectée à un réservoir d'argon. Cela permet de conserver la bouteille à pression atmosphérique, ce qui est nécessaire au fonctionnement des pompes, tout en évitant l'aspiration d'air dans la bouteille. Après un nettoyage au solvant, les tubes de prélèvement des pompes HPLC sont connectés aux bouteilles. Dans un premier temps, seul du solvant est injecté *via* les pompes aux débits choisis, de façon à pouvoir monter en pression, puis en température, en étant dans les bonnes conditions de flux mais sans faire circuler de précurseurs. Une fois les conditions atteintes et stables, une vanne 3 voies permet de passer du solvant à la solution de précurseurs, qui est alors acheminée dans le réacteur porté aux conditions de pression et température choisies. Après quelques minutes, la solution de sortie devient colorée et/ou trouble ; nous commençons donc à la collecter. Après avoir consommé toute la solution de précurseurs, nous repassons au solvant grâce à la vanne 3 voies et nous laissons circuler pendant dix minutes afin de s'assurer du passage de la totalité des précurseurs dans le réacteur. La bouteille de collection est alors retirée et nous plaçons une deuxième bouteille vide pour effectuer la purge du réacteur, *i.e.* des à-coups de pression afin de forcer la sortie des matériaux qui ont pu rester dans le réacteur. La solution de purge contient parfois beaucoup de poudre, auquel cas celle-ci est filtrée. Lorsque la solution de purge reste claire, nous passons à l'éthanol et la température puis la pression sont ramenées à l'ambiante. La circulation d'éthanol est conservée lors de la descente en température afin de nettoyer le réacteur.

I.1.3 Définition des paramètres du procédé millifluidique

Les synthèses se faisant en mode continu et dans des conditions supercritiques où les fluides ne sont pas incompressibles, nous définissons ici quelques grandeurs permettant de caractériser les conditions de flux et de réaction de chaque synthèse. Il est important de noter que nous ne prenons pas en compte les profils d'écoulement des fluides dans les tubes, mais que nous considérons plutôt des grandeurs moyennes. De plus, toute grandeur est définie en régime stationnaire. Cette hypothèse n'est pas irréaliste puisque l'un des intérêts des fluides supercritiques est la très bonne diffusivité des fluides et donc des temps de mélange très courts. Dans un premier temps, il est nécessaire de définir plusieurs termes.

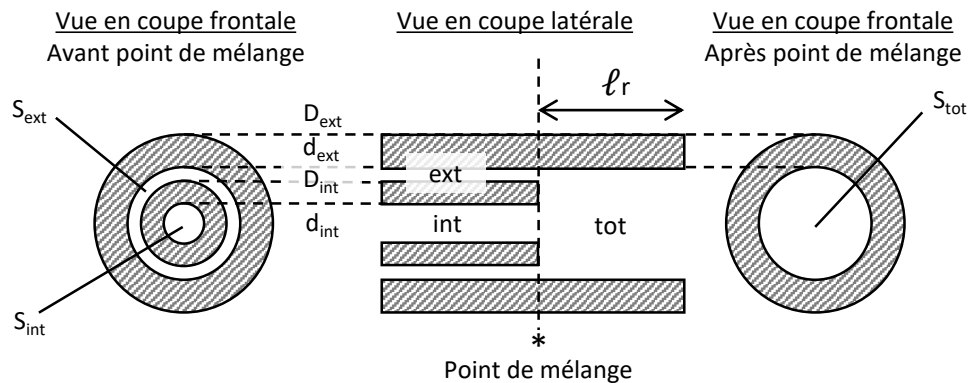


FIGURE 2.3 – Vue en coupe des tubes au niveau du point de mélange dans l'injecteur.

Les grandeurs géométriques du réacteur (Fig.2.3) :

- ℓ_r = longueur de la partie chauffée du réacteur (m)
- D = diamètre externe d'un tube (m)
- d = diamètre interne d'un tube (m)
- S = section d'une zone d'écoulement (m^2)

Les grandeurs pour tout fluide en écoulement dans le réacteur :

- q = débit massique (g/s)
- Q = débit volumique (mL/s)
- ρ = masse volumique (g/mL)

Chaque grandeur (représentée ici par x) est définie à différents endroits dans le réacteur, identifiée par les indices suivants (Fig.2.3) :

- x° = valeur au prélèvement avant injection [T_{amb}, P_{atm}]

- x^* = valeur au point de mélange $[T, P]$
- $x_{int}; x_{ext}; x_{tot}$ = valeurs respectives dans le réacteur $[T, P]$

Les relations de base suivantes doivent être posées :

- La conservation de la matière en tout point de mélange : $\delta m_{tot} = \sum \delta m$ qui induit la conservation du débit massique : $q_{tot} = \sum q$
- La vitesse d'un fluide en écoulement dans un tube : $v = \frac{Q}{S}$
- La relation entre débit massique et débit volumique : $q = \rho \cdot Q$

Nous pouvons alors calculer plusieurs grandeurs permettant de caractériser l'écoulement dans le réacteur.

Temps de séjour

C'est la durée que passe une particule fluide, ou une nanoparticule en croissance, dans la partie chaude du réacteur :

$$t_s = \frac{\ell_r}{v_{tot}} = \frac{\ell_r \cdot \rho_{tot} \cdot S_{tot}}{\sum \rho^\circ \cdot Q^\circ} \quad (2.1)$$

Cette grandeur est importante pour toute synthèse en continu car elle définit le temps de réaction. Dans le cas de la synthèse de nanoparticules, un contrôle précis du temps de séjour, *via* la longueur du réacteur et/ou les débits utilisés, permet souvent de contrôler la taille des particules obtenues ainsi que la distribution en taille, ce qui est d'autant plus important dans le cas des QD comme expliqué dans la partie II.1.

Régime hydrodynamique

Dans le cas d'un mélangeur « coflow », le régime hydrodynamique est défini pour caractériser la géométrie du mélange des deux flux concentriques :

$$R_H = \frac{v_{ext}^*}{v_{int}^*} = \frac{q_{ext}}{q_{int}} \cdot \frac{\rho_{int}^*}{\rho_{ext}^*} \cdot \frac{S_{int}}{S_{ext}} = \frac{\sum_{ext} \rho^\circ \cdot Q^\circ}{\sum_{int} \rho^\circ \cdot Q^\circ} \cdot \frac{\rho_{int}^*}{\rho_{ext}^*} \cdot \frac{d_{int}^2}{d_{ext}^2 - D_{int}^2} \quad (2.2)$$

R_H décrit alors le profil d'écoulement après mélange (Fig.2.4) : lorsque le débit du flux externe est grand, *i.e.* $R_H > 1$, le flux interne est centralisé et convergeant ; dans le cas contraire où $R_H < 1$, le flux interne s'élargit. Dans notre cas, comme expliqué précédemment, nous souhaitons une valeur de R_H suffisamment élevée pour éviter le bouchage, mais pas trop grande pour limiter la

quantité de solvant utilisée. Le terme $\rho_{int}^*/\rho_{ext}^*$ représente la capacité du fluide externe à pousser le fluide interne. Dans le cas où le même solvant est utilisé, avec préchauffe du flux externe, ce terme représente l'expansion du fluide à haute température du fait de la diminution de sa densité. Il est important de noter que pour nos calculs, nous considérons la température du flux externe égale à la température du préchauffeur, et celle du flux interne égale à l'ambiante. En réalité, malgré nos efforts pour isoler les tubes entre le préchauffeur et le réacteur, il est probable qu'il y ait de légères pertes thermiques dans le flux externe. De plus, comme représenté dans l'insert de la Figure 2.2, une portion de tube interne est immergé dans le flux externe avant le point de mélange du fait de la géométrie du mélangeur : il y a donc des échanges entre les deux fluides avant le mélange.

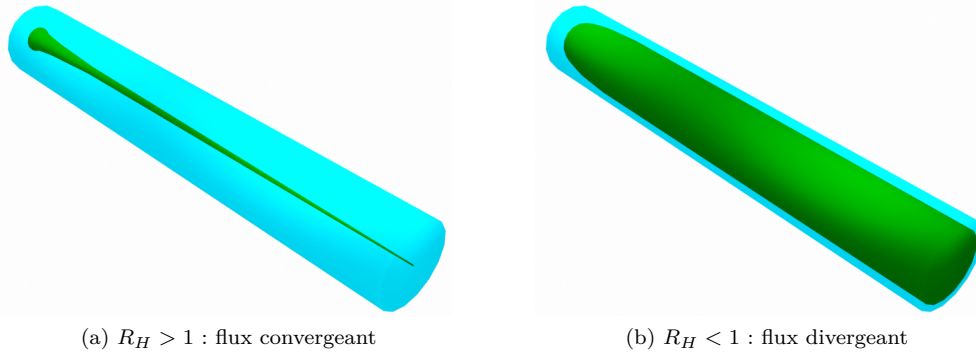


FIGURE 2.4 – Profils d'écoulement en fonction du régime hydrodynamique.

Concentration dans le réacteur

Au passage du point de mélange, il y a évidemment dilution de la solution de précurseurs dans le solvant injecté par le flux externe. De plus, du fait des hautes valeurs de pression et de température dans le réacteur, il se produit une dilatation du fluide qui modifie les concentrations. En ne tenant compte que des effets de dilution, et non de la baisse de concentration due aux réactions chimiques, la concentration d'une solution dans le réacteur est déterminée par la relation suivante :

$$C_{tot} = \frac{\delta n}{\delta V_{tot}} = \frac{C^\circ \cdot \delta V^\circ}{\delta V_{tot}} = \frac{C^\circ \cdot Q^\circ}{Q_{tot}} = \frac{C^\circ \cdot Q^\circ \cdot \rho_{tot}}{\sum \rho^\circ \cdot Q^\circ} \quad (2.3)$$

Nombre de Reynolds

En mécanique des fluides, le nombre de Reynolds Re est une grandeur sans dimension qui permet d'évaluer la nature de l'écoulement. Il s'agit du rapport entre les forces d'inertie et les forces visqueuses. Pour un écoulement dans un tube cylindrique, on considère typiquement trois modes d'écoulement [154, 155] :

- $Re < 2000$: écoulement laminaire : pas ou peu de turbulences, le mélange de différentes espèces est régit exclusivement par les phénomènes de diffusion.
- $2000 < Re < 4000$: écoulement transitoire : intermédiaire entre un flux laminaire et turbulent.
- $Re > 4000$: écoulement turbulent : mouvement irrégulier des particules fluides.

$$Re = \frac{\rho \cdot v_{tot} \cdot L}{\mu} \quad (2.4)$$

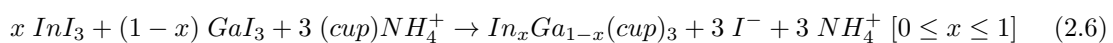
$L = \frac{4S}{P}$ est le diamètre hydrodynamique du tube de section $S (m^2)$ et de périmètre mouillé $P (m)$, $\mu (Pa.s)$ est la viscosité dynamique du fluide. Lorsque Re est grand, l'écoulement est qualifié de turbulent. Lorsque Re est petit, l'écoulement est qualifié de laminaire. En utilisant les relations données précédemment et les expressions de S et P pour un tube cylindrique, le nombre de Reynolds s'exprime par :

$$Re = \frac{4 \sum \rho^\circ \cdot Q^\circ}{\pi \cdot d_{tot} \cdot \mu_{tot}} \quad (2.5)$$

I.2 Précurseurs et solvants : choix et préparation

Précurseurs : les cupferronates d'éléments III

Le choix des précurseurs s'est fait sur la base des travaux effectués auparavant au laboratoire, notamment lors des travaux de thèse de Baptiste Giroire. [123] Comme vu dans la partie III.2, il a été démontré que les cupferronates de gallium et d'indium, en réagissant avec le HMDS dans un solvant supercritique, permettent d'obtenir des nanoparticules de nitrure de gallium-indium avec une répartition homogène des deux métaux et une fluorescence aux longueurs d'onde attendues pour la solution solide. La synthèse des cupferronates d'éléments III, développée par Sardar *et al.*, [130] repose sur un échange de ligands dans l'eau (Fig.2.6) selon l'équation suivante :



La structure des cupferronates de gallium a été étudiée par Sardar *et al.* (Fig.2.5c). L'atome de gallium est au centre d'un octaèdre formé de six atomes d'oxygène, avec une distance moyenne

Ga-O de 1,966 Å. L'arrangement des complexes se fait sous forme de feuillets. Les analyses thermogravimétriques montrent une décomposition abrupte vers 230°C.

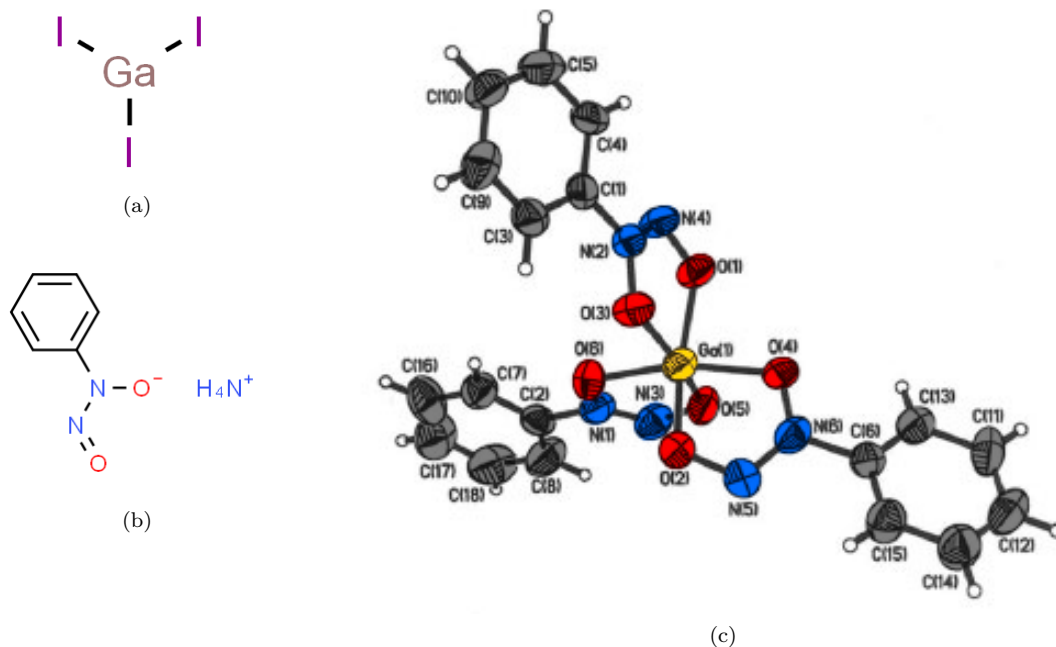


FIGURE 2.5 – Formules semi-développées (a) des iodures de gallium et (b) des cupferrons. (c) Structure moléculaire des cupferronates de gallium (●=C ; ○=H ; ●=O ; ●=Ga). Extrait de Sardar *et al.* [130]

Lors d'une préparation typique, les cupferrons et les iodures sont placés dans deux fioles avec septum en boîte à gant. Le rapport $\text{InI}_3/\text{GaI}_3$ est calculé pour obtenir la composition voulue, et le rapport molaire cupferrons/iodures est de 4:1, *i.e.* que les cupferrons sont en excès afin de faire réagir un maximum des iodures. Hors de la boîte à gants, de l'eau pure (grade HPLC) glacée est alors injectée dans les deux fioles, qui sont ensuite agitées dans un bain à ultrasons glacé jusqu'à complète dissolution (immédiate pour les iodures, environ 5 minutes pour les cupferrons). La solution de cupferrons est alors récupérée avec une seringue au travers du septum et injectée dans la fiole de iodure sous sonication à travers un filtre en acétate de cellulose 0,22 μm . Le bain de glace permet de favoriser la réaction, celle-ci étant exothermique, et le filtre permet d'écartier les impuretés insolubles dans l'eau présentes dans les cupferrons. On observe immédiatement la formation d'une poudre blanche ou jaunâtre; le tout est alors gardé sous ultrasons pendant 5 minutes, filtré et lavé à l'eau froide sur Büchner. Ces précurseurs sont séchés quelques heures à l'air libre, puis une nuit sous vide, après quoi ils sont solubilisés dans le méthanol. Pour cela du méthanol est ajouté jusqu'à solubilisation avec l'aide du bain ultrasonique (environ 5 g/L pour $\text{Ga}(\text{cup})_3$, environ 10 g/L pour $\text{In}(\text{cup})_3$), une poudre blanche peut alors parfois se former. Cette poudre peut provenir des impuretés présentes dans les cupferrons utilisés ou des cupferrons et sels

d'ammonium mal lavés lors de la filtration. Celles-ci sont éliminées par filtration à l'aide d'une seringue et d'un filtre PTFE 0,45 μm , résultant en une solution jaune limpide. Cette solution est soit utilisée comme précurseur (cas de la synthèse dans le méthanol, voir partie II), soit le méthanol est évaporé afin de recristalliser les poudres qui sont ensuite solubilisées dans l'OLA (voir partie III).

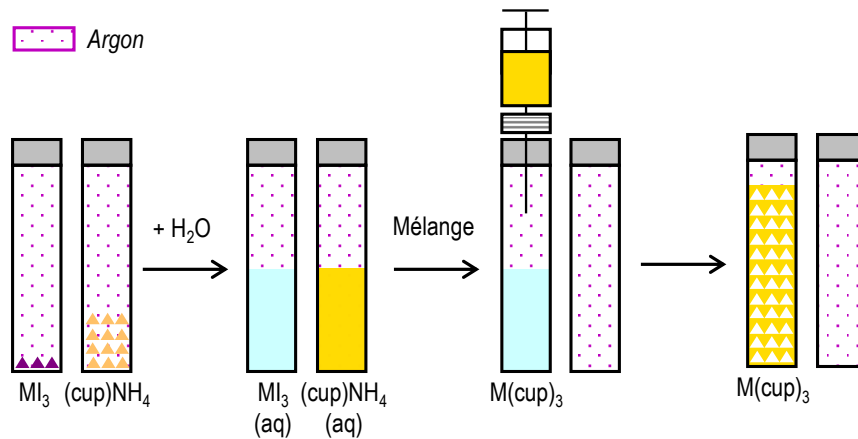


FIGURE 2.6 – Schéma de la synthèse des cupferronates de gallium/indium. $M=Ga/In$.

Il est important de noter que dans le cas de $Ga(cup)_3$, la solution de lavage est jaune, à cause de l'excès de cupferrons, mais dans le cas de $In(cup)_3$ la solution de lavage forme une mousse blanche au passage à travers le filtre. La poudre de $In(cup)_3$ doit être lavée longuement pour arrêter la formation de mousse, et on peut observer une perte de masse jusqu'à 25% après filtration et recristallisation par rapport à la quantité attendue. Il est donc important de synthétiser $In(cup)_3$ et $Ga(cup)_3$ séparément et de les peser après purification pour estimer le rapport Ga/In réel.

Solvants

Les solvants utilisés pour la synthèse de QD sont généralement des hydrocarbures anhydres pour éviter la formation d'oxydes. L'octadécène (ODE) est reporté comme solvant dans la quasi-totalité des articles sur la synthèse de QD. Plusieurs tensio-actifs sont également couramment utilisés, notamment la trioctylphosphine (TOP), l'oleylamine (OLA), l'acide oléique (OA) et le dodécane-thiol (DDT). [14, 156]

La synthèse en continu par injection *via* des pompes HPLC comporte quelques challenges supplémentaires. Généralement les synthèses solvothermales comportent une étape de solubilisation à chaud de précurseurs métalliques avant l'injection du reste des précurseurs. Dans le cas d'une synthèse en continue, il est nécessaire de solubiliser au préalable tous les précurseurs à froid pour obtenir une solution injectable *via* les pompes HPLC. La solution ne doit pas être trop visqueuse et ne doit contenir aucune particule en suspension qui pourrait endommager les pompes. Le HMDS est

liquide à température ambiante et soluble dans les hydrocarbures, en revanche les cupferronates sont plus compliqués à solubiliser, en particulier les cupferronates d'indium. En effet, même si $\text{Ga}(\text{cup})_3$ est soluble dans le toluène, ce n'est pas le cas de $\text{In}(\text{cup})_3$: il est donc nécessaire de trouver un système de solvants qui permet la solubilisation des deux espèces dans une plus large gamme de concentration si l'on veut synthétiser toutes les solutions solides InGaN.

En revanche, l'avantage des fluides supercritiques est la modification des propriétés des solvants utilisés. D'une part, les hautes valeurs de diffusivité, et d'autre part, la modification des propriétés diélectriques, déterminant les interactions entre différents solvants, rendent miscibles des solvants immiscibles en phase liquide. [157] Ainsi, une stratégie est l'utilisation d'un co-solvant polaire permettant la solubilisation des cupferronates et leur injection, et qui sera mélangé à un flux d'un solvant hydrocarboné dans le réacteur. Dans la partie II, nous explorons l'utilisation du système hexane/méthanol. Une autre stratégie est l'utilisation de tensio-actifs comme intermédiaire de solubilisation. Dans ce cas, des molécules amphiphiles permettent la solubilisation des précurseurs à haute concentration *via* une fonction polaire (par exemple amine, alcool, acide carboxylique), et la solution résultante peut être diluée dans un solvant apolaire grâce aux chaînes apolaires des surfactants. Dans la partie III, nous explorons l'hexane et le toluène comme solvant unique, grâce à l'utilisation de l'oleylamine comme tensio-actif permettant la solubilisation des précurseurs.

I.3 Techniques de caractérisation

La Figure 2.7 répertorie toutes les techniques de caractérisation utilisées en trois catégories. Sont étudiés en particulier :

- la composition chimique, permettant de valider la formation de GaN et d'InGaN aux bonnes compositions (EDS, ICP-OES),
- l'état de surface des matériaux, permettant notamment de comprendre la stabilité colloïdale des particules (XPS, FTIR),
- la structure cristalline des nanoparticules (DRX, PDF),
- la taille (PDF, MET, DLS) et l'état d'agrégation (MET, DLS) des particules, paramètres importants pour comprendre le phénomène de confinement quantique,
- les propriétés opto-électroniques des matériaux, desquelles découlent les propriétés de luminescence (PL, UV-vis, UPS),

Dans cette section, toutes les méthodes ne sont pas détaillées, mais nous exposerons quelques points clés permettant de comprendre les résultats présentés dans la suite du chapitre.

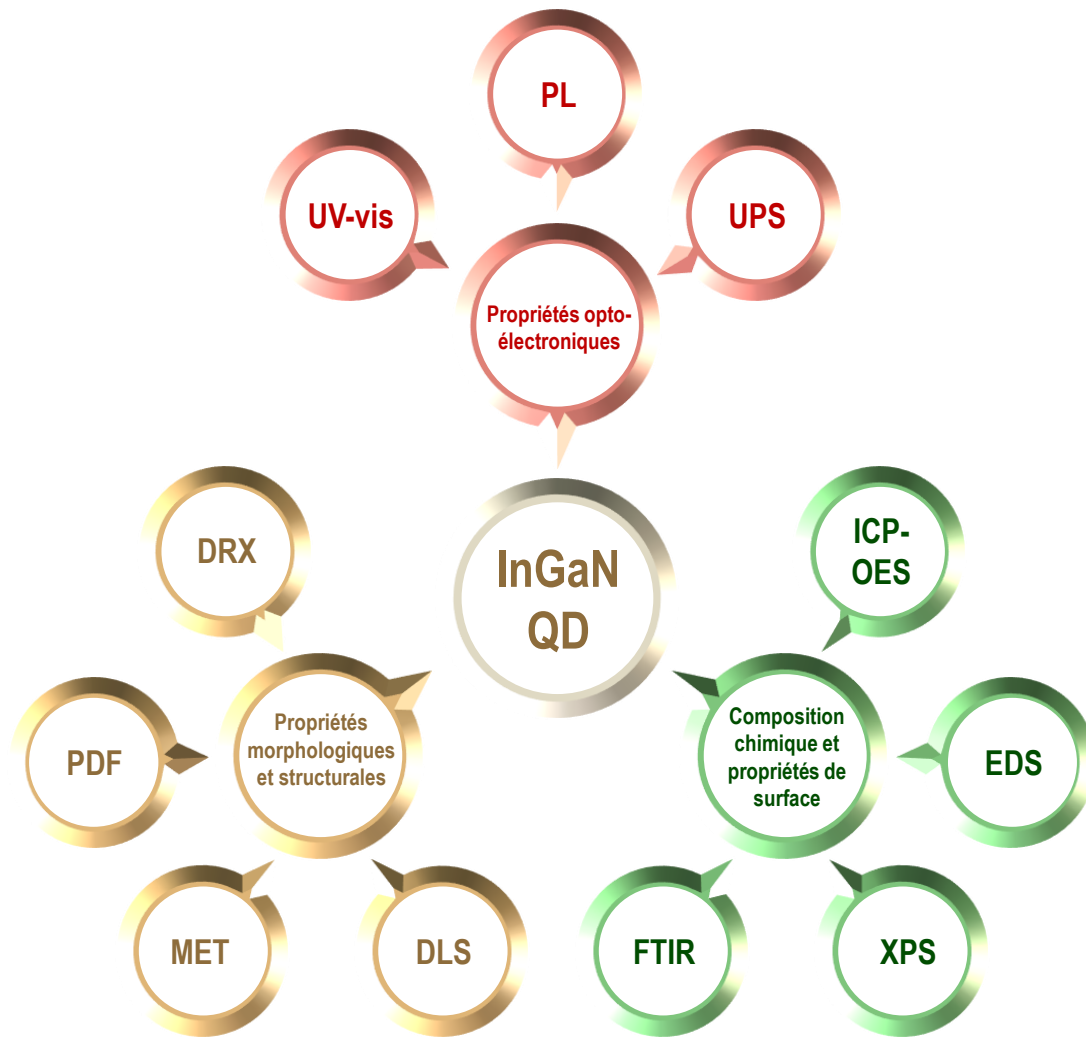


FIGURE 2.7 – Arbre des techniques utilisées pour caractériser les QD.

I.3.1 Diffraction des rayons X (DRX) et fonction de distribution des paires (PDF)

Les mesures DRX ont été effectuées par le service commun DRX de l'ICMCB, sur un diffractomètre PANalytical X'pert PRO MPD à géométrie Bragg-Brentano ϑ - ϑ , équipé d'un monochromateur arrière graphite, d'un spinner, d'un passeur d'échantillons 3X15 positions, d'un détecteur multicanaux X'Celerator. La source X est une anticathode de cuivre (tension de travail 45 kV et intensité de travail 40 mA) dont la raie $K\alpha$ est utilisé. Les mesures durent 34 minutes, sur une gamme 2θ allant de 8° à 80° , avec un pas de $0,016^\circ$.

Les poudres sont déposées au centre d'un wafer de silicium ne donnant aucun signal en DRX, et sont aplanies à l'aide d'une lame de rasoir.

Les mesures PDF permettent d'analyser la diffusion des rayons X afin d'étudier la structure de matériaux peu organisés et/ou aux petites échelles. On peut alors en déduire dans l'espace réel une distribution statistique de la distance entre différents éléments, appelée fonction de distribution des paires $G(r)$ en fonction de la distance r . Dans un cristal, une série de pics est observée, le premier correspondant au plus proches voisins, jusqu'à extinction du signal signifiant la perte de la périodicité des distances inter-atomiques.

I.3.2 Diffusion dynamique de la lumière (DLS)

Les analyses DLS ont été effectuées sur un analyseur « VASCO particle size analyser » de Cordouan technologies à partir de suspensions de nanoparticules dans les toluène ou l'hexane.

La mesure DLS se base sur la théorie de Mie qui modélise la diffusion d'une onde électromagnétique par une sphère de taille comparable à la longueur d'onde incidente. L'intensité du signal diffusé dépend entre autre de l'angle d'observation et de la taille de la particule. Dans le cas de particules de très petites tailles (moins de 0,1 fois la longueur d'onde), la diffusion devient isotropique, *i.e.* indépendante de l'angle, et l'approximation de Rayleigh permet de lier l'intensité diffusée directement à la taille :

$$\frac{I}{I_0} = K \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right)^2 \frac{d^6}{\lambda^4} \quad (2.7)$$

I : intensité du signal diffusé	d : diamètre d'une particule
I_0 : intensité du signal incident	λ : longueur d'onde incidente
n : indice de réfraction de la particule	K : constante

Nous comprenons alors que l'intensité diffusée, proportionnelle à d^6 , augmente très rapidement avec la taille de la particule : par exemple le signal d'une particule d'un diamètre de 1 μm sera équivalent à celui collecté pour 10^{12} particules de 10 nm. Ainsi en DLS le signal d'une très petite population peut être écranté par celui d'une population plus grande. Une suspension colloïdale de particules dans un solvant subit un mouvement Brownien dû à l'agitation thermique du solvant, ce qui entraîne des fluctuations de l'intensité diffusée. Ce phénomène permet de calculer le diamètre hydrodynamique d'une population de particules en connaissant la viscosité du solvant et la température.

La DLS permet donc de détecter plusieurs populations de particules de tailles différentes. Les résultats peuvent être représentés en intensité diffusée, au risque de surestimer la proportion de particules de grandes tailles, ou en volume, ce qui permet d'équilibrer le poids entre des popula-

tions de tailles différentes. Lorsque plusieurs acquisitions sont effectuées à la suite pour le même échantillon, nous pouvons représenter chaque acquisition (statistique) ou le résultat pour le signal total accumulé (maître). Dans notre cas, nous représenterons le graphe maître en volume et en intensité, ainsi que le détail statistique en volume.

I.3.3 Photoluminescence (PL)

La spectroscopie de photoluminescence a été effectuée en collaboration avec le groupe 3 : Chimie et Photonique de Matériaux Oxydes et Fluorures de l'ICMCB. Pour un même échantillon, des spectres d'émission (Em, à droite) et d'excitation (Ex, à gauche) sont présentés sur le même graphique. Un spectre d'émission est acquis avec une source d'excitation à une longueur d'onde fixe indiquée en légende par x300 (pour une excitation à 300 nm, par exemple). Un spectre d'excitation est acquis avec le détecteur placé sur une longueur d'onde d'émission fixe indiquée en légende par m600 (pour une émission à 600 nm, par exemple). Un filtre passe-haut peut être utilisé devant le détecteur, auquel cas la longueur d'onde de coupure est indiquée en légende par F400.

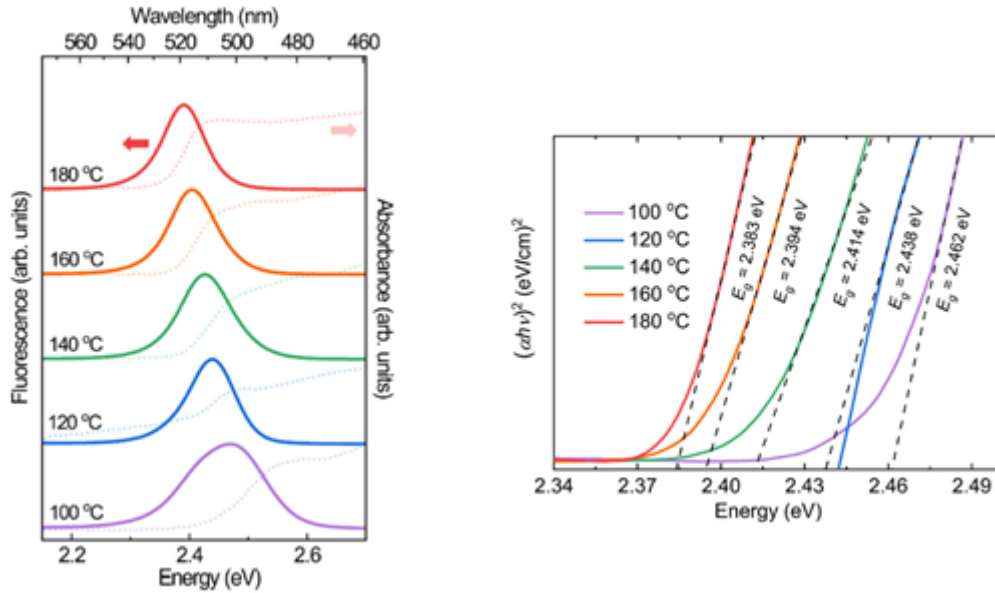
I.3.4 Spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie d'absorption IR a été effectuée sur un spectrophotomètre BRUKER Equinox 55, en collaboration avec le groupe 3 : Chimie et Photonique de Matériaux Oxydes et Fluorures de l'ICMCB pour déterminer les fonction chimiques en surface des particules. Chaque analyse est une moyenne de 32 spectres consécutifs. Une analyse référence est effectuée avec du KBr sec après quoi les échantillons séchés sont mélangés à 3% massique dans du KBr pour l'acquisition. Après positionnement de l'échantillon, un flux de N₂ permet la désorption des molécules de l'air, notamment l'eau. La mesure est alors effectuée après 20 minutes de purge.

I.3.5 Spectroscopie UV-visible et diagramme de Tauc (UV-vis)

La spectroscopie d'absorption UV-visible a été effectuée sur un spectrophotomètre double faisceaux VARIAN Cary 5000, en collaboration avec le groupe 3 : Chimie et Photonique de Matériaux Oxydes et Fluorures de l'ICMCB pour déterminer le gap optique des matériaux semi-conducteurs synthétisés. Cette technique est largement utilisée pour les suspensions colloïdales de QD [61, 158] malgré les limitations suspectées dues à la réduction en taille. [136] De plus, en présence de plusieurs tailles de nanoparticules, cette technique peut mener à une sous-évaluation du bandgap, les plus grosses particules ayant de meilleurs coefficients d'absorption dus à des plus grandes sections efficaces. La Figure 2.8 montre un exemple de mesure du bandgap par UV-visible : dans le cas d'un

semi-conducteur à bande directe autorisée, la courbe $(Ah\nu)^2 = f(h\nu)$ présente une partie linéaire dont la tangente coupe l'axe des abscisses pour $h\nu = E_g$.



(a) Spectres de PL et absorption UV-visible

(b) Diagrammes de Tauc

FIGURE 2.8 – Exemple d'une mesure de gap optique de QD pérovskites par spectroscopie UV-visible. Extrait de Kim *et al.* Kim et al. [61]

I.3.6 Spectroscopie de photoélectrons UV (UPS)

Les mesures UPS ont été effectuées sur la plateforme ElorPrintTec de l'Université de Bordeaux. Comme en XPS, il s'agit de soumettre l'échantillon à un rayonnement et de quantifier les électrons éjectés en fonction de leur énergie. Au lieu des rayons X, des rayons UV sont utilisés, *i.e.* des photons de plus basse énergie, ce qui permet d'atteindre les électrons de valence au lieu des électrons de cœur. C'est une technique très utile pour les semi-conducteurs qui permet d'étudier les niveaux d'énergie occupés et, en particulier, la bande de valence.

La Figure 2.9a est une photographie du montage utilisé. De l'hélium est injecté et réglé *via* une vanne de dosage dans une chambre où une décharge permet la formation d'un plasma qui sert de source UV. Dans notre cas, la pression est réglée de façon à obtenir des radiations He I d'énergie 21,22 eV, mais il est également possible d'obtenir des radiations He II d'énergie 40,81 eV. L'échantillon est alors illuminé par ces rayonnements, la quantité peut être réglée à l'aide d'une fente plus ou moins ouverte. Les photoélectrons sont ainsi produits et amenés vers l'analyseur grâce à une série de lentilles magnétiques. A l'entrée de l'analyseur, un iris permet de réguler la quantité d'électrons et donc l'intensité du signal. L'analyseur est un hémisphère dans lequel un

champ magnétique permet de contrôler la trajectoire des électrons en fonction de leurs vitesses d'entrée et donc de ne laisser passer que les électrons ayant une énergie cinétique autour d'une certaine valeur. Un détecteur placé en sortie de l'analyseur permet alors de compter le nombre d'électrons à chaque énergie ce qui donne un spectre (Fig.2.10).

L'énergie de la source détermine l'énergie des électrons les plus profonds qui pourront être arrachés. Les électrons éjectés de plus basse énergie cinétique sont représentés sur le spectre par un SECO (« secondary electron cut-off »), ce sont ceux qui ont besoin du plus d'énergie pour être arrachés et ont donc un travail de sortie égal à l'énergie de la source. Les électrons de plus hautes énergies cinétiques sont les plus faciles à arracher, *i.e.* ceux les plus en surface, et ont donc un travail de sortie égal à l'énergie d'ionisation. Ainsi l'énergie d'ionisation peut être calculée comme la différence entre l'énergie de la source et la largeur du spectre. L'énergie de liaison (ou « binding energy », E_b) permet de quantifier la force de liaison entre l'électron et l'échantillon; elle est définie comme nulle pour les électrons provenant du niveau de Fermi. Dans le cas d'un échantillon métallique, l'énergie d'ionisation est égale au travail de sortie (Partie I.1) donc l'extinction du spectre aux plus hautes énergies cinétiques correspond au niveau de Fermi. On peut ainsi calibrer l'équipement à l'aide d'un échantillon métallique (dans notre cas de l'or) afin de convertir les spectres en énergie de liaison. Dans le cas d'un semi-conducteur, l'énergie d'ionisation correspond aux électrons du VBM et non pas du niveau de Fermi, qui se situe donc à une énergie de liaison strictement positive.

I.3.7 Microscopie électronique en transmission (MET)

Les images MET haute résolution ont été acquises sur la plateforme PLACAMAT, sur deux équipements : MET JEOL JEM 2100 LaB6 conventionnel 200 kV ; et JEOL JEM 2200FS FEG HR 200 kV. Les particules sont déposées sur une grille de MET en cuivre avec un film de carbone d'épaisseur 3 nm. La grille est plongée dans une suspension de nanoparticules et séchée d'abord à l'air puis sous vide primaire pendant une nuit.

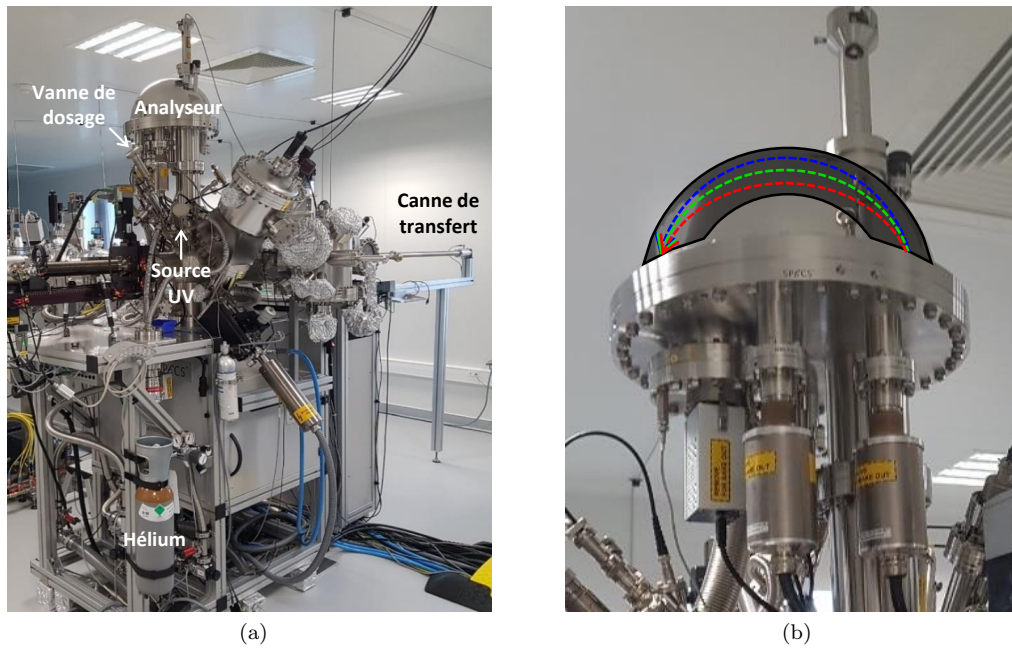


FIGURE 2.9 – (a) photographie de l'équipement UPS et (b) photographie de l'analyseur.

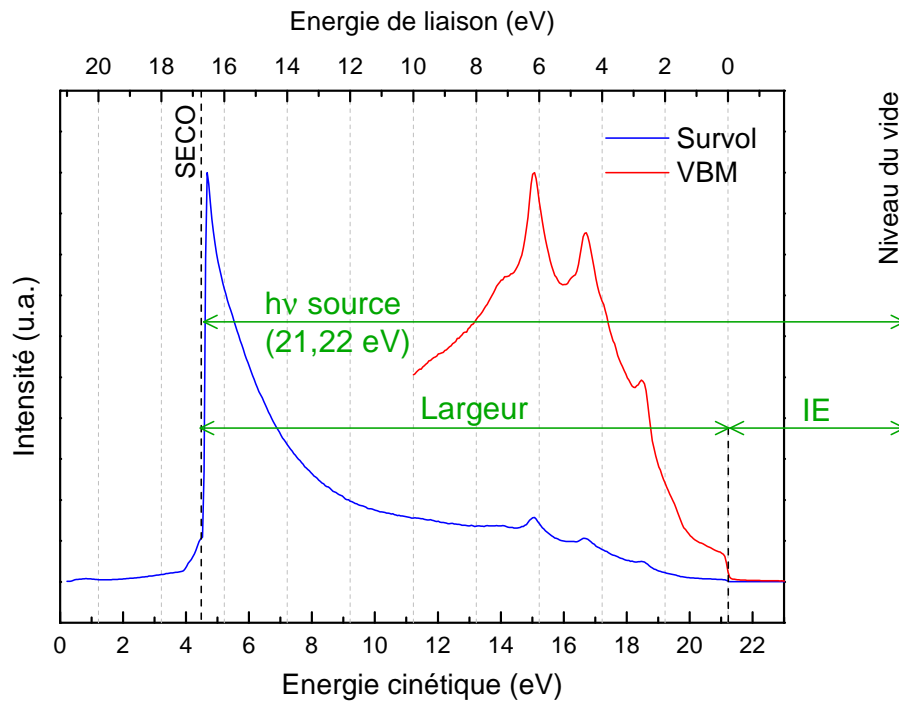
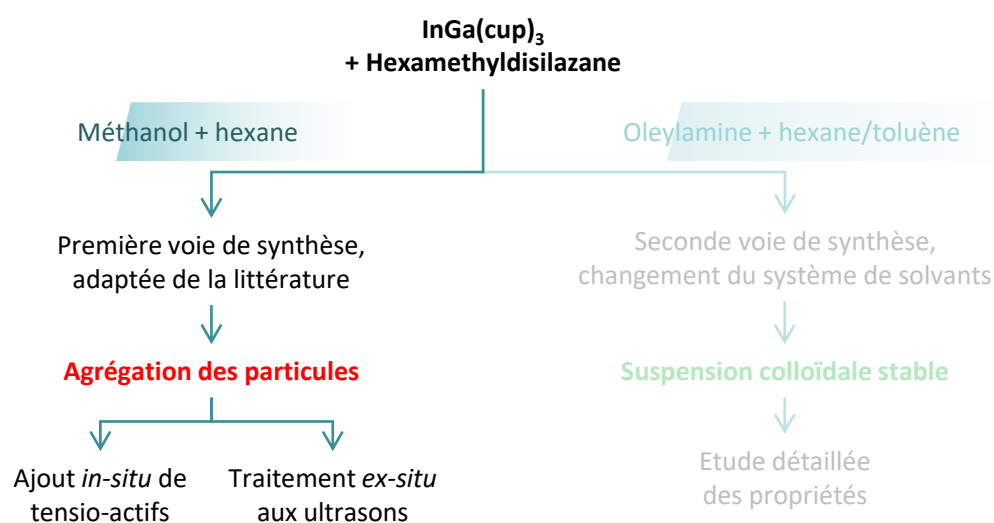


FIGURE 2.10 – Spectre UPS d'un échantillon d'ITO sur verre.

II Synthèse de QD d'InGaN dans le mélange hexane/MeOH

Cette partie traite de la synthèse d'In_xGa_{1-x}N à une composition visée $x=0,25$, valeur choisie pour avoir une émission visible, en partant des conditions de réaction précédemment reportées dans la littérature puis en apportant des modifications en fonction de nos besoins. Les conditions de synthèse sont d'abord présentées avant d'aborder la caractérisation des particules obtenues. Nous verrons que l'agrégation représente le défi principal de cette synthèse, et présenterons les tentatives effectuées pour y remédier. Enfin, les propriétés de luminescences seront présentées.



II.1 Conditions de synthèse

Les cupferronates étant insolubles dans les hydrocarbures, en particulier en présence d'indium, nous utilisons dans un premier temps le méthanol comme co-solvant permettant l'injection des précurseurs, avec l'hexane en solvant principal. Après la synthèse des précurseurs (voir partie I.2 p.68), ceux-ci sont solubilisés dans un volume de méthanol permettant l'obtention d'une solution à 0,01 M de cupferronates dans une bouteille d'injection sous argon. Une solution de HMDS à 0,08 M est préparée dans un même volume d'hexane. Il est donc nécessaire d'ajouter une pompe et un mélangeur au montage présenté précédemment afin de permettre le mélange de ces deux solutions qui sert ensuite de flux interne. Les conditions d'injection sont résumées par la Figure 2.11, et le Tableau 2.3 reporte les paramètres choisis (débits des pompes et additifs), calculés (concentration dans le réacteur, nombre de Reynolds, régime hydrodynamique de mélange et temps de séjour) et mesurés (fraction molaire d'indium déterminée par ICP-OES et maximum de luminescence) pour les différentes synthèses effectuées.

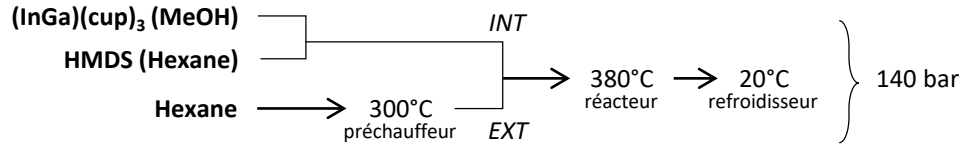


FIGURE 2.11 – Diagramme des conditions d’injection dans le cas de l’utilisation du MeOH en co-solvant. Le réacteur a été détaillé sur la Figure 2.2 p.63.

Les conditions sont choisies dans un premier temps pour être aussi proches que possible des travaux reportés précédemment. Un réacteur de 100 cm de long est utilisé (partie chaude), dont les dimensions sont précisées dans le Tableau 2.2. Des variations sont ensuite appliquées pour étudier l’effet du temps de séjour, du régime hydrodynamique, et de la présence ou non de tensioactifs. D’après les valeurs calculées de nombre de Reynolds, toutes les synthèses ont été effectuées avec un régime d’écoulement laminaire.

TABLE 2.2 – Dimensions du réacteur utilisé pour les synthèses dans le mélange hexane/MeOH supercritique.

	ℓ_r (cm)	d_{int} (mm)	D_{int} (pouces)	d_{ext} (mm)	D_{ext} (pouces)	V_{tot} (mL)
R1	100	0,75	1/16	2,1	1/8	3,5

II.2 Caractérisation des nanoparticules d’InGaN

En sortie, une solution diphasique est obtenue avec une phase de méthanol au fond et une phase surnageante d’hexane. On observe également la sédimentation des particules à l’interface ou au fond de la bouteille de collection ce qui indique qu’elles ne sont pas stables dans le solvant. Elles sont alors récupérées par centrifugation après réduction du volume d’hexane à l’évaporateur rotatif, puis lavées plusieurs fois à l’éthanol avant d’être séchées à l’air ou stockées dans de l’hexane pur, auquel cas une suspension trouble et stable entre quelques minutes et quelques heures est obtenue, avant re-sédimentation des poudres. Nous remarquons également que la purge du réacteur fait sortir beaucoup de poudre, les particules sédimentent dans les tubes et une grande partie reste bloquée dans le réacteur.

Tous les échantillons ont été mesurés par ICP-OES, montrant une fraction molaire en indium entre 0,14 et 0,40. Toutefois, une concentration entre 23% et 28% est plus souvent obtenue, plus proche de la valeur visée de 25%. Les écarts sont attribués ici à la préparation des précurseurs, qui a été optimisée plus tard comme expliqué dans la partie dédiée. Par la suite, les échantillons sont appelés par la formule $In_xGa_{1-x}N$, où x est la fraction molaire en indium mesurée.

TABLE 2.3 – Récapitulatif des synthèses de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ effectuées dans le mélange hexane/MeOH supercritique, avec un x visé de 0,25.

Échantillon	Q_{int}^o (MeOH-Hexane) (mL/min)	Q_{ext}^o (Hexane) (mL/min)	Tensio-actif (Annexe B)	C_{cup} (mol/L)	Re	R_H	t_s (s)	x ICP	PL max (eV)
<i>InGaN</i> (1)	0,35-0,35	2,3	-	10^{-3}	330	1,4	63	$0,28 \pm 0,01$	2,2
<i>InGaN</i> (2)	0,35-0,35	2,3	-	10^{-3}	330	1,4	63	$0,28 \pm 0,03$	-
<i>InGaN</i> (3)	0,5-0,5	2	-	10^{-3}	330	0,8	63	$0,40 \pm 0,01$	2,3
<i>InGaN</i> (4)	0,5-0,5	2	OLA	10^{-3}	330	0,8	63	$0,23 \pm 0,01$	2,2
<i>InGaN</i> (5)	0,5-0,5	3,5	-	10^{-3}	490	1,5	42	$0,32 \pm 0,01$	2,1
<i>InGaN</i> (6)	0,5-0,5	3,5	OLA	10^{-3}	490	1,5	42	$0,14 \pm 0,01$	2,2
<i>InGaN</i> (7)	0,5-0,5	3,5	OA	10^{-3}	490	1,5	42	$0,35 \pm 0,01$	2,1
<i>InGaN</i> (8)	0,45-0,45	3,6	-	10^{-3}	490	1,7	42	$0,31 \pm 0,02$	2,1
<i>InGaN</i> (9)	0,45-0,45	3,6	OLA	10^{-3}	490	1,7	42	$0,25 \pm 0,01$	2,2
<i>InGaN</i> (10)	0,45-0,45	3,6	OLA	10^{-3}	490	1,7	42	$0,27 \pm 0,01$	2,1
<i>InGaN</i> (11)	0,45-0,45	3,6	OLA	10^{-3}	490	1,7	42	$0,27 \pm 0,01$	2,2
<i>InGaN</i> (12)	0,45-0,45	3,6	OLA+TOP	10^{-3}	490	1,7	42	$0,24 \pm 0,01$	2,4
<i>InGaN</i> (13)	1-1	8	-	10^{-3}	1080	1,7	19	$0,26 \pm 0,01$	2,3

II.2.1 Structure, composition et morphologie

La quantité de poudre obtenue permet une analyse par diffraction des rayons X. Le diffractogramme pour l'échantillon $In_{0,24}Ga_{0,76}N$ (12) (Fig.2.12) présente deux larges bandes centrées autour des raies théoriques de la structure wurtzite. Un tel élargissement des pics de diffraction est caractéristique de matériaux peu cristallisés et/ou de très petites dimensions. Ici l'élargissement est tel qu'il rend difficile l'exploitation des données de manière quantitative, ce qui est généralement observé lors de la synthèse de nanoparticules d'InGaN. [121, 122, 127, 129, 130, 134]

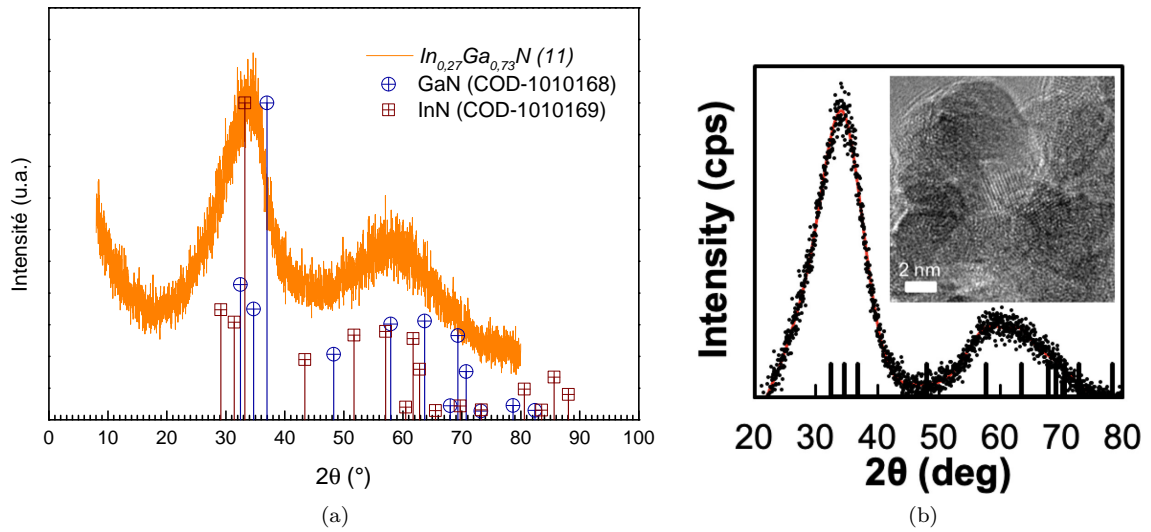


FIGURE 2.12 – (a) Diffractogramme RX de l'échantillon $In_{0,27}Ga_{0,73}N$ (11) synthétisé dans le mélange hexane/méthanol supercritique comparé avec les diffractogrammes théoriques de la structure wurtzite de GaN et InN. (b) Diffractogramme RX et image MET de nanoparticules de GaN synthétisées dans un plasma radio-fréquence. Extrait de Ho *et al.* [126]

Les images en microscopie électronique (Fig.2.13) montrent des nanoparticules très agrégées à différents niveaux. Des agrégats sphéroïdaux primaires de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres de diamètre sont eux mêmes regroupés en agrégats secondaires de l'ordre du micron. Cette agrégation rend difficile l'estimation de la taille des particules primaires, mais des tailles autour de 5 nm peuvent tout de même être identifiées.

Des mesures DLS ont été effectuées sur des échantillons temporairement dispersés dans l'hexane (Fig.2.14). Celles-ci confirment la présence d'objets de tailles très variées entre 30 et 2000 nm, mais rien n'est détecté en dessous de 10 nm. On peut distinguer deux populations que l'on attribue aux deux états d'agrégation observés en MET : une population entre 30 et 200 nm qui correspond aux agrégats primaires sphériques, et une autre entre 600 et 2000 nm qui correspond aux agrégats secondaires. L'intensité du signal diffusé par une particule en suspension dans un solvant est proportionnelle à sa taille (voir partie I.3), ainsi l'analyse d'objets de si petites tailles en DLS peut

s'avérer difficile, en particulier en présence de plus gros objets. Ici cependant, l'absence de signal en dessous de 10 nm peut être attribuée à l'absence de nanoparticules seules dispersées, en accord avec les mesures MET.

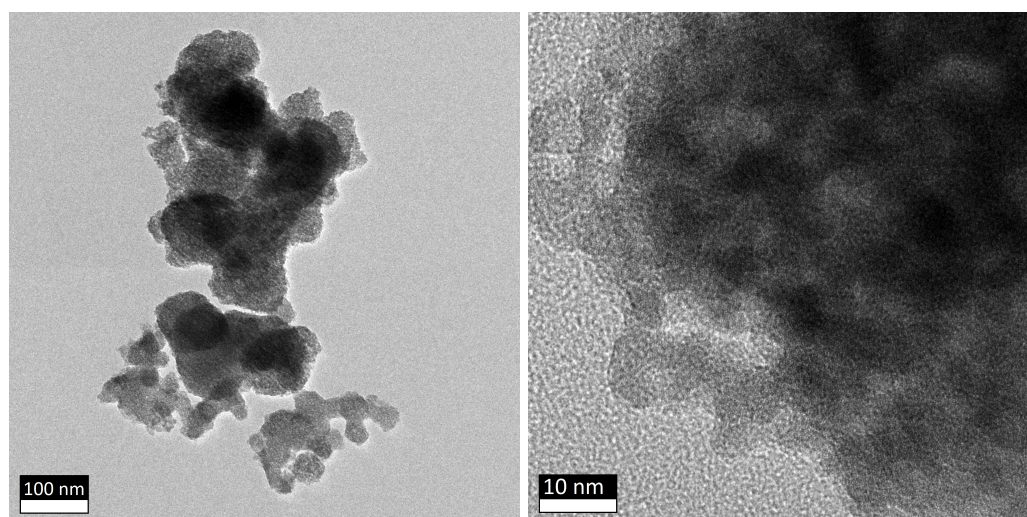


FIGURE 2.13 – Images MET de l'échantillon $In_{0,27}Ga_{0,73}N$ (11) synthétisé dans le mélange hexane/méthanol supercritique.

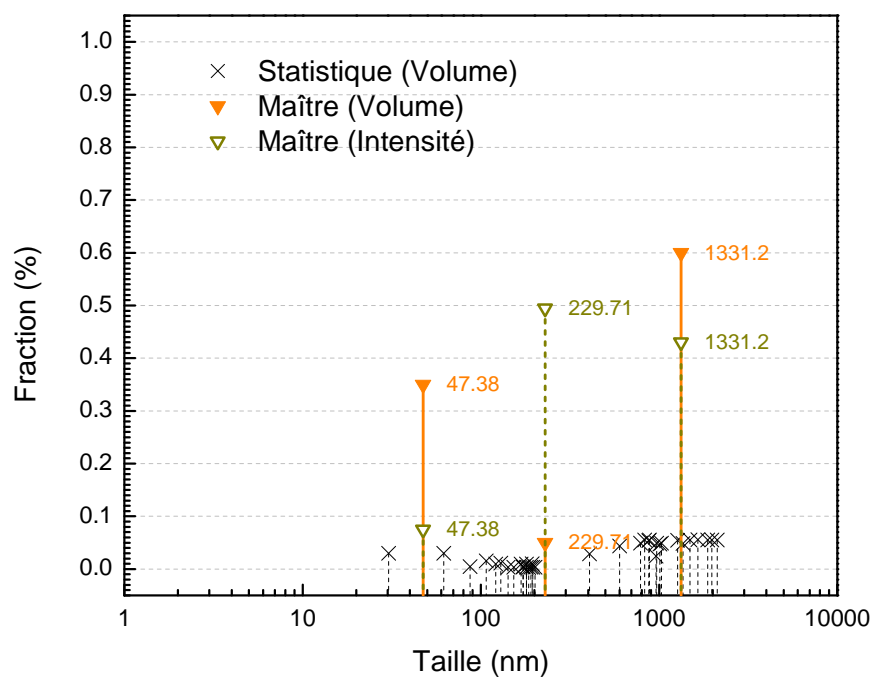


FIGURE 2.14 – Mesures DLS de l'échantillon $In_{0,27}Ga_{0,73}N$ (11) synthétisé dans le mélange hexane/MeOH suspendu dans l'hexane.

II.2.2 Modification du temps de séjour et du régime hydrodynamique de mélange

L'agrégation et la faible stabilité des particules dans le solvant est témoin de l'inefficacité de fonctions de surface, et résulte en la perte d'une grande partie des matériaux et le bouchage du réacteur. De manière générale, l'augmentation du flux externe et donc du paramètre R_H aide à récupérer davantage de particules en cours de synthèse. Une comparaison entre trois temps de séjours (63 s, 42 s ou 19 s) est également effectuée, d'une part pour savoir si la stabilité des particules peut être perdue pour les temps de séjour plus longs par destruction des organiques à 380°C, et d'autre part pour voir un éventuel impact sur la taille des particules (Fig.2.15). Cependant, aucune différence significative n'a été observée : des particules très agrégées d'environ 5 nm de diamètre sont obtenues, et aucun changement n'est observé concernant la cristallinité ou la fluorescence.

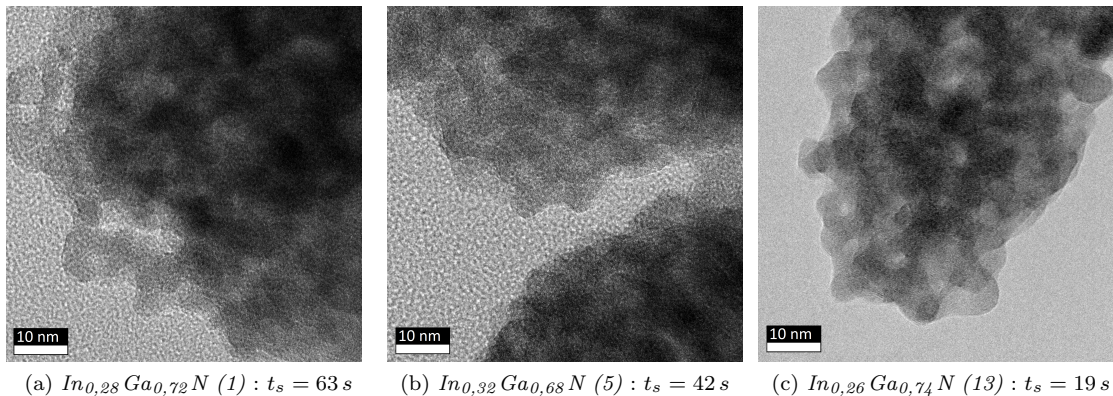


FIGURE 2.15 – Images MET d'échantillons d'InGaN synthétisés dans le mélange hexane/MeOH supercritique à différents temps de séjour.

II.3 Dispersion des nanoparticules dans l'hexane

Nous avons démontré la possibilité de synthétiser des nanoparticules de nitrure de très petites tailles (moins de 5 nm). Cependant, les particules ne restent pas en suspension dans le solvant et sont très agrégées, ce qui est problématique pour la formation de films homogènes nécessaires pour les applications QLED et pour la mesure de bandgap par absorption UV-visible. Cette agrégation peut se produire à différents moments de la synthèse : soit après la formation des particules (dans le refroidisseur ou en sortie du réacteur par exemple) ou bien dans le réacteur au cours même de leur formation. Cette section reporte les tentatives effectuées pour limiter cette agrégation par fonctionnalisation de la surface des particules à l'aide de tensio-actifs, *in situ* lors de leur formation ou *ex situ* après leur collection.

II.3.1 Ajout de tensioactifs *in situ*

Comme expliqué dans la section II.1.3, l'utilisation de tensio-actifs est quasiment indispensable pour synthétiser et stabiliser des QD colloïdaux. Différents tensio-actifs ont été ajoutés dans la solution de précurseurs avant injection à un rapport 8:1 par rapport aux éléments III (In/Ga) : l'oleylamine (OLA), l'acide oléique (OA), l'acide hexanoïque (HA) et la trioctylphosphine (TOP).

A première vue aucune différence majeure n'est observée, et nous remarquons rapidement la sédimentation de particules quel que soit le tensio-actif utilisé. Les images MET (Fig.2.16) ne montrent pas non plus d'amélioration. Deux raisons sont possibles : (i) les tensio-actifs ne réagissent pas du tout avec la surface des particules, et/ou (ii) l'agrégation se produit très tôt dans le réacteur ne laissant exposée aux surfactants que la surface des agrégats.

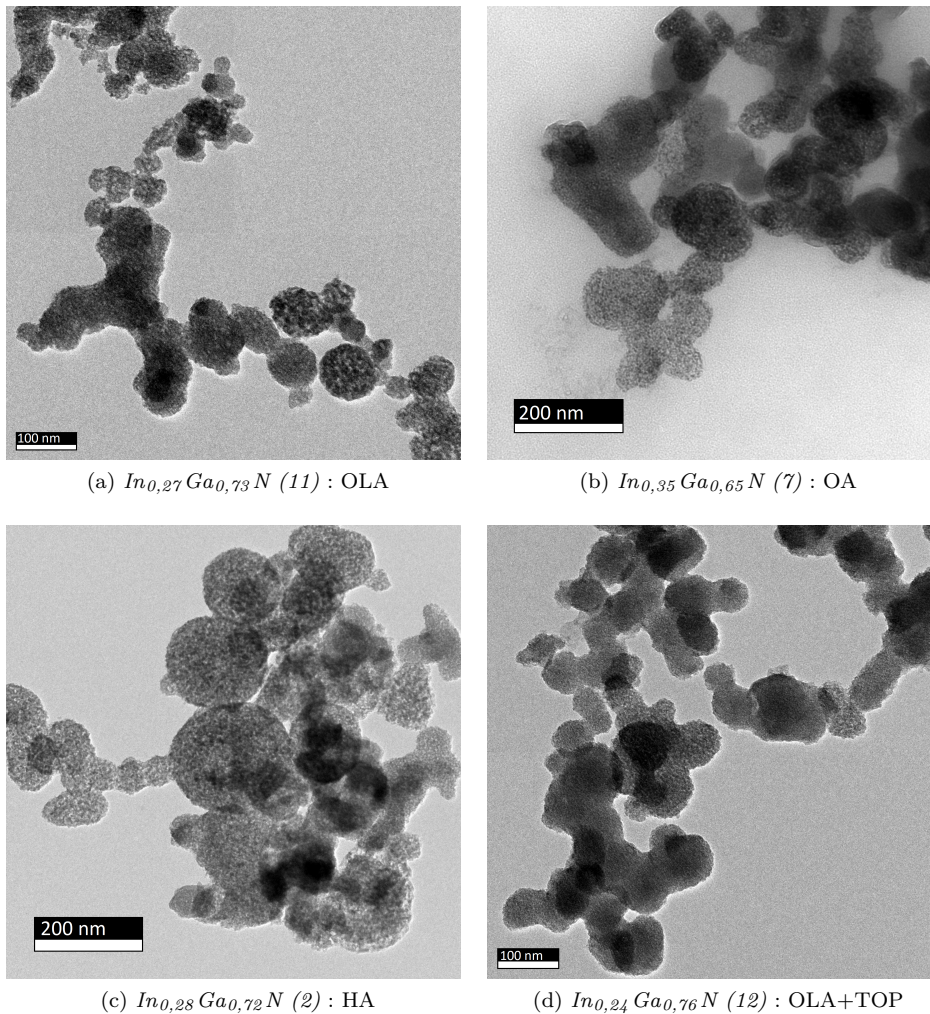


FIGURE 2.16 – Images MET de différents échantillons d'InGaN synthétisés en présence de différents tensio-actifs.

II.3.2 Traitement *ex situ* aux ultrasons

Pour permettre l'accès des molécules de tensio-actif à la surface des particules, des ultrasons haute puissance peuvent être utilisés sur des solutions de nanoparticules en présence des tensio-actifs afin de casser les agrégats et de permettre la réaction de fonctionnalisation. Ici une sonde ultrasonique est plongée dans une solution d'OLA et de TOP dans l'hexane en présence des nanoparticules, et envoie des ultrasons à une puissance de 600 W et une fréquence de 20 kHz. Pour éviter la surchauffe du milieu et l'évaporation de l'hexane, des pulses de 1 s d'ultrasons et 3 s de pause sont utilisés pendant 4 h (soit 1 h d'ultrasons au total). Les tensio-actifs sont utilisés en large excès, avec un rapport massique de 50:1 par rapport aux particules d'InGaN.

Visuellement, nous ne remarquons aucune différence entre la solution avant et après traitement et les particules sédimentent très vite. Sur les images MET (Fig.2.17) des agrégats similaires sont observés, bien que les agrégats sphériques d'une centaine de nanomètres semblent avoir été séparés.

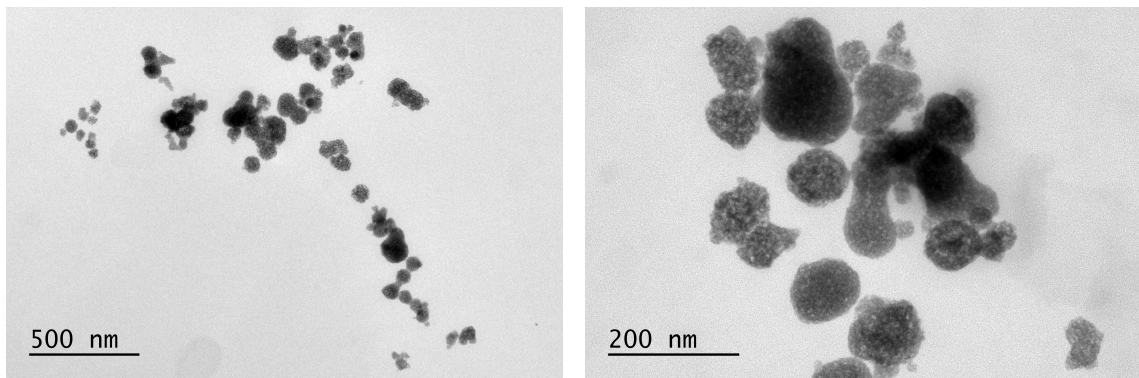


FIGURE 2.17 – Images MET d'un échantillon d'InGaN après sonication en présence d'OLA et de TOP.

II.4 Photoluminescence

Le bandgap théorique pour $\text{In}_{0,25}\text{Ga}_{0,75}\text{N}$ est 2,43 eV (510 nm). Des spectres de photoluminescence ont été acquis pour chaque échantillon. Un exemple de spectre obtenu pour l'échantillon $\text{In}_{0,27}\text{Ga}_{0,73}\text{N}$ (11) est montré sur la Figure 2.18. La longueur d'onde correspondante au maximum d'émission est reportée pour chaque échantillon dans le Tableau 2.3. Dans tous les cas, on observe une large bande de luminescence couvrant tout le domaine visible entre 400 et 800 nm avec un maximum d'émission entre 2,1 eV (590 nm) et 2,4 eV (517 nm). L'émission est également très faible, imperceptible sous notre lampe UV mais légèrement visible sous le faisceau du spectromètre, et apparaît blanche voire légèrement jaune pâle. La bande d'excitation quant à elle est large avec un pic autour de 500 nm avant de s'éteindre.

Les spectres de photoluminescence s'apparentent donc à ce qui est attendu, mais restent trop larges pour pouvoir réellement les attribuer à une recombinaison excitonique. En effet, les valeurs de FWHM sont encore plus élevées que ce qui a été reporté précédemment (Chapitre 1 partie III, Fig.1.20c), ce qui pourrait s'expliquer par une dispersité en tailles et/ou en compositions, deux facteurs qui influencent le bandgap, ou bien par la présence d'une émission de défauts de cette même gamme d'énergie, couramment observée pour GaN (Chapitre 1 partie III.3.2). Le décalage vers les basses énergies pourrait quant à lui s'expliquer par la différence entre gap optique (que l'on mesure ici) et gap électronique (que l'on a calculé). Cependant, nous pourrions également nous attendre à un décalage vers le bleu pour des nanoparticules. Il reste donc impossible de trancher quant à la provenance de la fluorescence observée ; quoi qu'il en soit les FWHM sont trop grandes et les intensités trop faibles pour les applications QLED visées.

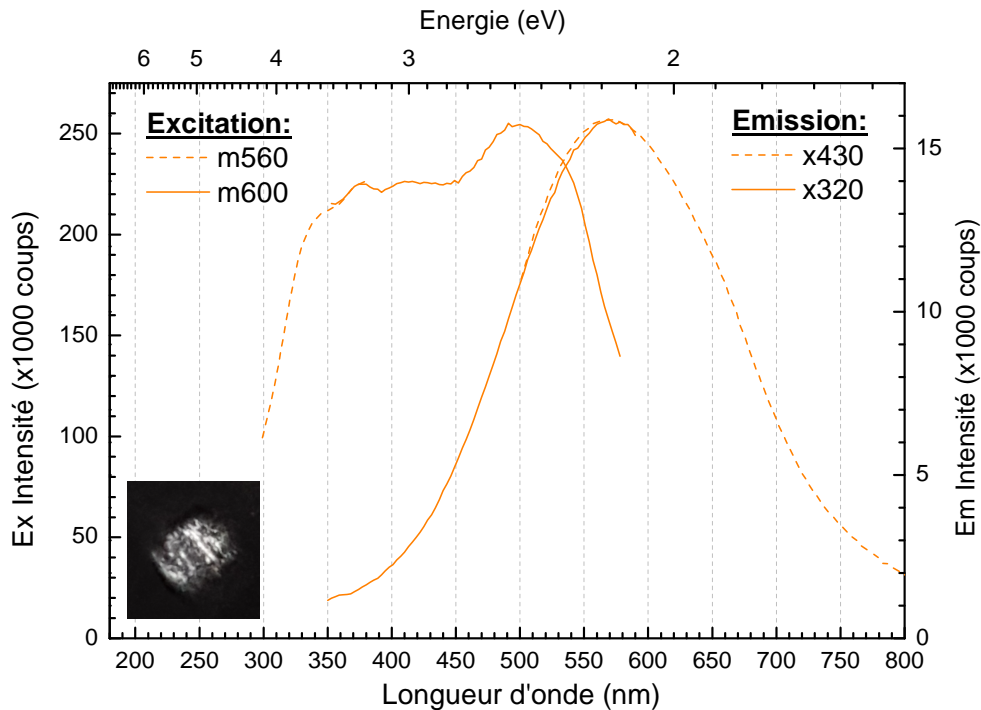


FIGURE 2.18 – Spectres de photoluminescence et, en insert, photographie sous illumination UV de l'échantillon $In_{0,27}Ga_{0,73}N$ (11) synthétisé dans le mélange hexane/MeOH supercritique.

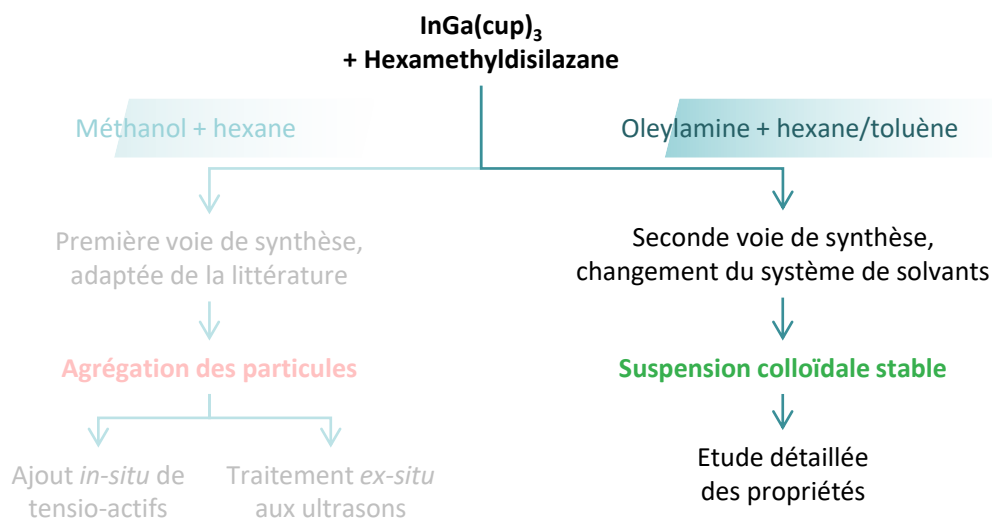
————— *A retenir : synthèses dans le mélange hexane/MeOH* —————

La synthèse dans le mélange hexane/méthanol supercritique donne donc des résultats mitigés. En effet, nous obtenons bien des nanoparticules de morphologies similaires à ce qui a été reporté, en quantités supérieures grâce au passage à la microfluidique, et aux compositions attendues en gallium et indium. Cependant, deux problèmes se présentent : d'une part, l'aggrégation et l'instabilité en suspension,

et d'autre part, la fluorescence dont l'origine reste incertaine. Le premier phénomène était attendu puisque précédemment reporté avec cette voie de synthèse, mais nos efforts pour y remédier sont jusqu'à présent infructueux mettant en lumière l'impossibilité de fonctionnaliser la surface des particules. Le second en revanche est plus surprenant car il diffère des résultats publiés : les pics de fluorescence sont larges et peu intenses. L'étude de la photoluminescence n'est pas facilitée par l'absence de prédiction théorique sur l'effet de la taille pour les QD d'InGaN, ni par la difficulté d'évaluer la taille de nos particules et leur bandgap du fait de leur agrégation. Ces difficultés mettent donc en lumière la nécessité de repartir sur un système plus simple, *i.e.* GaN, afin de résoudre dans un premier temps le problème d'agrégation, ce qui permettra une caractérisation plus poussée et une meilleure compréhension de leurs propriétés avant de passer à nouveau à la solution solide InGaN.

III L'oleylamine comme intermédiaire de solubilisation des précurseurs

Dans cette partie, nous explorons l'utilisation de l'oleylamine comme intermédiaire de solubilisation des cupferronates d'éléments III. Le but est, d'une part, de s'affranchir du méthanol comme co-solvant qui, en plus d'apporter de l'oxygène au système ce qui est généralement néfaste pour la synthèse de nitrures, est connu pour déstabiliser les solutions colloïdales et est souvent utilisé lors des étapes de purification pour précipiter les QD et en permettre la centrifugation. D'autre part, solubiliser les précurseurs métalliques dans les surfactants est une stratégie courante lors des synthèses de QD en voie classique, car cela permet de complexer les ions métalliques et/ou de faire croître les nanoparticules au cœur des micelles ainsi formées, afin d'empêcher leur agrégation qui reste la limitation principale de nos matériaux. Cette voie étant significativement différente de la précédente et jamais reportée, nous nous intéressons principalement à la synthèse de GaN avant d'envisager l'incorporation d'indium.



III.1 Préparation et conditions de synthèse

Préparation des précurseurs

L'oleylamine (Fig.2.19) est une molécule largement utilisée comme solvant, surfactant et/ou réactif pour la synthèse de nanoparticules métalliques ou semi-conductrices. [14] La chaîne carbonée est composée de 18 atomes de carbone avec une double liaison entre C₉ et C₁₀, et d'une tête amine primaire qui lui confère une bonne affinité avec les métaux et un caractère électronique donneur. De plus, l'OLA peut résister aux températures relativement élevées (température d'ébullition :

350°C). Il s'agit donc d'un très bon candidat pour la synthèse solvothermale d'InGaN.

Après synthèse et recristallisation dans le méthanol (voir partie I.2), les cupferronates d'éléments III sont solubilisés dans l'OLA avec un rapport massique OLA:InGa(cup)₃ de 30:1. Cette valeur a été déterminée expérimentalement comme étant la quantité minimale permettant la solubilisation totale des précurseurs. Pour ce faire, la poudre est mélangée au tensio-actif en boîte à gants et agitée environ 30 minutes sous vide à l'aide d'un barreau aimanté, ce qui permet d'extraire les gaz piégés dans le liquide visqueux et de favoriser sa pénétration dans les pores de la poudre, permettant la solubilisation complète. Ensuite, un volume de solvant est ajouté de façon à obtenir une concentration $C_{cup}^o = 0,01M$ en cupferronates et le HMDS est ajouté avec un rapport molaire HMDS/cupferronates de 8:1, comme précédemment. Ici, le toluène et l'hexane sont utilisés comme solvant, mais l'utilisation d'OLA permet d'envisager l'adaptation avec tout autre solvant.

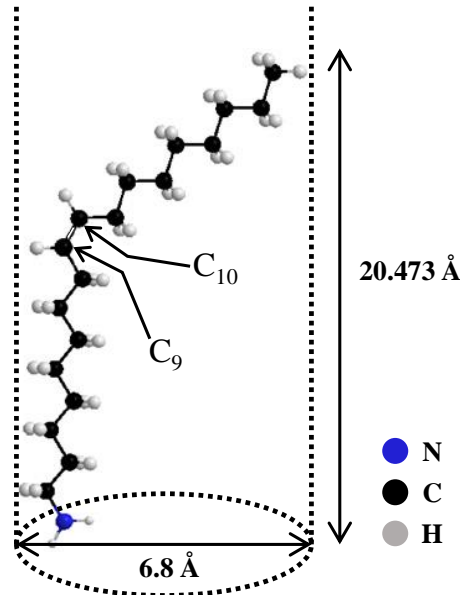


FIGURE 2.19 – Représentation d'une molécule d'oleylamine, reproduit de Borges *et al.* [159]

Les cupferronates étant insolubles dans les solvants apolaires, c'est probablement la fonction amine de l'OLA qui en permet la solubilisation. Ainsi le tensio-actif sert d'intermédiaire entre le solvant, *via* sa chaîne carbonée, et le précurseur, *via* sa tête aminée. Il faut noter que les solutions dans l'hexane sont métastables et que des cristaux se forment au bout de quelques jours après la dilution. Cet effet n'a pas été observé dans le toluène, mais il est possible que des molécules de tensio-actif se détache et qu'une partie des précurseurs passent en solution dans le toluène sans OLA intermédiaire. Pour nos expériences, les poudres sont généralement solubilisées dans l'OLA la veille, et le solvant et le HMDS sont ajoutés juste avant la synthèse afin d'éviter tout effet de vieillissement.

Conditions de synthèse

Dans un premier temps, outre la solution de précurseurs, les conditions de réaction sont gardées identiques : la solution à 0,01 M en cupferronates et 0,08 M en HMDS est injectée *via* le tube interne, et un flux de solvant pur *via* le flux externe, comme sur la Figure 2.20 suivante :

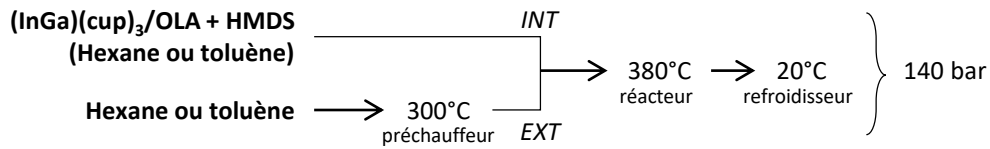


FIGURE 2.20 – Diagramme des conditions d’injection et de réaction dans le cas du système OLA/hexane ou OLA/toluène

Ensuite, deux nouveaux réacteurs ont été fabriqués, un plus long permettant d’atteindre des temps de séjour plus élevés, et un en inconel permettant de réaliser des synthèses à plus hautes températures. Ce dernier est une version simplifiée du montage précédent, sans préchauffeur ni « coflow », mais seulement une pompe et un réacteur tubulaire (Fig.2.21).

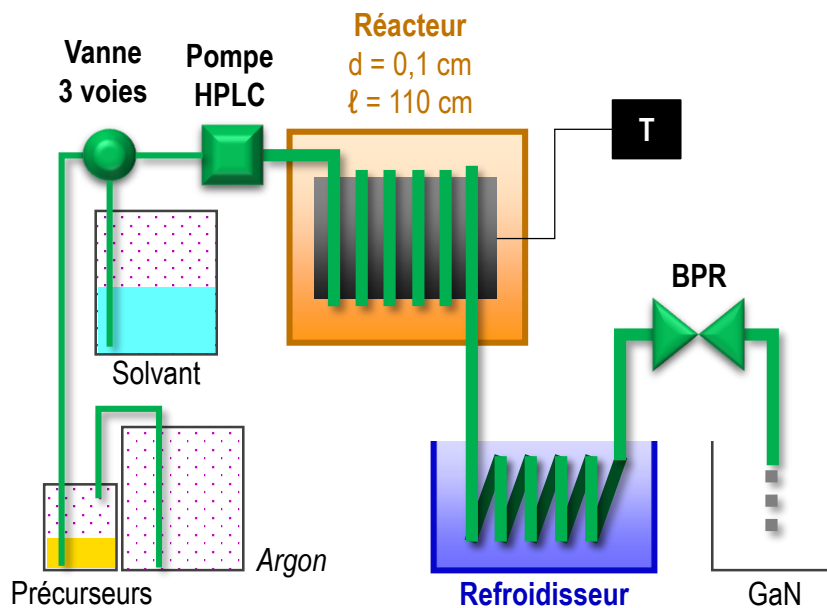


FIGURE 2.21 – Schéma du réacteur R3 utilisé pour les synthèses haute température.

Dans ce cas, la pression est également augmentée afin de conserver les propriétés thermodynamiques du fluide : on se déplace alors dans le diagramme P-T le long d’une isochore (Fig.2.1b). Le Tableau 2.4 reprend les dimensions de chaque réacteur. D’autres variations du protocole ont également été testées mais n’ont pas été concluantes et sont donc présentées brièvement dans l’annexe D.

TABLE 2.4 – Dimensions des réacteurs utilisés pour les synthèses effectuées utilisant l'OLA comme intermédiaire de solubilisation.

	ℓ_r (cm)	d_{int} (mm)	D_{int} (pouces)	d_{ext} (mm)	D_{ext} (pouces)	V_{tot} (mL)
R1	100	0,75	1/16	2,1	1/8	3,5
R2	250	0,75	1/16	2,1	1/8	8,7
R3	110	N/A	N/A	1,0	1/8	0,9

III.2 Produit de synthèse et purification des nanoparticules

III.2.1 Stabilité colloïdale

Synthèses à 380°C

Lors des synthèses à 380°C, une phase homogène, jaune et transparente est systématiquement obtenue, contenant à la fois les nanoparticules dispersées et les résidus organiques solubilisés dans le solvant. Ces solutions brutes sont très stables (aucune sédimentation n'est observée sur plusieurs mois), ce qui représente déjà une évolution par rapport aux synthèses précédentes, et indique que les particules sont mieux dispersées. De plus, lors des synthèses dans le toluène, aucun solide n'est extrait lors de la purge du réacteur indiquant que tout le matériau est récupéré en continu dans la solution.

Lors des synthèses dans l'hexane en revanche, une quantité variable de poudre peut être extraite lors de la purge, ce qui indique que le toluène est un meilleur solvant pour nos synthèses en ce qui concerne la stabilisation des particules.

Même après purification *via* précipitation et centrifugation des particules (protocole détaillé dans la section suivante), celles-ci peuvent être redispersées dans du toluène pur résultant en des solutions stables sur plusieurs mois, à condition d'être stockées sous atmosphère inerte (Fig.2.22a). En effet, l'exposition à l'air tend à engendrer la sédimentation des particules, mais une suspension stable peut être réobtenue par sonication de quelques secondes sous diazote. Ainsi, la purification est effectuée aussi rapidement que possible et toutes les solutions sont conservées sous diazote.

Outre la stabilité des particules, les mesures MET et DLS (détaillées plus loin) démontrent qu'aucune agrégation n'est produite lors de la synthèse. Comme nous l'avons vu précédemment, la simple présence d'oleylamine dans le milieu réactionnel n'est pas suffisante lorsque le méthanol est utilisé comme co-solvant. Ici, les cupferronates sont solubilisés directement dans l'oleylamine grâce aux fonctions amines du tensio-actif. Il est donc probable que les cupferronates soient complexés par l'OLA, et que l'interaction OLA-Ga(cup)₃ soit conservée lors de la réaction, permettant la fonctionnalisation de leur surface par les molécules de tensio-actif. A l'opposé, une synthèse effec-

tuée directement à partir des iodures (GaI_3) solubilisés dans le système OLA-toluène *via* le même procédé résulte également en la formation de nanoparticules agrégées et instables (Annexe IV.1), ce qui prouve l'intérêt de la présence à la fois des complexes $\text{Ga}(\text{cup})_3$ et de l'oleylamine.

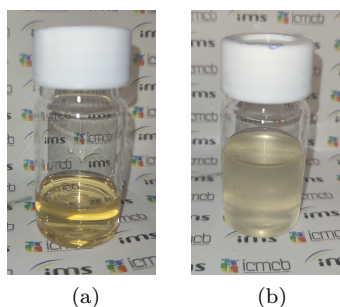


FIGURE 2.22 – Échantillon de GaN après purification, synthétisé à une température (a) de 380°C et (b) de 500°C .

Synthèse à 500°C

Dans le cas de la synthèse à 500°C , les particules en suspension dans le solvant sédimentent très rapidement après leur récupération, et peuvent seulement être suspendues quelques minutes comme en témoigne l'aspect trouble de la suspension (Fig.2.22b). Malgré tout, aucune agrégation n'est observée par MET (discuté plus loin, Fig.2.29) : l'effet de l'oleylamine est donc toujours présent mais limité, probablement à cause d'une température trop élevée. En effet, une analyse thermogravimétrique (Fig.2.23) révèle que l'oleylamine est complètement dégradé à 270°C . Les temps de séjour étant très courts, l'oleylamine est tout de même capable de supporter un passage à 380°C , mais l'augmentation jusqu'à 500°C engendre sa décomposition.

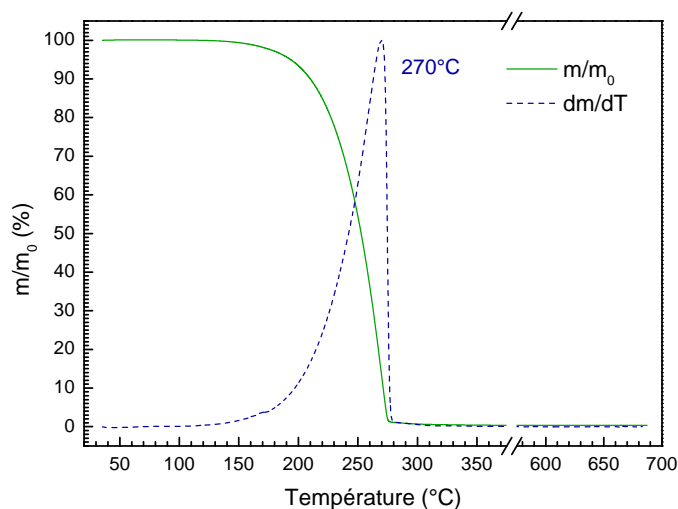


FIGURE 2.23 – Analyse thermogravimétrique de l'oleylamine sous une rampe de $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

III.2.2 Purification des nanoparticules

Les résidus organiques sont indésirables tout d'abord car ils empêchent l'observation de nos échantillons par microscopie électronique, mais également car ils sont fluorescents et vont polluer les spectres de luminescence. En effet, l'OLA présente deux bandes d'émission, une autour de 340 nm (observée ici avec une excitation à 230 nm, Fig.2.24a) et une autour de 440 nm (observée ici avec une excitation à 350 nm, Fig.2.24b). La contribution à 340 nm est particulièrement gênante pour les mesures sur GaN dont la fluorescence excitonique est attendue autour de 360 nm (voire en dessous en tenant compte du confinement quantique), et celle à 440 nm peut être problématique pour les mesures dans le visible des échantillons d'InGaN. Le spectre d'excitation acquis pour une émission à 350 nm, *i.e.* dans la première structure d'émission, présente quant à lui trois pics caractéristiques autour de 200 nm, 240 nm et 290 nm, ce qui permettra d'identifier la provenance d'une figure d'émission dans ce domaine.

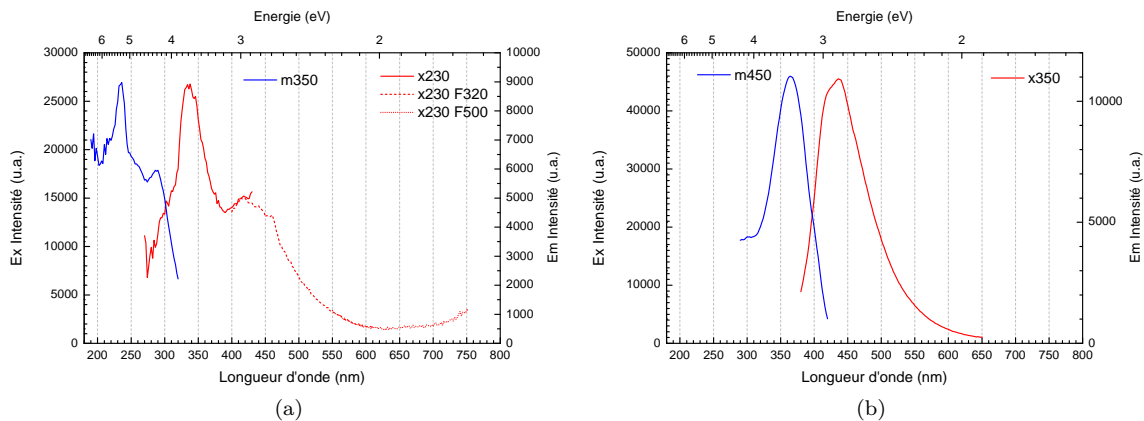


FIGURE 2.24 – Spectres d'excitation et d'émission de l'oleylamine (a) aux basses énergies et (b) aux hautes énergies.

De plus, une expérience référence a été effectuée lors de laquelle les précurseurs sans gallium ni indium ont été injectés dans les mêmes conditions que lors des synthèses. Les cupferrons ont été solubilisés dans l'OLA puis dilués dans l'hexane pour injection. La solution résultante après passage dans le réacteur à 140 bar et 380°C a été observée en fluorescence (Fig.2.25a). Nous observons la même contribution à 340 nm que pour l'OLA pure avec les trois pics caractéristiques en excitation, à des intensités exacerbées. En revanche, nous n'observons plus de contribution dans le visible. Ce même pic peut être observé sur des échantillons de GaN mal purifiés (Fig.2.25b).

Il est ainsi nécessaire de séparer les nanoparticules de ces résidus, puis, soit de les sécher pour analyse sur poudre, soit de les redisperser dans du solvant pur. Pour cela plusieurs solutions sont possibles. [160] La plus simple et la plus couramment employée est de modifier la polarité

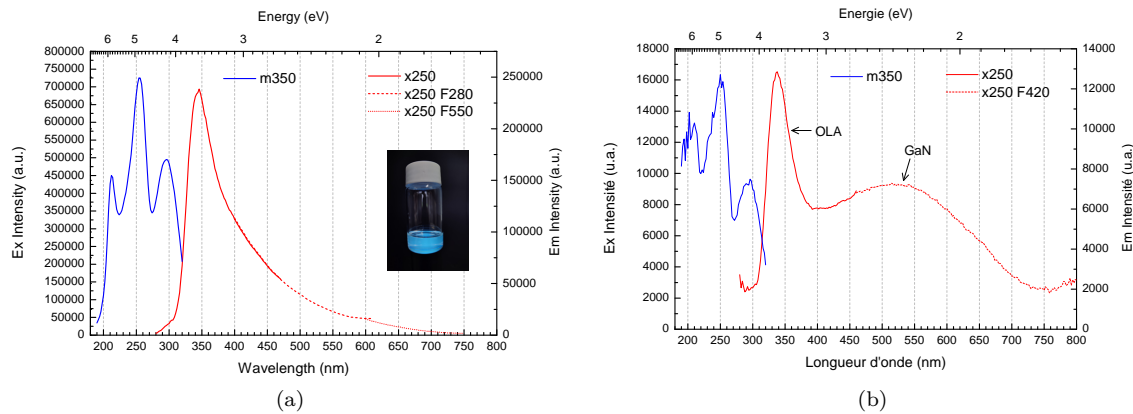


FIGURE 2.25 – Spectre d’excitation en bleu et d’émission en rouge, (a) de la solution de référence (l’insert montre la solution sous une lampe à 365 nm) et (b) d’un échantillon de GaN mal purifié.

du solvant par ajout d’un anti-solvant afin de faire précipiter les particules, qui peuvent alors être redispersées dans du solvant pur. D’autres techniques comme l’électrophorèse, l’utilisation de membranes (ultrafiltration, dialyse) ou la chromatographie peuvent aussi être utilisées. Dans notre cas, la première solution a été retenue. Dans un volume de solution de synthèse est ajouté de l’anti-solvant, jusqu’à observation de la précipitation des nanoparticules grâce à un faisceau laser. Le mélange est alors centrifugé 15 min à 5000 rpm, le surnageant est mis de côté et du solvant pur est ajouté. Trois anti-solvants ont été testés : l’acétone, l’éthanol et le méthanol, après quoi de l’hexane ou du toluène est ajouté. L’acétone permet la précipitation et la récupération d’une partie des particules seulement, et n’est donc pas retenu. L’éthanol et le méthanol permettent tous les deux la récupération de la majorité des particules qui sont alors redispersées dans le toluène.



FIGURE 2.26 – Solution de synthèse après ajout de différentes quantités de méthanol.

Des essais ont été réalisés pour déterminer la quantité idéale d’alcool à utiliser. En partant d’un volume V_0 de solution brute de synthèse, nous ajoutons petit à petit de l’alcool. Au début, la quantité est trop faible pour faire précipiter les particules, rien n’est observé au passage du laser (Fig.2.26a). Lorsque le volume total atteint $\frac{3}{2}V_0$, la diffusion du faisceau laser par les particules

agrégées peut être observée (Fig.2.26b). Après centrifugation, des particules peuvent être récupérées. Cependant, l'ajout d'avantage d'alcool dans le surnageant révèle la présence de particules non-précipitées auparavant : il est donc nécessaire d'utiliser plus d'anti-solvant. L'ajout de l'alcool jusqu'à atteindre $2V_0$ permet de récupérer la majeure partie des particules sans les déstabiliser de façon irréversible. Cette quantité a été choisie pour la suite. Après avoir mis le surnageant de côté et ajouté du toluène pur, une solution jaune transparente est obtenue, ce qui indique que les QD sont bien dispersés.

III.3 Synthèse de nitrure de gallium GaN

Le Tableau 2.5 récapitule les paramètres importants des synthèses effectuées. Les réacteurs R1 et R2 ont été utilisés afin d'étudier l'influence du temps de séjour. Aucune différence significative n'a été observée entre les échantillons (14) à (18), que ce soit au niveau des tailles, de la cristallinité ou des propriétés optiques. Une synthèse a ensuite été effectuée dans le réacteur R1 à 420°C et 195 bar dans le but d'améliorer la cristallinité ; dans ces conditions aucun matériau n'a été collecté probablement à cause d'une concentration trop faible en précurseurs. Le réacteur R3 a ensuite été utilisé pour monter encore plus haut en température, avec des concentrations plus élevées.

Dans la suite de cette partie, les échantillons (15), (19) et (20) sont présentés en détails car ils présentent des tailles différentes. L'échantillon (20) permet également d'étudier l'impact d'une plus haute température. Nous présentons ci-après l'analyse en tailles de ces échantillons. Puis, pour plus de clarté, ces échantillons seront alors renommés selon la taille mesurée par MET.

III.3.1 Tailles et morphologies des particules

Les grilles MET ont été préparées à partir d'une suspension de nanoparticules stable après purification. Les images montrent un grand contraste avec celles observées précédemment : nous observons ici des nanoparticules isolées réparties sur la surface du film, ce qui est cohérent avec la stabilité des particules dans le solvant (Fig.2.28 à 2.30). Quelques petits agrégats de moins de 20 nm de diamètre peuvent occasionnellement être observés et sont probablement formés lors de la purification (précipitation-centrifugation). De plus, malgré l'instabilité des particules formées à 500°C dans le solvant, celles-ci sont toujours non-agrégées. On en déduit donc que l'oleylamine joue son rôle lors de la croissance en dépit de sa dégradation, mais que la fonctionnalisation de surface est rapidement perdue à cette température.

Le faible contraste, dû à la taille des particules et au fait que les éléments présents sont relativement légers, rend imprécise l'estimation de leurs tailles. Malgré tout, une étude statistique permet de modéliser la répartition par une distribution gaussienne afin d'estimer les tailles moyennes et

TABLE 2.5 – Récapitulatif des synthèses effectuées en utilisant l'OLA comme intermédiaire de solubilisation.

Échantillon	Réacteur	Solvant	T (°C)	P (bar)	$Q_{int}^o - Q_{ext}^o$ (mL/min)	C_{cup}^o (mol/L)	C_{cup} (mol/L)	R_e	R_H	t_s (s)	PL max (eV)
<i>GaN</i> (14)	R1	Hexane	380	140	1-3	10^{-2}	10^{-3}	590	1,5	23	2,1
<i>GaN</i> _{3,1nm} ⁽¹⁵⁾	R1	Toluène	380	140	1-3	10^{-2}	10^{-3}	570	1,3	29	2,4
<i>GaN</i> (16)	R2	Hexane	380	140	1-3	10^{-2}	10^{-3}	590	1,5	57	-
<i>GaN</i> (17)	R2	Hexane	380	140	1-1	10^{-2}	10^{-3}	300	0,5	114	2,2 - 2,1 - 2,15
<i>GaN</i> (18)	R2	Hexane	380	140	2-6	10^{-2}	10^{-3}	1180	1,5	28	-
<i>GaN</i> _{4,2nm} ⁽¹⁹⁾	R3	Toluène	380	140	1	2.10^{-2}	10^{-2}	300	N/A	29	2,2
<i>GaN</i> _{4,6nm} ⁽²⁰⁾	R3	Toluène	500	320	1	2.10^{-2}	10^{-2}	300	N/A	29	2,15

l'écart-type pour un échantillon. Le Tableau 2.6 reporte les tailles mesurées en MET pour les trois échantillons. Il a également été possible d'observer des franges atomiques sur certaines images haute résolution (Fig.2.31). Grâce à une transformée de Fourier, certaines zones semblent correspondre à une structure zinc blende au vue de l'arrangement des spots obtenus, avec des distances inter-planaires (022), (001) et (111) légèrement supérieures au GaN massif (Tableau en insert de la Figure 2.31) qui peut s'expliquer par la relaxation des mailles cristallines à l'échelle nanométrique. Cependant, d'autres images ont permis de mesurer des distances difficiles à attribuer à l'une ou l'autre des structures possibles, ce qui peut indiquer un mélange de différentes variétés allotropiques.

TABLE 2.6 – Tailles de nanoparticules mesurées en MET pour trois échantillons synthétisés dans le toluène supercritique.

	<i>GaN (15)</i>	<i>GaN (19)</i>	<i>GaN (20)</i>
Taille (nm)	$3,1 \pm 0,4$	$4,2 \pm 0,6$	$4,6 \pm 0,6$

Des mesures DLS ont également été effectuées sur l'échantillon *GaN (19)*. Une population majoritaire en volume est détectée à $4,3 \pm 0,3$ nm (Fig.2.27), en accord avec les mesures MET. En observant les résultats des différentes acquisitions, quelques contributions entre 10 et 30 nm sont également observées, et peuvent correspondre aux petits agrégats observés en MET, sachant que la mesure est effectuée sous air ce qui engendre l'agrégation des particules à long terme, comme expliqué précédemment. Un signal est également recueilli à plus de 100 nm mais correspond à une fraction volumique quasi-nulle.

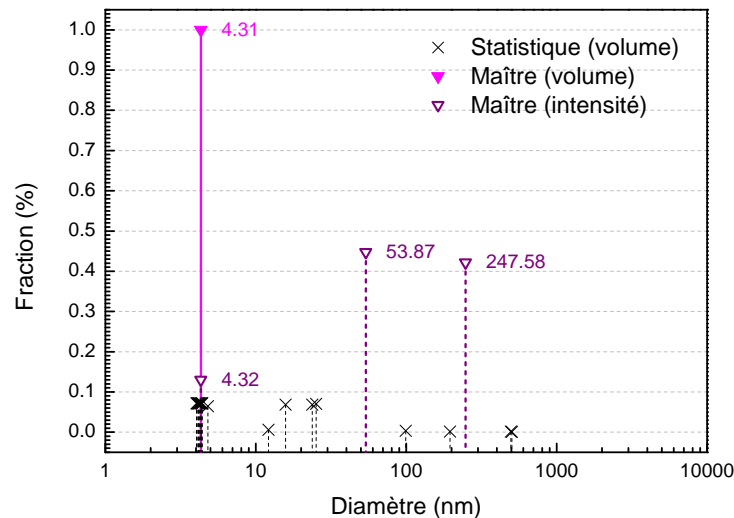


FIGURE 2.27 – Mesures DLS de l'échantillon *GaN (19)*.

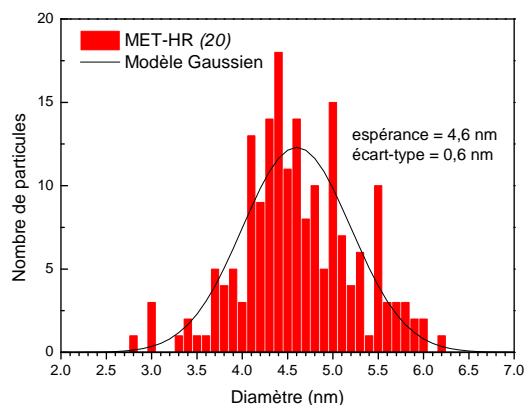
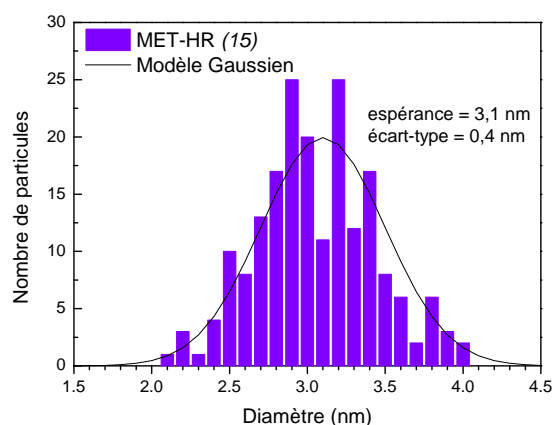
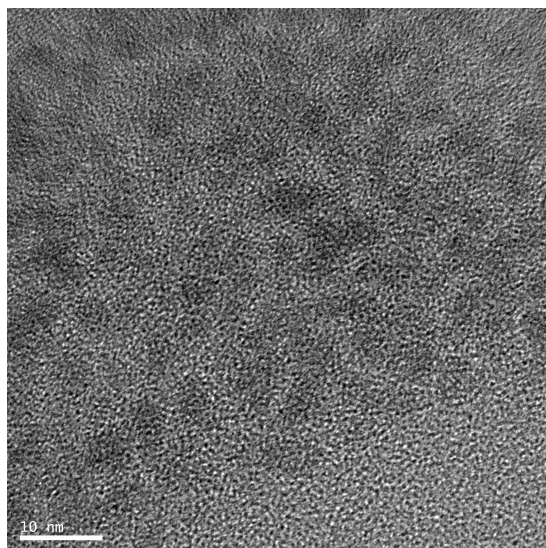
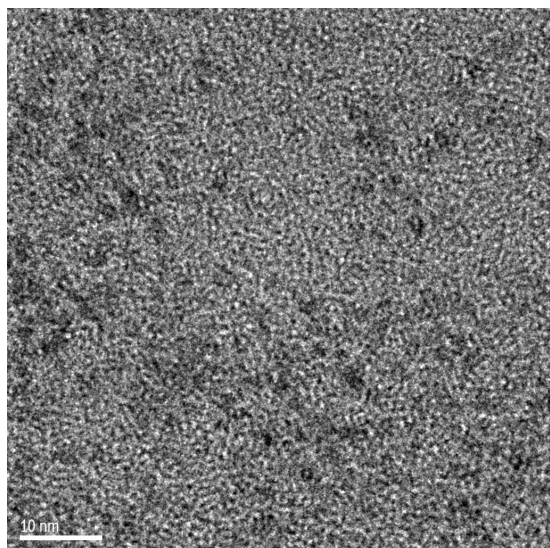
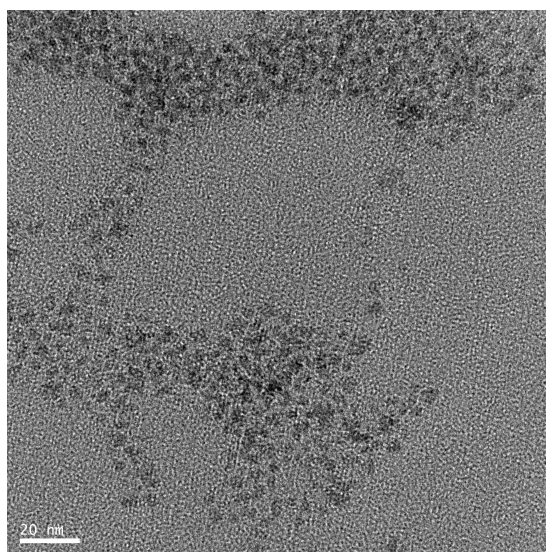
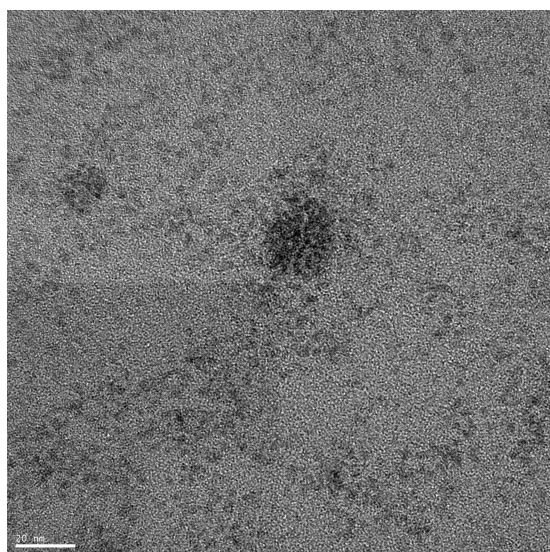


FIGURE 2.28 – Images MET et analyse des tailles de l'échantillon (15) synthétisé dans le réacteur R1 à 380°C avec une solution à 10^{-3} M. Statistique sur un total de 194 particules.

FIGURE 2.29 – Images MET et analyse des tailles de l'échantillon (20) synthétisé dans le réacteur R3 à 500°C avec une solution à 10^{-2} M. Statistique sur un total de 185 particules.

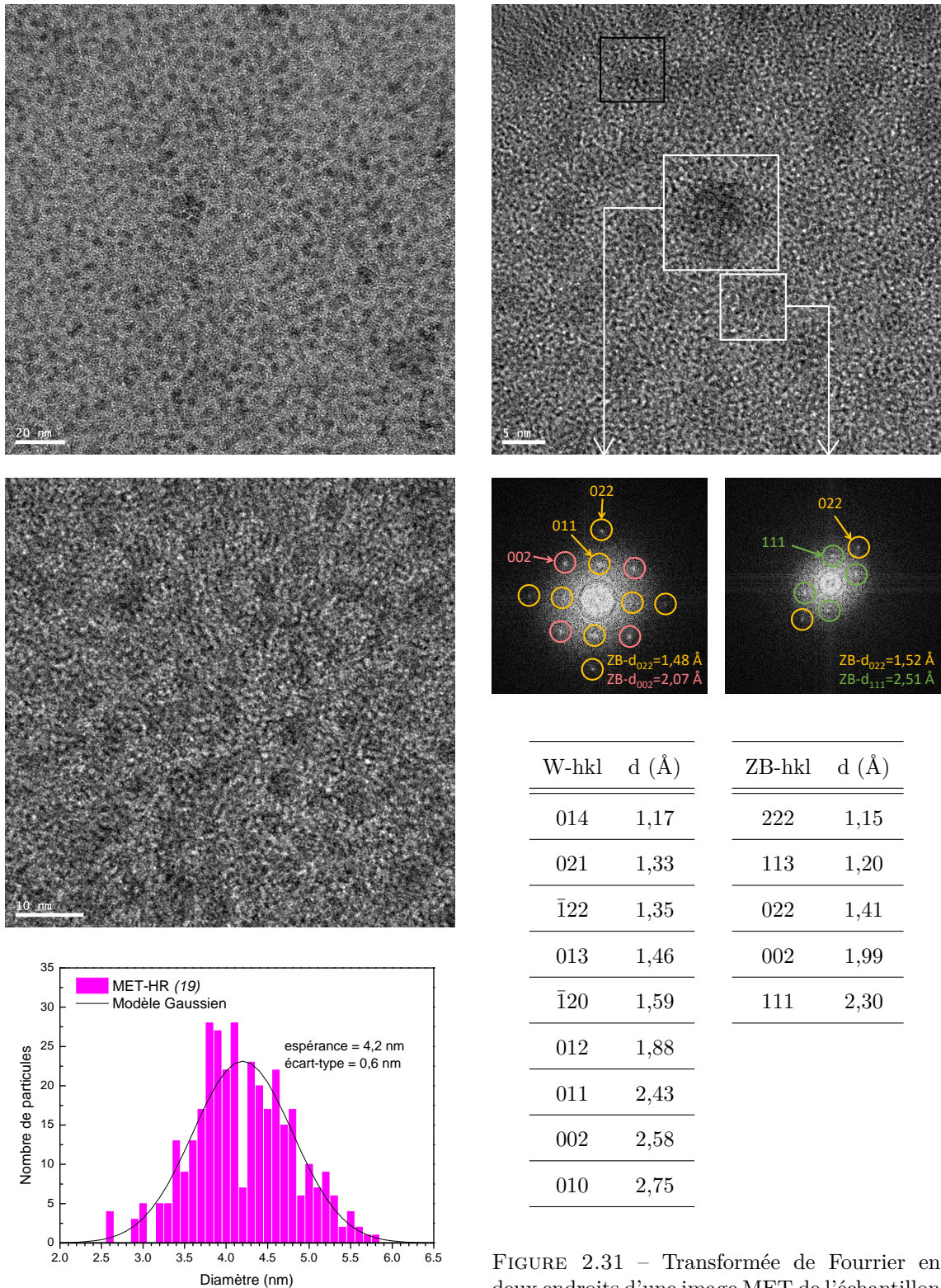


FIGURE 2.30 – Images MET et analyse des tailles de l'échantillon (19) synthétisé dans le réacteur R3 à 380°C avec une solution à 10^{-2} M. Statistique sur un total de 351 particules.

Plusieurs tailles de particules ont donc été obtenues. Ce résultat peut être attribué à deux paramètres.

- L'influence de la concentration en précurseurs dans le réacteur peut être observée avec les échantillons *GaN (15)* et *GaN (19)*. En effet, l'absence de dilution dans le réacteur R3 permet d'obtenir des concentrations en précurseurs bien plus élevées par rapport au réacteur R1. Alors, l'augmentation de la concentration (de 10^{-3} à 10^{-2} mol/L) permet l'obtention de particules plus volumineuses (évolution du diamètre moyen de 3,1 à 4,2 nm) : une plus haute concentration permet d'engendrer la croissance des particules et d'obtenir des tailles plus grandes. De plus, le préchauffeur du réacteur R1 engendre une conversion des précurseurs et une germination ultra-rapide. Les précurseurs sont donc rapidement consommés pour la formation de nombreux germes, avant de pouvoir servir à la croissance des particules déjà formées (voir partie sur la formation de nanoparticules, Annexe A). A l'opposé, la synthèse dans le réacteur R3, sans préchauffeur ni dilution, engendre une conversion plus lente des précurseurs, menant à des particules plus grosses mais également à une dispersité en taille plus élevée.
- L'effet de la température, pour les synthèses à 10^{-3} mol/L, peut être observé avec les échantillons *GaN (19)* et *GaN (20)*. L'augmentation de la température (de 380 à 500°C) permet l'obtention de particules plus volumineuses (de 4,2 à 4,6 nm). Une température plus élevée permet probablement la conversion d'une plus grande partie des précurseurs, tout en ayant peu d'effet sur la cinétique de conversion déjà très rapide. Cela confirme, avec cette concentration, la présence d'une étape de croissance sensible aux conditions de réaction, et implique la possibilité de contrôler la taille des particules formées.

III.3.2 Étude de la structure cristalline

Les diffractogrammes RX obtenus sont identiques à ceux présentés précédemment, et sont donc peu exploitables (Fig.2.32a). Des mesures de PDF (« pair distribution function ») ont donc été réalisées afin de mieux évaluer la cristallinité de nos matériaux (Fig.2.32a).

Une mesure a d'abord été effectuée sur un monocristal macroscopique de W-GaN dans les mêmes conditions. Un schéma caractéristique de la structure wurtzite est observé, et ce jusqu'à 3 nm (limite de la mesure). Cela permet, en particulier, d'identifier les premiers pics correspondant aux plus proches voisins Ga-N et Ga-Ga. On présente en comparaison les échantillons (14) et (15) synthétisés dans le réacteur R1 à 380°C dans l'hexane et le toluène, respectivement, ainsi que les échantillons (19) et (20) synthétisés dans le toluène dans le réacteur R3 à 380°C et 500°C, respectivement. Dans tous les cas, un résultat très similaire est obtenu : un ordre est détecté aux

petites distances permettant d'identifier les premières paires Ga-N et Ga-Ga, mais le signal devient vite faible avant de s'éteindre entre 10 et 15 Å.

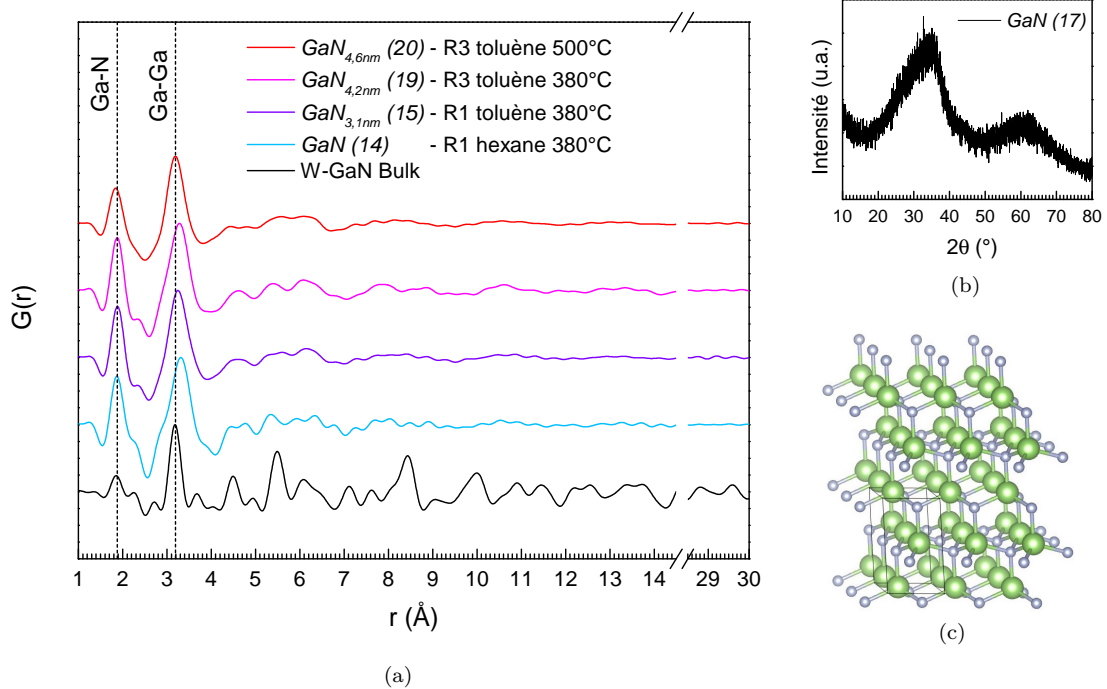


FIGURE 2.32 – (a) Résultats PDF pour les échantillons (14), (15), (19) et (20) comparés au GaN massif. (b) Diffractogramme RX de l'échantillon GaN (17). (c) Représentation d'un cristal de W-GaN comportant trois mailles selon les axes a et b et deux mailles selon l'axe c.

Nous en déduisons donc qu'il n'y a pas d'ordre régulier au-delà de 1,5 nm, résultat plus représentatif de matériaux vitreux. A cette échelle, les structures zinc blende et wurtzite sont très proches et ne peuvent pas être différenciées. De plus, les tentatives de simulation n'ont rien données en utilisant uniquement la structure wurtzite, et un mélange des deux structures semble plus représentatif de nos échantillons. L'extinction rapide du signal peut également indiquer une différence de longueur des liaisons entre le cœur et la surface des particules. En outre, le rapport d'intensités entre le pic Ga-Ga et le pic Ga-N est plus faible pour nos échantillons (entre 1,1 et 1,2) que pour la référence (4,2). Cela peut provenir d'un excès en paires Ga-N par rapport au Ga-Ga, et donc indiquer soit un surplus en azote (substitutions N_{Ga}), soit un déficit en gallium (lacunes V_{Ga}).

III.3.3 Caractérisation de surface des particules de GaN

Analyse élémentaire

Des spectres XPS ont été effectués sur des dépôts de $GaN_{3.1nm}^{(15)}$ sur un substrat verre-ITO dans trois conditions différentes.

- Sur un premier substrat est déposée une goutte de toluène contenant des nanoparticules

stabilisées. L'hypothèse ici est que la surface des nanoparticules est fonctionnalisée par l'oleylamine et les résidus de précurseurs (Fig.2.33.a).

- Des mesures ont également été effectuées sur ce même dépôt, après attaque de la surface par un plasma d'argon, dans l'optique de détruire les ligands et de révéler les cœurs de GaN. Des acquisitions plus longues sur différents pics sont présentés en annexe E (Fig.2.33.b).
- Sur un second substrat est déposée une goutte d'hexane dans lequel des nanoparticules, préalablement précipitées et lavées plusieurs fois, sont suspendues temporairement par agitation aux ultrasons (Fig.2.33). L'hypothèse ici est que les ligands en surface des particules précipitées ont été arrachés par de multiples lavages, au moins partiellement (Fig.2.33.c).

Le premier spectre révèle uniquement la présence de C, O et Si (Fig.2.33.a). Cependant, après plusieurs attaques au plasma de puissance croissante (jusqu'à 5 minutes à 5000 V), des pics de Ga, bien que peu intenses, apparaissent (Fig.2.33.b). Des pics de In et Sn, provenant du substrat ITO, et de Ar, provenant de résidus du plasma, sont également découverts. La faible intensité des pics de Ga indique que le dépôt est peu dense en particules, si bien que le pic de N est presque imperceptible. D'autre part, le spectre des nanoparticules précipitées, supposées dénudées de ligands, présente des pics de Ga et N bien plus intenses (Fig.2.33.c), indiquant qu'ils ne sont en effet plus protégés en surface, comme le suggère leur instabilité dans le solvant. Un affaiblissement du pic de carbone est également observé, ce qui suggère une perte en organiques. Un dosage rapide sur ce dépôt (Tab.2.7) révèle alors des quantités atomiques très proches en Ga et N. Cela confirme que le premier dépôt

TABLE 2.7 – Dosage élémentaire réalisé par XPS.

C1s	N1s	O1s	Ga2p3
31,7%	21,2%	24,8%	22,4%

est initialement constitué de nanoparticules de GaN enfouies sous les organiques de surface et/ou résiduels. Alors, outre les pics associés au GaN et au substrat ITO :

- le carbone peut provenir de tous les précurseurs utilisés et/ou du solvant,
- le silicium provient de l'hexaméthylidisilazane $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$, seule source de Si dans les composés utilisés,
- l'oxygène est uniquement présent dans le milieu réactionnel *via* les cupferronates $\text{Ga}(\text{ON}(\text{N}=\text{O})\varphi)_3$ et peut indiquer la formation de groupements de surface. Cependant, les particules sont exposées à l'éthanol et à l'air lors des étapes de lavage ce qui peut induire une oxydation de la surface des particules, autre source potentielle d'oxygène. Malgré tout, le dosage élémentaire (Tab.2.7) révèle des quantités atomiques équivalentes en Ga et N.

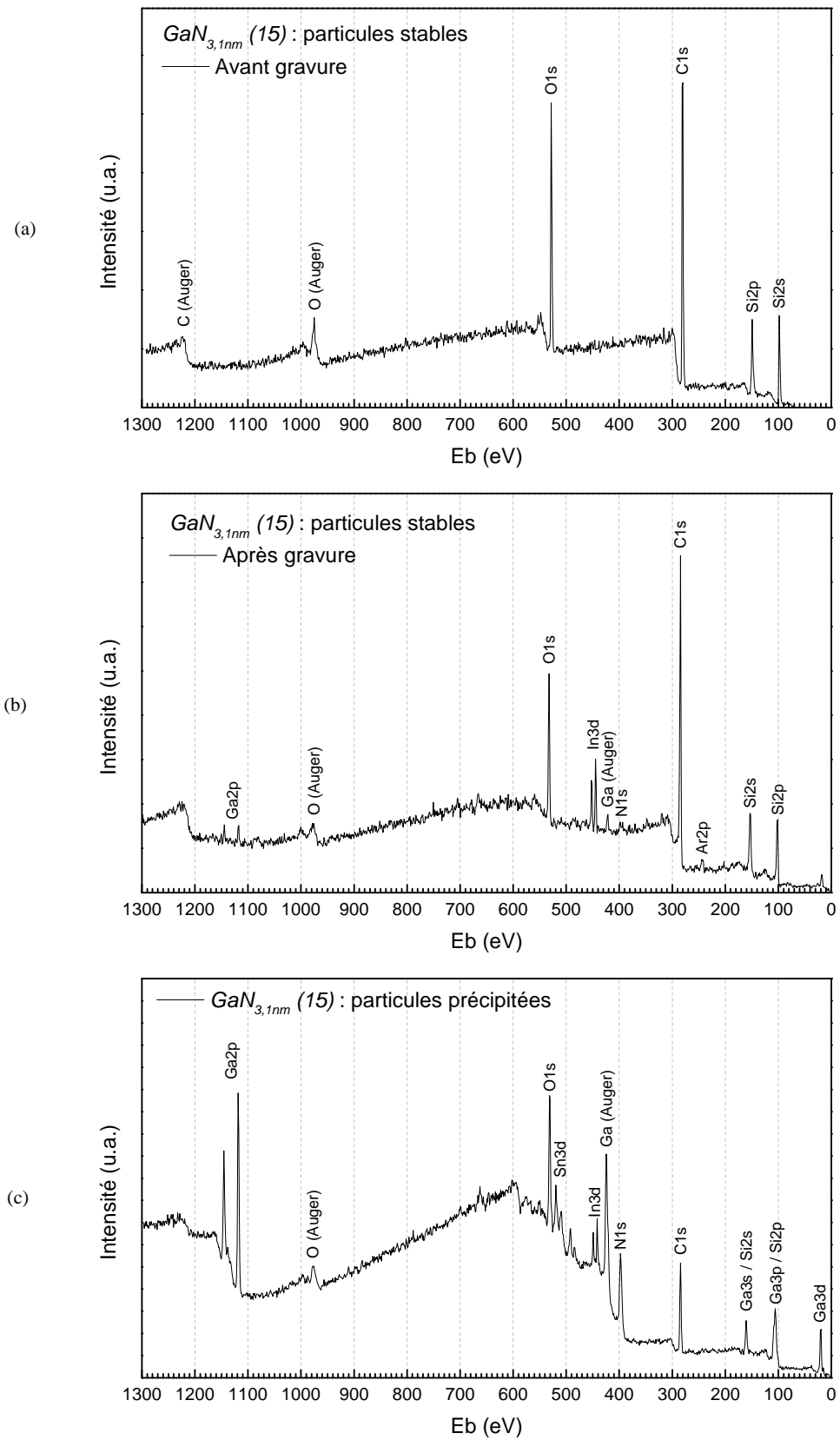


FIGURE 2.33 – Spectres XPS de l'échantillon $GaN_{3,1nm}^{(15)}$ synthétisé dans le toluène. Nanoparticules stabilisées dans le toluène, (a) avant et (b) après une attaque au plasma argon. (c) Nanoparticules précipitées dans l'hexane.

Détermination des fonctions chimiques de surface

Des spectres FTIR ont été effectués sur les trois échantillons (15, 19 et 20) sous forme de poudre (Fig.2.34). Comme confirmé par les analyses XPS, les particules ont donc subi de multiples lavages et ont perdu les ligands qui permettaient leur stabilisation : nous étudions donc ici les groupements de surface fortement liés au cristal qui ont survécu aux lavages. Au vue des analyses élémentaires et des précurseurs utilisés, nous proposons les attributions suivantes.

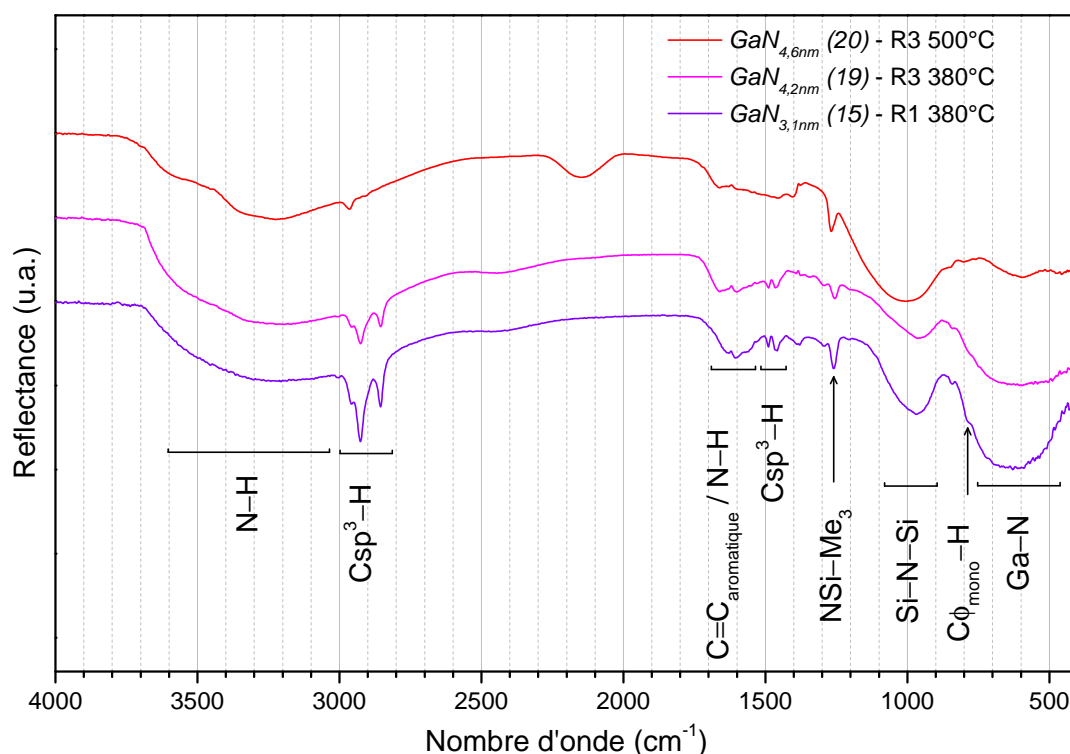


FIGURE 2.34 – Spectres FTIR de trois échantillons de GaN synthétisés dans le toluène.

- 3600-3000 cm^{-1} : large bande caractéristique de l'élongation des liaisons N-H.
- 2960, 2930, 2850 cm^{-1} : trois pics caractéristiques des liaisons $\text{Csp}^3\text{-H}$, pouvant provenir de groupements CH_3 originaires du HMDS.
- 1700-1510 cm^{-1} : plusieurs petits pics pouvant correspondre soit aux liaisons $\text{C}=\text{C}$ d'un cycle aromatique, qui proviendrait des cupferrons, soit à la torsion des liaisons N-H.
- 1510-1420 cm^{-1} : pic caractéristique de la torsion des liaisons $\text{Csp}^3\text{-H}$.
- 1390, 1260 cm^{-1} : deux pics non-attribuables en considérant uniquement les éléments C, H, O et N. Des pics fins à 1400-1390 cm^{-1} et 1260-1250 cm^{-1} sont reportés pour les liaisons Si-C dans un groupement Si-Me₃, en particulier pour des groupements -O-Si-Me_n dans les polysiloxanes. [161] Deux autres pics y sont associés à 840 cm^{-1} et 755 cm^{-1} , mais seraient ici cachés par la bande caractéristique du GaN.

- 1100-900 cm^{-1} : une bande est reportée entre 900 et 1000 cm^{-1} pour un azote lié à de multiples atomes de silicium.
- 790 cm^{-1} : un pic est attendu dans cette région pour les liaisons C-H d'un cycle aromatique.
- 750-450 cm^{-1} : cette bande est caractéristique du matériau GaN.

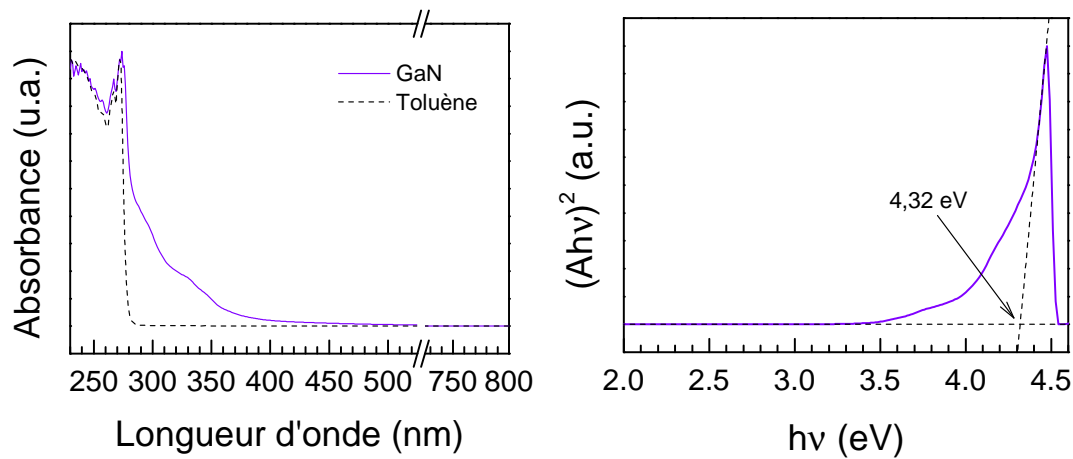
Deux spectres identiques sont obtenus pour les échantillons $\text{GaN}_{3,1nm}^{(15)}$ et $\text{GaN}_{4,2nm}^{(19)}$. La présence de liaisons N-H et C-H est observée, ainsi que d'autres pics pouvant indiquer la présence de groupements résiduels des précurseurs. Pour les particules de $\text{GaN}_{4,6nm}^{(20)}$, synthétisées à 500°C et instables dans le solvant même avant leur lavage, les pics C-H sont quasiment absents. Cela confirme l'hypothèse faite précédemment concernant la dégradation des ligands à 500°C. En revanche, aucun pic caractéristique de l'oleylamine n'est présent, suggérant que les molécules de tensio-actifs sont faiblement liées aux particules, et sont éliminées lors des lavages, comme l'indique une fois de plus les phénomènes de stabilisation/déstabilisation observés.

III.3.4 Propriétés opto-électroniques des nanoparticules de GaN

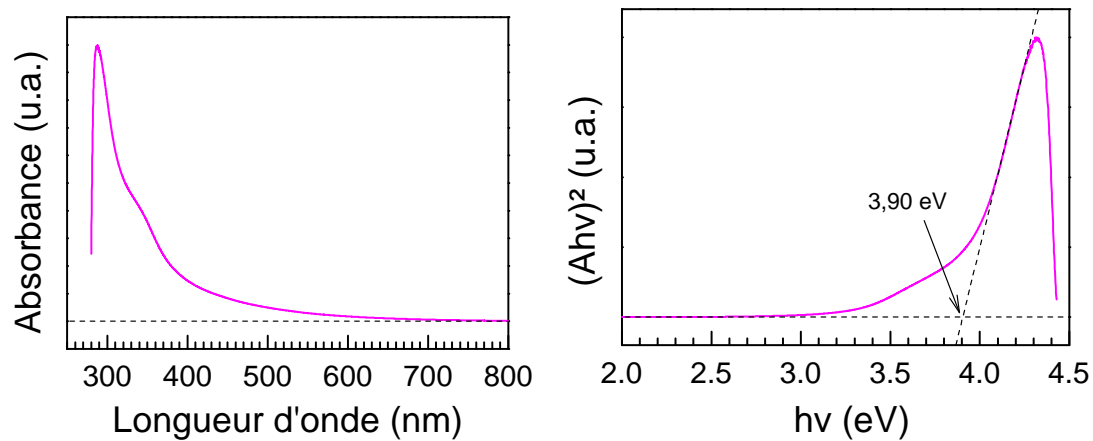
Mesures de bandgap par spectroscopie UV-visible

Pour les dispersions de QD stables, il est possible de mesurer le spectre d'absorption UV-visible après purification afin de déterminer le gap optique de nos échantillons à l'aide du diagramme de Tauc (Partie I.3.5). La mesure est faite à partir d'une dispersion de particules dans le toluène, entre 200 nm et 800 nm, et la bande interdite est supposée directe autorisée (Fig.2.35).

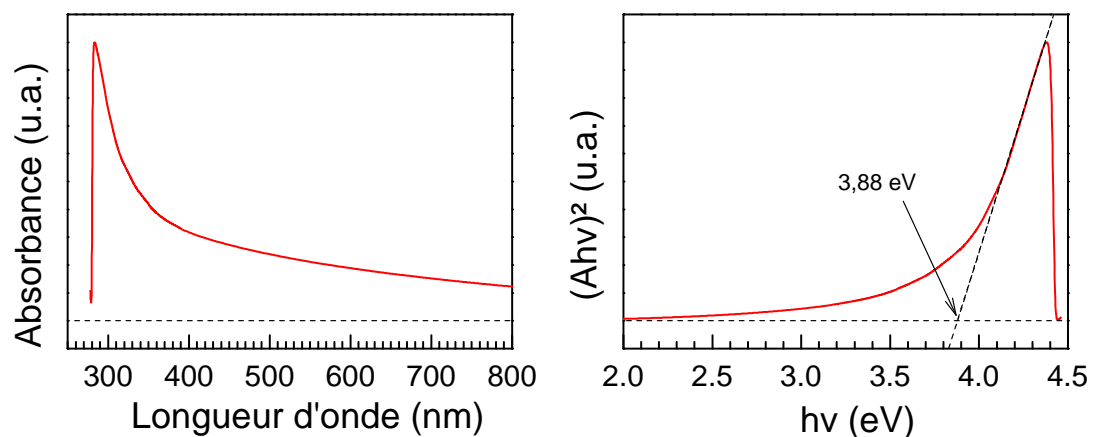
Pour l'échantillon $\text{GaN}_{3,1nm}^{(15)}$, le toluène n'étant plus transparent en dessous de 280 nm, il est nécessaire d'utiliser l'hexane qui est transparent jusqu'à 220 nm. La mesure est donc effectuée à partir d'une suspension dans le toluène diluée dans l'hexane. Un spectre du toluène pur dilué dans l'hexane est également acquis dans les mêmes conditions et soustrait au spectre de notre échantillon. Pour l'échantillon $\text{GaN}_{4,6nm}^{(20)}$, malgré l'instabilité des particules, elles ont pu être temporairement dispersées dans le toluène afin d'effectuer une mesure. La suspension est trouble, ce qui témoigne de la mauvaise dispersion, et résulte en une ligne de base d'absorption dans toute la gamme de longueur d'onde.



Échantillon $GaN_{3,1nm}^{(15)}$ synthétisé à 380°C depuis une solution à 10^{-3} M. Mesure dans l'hexane.



Échantillon $GaN_{4,2nm}^{(19)}$ synthétisé à 380°C depuis une solution à 10^{-2} M. Mesure dans le toluène.



Échantillon $GaN_{4,6nm}^{(20)}$ synthétisé à 500°C depuis une solution à 10^{-2} M. Mesure dans le toluène.

FIGURE 2.35 – Spectres d'absorption UV-visible après purification et diagrammes de Tauc résultants en considérant GaN comme un semi-conducteur direct à transition autorisée.

Pour chaque échantillon, un pic d'absorption intense est détecté dans l'UV. Ce pic est attribué aux transitions VBM-CBM, et permet le calcul du bandgap. Les valeurs mesurées sont comparées aux valeurs théoriques dans le Tableau 2.8.

TABLE 2.8 – Valeurs de bandgap mesurées pour chaque échantillon, comparées aux valeurs théoriques pour W-GaN aux tailles de nanoparticules équivalentes.

	$GaN_{3,1nm}^{(15)}$	$GaN_{4,2nm}^{(19)}$	$GaN_{4,6nm}^{(20)}$
Bandgap mesuré	4,32 eV	3,90 eV	3,88 eV
Bandgap théorique	4,34 eV	3,89 eV	3,83 eV

Sur les spectres des échantillons $GaN_{3,1nm}^{(15)}$ et $GaN_{4,2nm}^{(19)}$, des épaulements sont présents à la base du pic principal d'absorption. Cela témoigne de la présence d'autres phénomènes d'absorption à plus basse énergie, et donc potentiellement de transitions moins énergétiques que l'excitonique, pouvant provenir de défauts cristallins, d'impuretés, ou de ligands. Ce phénomène n'est pas visible pour l'échantillon $GaN_{4,6nm}^{(20)}$ à cause de la ligne de base d'absorption.

La Figure 2.36 montre l'évolution du bandgap, d'une part par rapport à la taille des particules d , et d'autre part par rapport à $\frac{1}{d^2}$. Les points expérimentaux sont très proches de la courbe théorique. De plus, la relation $E_g = f(\frac{1}{d^2})$ est linéaire (le bandgap théorique du GaN bulk a été ajouté ici), comme attendu d'après l'équation 1.3.

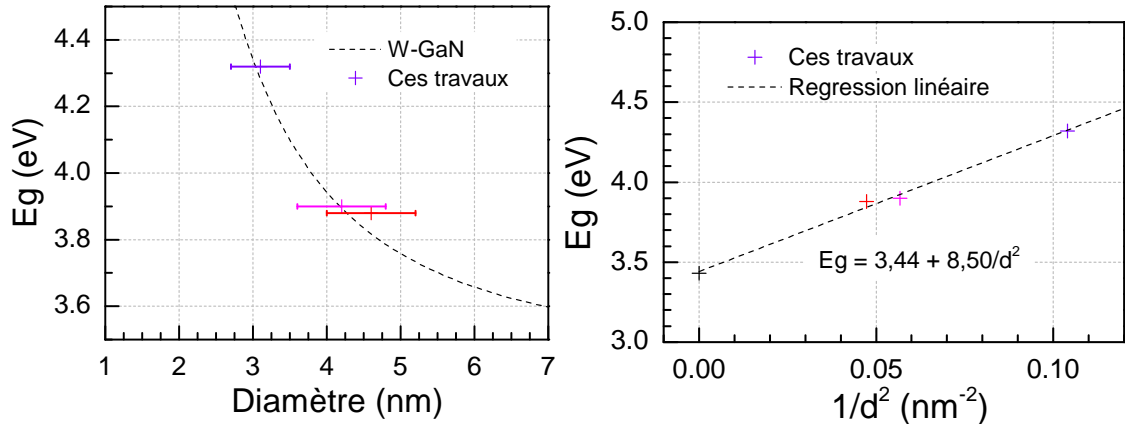


FIGURE 2.36 – Valeurs expérimentales du bandgap (UV-vis) en fonction du diamètre (MET) comparées à la courbe théorique, et représentation de la relation linéaire entre E_g et $1/d^2$.

Identification des niveaux occupés par spectroscopie de photoélectrons UV (UPS)

Des spectres UPS ont été effectués sur les mêmes échantillons afin d'identifier les niveaux électroniques occupés. Les largeurs des spectres sont mesurées et soustraites à l'énergie de la source, soit 21,22 eV, afin de déterminer les énergies d'ionisation correspondant aux différentes contributions. Dans tous les cas, deux SECO sont observés, indiquant deux niveaux donneurs

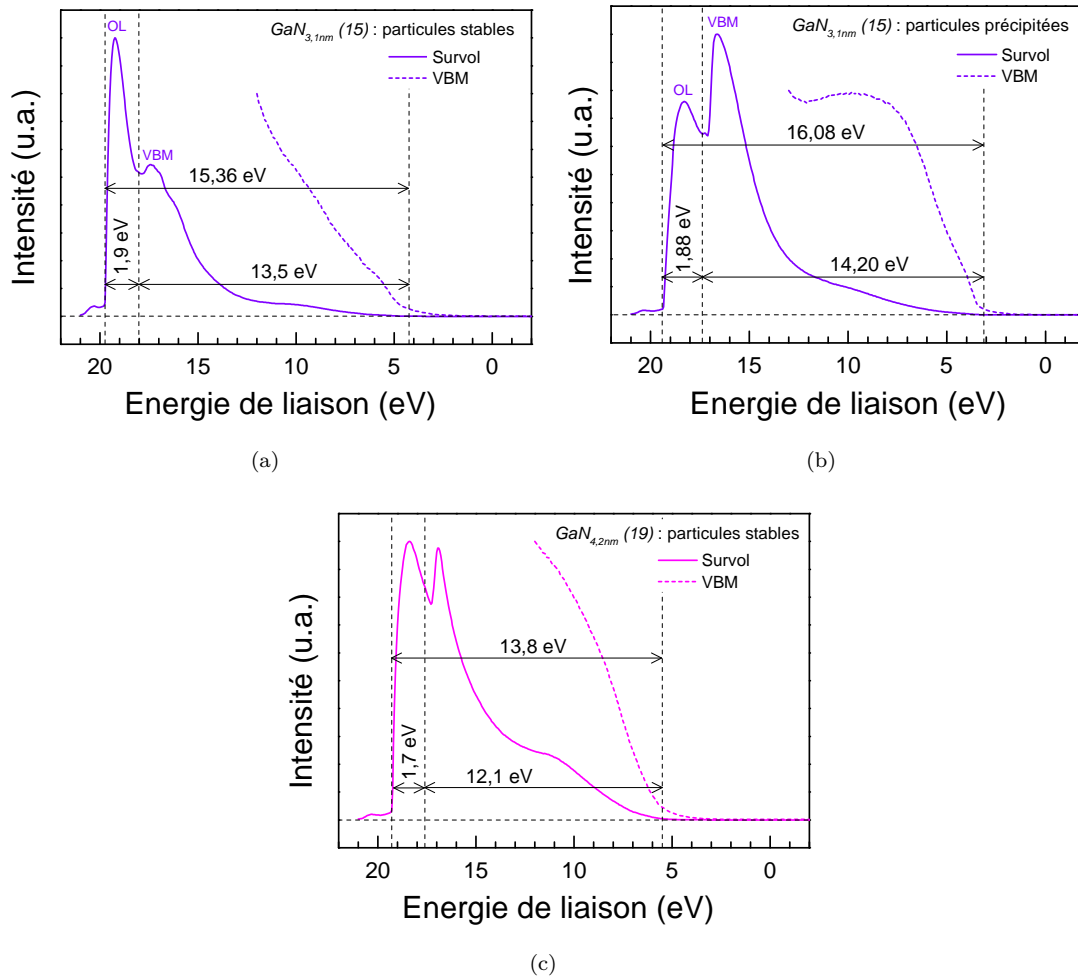


FIGURE 2.37 – Spectres UPS de l'échantillon de $GaN_{3,1nm}^{(15)}$, (a) depuis une suspension stable et (b) après multiples lavages et précipitation des nanoparticules. (c) Spectre UPS de l'échantillon de $GaN_{4,2nm}^{(19)}$.

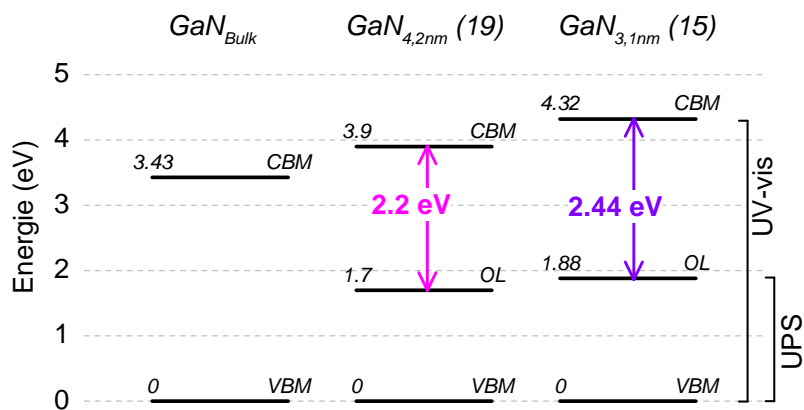


FIGURE 2.38 – Positions des niveaux électroniques occupés (CBM, OL) par rapport au VBM dans nos échantillons de GaN. Le bandgap du GaN à l'état massif est montré en guise de comparaison. [40, 162]

différents : le niveau le plus profond (correspondant au SECO intermédiaire) est attribué au VBM du GaN, tandis que le niveau moins profond (correspondant au SECO en extrémité) est attribué à un autre niveau occupé, que nous appellerons OL (« occupied level »). La différence entre les deux SECO correspond donc à l'écart entre le VBM et le niveau OL (Fig.2.38).

- Pour l'échantillon $GaN_{3,1nm}^{(15)}$, des acquisitions ont été faites sur les deux mêmes dépôts étudiés en XPS, *i.e.* l'un formé de particules dispersées (avant attaque au plasma) (Fig.2.37a), et l'autre formé de particules préalablement précipitées (Fig.2.37b). Dans les deux cas, le niveau OL se situe environ 1,9 eV au-dessus du VBM de GaN.
- Pour l'échantillon $GaN_{4,2nm}^{(19)}$, la mesure du SECO intermédiaire se situe entre 17 et 18 eV (on l'estime ici à 17,6 eV) ce qui donne un écart VBM-OL de 1,7 eV.

Les mesures UPS permettent donc l'identification d'un autre niveau occupé entre 1,5 et 2 eV au-dessus du VBM, en fonction de la taille des particules, qui engendre un déplacement des niveaux CBM et VBM. En considérant les valeurs de bandgap mesurées par spectroscopie UV-visible, le CBM peut être placé par rapport au VBM. Nous identifions ainsi deux transitions électroniques possibles : la transition CBM-VBM, *i.e.* la transition excitonique autour de 4 eV, et la transition CBM-OL autour de 2,3 eV (Fig.2.38). Ces deux transitions sont alors responsables des différentes figures d'absorption observées en spectroscopie UV-visible (Fig.I.3.5) : l'absorbance commence à partir des premières transitions OL-VBM, donc à des longueurs d'onde de plus en plus grandes avec l'augmentation en taille des particules.

En outre, la comparaison entre les mesures effectuées sur les deux dépôts de $GaN_{3,1nm}^{(15)}$ révèle une contribution du VBM bien moins intense pour le premier dépôt (Fig.2.37a). De plus, celle-ci est même indétectable à certains endroits du dépôt (Annexe E, Fig.E.4). Cela peut s'expliquer si nous attribuons le niveau OL aux ligands, puisque nous avons supposé que les particules du premier dépôt sont couvertes de ligands, qui peuvent écranter le cœur de GaN vis-à-vis des rayons UV incidents et/ou des électrons arrachés, comme observé en XPS. Pour le second dépôt, le premier pic ne disparaît pas entièrement, mais devient moins intense que le deuxième, ce qui serait cohérent avec une élimination partielle des ligands. Ainsi, il est probable que le niveau OL soit en réalité l'orbitale HO de la couche de ligands, induisant des transitions $CBM^{GaN}-HO^{ligands}$ à l'interface entre une nanoparticule et son écorce organique (Fig.2.43).

Propriétés de photoluminescence des nanoparticules de GaN

Les propriétés de luminescence ont été étudiées sur des dépôts sur lame de quartz optique à partir de solutions de GaN (Fig.2.40a). Toutes les mesures ont été effectuées dans les mêmes conditions, en particulier avec les mêmes ouvertures de fentes et les mêmes temps d'intégration, et sont donc comparables en intensité. Les spectres d'excitation et d'émission de chaque échantillon

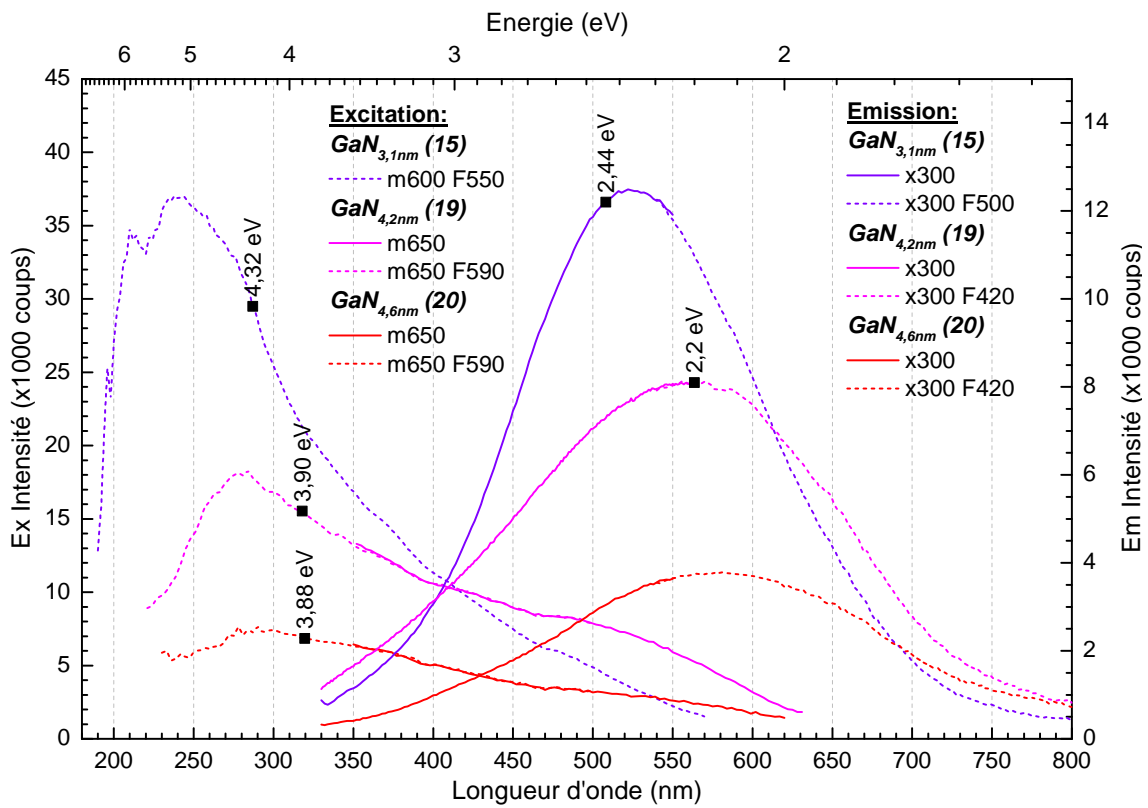


FIGURE 2.39 – Spectres de photoluminescence de dépôts de nanoparticules de GaN de différentes tailles. Les différences d'énergie CBM-VBM et CBM-OL (qui correspondent aux transitions possibles identifiées) sont représentés sur les spectres d'excitation et d'émission, respectivement.

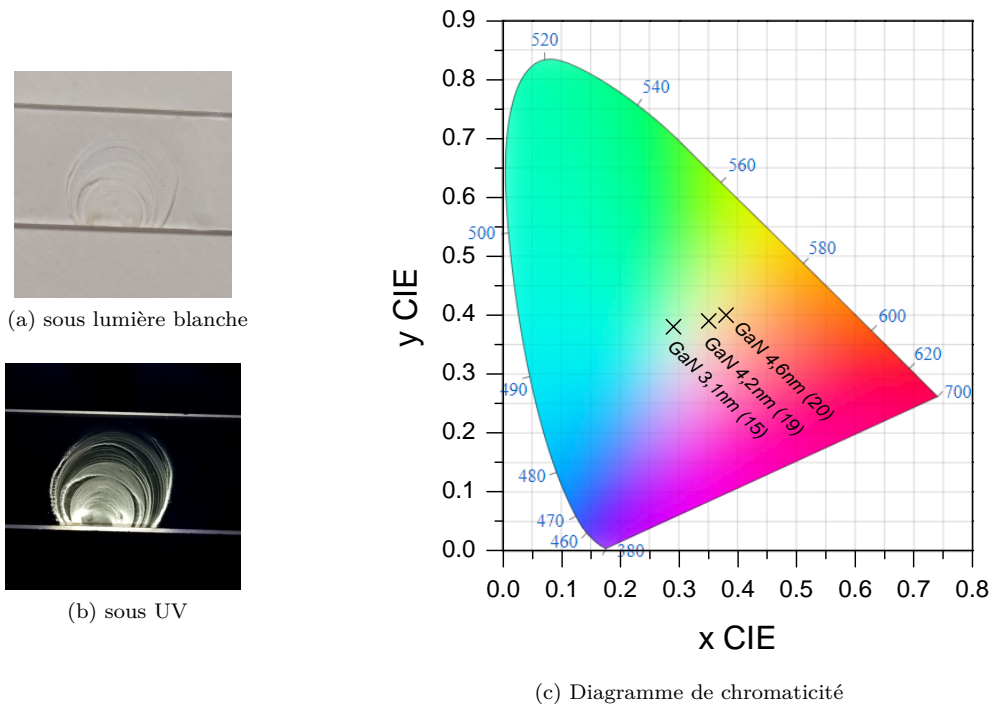


FIGURE 2.40 – Photographies (a) sous lumière blanche et (b) sous UV d'un dépôt de $GaN_{3.1nm}^{(15)}$. (c) Diagramme de chromaticité démontrant le décalage de la couleur d'émission vers les blancs chauds avec l'augmentation en taille de particules.

sont superposés sur la Figure 2.39. Est également représentée, sur chaque spectre d'excitation, la valeur du bandgap de l'échantillon correspondant, et sur chaque spectre d'émission, la différence d'énergie CBM-OL.

Pour tous les échantillons, une large bande d'émission est détectée sur la quasi-totalité du domaine visible avec un maximum d'émission entre 2,1 et 2,4 eV résultant en une émission blanche ou jaune pâle (Fig.2.40b). A première vue, aucune contribution de l'exciton n'est observée. Cette bande se décale dans les hautes longueurs d'onde avec l'augmentation en taille des particules, ce qui engendre un léger changement de couleur allant du blanc plus froid pour $GaN_{3,1nm}^{(15)}$, au blanc plus chaud pour $GaN_{4,6nm}^{(20)}$. Cet effet peut être observé sur le diagramme de chromaticité (Fig.2.40c). Cette bande d'émission est similaire à celle observée précédemment pour les échantillons synthétisés dans le mélange MeOH/hexane. Cependant, elle est ici bien plus intense et devient visible à l'œil nu sous une simple lampe UV, ce qui traduit la réduction de phénomènes de relaxation non-radiatifs. Malgré sa largeur, le positionnement de cette bande semble correspondre aux valeurs identifiées pour les transitions OL-CBM.

Une chute d'intensité de la luminescence est également observée avec la taille. La diminution des rendements de luminescence avec l'augmentation des tailles de particule a été observée pour d'autres systèmes QD, comme discuté dans le Chapitre 1 (Partie II.1.4, Fig.1.12c), et s'explique par une plus haute probabilité de recombinaison d'une paire excitonique dans un cristal plus petit. L'écart important en intensité entre $GaN_{4,2nm}^{(19)}$ et $GaN_{4,6nm}^{(20)}$, malgré des tailles très proches, peut être attribué à la perte de ligands lors de la synthèse à 500°C, comme expliqué précédemment.

La mesure des FWHM de chaque bande, reportée dans le Tableau 2.9, révèle également un élargissement de la bande. Cette évolution est la même que celle des dispersités en taille des particules, qui est plus faible pour $GaN_{3,1nm}^{(15)}$ et très proche pour les deux autres échantillons. La taille de particules ayant un impact direct sur la fluorescence, une plus grande dispersité explique l'élargissement observé.

TABLE 2.9 – Positions du maximum d'intensité de la bande de luminescence et valeurs de FWHM des échantillons de GaN. Les tailles de particules mesurées en MET sont également rappelées.

	$GaN_{3,1nm}^{(15)}$	$GaN_{4,2nm}^{(19)}$	$GaN_{4,6nm}^{(20)}$
Taille des particules (MET)	$3,1 \pm 0,4$ nm	$4,2 \pm 0,6$ nm	$4,6 \pm 0,6$ nm
Maximum de luminescence	524 nm	564 nm	582 nm
FWHM	182 nm	248 nm	246 nm

Contrairement aux échantillons synthétisés avec le MeOH en co-solvant, les spectres d'excitation présentent un pic principal dans l'UV et un épaulement dans le visible, de manière similaire

aux spectres d'absorption UV-vis. La photoluminescence n'est pas la meilleure méthode de mesure du bandgap car les transitions excitoniques peuvent s'effectuer simultanément avec d'autres transitions (luminescence de défauts par exemple), et l'agitation thermique engendre une marge d'erreur sur les énergies misent en jeu. Malgré tout, un pic d'émission excitonique et le pic d'excitation correspondant doivent être proches du gap optique. Ainsi, en comparaison aux valeurs de bandgap de chaque échantillon, le pic d'excitation semble correspondre aux transitions CBM-VBM. En outre, l'épaule s'étend jusqu'à la bande d'émission, et semble donc correspondre aux phénomènes d'absorption OL-CBM.

Enfin, pour l'échantillon $GaN_{3,1nm}^{(15)}$, un très faible pic d'émission est également observé à 279 nm (Fig.2.41) pouvant correspondre à l'exciton. Celui-ci diffère de 8 nm du bandgap mesuré par absorption, mais reste dans les valeurs attendues pour nos tailles de particules. Ce décalage peut provenir d'une sous-estimation du bandgap par spectroscopie UV-visible dont la possibilité a été évoquée précédemment (Partie I.3).

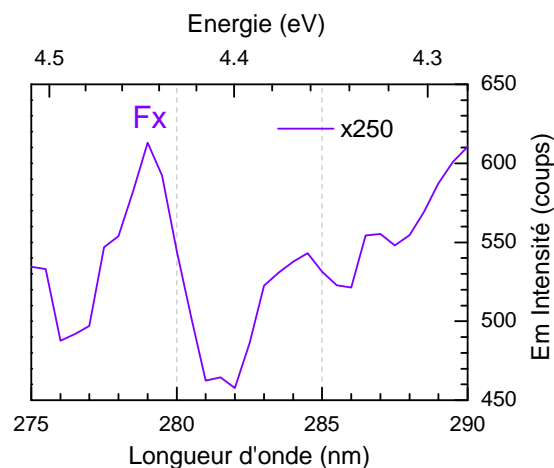


FIGURE 2.41 – Spectre de photoluminescence dans la zone excitonique d'un dépôt de $GaN_{3,1nm}^{(15)}$.

III.3.5 Discussion sur l'origine de la fluorescence visible

Un niveau occupé que l'on nomme OL est donc identifié au cœur de la bande interdite, et engendre une large bande de luminescence dans le visible. Une luminescence très similaire a été reportée par Gaiser *et al.* pour leurs nanoparticules de GaN synthétisées en milieux sels fondus. [135] Dans leur cas, des particules de ZB-GaN avec un bandgap identifié à 3,9 eV démontrent une bande de fluorescence verte autour de 254 nm et une très faible émission proche du bandgap. La bande d'excitation présente également un pic proche du bandgap et un épaulement dans le visible (Fig.2.42).

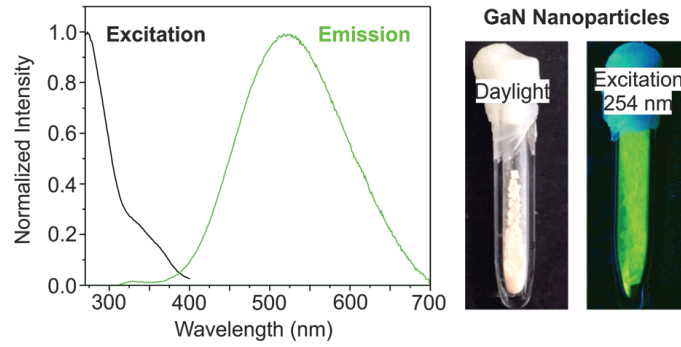


FIGURE 2.42 – Spectre et photographie de luminescence de nanoparticules de GaN synthétisées en sels fondus. Extrait de Gaiser *et al.* [135]

L'écart entre le VBM et le niveau OL diminue avec l'augmentation en taille (de 1,88 eV pour $GaN_{3,1nm}^{(15)}$ à 1,7 eV pour $GaN_{4,6nm}^{(20)}$). Nous pouvons donc nous attendre à un écart entre 1 et 1,6 eV en bulk (1,5 eV si l'on suppose une relation linéaire en $\frac{1}{d^2}$, comme pour l'écart CBM-VBM). Cela pourrait correspondre d'après le récapitulatif présenté dans la partie III.3.2 du Chapitre 1 (Fig.1.23a) à plusieurs défauts.

- Lacunes V_{Ga} à l'état 3-/2-, situé 1,1 eV au-dessus du VBM. Ce défaut a été identifié comme possible par PDF, cependant d'autres états auraient dû être observés avant (1-/0 et 2-/1-).
- Substitutions N_{Ga} à l'état 1+/0 situé 1,7 eV au-dessus du VBM. Ce défaut a également été identifié comme possible par PDF, mais se situe un peu loin du VBM en tenant compte des effets de taille pour nos échantillons. De plus, il présente une énergie de formation élevée due à la grande différence de rayons entre ces deux atomes et est donc rarement observé.
- Atomes interstitiels N_i à l'état 1+/0 situé 1,5 eV au-dessus du VBM.

Ces trois cas seraient cohérents avec un surplus en azote, qui est évoqué par la PDF mais contredit par les mesures XPS. La structure cristalline n'étant pas résolue, il est important de rester critique sur l'interprétation des résultats PDF.

- C_N à l'état 0/1- situé 0,9 eV au-dessus du VBM. Cette hypothèse est soutenue par l'abondance en carbone dans le solvant et les précurseurs utilisés, d'autant plus que ce type de défaut est souvent retrouvé même sans dopage intentionnel au carbone et est devenu une explication favorite de la communauté en présence d'une bande de luminescence vers 2,2 eV. Cependant, la bande de fluorescence observée est toujours décrite comme asymétrique avec une pente plus importante du côté des hautes énergies, à l'opposé de nos observations.

Enfin, une autre possibilité est l'introduction de niveaux d'énergies par des défauts de surface et/ou des ligands. En effet, comme vu dans le Chapitre 1, la surface représente une énorme partie d'une nanoparticule de cette taille, or la discontinuité du cristal implique l'existence d'atomes de surface ayant des valences différentes (et donc de liaisons pendantes) et/ou étant liés aux ligands,

ce qui peut constituer des pièges à charges. En particulier, le pic observé en UPS, correspondant au niveau OL, diminue en intensité après de multiples lavages des nanoparticules. Ce phénomène peut s'expliquer si le niveau OL correspond à l'orbitale HO des ligands, auquel cas l'élimination des ligands entraînerait cette baisse d'intensité (Fig.2.43). Ainsi, les phénomènes d'absorption/émission correspondraient, aux transitions $CBM^{GaN}-HO^{ligands}$ dans les basses énergies, et aux transitions $CBM^{GaN}-VBM^{GaN}$ dans les hautes énergies. Il se révèle donc nécessaire, comme vu dans la partie II.1 du Chapitre 1, de passiver la surface à l'aide d'une écorce inorganique.

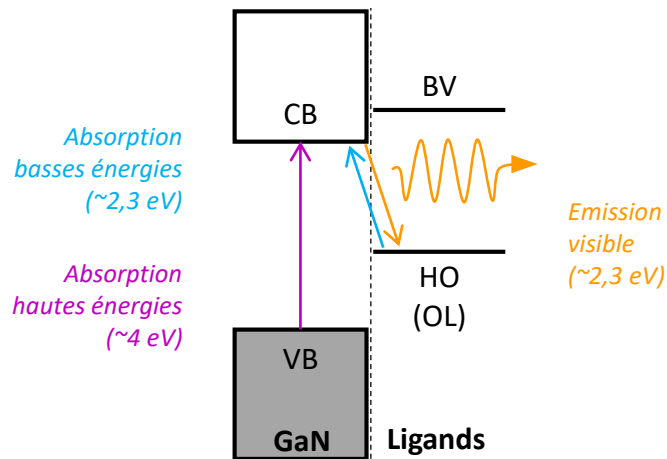


FIGURE 2.43 – Schéma des transitions possibles à l'interface entre une nanoparticule de GaN et la couche de ligands organiques.

— A retenir : synthèses dans l'oleylamine —

La synthèse sans méthanol utilisant l'oleylamine comme intermédiaire de solubilisation et ligand permet l'obtention de nanoparticules de GaN non-agrégées et stables dans le toluène même après purification. Ce phénomène est attribué à la complexation des précurseurs par l'OLA menant à la conservation de l'OLA en surface de particules, qui font office de ligands et empêchent l'agrégation. Les particules ont des diamètres entre 3 nm et 4,6 nm, la taille pouvant être contrôlée par les conditions de synthèse (concentration, température, temps de séjour). Bien que la cristallinité des particules soit difficile à étudier, l'évolution du bandgap en fonction de la taille est très proche de la théorie. Cependant, un niveau énergétique a été identifié dans le bandgap, qui entraîne une luminescence blanche et l'extinction quasi-complète de la luminescence excitonique. Cette fluorescence de défauts est similaire à celle observée précédemment, mais est ici plus intense ce qui suggère une meilleure qualité cristalline et/ou une meilleure passivation de la surface. Plusieurs types de défauts peuvent en être responsables, mais l'hypothèse la plus probable reste les défauts de surface et l'interaction avec les ligands, phénomène très largement observé pour les systèmes de QD.

III.4 Synthèse de nitrure de gallium-indium $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ [$0 \leq x \leq 1$]

Cette section explore la possibilité d'adapter notre nouvelle voie de synthèse à la solution solide InGaN. Ainsi des échantillons à différents rapports In/Ga ont été synthétisés et caractérisés dans le but de déterminer, d'une part, si l'incorporation d'indium est effective, et d'autre part, si un impact est observé sur les propriétés de luminescence, en particulier. Le Tableau 2.10 récapitule les paramètres clés de chaque synthèse. Tous les autres paramètres sont constants et repris des premières synthèses de GaN, *i.e.* 380°C et 140 bar dans le réacteur R1, des débits de 1 mL/min en flux interne et 3 mL/min en flux externe, et une concentration initiale en cupferronates de 10^{-2} mol/L.

TABLE 2.10 – Récapitulatif des synthèses effectuées en utilisant l'OLA comme intermédiaire de solubilisation.

Échantillon	Solvant	Re	R_H	$t_s(s)$	x visé	x ICP	x EDS	PL max (eV)
<i>InGaN</i> (21)	Hexane	590	1,5	23	0,25	$0,21 \pm 0,02$	-	2 - 2,5
<i>InGaN</i> (22)	Hexane	590	1,5	23	0,3	-	0,31	
<i>InGaN</i> (23)	Hexane	590	1,5	23	0,5	$0,46 \pm 0,01$	-	2,05
<i>InGaN</i> (24)	Hexane	590	1,5	23	0,75	$0,72 \pm 0,02$	-	2
<i>InN</i> (25)	Hexane	590	1,5	23	1	N/A	N/A	2,15
<i>InGaN</i> (26)	Toluène	570	1,3	29	0,3	-	0,33	2,2
<i>InGaN</i> (27)	Toluène	570	1,3	29	0,6	-	0,13-0,33	

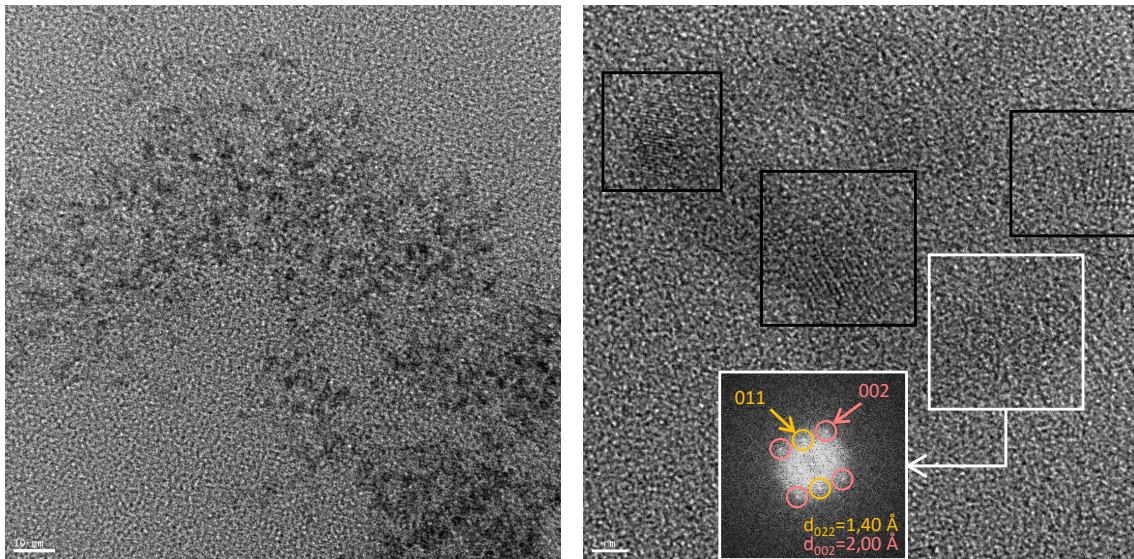
III.4.1 Synthèses dans l'hexane

Dans un premier temps, l'hexane a été utilisé comme solvant pour la synthèse d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ avec $x \in [0,25; 0,3; 0,5; 0,75; 1]$. Aucune différence n'est observée lors de la synthèse : des solutions stables sont obtenues desquelles les nanoparticules sont récupérées par précipitation-centrifugation et caractérisées sous forme de poudres par DRX, ICP et PL. Les mesures ICP démontrent des valeurs cohérentes avec les concentrations visées jusqu'à 75 at.%, (Tab.2.10) ce qui est une première preuve de l'incorporation d'indium à la concentration désirée dans nos particules. L'échantillon *InGaN* (22), de composition visée $x=0,3$, a été conservé dans le solvant et n'a donc pas pu être analysé par ICP. Sa composition a alors été déterminée par EDS : les analyses en trois zones révèlent une légère variation de composition mais des valeurs tout de même très proches (Tab.2.11). On considère donc une valeur moyenne : $x=0,31$. Pour la suite, les échantillons sont appelés par leur composition déterminée expérimentalement.

TABLE 2.11 – Quantité d'indium mesurée par EDS sur trois zones différentes d'une grille TEM pour l'échantillon $In_{0,31}Ga_{0,69}N$ (22).

	Visée	Zone 1	Zone 2	Zone 3
$In_{0,31}Ga_{0,69}N$ (22)	30%	33,0%	31,7%	29,6%

Des images MET ont été acquises pour l'échantillon $In_{0,21}Ga_{0,79}N$ (21) et $In_{0,31}Ga_{0,69}N$ (22) révélant des particules non-agrégées de quelques nanomètres, et occasionnellement des figures de plans atomiques (Fig.2.44). Comme pour les échantillons de GaN, une structure proche de la structure zinc blende semble mieux correspondre, mais certaines zones donnent des valeurs de distances inter-planaires impossibles à attribuer. Un mélange de structures est donc plus probable.

FIGURE 2.44 – Images MET-HR de l'échantillon $In_{0,21}Ga_{0,79}N$ (21).

Les analyses DRX démontrent également l'incorporation de plus en plus d'indium, qui engendre un décalage des raies vers les petits angles (Fig.2.45). Ce phénomène, observé pour toute solution solide, [64] a déjà été observé pour des couches minces d'InGaN [115, 116] et s'explique par l'agrandissement des mailles cristallines dû à l'incorporation de plus en plus d'atomes d'indium à la place des atomes de gallium, moins volumineux (d'après les tables de Shannon, Ga, état de charge 3+, coordination IV : 0.61 Å; In, état de charge 3+, coordination IV : 0.76 Å). La loi de Vegard implique alors une relation linéaire entre le rapport molaire et les paramètres de maille. En outre, des pics fins et intenses supplémentaires sont présents uniquement pour l'échantillon d'InN. Ceux-ci correspondent aux phases d'In métallique et d' In_2O_3 (Annexe E, Fig.E.7), dont la formation est souvent induite lors des tentatives de synthèse d'InN par voie solvothermale. [128, 129, 132] Une

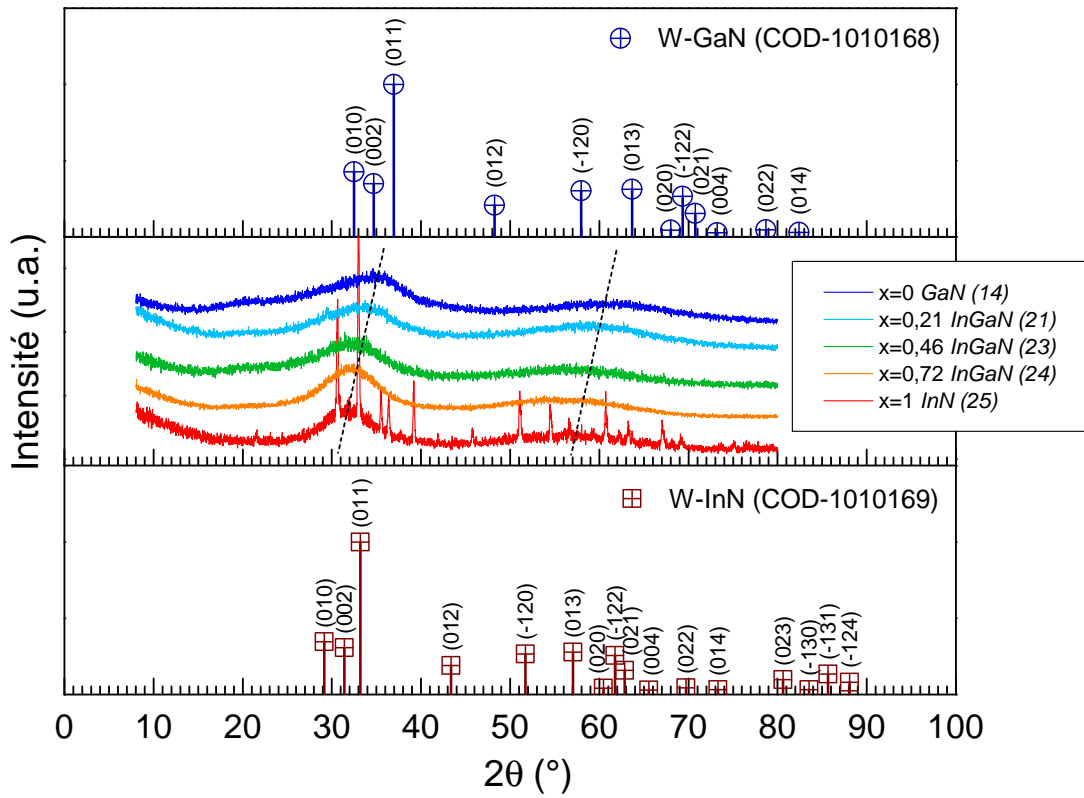


FIGURE 2.45 – Diffractogrammes RX pour des échantillons d'InGaN synthétisés dans l'hexane comparés aux diffractogrammes théoriques de GaN et InN de structure wurtzite.

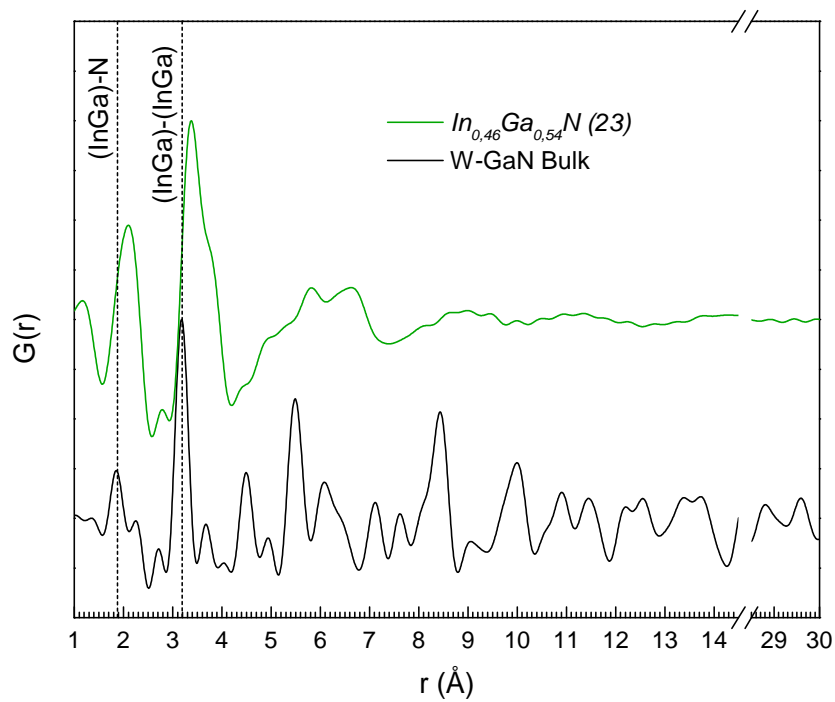


FIGURE 2.46 – Analyse PDF de l'échantillon $In_{0.46}Ga_{0.54}N$ (23) comparé au W-GaN bulk.

analyse PDF sur l'échantillon $In_{0.46}Ga_{0.54}N$ (23) donne le même résultat que pour GaN, *i.e.* le domaine de cohérence ne va pas au delà de 10-15 Å. En revanche, un décalage des pics de PDF vers les grandes distances est observé. Cela s'explique comme le décalage des diffractogrammes RX : l'agrandissement des mailles entraîne un éloignement des atomes et donc une augmentation des longueurs de liaison (Fig.2.46).

Les propriétés de luminescence restent très proches de celles de GaN (Fig.2.47) : une large bande d'émission est présente dans le visible quelque soit la quantité d'indium, et quasiment aucun décalage n'est observé entre les différents échantillons.

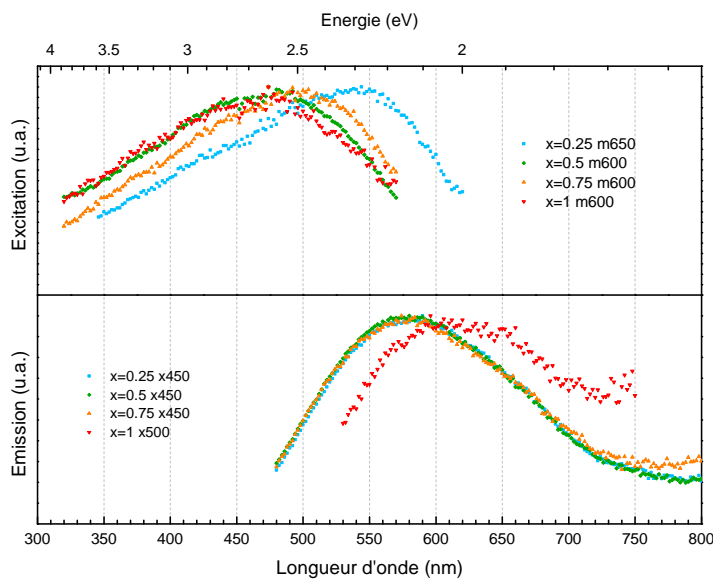


FIGURE 2.47 – Spectres de photoluminescence des échantillons d'InGaN synthétisés dans l'hexane.

III.4.2 Synthèses dans le toluène

Deux synthèses ont également été effectuées dans le toluène, celui-ci ayant été identifié comme plus efficace pour la synthèse de GaN. Ici les particules ont été purifiées et re-stabilisées dans du toluène pour être caractérisées. Les solutions démontrent les mêmes propriétés de stabilité que celles de GaN et sont stables plusieurs mois dans le toluène sous azote après purification.

Pour l'échantillon (26), de composition visée $x=0,3$, les analyses EDS en trois zones (Tab.2.12) démontrent une composition homogène proche de celle attendue : on considère donc une valeur moyenne $x=0,33$. En revanche, pour l'échantillon (27), de composition visée $x=0,6$, un fort déficit en indium est détecté avec des valeurs différentes sur certaines zones. Cela peut traduire la formation de différentes phases à différents taux d'indium, la formation d'indium métallique et/ou oxydé, ou encore une meilleure réactivité du gallium par rapport à l'indium. En outre, ce phénomène n'a pas

été observé avec l'hexane comme solvant ce qui peut en être la cause. En effet, les cupferronates de gallium sont solubles dans le toluène pur contrairement aux cupferronates d'indium : ces deux précurseurs ne sont donc pas égaux face au solvant puisque les cupferronates de gallium n'ont pas besoin de l'oleylamine pour être solubilisés. Nous avons conclu précédemment que l'oleylamine est la cause de la stabilité des particules de GaN dans le toluène et qu'elle joue un rôle majeur dans la croissance de ces dernières, toutefois il est possible qu'une partie des cupferronates de gallium soit directement passée en solution dans le toluène sans l'OLA, ce qui pourrait engendrer la formation de plusieurs phases.

TABLE 2.12 – Quantité d'indium mesurée par EDS sur trois zones différentes d'une grille TEM.

	Visée	Zone 1	Zone 2	Zone 3
$In_{0,33}Ga_{0,67}N$ (26)	30%	32,6%	33,0%	32,0%
$InGaN$ (27)	60%	12,9%	29,2%	32,91%

Comme pour GaN, les analyses MET révèlent des particules non-agrégées (Fig.2.48). Les mesures de tailles sur l'échantillon $In_{0,33}Ga_{0,67}N$ (26) révèlent une population de nanoparticules centrée à 3,4 nm soit légèrement plus élevée que pour GaN synthétisé dans les mêmes conditions ($GaN_{3,1nm}^{(15)}$). Cela s'explique par l'incorporation d'indium, élément plus volumineux que le gallium.

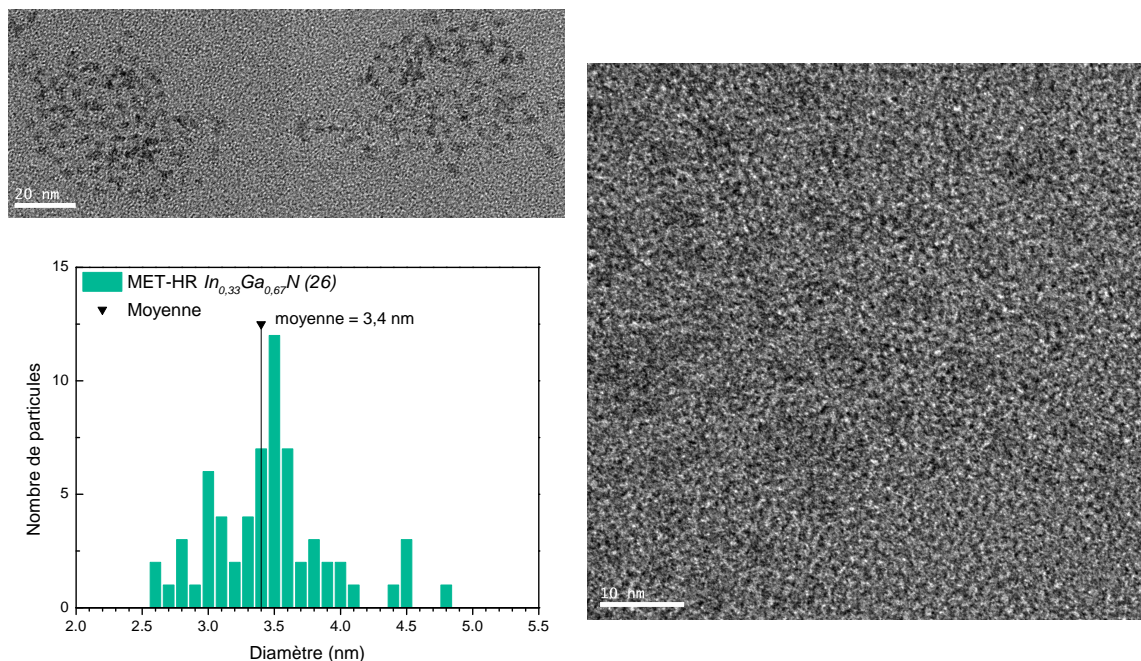


FIGURE 2.48 – Image MET et statistique sur la taille des particules d'un échantillon $In_{0,33}Ga_{0,67}N$ (26) synthétisé dans le toluène supercritique.

Un spectre d'absorption UV-visible a alors été acquis dans le but de comparer la corrélation taille-bandgap au modèle déterminé pour GaN dans la partie précédente (Fig.2.49) : un bandgap de 3,96 eV est ainsi mesuré pour une taille moyenne de 3,4 nm. Les propriétés des phases InN et InGaN étant peu connues, il est difficile de prévoir leur comportement à l'échelle nanométrique (Chapitre 1 partie III.3). Par conséquent nous n'avons pas de valeur théorique représentative d'un tel échantillon car il n'existe aucun modèle expérimental ou théorique concernant le confinement quantique d'une solution solide d'InGaN. Il est tout de même possible de le comparer, d'une part, au GaN de même taille afin d'observer l'effet de l'indium, et d'autre part, à l'InGaN massif afin d'identifier l'effet de la taille. La comparaison est montrée sur la Figure 2.50.

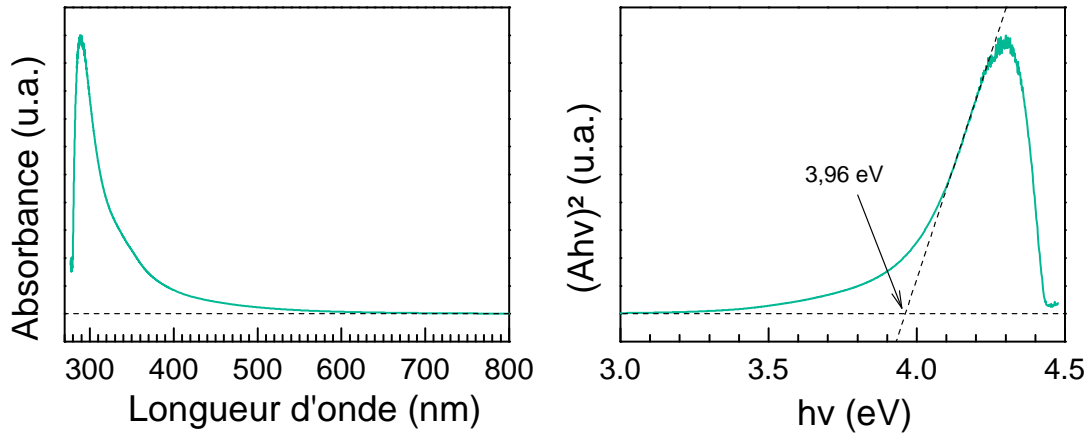


FIGURE 2.49 – Spectre d'absorption UV-visible après purification et diagramme de Tauc résultant pour l'échantillon $In_{0,33}Ga_{0,67}N$ (26).

- Une valeur de bandgap pour des nanoparticules de GaN de 3,4 nm peut être extrapolée à 4,18 eV grâce à la relation déterminée précédemment (Fig.2.36). Le bandgap mesuré pour $In_{0,33}Ga_{0,67}N_{3,4nm}^{(26)}$ y est inférieur : cela traduit la diminution du bandgap due à l'incorporation d'indium.
- Une valeur de bandgap pour une phase d' $In_{0,33}Ga_{0,67}N$ à l'état massif peut être déterminée à 2,20 eV à partir de l'équation 1.5 et des paramètres reportés pour GaN et InN (Tab.1.3). Le bandgap mesuré pour $In_{0,33}Ga_{0,67}N_{3,4nm}^{(26)}$ y est largement supérieur : cela traduit l'agrandissement du bandgap dû au confinement quantique.

Deux effets opposés, de la taille et de l'ajout d'indium, sont donc observés simultanément, l'échantillon $In_{0,33}Ga_{0,67}N_{3,4nm}^{(26)}$ se situe alors en dessous de la courbe $Eg = f(d)$ du GaN (Fig.2.50).

Les propriétés de luminescence sont similaires aux échantillons de GaN synthétisés dans les mêmes conditions (Fig.2.51) : une large bande d'émission visible centrée à 2,2 eV est observée, ainsi qu'une très faible contribution proche du bandgap pouvant correspondre à l'exciton.

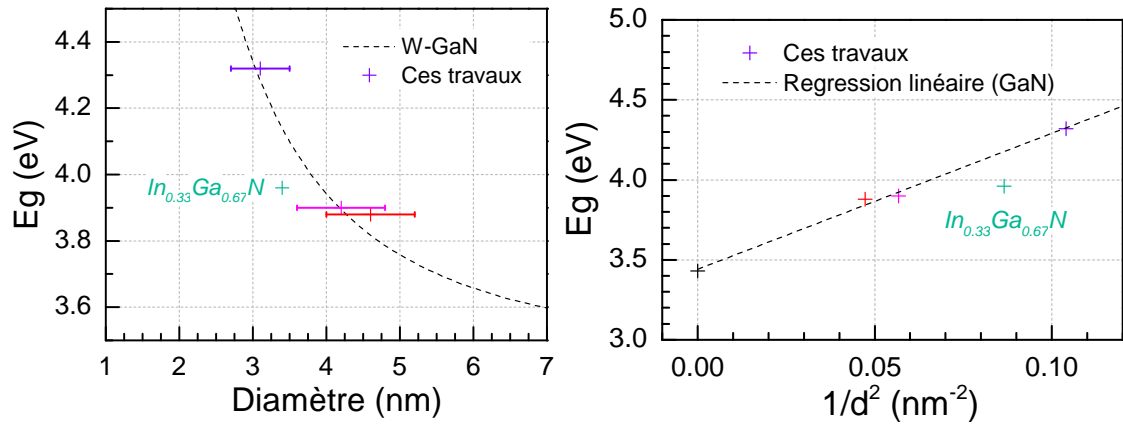


FIGURE 2.50 – Valeur expérimentale du bandgap (UV-vis) en fonction du diamètre (MET) pour l'échantillon $In_{0,33}Ga_{0,67}N_{3,4nm}^{(26)}$, comparée à la courbe théorique et aux valeurs expérimentales pour GaN.

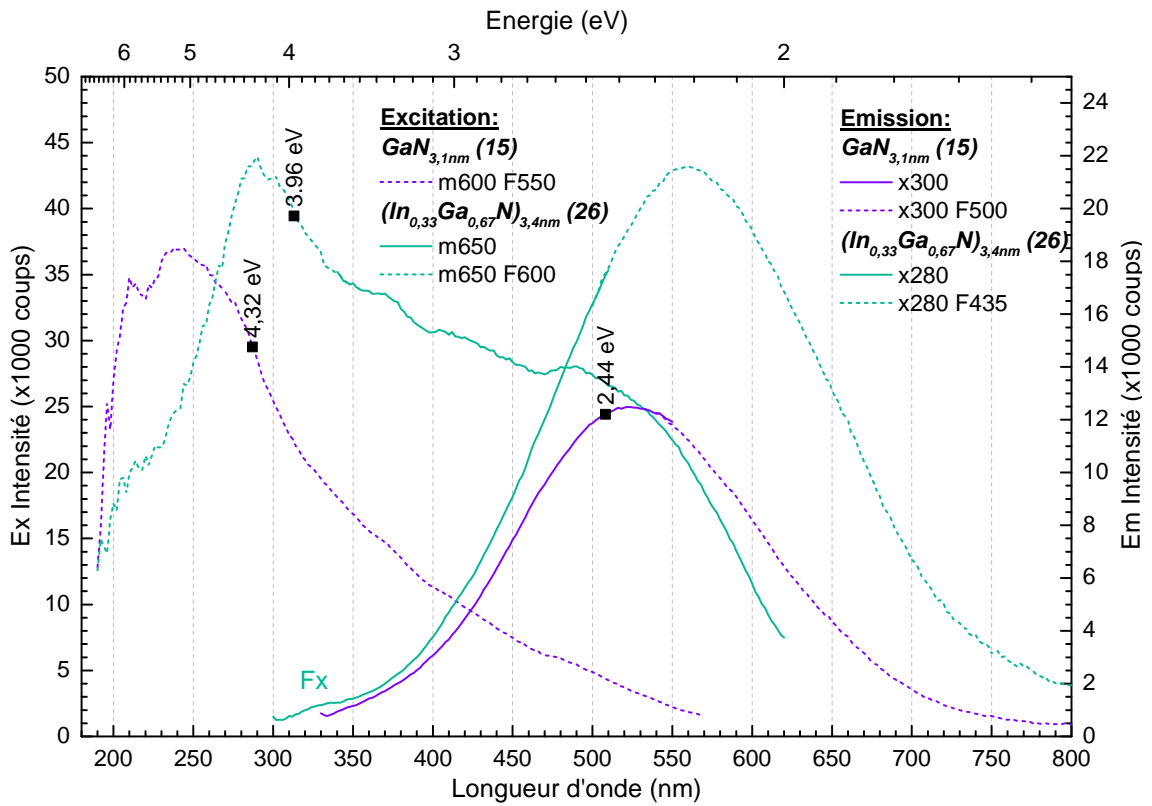


FIGURE 2.51 – Spectres de photoluminescence d'un dépôt de l'échantillon $In_{0,33}Ga_{0,67}N_{3,4nm}^{(26)}$, comparé à l'échantillon $GaN_{3,1nm}^{(15)}$ synthétisé dans les mêmes conditions.

Le spectre d'excitation possède la même forme avec un pic proche du bandgap et un large épaulement dans le visible. Le décalage dans le rouge est également visible en comparaison aux spectres de l'échantillon $GaN_{3,1nm}^{(15)}$, avec un léger élargissement de la bande (Tab.2.13).

TABLE 2.13 – Position du maximum d'intensité de la bande de luminescence et valeur de FWHM de l'échantillon d'InGaN, comparé au GaN.

	$GaN_{3,1nm}^{(15)}$	$GaN_{4,2nm}^{(19)}$	$GaN_{4,6nm}^{(20)}$	$In_{0,33}Ga_{0,67}N_{3,4nm}^{(26)}$
Maximum de luminescence	524 nm	564 nm	582 nm	560 nm
FWHM	182 nm	248 nm	246 nm	208 nm

En revanche, les intensités mesurées avec $In_{0,33}Ga_{0,67}N_{3,4nm}^{(26)}$ sont supérieures à ce qui a été observé avec les échantillons de GaN. Cela prouve l'intérêt de l'ajout d'indium par rapport à l'augmentation des tailles de particules pour le contrôle de l'émission dans les grandes longueurs d'ondes. En effet, une bande similaire (également centrée à 2,2 eV) a été obtenue avec l'échantillon $GaN_{4,2nm}^{(19)}$, via l'augmentation de la tailles des particules. Cependant, cet échantillon a démontré une bande visible plus large (Tab.2.13), à des intensités bien plus faibles.

A retenir : InGaN dans l'oleylamine

Notre voie de synthèse est applicable à la solution solide InGaN dans une large gamme de compositions sans modification majeure du protocole expérimental. Dans l'hexane, l'incorporation d'indium est confirmée par analyse chimique et par observation de l'augmentation des paramètres de maille. Dans le toluène, les synthèses semblent révéler une difficulté à atteindre les plus hautes concentrations en indium et résultent en des inhomogénéités de composition, bien qu'une étude dans une plus large gamme de composition devra être effectuée avant d'en conclure. Malgré tout, une phase à 30% d'indium a été synthétisée dont la modification du bandgap est cohérente avec un effet de confinement quantique à cette composition. Que le solvant soit l'hexane ou le toluène, nous retrouvons en luminescence la large bande de défauts couvrant la quasi-totalité du domaine visible qui a été identifiée pour GaN.

IV Synthèse de QD III-N : conclusions et perspectives

La microfluidique supercritique a déjà été explorée pour la synthèse de nanoparticules III-N. En particulier, une voie de synthèse à deux précurseurs a permis l'adaptation du procédé à la synthèse d'InGaN à plusieurs compositions, des matériaux de grand intérêt pour les applications opto-électroniques comme le développement des QLED. En partant de ces résultats, les travaux présentés ici sur la synthèse de matériaux avaient trois principaux objectifs : (i) l'adaptation du procédé en millifluidique pour une augmentation du taux de production, (ii) l'optimisation du système pour l'obtention de dispersions colloïdales de nanoparticules stables dans le solvant et déposables en film par voie liquide, et (iii) le contrôle de la longueur d'onde d'émission *via* la modification de la taille et/ou de la composition atomique (In/Ga) des particules. La Figure 2.52 résume les principaux résultats obtenus.

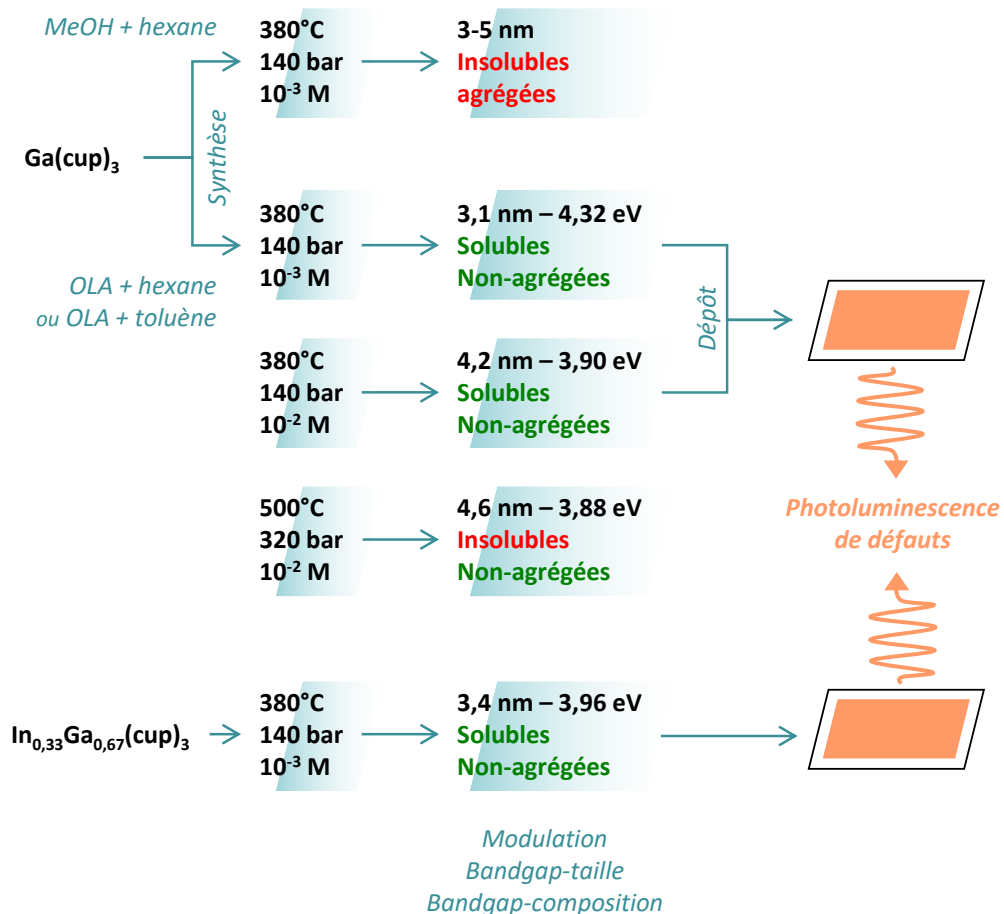


FIGURE 2.52 – Schéma récapitulatif des propriétés des échantillons obtenus en fonction des conditions de réaction.

Les deux premiers objectifs ont été remplis. Les dimensions du réacteur ont été augmentées pour permettre des débits plus élevés, et atteindre un taux de production d'environ 50 mg par

heure, ce qui correspond à 5 mL de solution utilisable pour la fabrication des QLED. L'utilisation de l'oleylamine et du toluène comme système de solvant a permis la croissance de particules non agrégées et stables dans le solvant même après purification. Il a également été observé que la seule présence d'oleylamine n'est pas suffisante, mais que son effet découle de son utilisation en tant qu'intermédiaire de solubilisation dans un solvant peu polaire (tel que le toluène ou l'hexane dans notre cas) : il est donc probable que la germination et la croissance de nos particules s'effectuent sous l'influence des molécules d'oleylamine complexant les précurseurs polaires ($\text{InGa}(\text{cup})_3$).

Le troisième objectif n'est cependant pas encore atteint : si nous avons prouvé la possibilité de moduler le bandgap, d'une part par contrôle de la taille, et d'autre part par incorporation d'indium, les propriétés de luminescence de nos matériaux restent affectés par la présence de défauts et sont donc encore insatisfaisantes. Les mesures de spectroscopie, et notamment d'UPS, ont permis l'identification d'un niveau électronique dans la bande interdite responsable de la bande de luminescence visible. Son origine est discutable, mais l'interaction avec les orbitales moléculaires des ligands semble être l'hypothèse la plus probable en l'absence d'une écorce inorganique de passivation. Ainsi une étape cruciale pour la suite de ces travaux sera la formation d'un système cœur-écorce. Celle-ci sera facilitée par l'optimisation déjà effectuée sur la stabilisation des particules : en effet, l'agrégation et la sédimentation des cristaux serait contre-productif pour la croissance d'une écorce qui requiert l'accès à la surface de chaque particule. Le développement de notre nouvelle voie de synthèse utilisant l'oleylamine a donc non seulement permis une étude plus poussée de nos matériaux et ouvert la voie vers la fabrication de dispositifs QLED, mais représente également un grand pas en avant vers la synthèse de quantum-dots III-N plus performants.

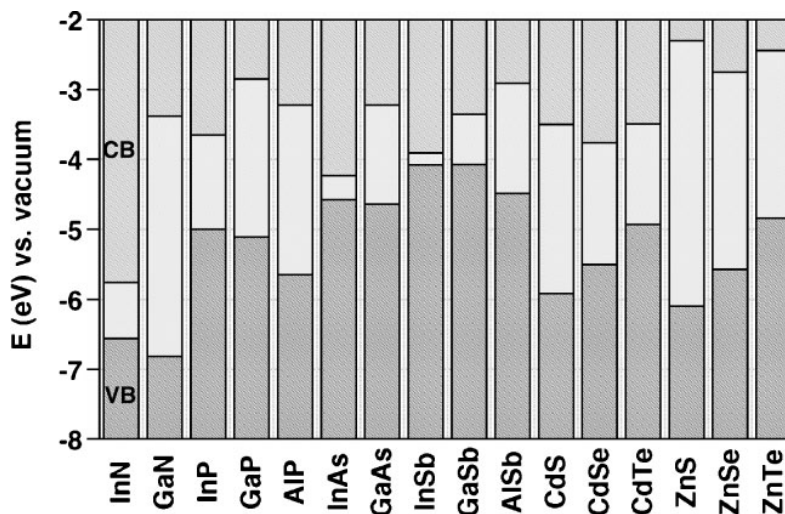
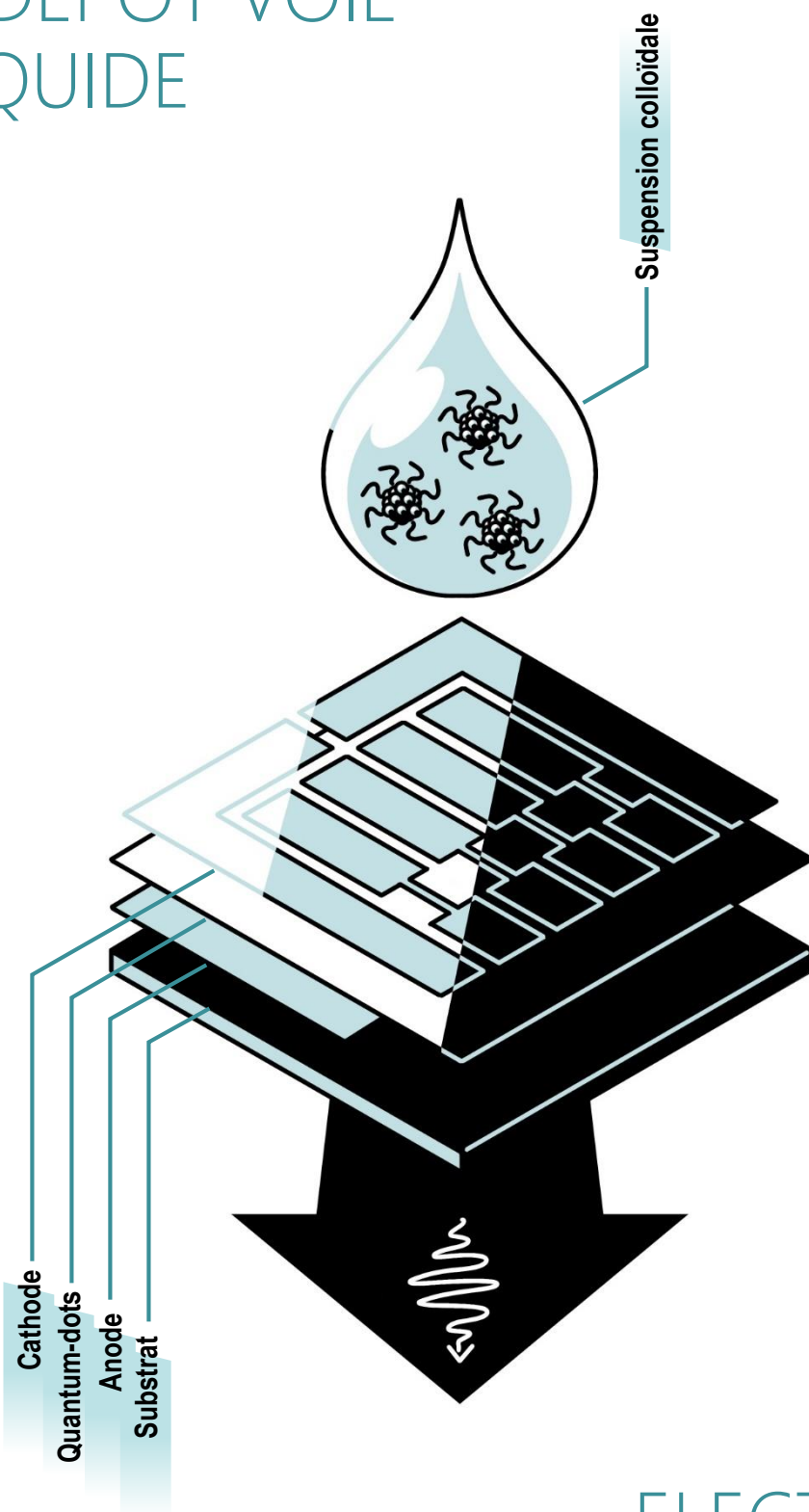


FIGURE 2.53 – Alignement des bandgaps de différents semi-conducteurs couramment utilisés pour les QD. Extrait de Reiss *et al.* [40]

Comme nous l'avons expliqué, le choix du matériau pour l'écorce est soumis à deux grands critères : (i) le bandgap du cœur doit être inférieur et complètement inclus dans le bandgap de l'écorce, et (ii) la structure cristalline doit être identique et les paramètres de mailles des deux matériaux proches pour permettre une croissance épitaxiale à leur interface. Peu de choix se présentent alors en considérant les matériaux couramment utilisés pour les QD. En effet, les nitrures d'éléments III, en particulier InN, ont des bandgaps profonds ce qui rend difficile le respect du premier critère (Fig.2.53). La seule possibilité serait alors de rester dans la famille des III-N, le bandgap étant décroissant sur l'échelle AlN-(AlGa)N-GaN-InGaN-InN, ce qui permettrait en particulier d'envisager des structures $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}@_{\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}}$ ($0 \leq x,y \leq 1$). L'avantage de cette stratégie est que la croissance de l'écorce peut se faire *via* la même chimie que pour le cœur : si notre voie de synthèse n'a été testée que pour la solution InGaN, elle devrait pouvoir être adaptée avec $\text{Al}(\text{cup})_3$ dont l'utilisation a déjà été reportée pour la synthèse d'AlN. D'autre part, la possibilité de contrôler la composition de l'écorce, voir d'effectuer un gradient de composition, offre un degré de liberté supplémentaire du point de vue de l'optimisation de la structure à différentes compositions en cœur.

DEPÔT VOIE LIQUIDE



ELECTRO-LUMINESCENCE

Chapitre 3

Fabrication de dispositifs QLED

Sommaire

I	Matériel et méthodes	128
I.1	Fabrication des QLED	128
I.2	Caractérisation des dispositifs	132
II	Résultats d'électroluminescence	134
II.1	Preuve de concept : QLED à base de CdSe	134
II.2	Nouvelle génération de QLED à base de GaN	138
III	Fabrication de QLED : conclusions et perspectives	142

Introduction

Ce dernier chapitre aborde la fabrication de QLED à partir des nanoparticules précédemment synthétisées. Même si la synthèse de QD III-N n'est pas encore complètement optimisée et ne permet pas d'obtenir la luminescence excitonique attendue, une luminescence visible est tout de même observée. En outre, la voie de synthèse développée permet la stabilisation des particules à haute concentration, rendant possible la formation de films denses de particules fluorescentes. L'objectif est donc ici d'obtenir une preuve de concept par la réalisation d'un dispositif QLED électroluminescent intégrant des nanoparticules de GaN, qui pourront dans le futur être remplacées par des particules d'InGaN optimisées. Dans un premier temps, nous présenterons les matériaux sélectionnés pour chaque couche de la structure et les méthodes et concepts qui interviennent dans la fabrication. Ensuite, nous exposerons les résultats obtenus sur la fabrication de LED à base de QD de type CdSe achetés dans le commerce, permettant de valider le procédé de fabrication des LED. Enfin, nous aborderons l'application du procédé avec les particules de GaN synthétisées en voie supercritique et les résultats d'électroluminescence obtenus.

I Matériel et méthodes

La fabrication des dispositifs QLED consiste en des dépôts successifs des différents matériaux permettant d'obtenir une structure multicouche avec les QD au centre. L'architecture générale d'une QLED a déjà été discutée dans le Chapitre 1, partie II.2. Notre structure et procédé de fabrication sont largement inspirés des nombreux articles sur le sujet avec une préférence pour les matériaux déposables en voie liquide. Nous avons également profité de l'expertise de l'équipe ElOrga de l'IMS et de la plateforme du même nom hébergée à l'ENSMAC (École Nationale Supérieure de Matériaux, d'Agroalimentaire et de Chimie). En effet, il s'agit d'un pôle spécialisé dans le développement et la fabrication de dispositifs électroniques (LED, cellules photovoltaïques, transistors,...) ayant permis le développement, entre autres, de technologies OLED et PeLED (LED à base de pérovskites). [163] L'équipement et le procédé de fabrication ont ainsi facilement pu être adaptés pour nos besoins.

I.1 Fabrication des QLED

Toutes les couches autres que les électrodes sont déposées par spin-coating. Cette technique couramment utilisée à l'échelle du laboratoire consiste à déposer une goutte de solution sur un substrat qui est ensuite mis en rotation à vitesse contrôlée (typiquement plus de 1000 rpm) afin

d'induire la répartition de la solution sur la surface du substrat tout en évaporant le solvant, résultant en un film mince. La solution peut soit contenir des matériaux organiques, soit des nanoparticules en suspension. En particulier, dans le second cas, le solvant sert donc d'intermédiaire entre le substrat et les particules : il est donc important d'avoir une bonne interaction substrat-solvant (*i.e.* une bonne mouillabilité) et solvant-particules (*i.e.* une bonne stabilité des particules), ce qui permet l'adhésion du film final sur le substrat. L'épaisseur et la morphologie du film peuvent être contrôlées de plusieurs manières, d'une part *via* le choix du solvant et de la concentration de la solution utilisée, et d'autre part *via* les paramètres de spin-coating, en particulier l'accélération, le temps et la vitesse de rotation. En outre lorsqu'on parle de dépôts successifs de films en voie liquide, l'orthogonalité des solvants désigne l'incapacité du solvant de dépôt d'une couche à solubiliser la/les couche(s) inférieure(s). Il est évident qu'un solvant ne doit pas dégrader les couches inférieures : il s'agit donc d'un critère majeur de sélection des solvants et peut également influencer le choix d'une structure directe ou inverse. En général, on tente alors d'alterner entre solvant polaire et apolaire.

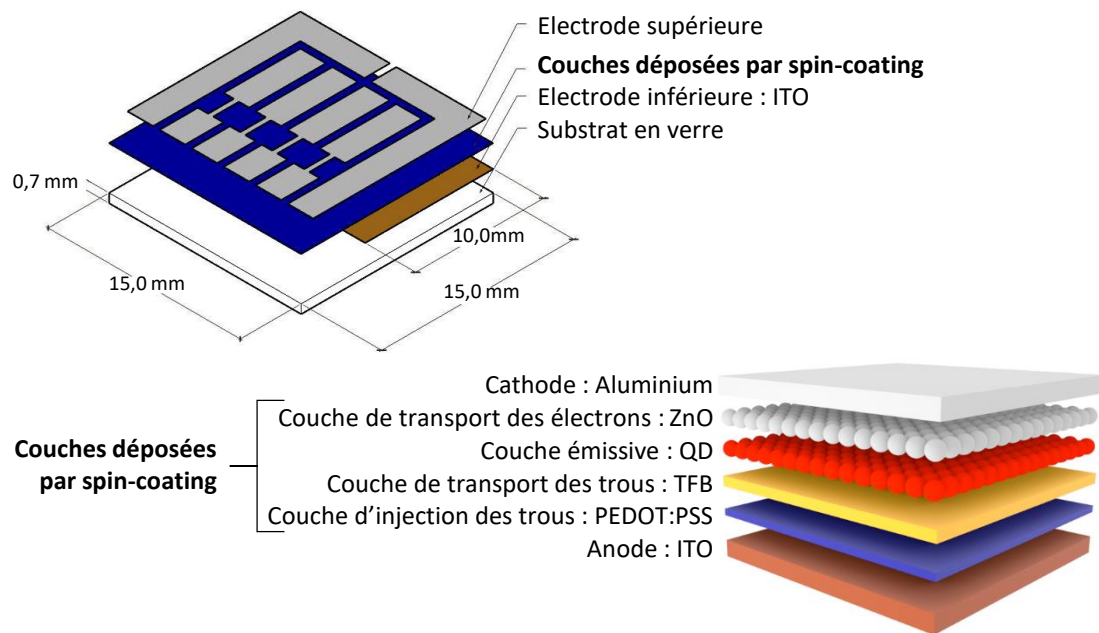


FIGURE 3.1 – Schéma montrant, d'une part, les dimensions et la structure générale d'un dispositif QLED, et d'autre part, l'empilement utilisé dans les QLED fabriquées.

Dans notre cas, une structure directe est utilisée. La Figure 3.1 montre un schéma général d'une QLED, ainsi que les différents matériaux utilisés, dans le cas présent, pour chaque couche de l'empilement. Les couches sont déposées une à une avec un recuit après chaque dépôt permettant d'évaporer les résidus de solvant et de consolider les films déposés. Tous les paramètres de dépôt et de fabrication pour les couches autres que les QD sont repris de l'IMS. [163, 164] Ci-après un schéma récapitulant toutes les étapes (Fig.3.2) :

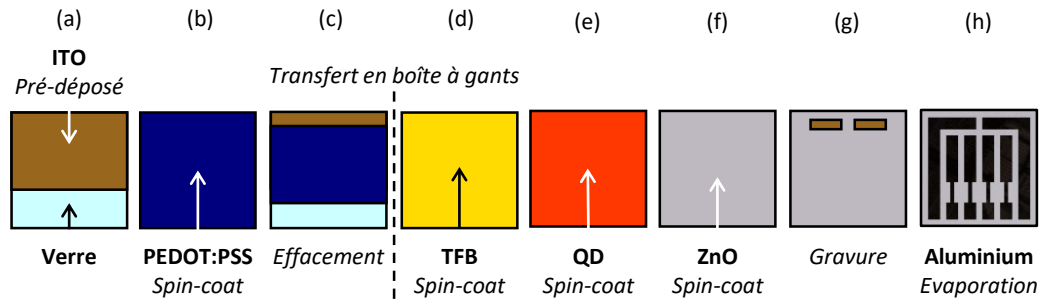


FIGURE 3.2 – Représentation en vue du dessus du dispositif QLED après chaque étape de fabrication.

Anode

Les substrats utilisés sont des lames de verre de 15×15 mm recouverts aux deux tiers d'ITO pré-déposé (Fig.3.1). L'ITO sert d'électrode inférieure, en particulier ici d'anode. Avant de commencer les dépôts, les substrats sont préparés et nettoyés. D'abord, au sein d'un batch (jusqu'à 20 LED), un numéro de dispositif est gravé au dos à l'aide d'une pointe diamant. Ensuite, un film plastique recouvrant la face avec ITO est retiré et les substrats sont lavés par sonication pendant 10 minutes dans trois bains successifs :

- un bain savonneux, permettant d'éliminer les composés gras et les résidus potentiels du film plastique préalablement retiré,
- un bain d'eau ultra-pure, permettant le rinçage du savon,
- un bain d'isopropanol, permettant l'élimination de corps gras résiduels et le séchage complet et rapide des substrats.

Ils sont alors séchés à l'air comprimé et passés 15 minutes sous UV-ozone. Cette étape permet d'activer la surface des substrats et de la rendre hydrophile pour le premier dépôt qui se fait dans l'eau.

Couche d'injection des trous (HIL)

Le PEDOT (Annexe B, Fig.B.14) est un polymère transparent et conducteur auquel est souvent ajouté en différentes proportions du PSS, polymère isolant permettant un contrôle des niveaux énergétiques. Une plus grande quantité de PSS résulte en une conductivité plus faible mais aussi en une augmentation du travail de sortie permettant de faciliter l'injection des trous. Le PEDOT:PSS est généralement utilisé en émulsion dans l'eau ce qui le rend facile d'emploi, en tant que couche de transport ou électrode transparente et flexible dans des systèmes LED ou photovoltaïques, par exemple. Utilisé sur une électrode d'ITO, il permet également d'aplanir la surface généralement très rugueuse de l'ITO et d'obtenir des dépôts plus homogènes sur les couches supérieures.

Nous utilisons une formulation de PEDOT:PSS couramment utilisée pour la fabrication de LED

(Clevios AI 4083). Il s'agit d'une phase de PEDOT:PSS de rapport 6:1, en micelles de 80 nm de diamètre moyen dans l'eau à 1,3-1,7 wt.%. Deux gouttes de solution sont déposées sur le substrat (suffisamment pour recouvrir tout le substrat) à travers un filtre en cellulose régénérée aux pores de 0,45 μm . Cela permet d'éviter le dépôt de particules solides de polymère qui rendraient le film hétérogène. Le spin-coating est effectué pendant 60 s à 3000 rpm (étape b), puis deux bandes sont effacées à l'aide d'un coton imbibé d'eau (étape c). Une première bande est effacée sur la partie sans ITO (là où le contact sera pris pour l'allumage des dispositifs), afin d'éviter le contact avec le PEDOT qui engendrerait des courts-circuits. Une seconde bande sur la partie avec ITO facilitera la prise de contact de l'électrode inférieure (voir le paragraphe sur le dépôt d'aluminium). Finalement, le dépôt est recuit 10 minutes à 150°C, résultant en une couche d'environ 45-50 nm d'épaisseur mesurée au profilomètre.

Couche de transport de trous (HTL)

Après dépôt du PEDOT:PSS, les dispositifs sont transférés en boîte-à-gants et sont gardés en atmosphère anoxique jusqu'à leur caractérisation. Cela permet d'éviter la dégradation des matériaux, en particulier du TFB qui peut être sensible à l'air et de l'aluminium qui peut être oxydé. Une solution à 10 mg/mL est formée par dissolution de TFB dans le chlorobenzène, après 1h30 d'agitation à 50°C. Après refroidissement, la solution est filtrée à l'aide d'un filtre en PTFE aux pores de 0,2 μm . Le spin-coating est effectué avec 80 μL de solution pendant 60 s à 3000 rpm (étape d) et le dépôt est recuit 30 min à 120°C. L'utilité de la couche de TFB est étudiée en comparant des dispositifs avec et sans TFB.

Couche émissive (EML)

L'étape de dépôt des QD (étape e) est détaillée dans les parties suivantes en fonction du matériau utilisé, soit les QD de CdSe commerciaux, soit nos nanoparticules de GaN. Dans les deux cas, le spin-coating est effectué avec 80 μL de solution pendant 60 s à 2000 rpm (étape e) et le dépôt est recuit 30 min à 120°C. Cette quantité de solution permet la formation d'un film sur toute la surface du substrat en limitant les pertes de matériau. Des dispositifs intégrant des films de QD déposés à 1000 rpm et 3000 rpm ont également été effectués, donnant des résultats similaires mais légèrement plus bas en intensité. Un recuit à 150°C a également été exploré, les dispositifs résultant n'ont montré aucune différence de performance.

Couche de transport des électrons (ETL)

Ensuite, une couche de nanoparticules de ZnO est déposée à partir d'une solution commerciale à 2,5 wt.% dans l'isopropanol. Le spin-coating est effectué avec 120 μL de solution pendant 60 s à 3000 rpm (étape f) et le dépôt est recuit 10 min à 100°C.

Cathode

Enfin, l'électrode supérieure en aluminium, d'après l'étude bibliographique exposée dans le Chapitre 1 (Tab.1.1), est déposée par évaporation thermique. Avant de commencer le dépôt, la bande supérieure des couches déjà en place (là où le PEDOT a été effacé) est grattée à l'aide d'une spatule, afin de découvrir l'ITO sous-jacent (étape g). Cela permettra, lors de la mise sous tension, de prendre contact à l'ITO *via* les deux bandes d'aluminium extérieures. Une couche d'aluminium de 50-100 nm d'épaisseur est alors déposée au travers d'un masque permettant la formation de quatre cellules au centre du dispositif (étape h) résultant en dispositifs complets (Fig.3.3).

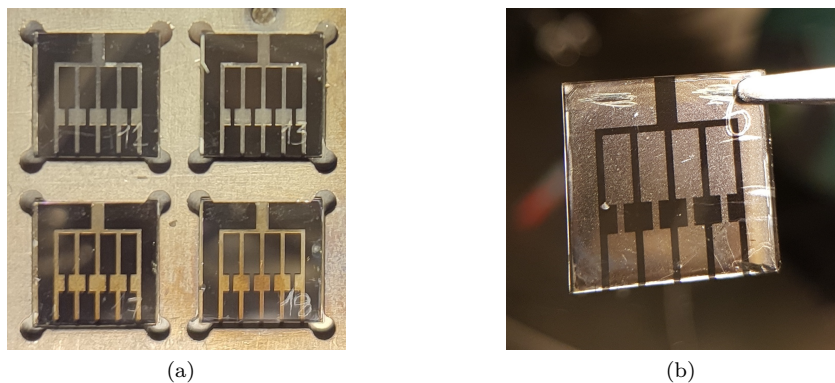


FIGURE 3.3 – (a) Photos des dispositifs sur le porte-substrat avant évaporation et (b) photographie d'un dispositif après évaporation.

I.2 Caractérisation des dispositifs

Après fabrication, les dispositifs sont transférés dans une autre boîte-à-gants destinée aux mesures. La mise sous tension est réalisée à l'aide d'une pince munie de six doigts prenant contact sur les quatre cellules centrales et les deux électrodes extérieures (Fig.3.4). Lors de la mise sous tension, les charges doivent voyager entre l'aluminium et l'ITO dans la direction de l'empilement. Ainsi, la surface d'allumage correspond à l'intersection entre la surface d'ITO et la surface de la cellule.

Mesure de courant $I(V)$ d'intensité lumineuse $L(V)$

Les dispositifs subissent d'abord un balayage en tension entre 0 et 5 V : une différence de potentiel (V) croissante est appliquée, et le courant (I) ainsi que l'intensité lumineuse émise (L) sont mesurés. Cette mesure, que l'on appelle ici IVL, est effectuée dans une boîte imperméable à la lumière et permet de déterminer en particulier la tension d'allumage. La luminosité est mesurée *via* la tension aux bornes d'un photodétecteur comptant le nombre de photons émis dans sa direction (normale la surface de la LED) sans distinction énergétique : il ne s'agit donc pas de la lumi-

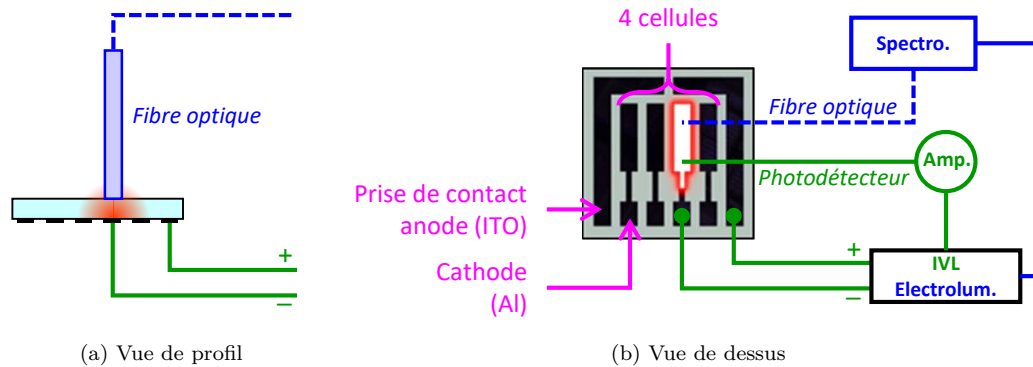


FIGURE 3.4 – Schéma d'une QLED en fonctionnement montrant la prise de contact.

nance, qui prend en compte la longueur d'onde en fonction de la sensibilité de l'œil humain, mais d'une valeur subjective qui ne peut être comparée qu'à des dispositifs de même couleur d'émission caractérisés dans les mêmes conditions.

Spectre d'électroluminescence

Un spectre d'électroluminescence (EL) est ensuite réalisé lorsque la LED est sous tension. Pour ce faire, une fibre optique est placée à la surface du dispositif, face à la cellule allumée. Le signal est acheminé vers un spectromètre qui capture instantanément le spectre dans le visible. Le but ici est de comparer le spectre d'électroluminescence au spectre de photoluminescence afin d'identifier l'origine de la lumière émise. En particulier, les couches ETL et HTL ont également un bandgap et peuvent donc potentiellement être fluorescentes. En effet, le TFB possède un bandgap de 3 eV et est fluorescent dans le bleu-cyan (Fig.3.5).

Le ZnO quant à lui possède un bandgap plus grand de 3,37 eV, soit dans le proche UV. Cependant, il est presque inévitable pour le ZnO de présenter une large bande de fluorescence de défauts orangée.[165, 166] En effet, l'analyse d'un dépôt de la solution utilisée pour les dispositifs montre un exciton vers 375 nm, et une bande de 300 à 800 nm (Fig.3.5). Il est donc intéressant d'étudier la présence ou non d'émissions secondaires sur les spectres d'électroluminescence, qui seraient un signe d'un problème dans l'acheminement et le confinement des charges dans la couche EML.

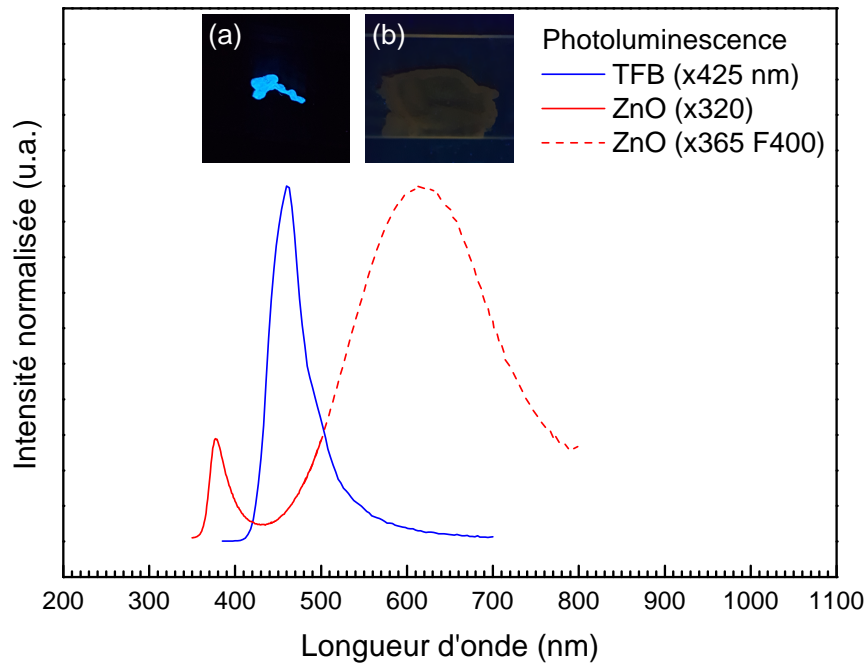


FIGURE 3.5 – Spectres de photoluminescence du TFB et du ZnO. Les inserts montrent (a) une fibre de TFB et (b) un dépôt de ZnO sous UV.

II Résultats d'électroluminescence

II.1 Preuve de concept : QLED à base de CdSe

Afin de développer le protocole de fabrication des QLED, des premiers dispositifs ont été fabriqués à partir de QD issus du commerce. Des QD coeur-écorce CdSe-ZnS fonctionnalisés à l'octadécylamine émettant à 620 nm ont été utilisés. Un échantillon contenant 25 mg de poudre a été dispersé dans 2,5 mL d'hexane anhydre et agité quelques minutes dans un bain à ultrasons. Les particules sont immédiatement dispersées dans l'hexane, résultant en une solution rouge-orangée fluorescente sous UV (Fig.3.9, insert a). Un spectre de photoluminescence a préalablement été effectué à partir d'un dépôt fait sur lame de quartz (insert b), sur lequel on observe bien un pic à 620 nm comme attendu, avec une FWHM de 31 nm.

II.1.1 Structure sans TFB

Les premiers dispositifs sont fabriqués avec une architecture simple sans couche HTL. Les QD sont donc déposés entre le PEDOT:PSS (HIL) et le ZnO (ETL) : le diagramme de bandes correspondant est montré sur la Figure 3.6a. Le graphe IVL lors d'un balayage en tension de 0 à 5 V est montré sur la Figure 3.6b.

Le courant passe quasi-immédiatement à 0,1 mA et continue d'augmenter avec la tension. Au pas-

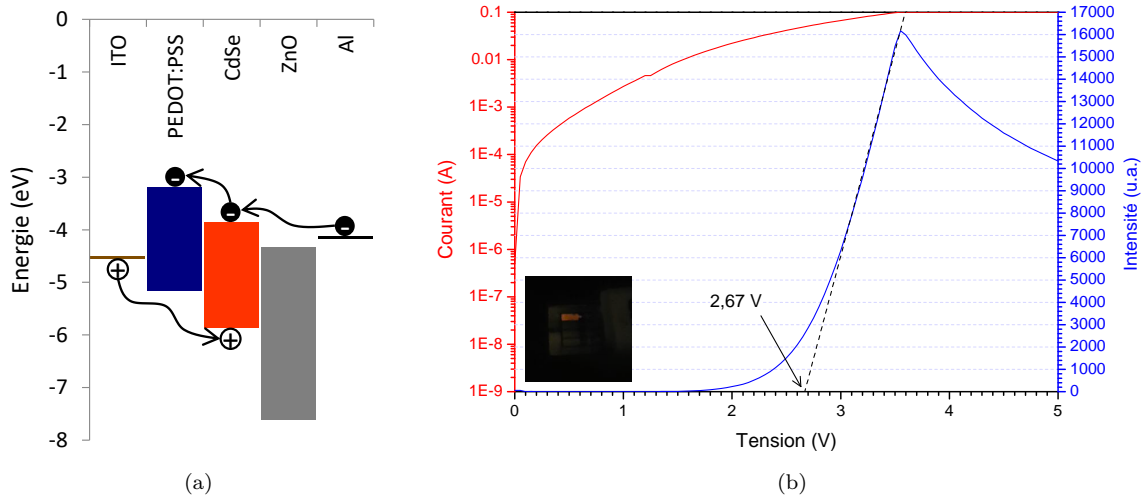


FIGURE 3.6 – (a) Diagramme énergétique et (b) mesure IVL d'un dispositif QLED à base de CdSe sans TFB en couche de transport de trous. La photographie en insert montre une LED sous tension au pic d'intensité.

sage de 2 V, le photodétecteur commence à signaler une émission lumineuse et on observe une émission orange, puis la relation $L(V)$ devient linéaire après 3 V (Fig.3.6b). Nous observons donc bien le comportement d'une LED dont la tension d'allumage est déterminée à $V_{ON}=2,67$ V correspondant à un courant de 48,6 mA. A 3,5 V, le courant atteint 0,1 A qui est le seuil limite appliqué en courant. L'augmentation rapide du courant et l'intensité plutôt faible d'émission indiquent que les charges ne sont pas bien confinées dans la couche émissive et qu'il y a probablement des courts-circuits. En effet, on comprend grâce au diagramme de bande que le PEDOT:PSS n'est pas très efficace en tant que bloquant pour les électrons du fait de son CBM assez profond qui ne fournit pas une barrière énergétique suffisante. Ainsi il y a probablement passage d'électrons dans la bande de conduction du PEDOT:PSS qui n'ont alors plus d'obstacle, d'où des valeurs de courant élevées. D'autre part, la photographie en insert de la Figure 3.6b montre que seule la cellule sollicitée s'allume. Cela signifie que les charges se déplacent dans la direction perpendiculaire à l'empilement et non latéralement. En effet, seule l'électrode supérieure permet la différenciation des différentes cellules ; il est donc possible que les charges se déplacent dans le plan du substrat, en particulier si les couches de transports sont très conductrices, ce qui aurait pour effet d'allumer les zones alentours, voire la totalité du substrat.

II.1.2 Structure avec TFB

L'ajout d'une couche de transport de trous avec un CBM moins profond peut aider au confinement des charges pour en forcer la recombinaison dans la couche émissive. La Figure 3.7a montre

le diagramme de bande des dispositifs fabriqués avec le TFB en couche HTL, et les figures IVL sont montrées sur la Figure 3.7b.

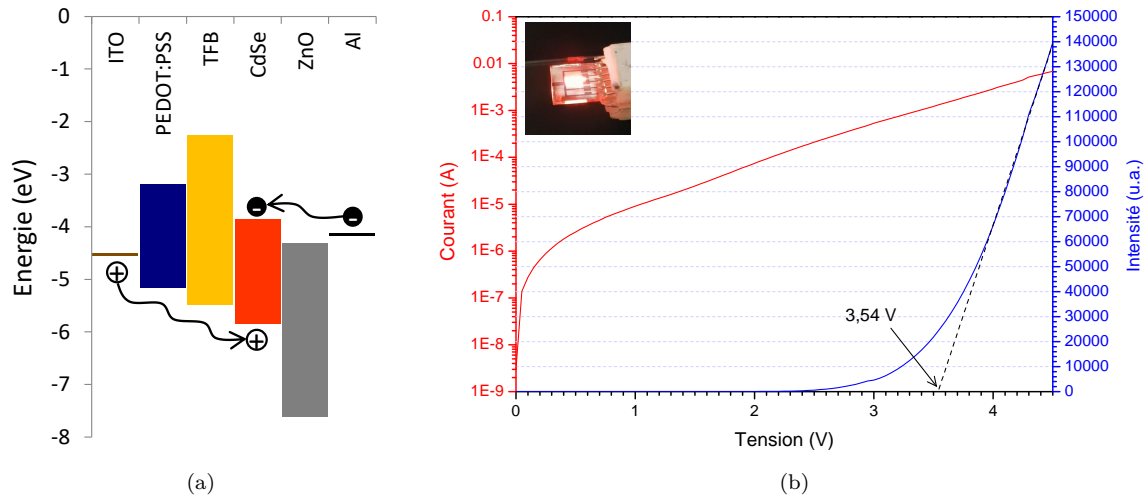


FIGURE 3.7 – (a) Diagramme énergétique et (b) mesure IVL d'un dispositif QLED à base de CdSe sans TFB en couche de transport de trous. La photographie en insert montre une LED sous tension au pic d'intensité.

Des tendances similaires représentatives d'une LED sont observées, avec une tension d'allumage de $V_{ON}=3,54$ V. Les intensités atteintes sont bien supérieures aux dispositifs précédents avec un ordre de grandeur de différence, et les valeurs de courant sont inférieures. En effet, on mesure ici un courant de 1,3 mA à V_{ON} contre 48,6 mA pour le dispositif sans TFB. Cela confirme l'utilité du TFB qui permet de bloquer le passage des électrons et d'en forcer la relaxation dans le CdSe, induisant des intensités supérieures. En revanche, l'augmentation de la tension d'allumage semble indiquer une barrière énergétique plus élevée pour le passage des trous malgré un VBM adapté à la structure ($VBM_{PEDOT:PSS} < VBM_{TFB} < VBM_{CdSe}$). Cela peut être dû à la création d'interfaces supplémentaires par l'ajout d'une couche précédemment absente. En effet, les interfaces peuvent agir comme piège de charges et sont souvent une source de pertes.

La superposition des figures $I(V)$ et $L(V)$ entre les dispositifs avec et sans TFB met en lumière l'importance du confinement des charges dans la couche EML (Fig.3.8). La courbe $L(V)$ du dispositif sans TFB est d'abord très proche de celle du dispositif avec TFB, avec des valeurs légèrement inférieures jusqu'à 3,5 V. Cependant, l'intensité émise par le dispositif sans TFB chute après 3,5 V, alors quelle continue d'augmenter pour le dispositif avec TFB. Cela s'explique par les valeurs de courant, qui augmentent bien plus vite en l'absence de TFB, jusqu'à atteindre saturation à 3,5V.

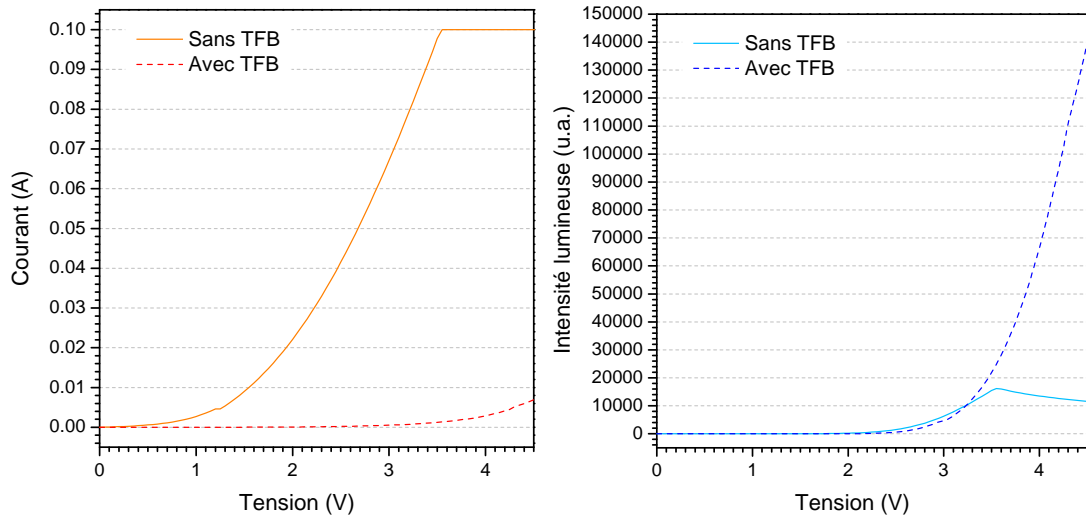


FIGURE 3.8 – Comparaison des figures $I(V)$ et $L(V)$ des deux structures.

II.1.3 Comparaison spectrale

Une émission de lumière électriquement stimulée est donc confirmée. Bien que la couleur d'émission de la LED corresponde à celle des QD utilisés, un spectre d'électroluminescence est acquis et comparé au spectre de photoluminescence des QD (Fig.3.9). Les deux spectres présentent le même pic à 615 nm. En électroluminescence, un léger épaulement entraîne un agrandissement de la FWHM de 3 nm. Toutefois, aucune émission caractéristique du ZnO ou du TFB n'est observée.

A retenir : QLED à CdSe

A partir de notre étude de la littérature sur la fabrication de QLED et des procédés déjà en place à l'IMS, un protocole a pu être adapté pour la fabrication de dispositifs électroluminescents à base de QD commerciaux. Nous avons ainsi confirmé la possibilité d'induire l'émission de QD de CdSe par application d'une tension aux bornes de nos empilements, émission dont l'origine a été validée par analyse spectroscopique. De plus, nous avons pu confirmer l'utilisation de TFB comme couche supplémentaire de transport des trous permettant de quencher la perte d'énergie par court-circuits, résultant ainsi en des dispositifs à l'efficacité améliorée.

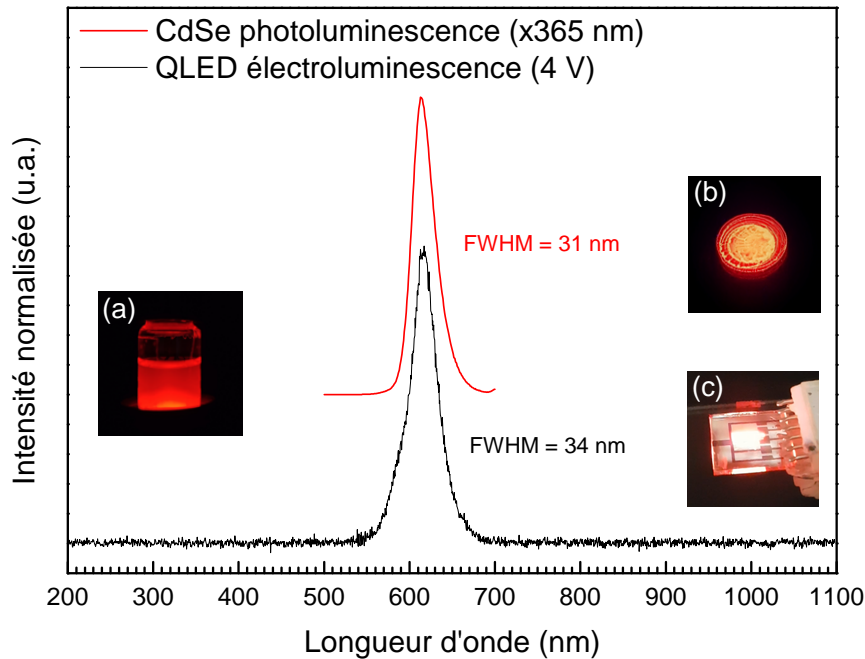


FIGURE 3.9 – Comparaison entre le spectre de photoluminescence d'un dépôt de CdSe et le spectre d'électroluminescence d'une QLED. Les inserts montrent (a) la solution d'origine utilisée pour les dépôts, (b) un dépôt sous UV et (c) une QLED en fonctionnement.

II.2 Nouvelle génération de QLED à base de GaN

Le même protocole est adapté pour les particules de GaN comme couche EML. Une suspension de l'échantillon $GaN_{4,2nm}^{(19)}$ dans le toluène est utilisée. En effet, si l'hexane était le solvant initialement envisagé, nos particules sont plus stables dans le toluène et peuvent y être dispersées en plus hautes concentrations. De plus, les dépôts effectués à partir de l'hexane sont inhomogènes avec une plus grande quantité de matériaux sur les extrémités et très peu au centre du dispositif. Même si le TFB est soluble dans le toluène, les tests effectués par « spin-coating » de toluène pur sur des films de TFB recuits montrent que ce dernier n'est pas endommagé par le toluène du fait du faible temps de contact entre le solvant et le film.

II.2.1 Structure avec TFB

Au vu des résultats obtenus avec le CdSe, nous nous sommes directement intéressés à une structure avec TFB (Fig.3.10a). Les valeurs de CBM, VBM et du niveau d'énergie parasite OL pour notre échantillon de GaN sont déduits des mesures UPS présentées dans le chapitre précédent. Au vu des résultats obtenus en photoluminescence sur nos échantillons, on ne s'attend pas ici à observer d'émission dans l'UV puisque celle-ci est quasi-complètement quenchée par la bande visible. On espère donc l'injection de trous dans le niveau OL plutôt que dans la bande de valence

du GaN, ainsi que l'injection d'électrons dans la bande de conduction, dans le but d'induire une émission visible.

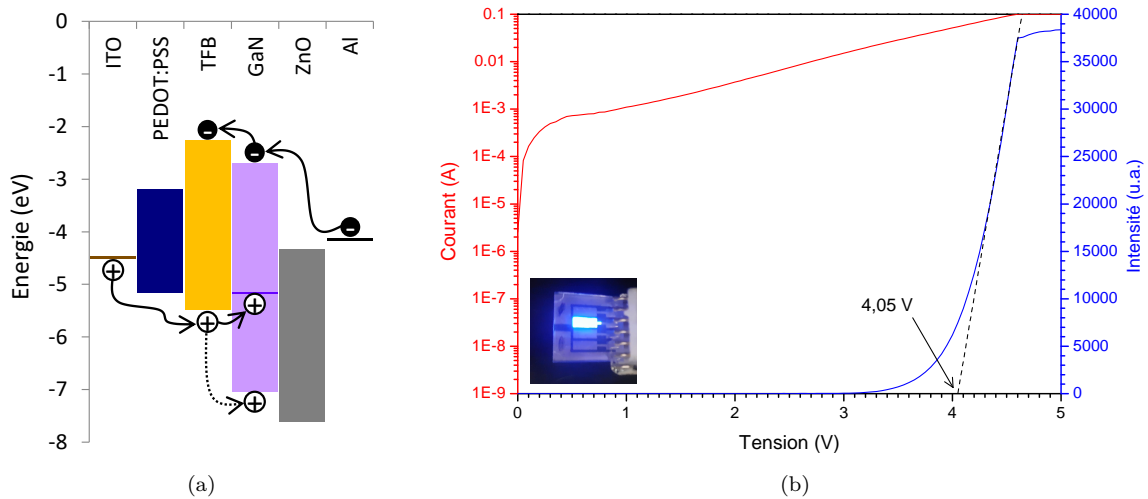


FIGURE 3.10 – (a) Diagramme énergétique et (b) mesure IVL d'un dispositif LED à base de GaN avec TFB en couche de transport de trous. La photographie en insert montre une LED sous tension au pic d'intensité.

Les mesures IVL témoignent d'une émission intense (Fig.3.10b), cependant celle-ci apparaît bleue. La tension d'allumage associée à cette émission bleue est mesurée à 4,05 V, donc encore supérieure aux LED à CdSe, et aucune émission n'est détectée à des tensions plus basses. Comme pour les LED à CdSe sans TFB, les valeurs de courant augmentent rapidement jusqu'à atteindre la saturation de 0,1 A, indiquant le passage des charges d'une électrode à l'autre, sans confinement dans la couche EML. Une analyse en spectroscopie de fluorescence révèle effectivement un pic intense entre 420 et 500 nm (Fig.3.11). Cette émission peut clairement être attribuée au TFB par comparaison avec les spectres de photoluminescence effectués au préalable. Une contribution faible et large peut également être aperçue vers 600 nm, qui correspond probablement à la luminescence de défauts du ZnO, comme le montre la comparaison avec le spectre de photoluminescence du ZnO.

L'électroluminescence du TFB implique l'injection d'électrons dans sa bande de conduction. Similairement aux résultats sur les LED à CdSe sans TFB, cela signifie que les électrons ne sont pas confinés dans la bande de conduction de la couche EML, expliquant donc les court-circuits et les valeurs de courant élevées. Dans ce cas, les énergies associées aux deux couches HTL et EML (*i.e.* le bandgap du TFB et la différence CBM-OL du GaN), et en particulier les CBM des deux matériaux, sont trop proches pour que le TFB soit efficace en guise d'HTL. Alors, si les QD de GaN émettent de la lumière, celle-ci est complètement masquée par la luminescence bleue du TFB qui

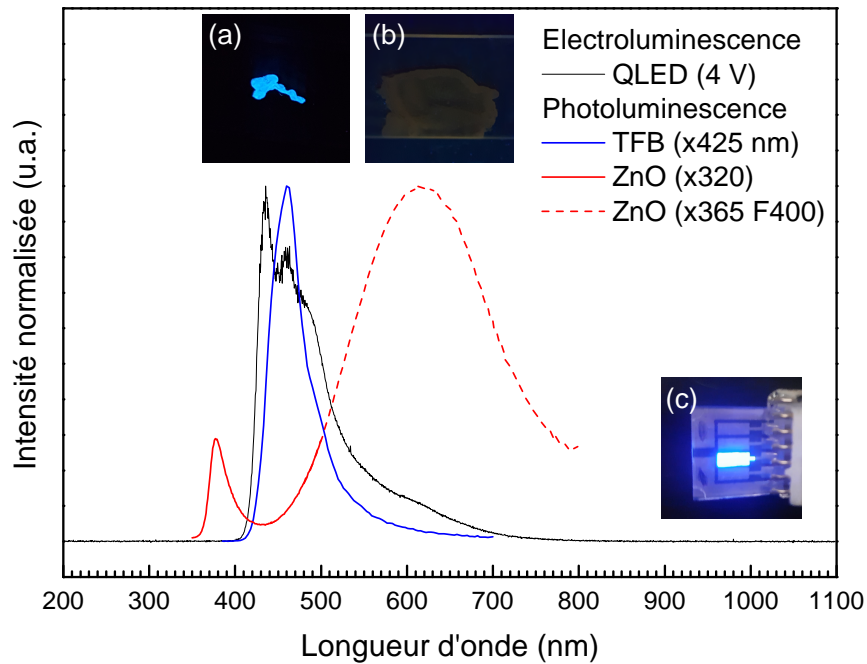


FIGURE 3.11 – Comparaison entre le spectre de photoluminescence du TFB et du ZnO utilisé, et le spectre d'électroluminescence d'une LED. Les inserts montrent (a) une fibre de TFB et (b) un dépôt de ZnO sous UV, et (c) une LED en fonctionnement.

est bien plus efficace en tant qu'émetteur. En outre, il est impossible de conclure sur la provenance de la contribution secondaire, puisque celle-ci peut être stimulée par absorption de photons bleus émis par le TFB.

II.2.2 Structure sans TFB

Afin de confirmer la possibilité d'injecter des charges directement dans nos particules, une structure sans TFB est de nouveau utilisée (Fig.3.12a). L'objectif est de s'affranchir de la luminescence bleue parasite, au risque de réduire l'efficacité du dispositif par ouverture de court-circuits *via* les bandes de conduction. Quoiqu'il en soit on s'attend ici à des intensités très faibles au vue des mesures de photoluminescence, et de la grande barrière énergétique entre les CBM du ZnO et du GaN.

Malgré les limitations attendues, une émission est détectée par le photodétecteur (Fig.3.12b). Comme attendu, l'émission est très faible au point d'observer également le bruit électronique. Toutefois, une nette augmentation d'intensité est détectée avec une tension d'allumage $V_{ON}=3,13$ V. La lumière est également visible à l'œil nu : les inserts sur la Figure 3.12b montrent à gauche une LED au repos en position de mesure, et à droite la même LED dans la même position, dans le noir complet et sous 5 V. La LED sous tension apparaît jaune pâle ce qui semble cohérent avec les

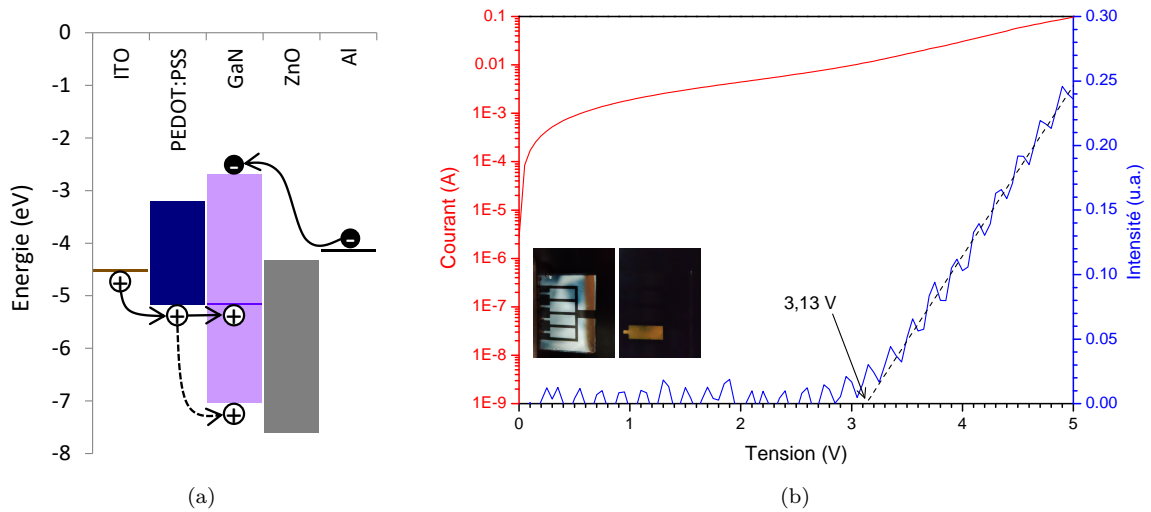


FIGURE 3.12 – (a) Diagramme énergétique et (b) mesure IVL d'un dispositif QLED à base de GaN sans TFB en couche de transport de trous. Les photos en insert montrent, à gauche, une LED éteinte à la lumière du jour, et à droite, la même LED dans le noir et sous tension au pic d'intensité.

observations de nos matériaux sous illumination UV. Malheureusement l'émission est trop faible pour permettre l'acquisition d'un spectre d'électroluminescence avec notre équipement.

Une fois de plus les valeurs de courant sont élevées ce qui traduit le mauvais confinement des charges notamment au niveau de la bande de conduction. En revanche, la tension d'allumage est plus faible que celle mesurée pour la structure avec TFB (liée à l'émission parasite). Cela signifie que la barrière énergétique à franchir pour induire l'émission est plus faible : il est donc probable que les électrons soient directement injectés dans le niveau OL sans nécessiter de passage par la bande de valence.

A retenir : QLED à GaN

La structure optimisée avec les QD de CdSe n'est pas complètement adaptée à nos particules de GaN. En effet, la luminescence intense de la couche de TFB est obtenue au détriment de la luminescence du GaN, mettant en lumière l'incompatibilité de ces deux couches découlant de leur CBM trop proches. En revanche, une émission a pu être induite avec des dispositifs sans TFB, donc la couleur semble correspondre à la luminescence de défauts caractéristique de nos QD. Cependant, l'émission est extrêmement faible ce qui rend impossible l'acquisition d'un spectre d'électroluminescence.

III Fabrication de QLED : conclusions et perspectives

L'objectif de ce dernier chapitre était d'explorer la possibilité d'intégrer des nanoparticules de GaN dans un dispositif électroluminescent sous forme de couche mince déposée en voie liquide. Dans un premier temps, une étude basée sur l'adaptation de procédés reportés dans la littérature a permis la fabrication de QLED avec des nanocristaux de séléniure de cadmium en guise de couche émissive. Nous avons ainsi confirmé d'une part, les protocoles de fabrication, et d'autre part, le choix pertinent des matériaux pour les différentes couches. En particulier, nous avons validé l'intérêt de l'ajout de TFB, polymère de transport de trous, du point de vue du confinement de charges dans la couche de QD. Avec ou sans TFB, la correspondance entre le spectre de photoluminescence des QD utilisés et le spectre d'électroluminescence des dispositifs, et particulièrement l'absence de fluorescence parasite, confirme que la structure utilisée est efficace pour acheminer et confiner les charges dans la couche EML.

Sur la base de ces résultats, les mêmes protocoles ont été utilisés pour la fabrication de QLED utilisant nos QD de GaN, dans le but d'en induire la fluorescence visible identifiée dans le Chapitre 2. Bien que nos solutions de QD ait pu être utilisées pour le dépôt en spin-coating avec succès, la structure avec TFB n'a pas permis de conclure du fait de la proximité des niveaux d'énergie entre le TFB et le GaN. Nous avons alors observé la luminescence bleue du TFB. Une structure sans TFB a ainsi été produite dans l'optique de s'affranchir de cette émission parasite, au risque de fortement limiter les dispositifs résultants en matière de rendement. Alors, une émission visible jaune pâle à pu être observée lors de la mise sous tension. Cette émission a été confirmée grâce au photodétecteur mais reste cependant extrêmement faible, ce qui rend pour l'instant impossible l'acquisition d'un spectre d'électroluminescence. Malgré tout, cette lumière peut raisonnablement être attribuée à la luminescence de défauts des nanoparticules de GaN préalablement synthétisées en millifluidique supercritique.

Ces expériences ont donc avant tout permis de générer un nouvel axe de recherche à Bordeaux sur les développement de QLED, grâce aux expertises de l'ICMCB sur la synthèse de QD, et de l'IMS sur la fabrication en voie liquide de dispositifs électroluminescents. Plus précisément en ce qui concernent la synthèse et l'intégration de QD III-N, les premiers résultats bien que très préliminaires, sont prometteurs et ont permis d'identifier plusieurs axes d'optimisation :

(i) En premier lieu, la nécessité d'améliorer les propriétés de luminescence de nos QD semble évidente. En effet, nous avons compris lors de l'étude bibliographique (Tab.1.1) que les rendements des QLED dépasse difficilement 20%, même avec des QD au rendement de photoluminescence de 100% : il n'est donc pas étonnant que l'intensité de nos dispositifs soit faible. Les perspectives de

développement sur la synthèse ont déjà été discutées en fin du Chapitre 2.

(ii) Outre la couche EML, l'optimisation peut se faire sur les couches de transport. En particulier, ici le TFB semble être inefficace voir contre productif. Il pourrait donc être envisager de remplacer ce polymère par une autre couche ayant un CBM moins profond. Cependant, la grande majorité des QLED fabriqués en voie liquide utilisent soit du TFB, soit du PVK, un autre polymère, dont les niveaux d'énergie sont sensiblement proches de ceux du TFB. [167] La recherche sur les QLED est principalement centrée sur le CdSe et l'InP, pour lesquels ces deux polymères offrent de bonnes performances même pour une émission dans le bleu qui implique un CBM plus élevé. Quoi qu'il en soit, le GaN n'est pas notre matériau de choix : le but est à terme d'adapter la fabrication aux solutions solides InGaN ayant une émission visible. Dans ce cas, InN ayant un bandgap bien plus petit et profond que GaN et que les autres matériaux QD (Fig.2.53), le TFB devrait être plus adapté.

(iii) Une autre couche pouvant être optimisée est celle de ZnO. En effet, des nanoparticules de ZnO sont quasi-exclusivement utilisées pour la couche ETL, mais il est possible de les doper dans le but d'ajuster les valeurs de CBM et VBM. Par exemple, l'ajout de magnésium a été reporté pour la première fois en 2016 pour la fabrication de QLED à base de Cu-In-S, [168] et est couramment employé depuis, [46, 85, 94, 96, 169] ce qui permet une élévation du CBM et facilite l'injection des électrons dans la bande de conduction de l'EML. D'autres phases similaires comme ZnLiO, ZnGaO ou ZnAlO ont également été étudiées pour l'application aux QLED (Fig.3.13). [170]

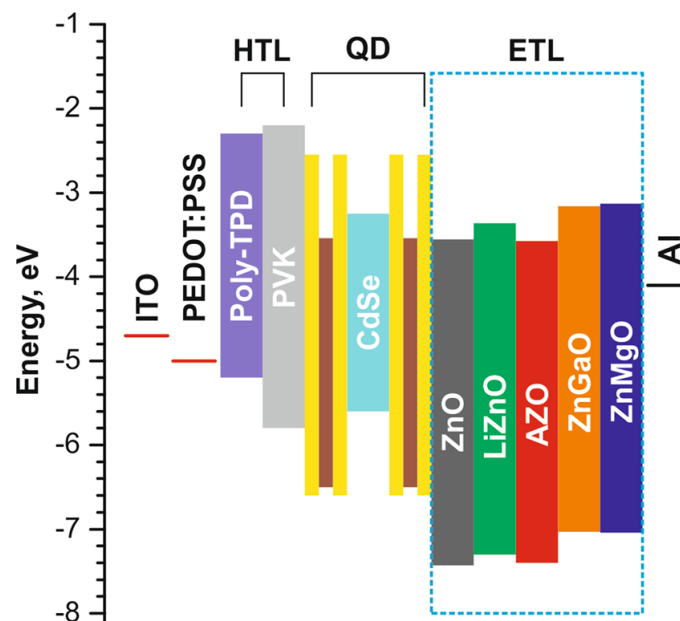


FIGURE 3.13 – Diagramme de bandes d'un dispositif QLED montrant le décalage de la bande du ZnO en fonction de l'élément dopant. Extrait de Alexandrov *et al.* [170]

Cette méthode pourrait être employée dans notre cas pour les phases pauvres en indium où le CBM devrait être proche de celui du GaN et donc plutôt élevé. Pour les QD riches en indium en revanche, un bandgap profond est attendu et l'effet inverse serait donc potentiellement recherché, auquel cas d'autres éléments dopants ou bien d'autres oxydes métalliques devront être explorés.

Conclusion générale

Ces travaux de thèse se sont placés dans le cadre du développement de dispositifs électroluminescents à base de quantum-dots, ou QLED. Cette technologie est en rupture avec les LED inorganiques à base de GaN manufacturées grâce aux procédés de dépôt en phase gaz sur silicium. En effet, l'utilisation de quantum-dots colloïdaux, déposables en voie liquide, permet l'adaptation des procédés de fabrication en voie liquide. Ces méthodes sont bien moins coûteuses et plus faciles à appliquer à l'échelle industrielle, mais sont limitées aux matériaux utilisables en solution. Elles étaient donc réservées jusqu'à récemment aux fluorophores organiques, intégrés dans les OLED (LED organiques). La technologie OLED s'est donc rapidement imposée comme concurrente directe des LED inorganiques, particulièrement dans le domaine de l'affichage. En effet, dans ce cas, la formation de sources monochromatiques et micrométriques permet une considérable économie d'énergie et de meilleurs contrastes par rapport aux écrans de type LCD (à base de LED inorganiques) qui utilisent un rétro-éclairage et des filtres de couleur. Cependant, les OLED souffrent de la nature organique des fluorophores utilisés, qui sont difficiles à synthétiser, peu stables dans le temps et sous la contrainte électrique, et présentent des intensités lumineuses plus limitées. Toutefois, les avancées de la recherche sur les quantum-dots colloïdaux ont permis d'envisager le remplacement des fluorophores organiques par ces nanoparticules inorganiques, stables en suspension, et à l'émission hautement modulables.

Les matériaux qui ont été considérés dans ce projet sont le GaN et l'InGaN. En particulier, les solutions solides InGaN sont prometteuses comme émetteurs puisque le bandgap peut être modulé dans la totalité du domaine visible, proche infrarouge et ultraviolet. D'un point de vue expérimental, les travaux réalisés à l'ICMCB sur la synthèse de nitrures d'éléments III ont été le point de départ de cette thèse, permettant en particulier l'identification de précurseurs permettant la synthèse de phases InGaN à différentes compositions. Alors, si l'utilisation des cupferronates d'éléments III et de l'hexaméthylsilazane dans le mélange méthanol/hexane avait déjà permis la synthèse de nanoparticules d'InGaN en microfluidique supercritique, les matériaux ainsi obtenus n'étaient pas optimisés pour l'intégration en QLED.

La Figure 3.14 reprend les grands résultats présentés dans ce manuscrit. Le Chapitre 2, « Synthèse de QD III-N colloïdaux », a reporté les progrès fait concernant la synthèse de nanoparticules d'InGaN. Dans un premier temps, une reproduction des travaux reportés sur la synthèse d'InGaN dans le mélange hexane/méthanol a permis d'identifier les enjeux clés du développement de la synthèse. En particulier, l'agrégation des nanoparticules représentait un obstacle majeur, non seulement au développement de la voie de synthèse, mais aussi au dépôt des particules en couches minces. Les premières tentatives de remédiation à ce phénomène d'agrégation ont été infructueuses. D'une part, l'ajout de tensio-actifs n'a pas montré d'utilité, révélant une cinétique d'agrégation trop rapide ou un effet stérique trop faible. D'autre part, l'utilisation d'ultrasons post-synthèse pour la séparation des nanoparticules a également montré peu d'intérêt, révélant une trop grande force d'agrégation et potentiellement la fusion partielle des particules. Nous avons donc décidé, dans un second temps, de nous écarter du système initial et de nous émanciper du méthanol comme co-solvant. Un nouveau protocole de préparation des précurseurs a alors été mis en place, utilisant l'oleylamine, tensio-actif couramment utilisé pour la synthèse de QD, comme intermédiaire permettant la solubilisation des cupferronates d'éléments III dans l'hexane ou le toluène. Cette nouvelle voie de synthèse a permis la formation de nanoparticules de GaN non-agrégées et stables en suspension dans le toluène, ce qui a ouvert la voie vers une étude plus approfondie de leurs propriétés. La modification des paramètres réactionnels, notamment de la concentration des solutions de précurseurs, a mis en évidence la possibilité de contrôler la taille des particules obtenues. La caractérisation de trois échantillons, de 3,1 nm à 4,6 nm de diamètre moyen, a permis d'observer l'évolution du bandgap et de la fluorescence en fonction de la taille des particules. Une tendance en accord avec la théorie a pu être observée concernant la modulation du bandgap. En revanche, les études en photoluminescence ont démontré la quasi-extinction de la fluorescence excitonique au profit d'une large bande d'émission de défauts dans le visible. Cette émission a été attribuée, grâce aux études en spectroscopie, à un niveau d'énergie dans le bandgap provenant des défauts de surface et/ou des ligands. La synthèse a également été adaptée pour la formation d'InGaN. Une réduction du bandgap avec l'introduction d'indium, ainsi que son effet sur les propriétés de luminescence, ont été démontrés. Des propriétés similaires au GaN ont alors été observées, avec cependant des intensité de fluorescence supérieures, mettant en lumière l'intérêt du couplage entre la taille et la composition pour le contrôle de la longueur d'onde d'émission.

Le Chapitre 3, « Fabrication de dispositifs QLED », a abordé le dépôt des suspensions colloïdales préalablement synthétisées sous forme de films minces, et leur intégration dans des structures LED multicouches fabriquées en voie liquide. Une première étude se basant sur des QD de CdSe a permis le développement du protocole de fabrication à partir de l'étude bibliographique exposée dans

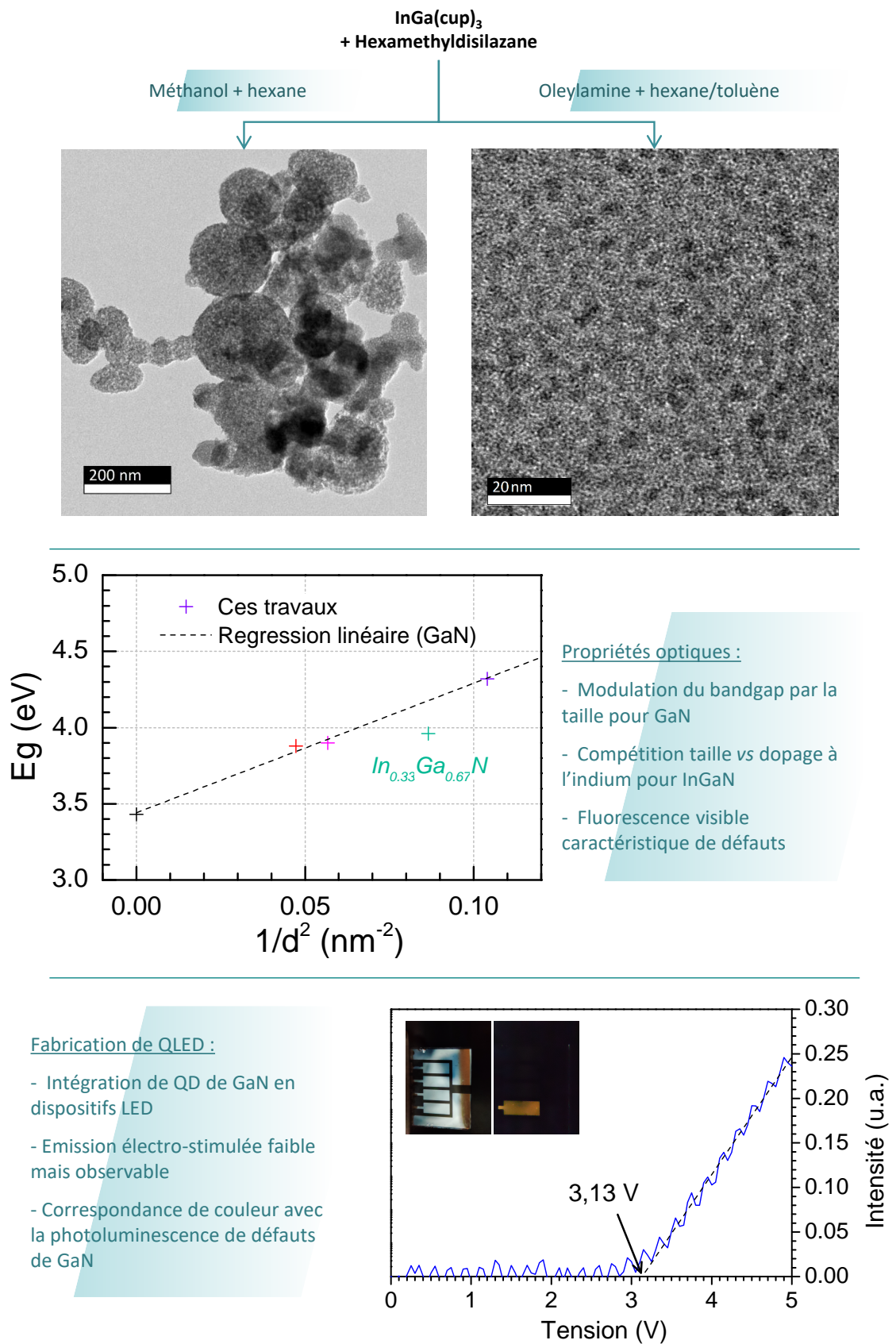


FIGURE 3.14 – Principaux résultats reportés dans ce manuscrit de thèse.

le Chapitre 1. Des dispositifs électroluminescents ont ainsi été fabriqués, démontrant également l'intérêt de l'ajout d'une couche de transport des trous induisant le confinement des charges dans la couche émissive de QD. Ensuite, des LED à base de GaN ont été fabriquées selon le même protocole, mais l'électroluminescence du GaN n'a pas pu être observée. En effet les niveaux énergétiques étant trop différents entre le GaN et le CdSe, la structure idéale pour les dispositifs CdSe ont induit la luminescence du polymère de transport des trous lors de l'application à GaN. Une structure plus simple, sans cette couche, a alors été ré-adoptée. Une luminescence visible, bien que très faible, a pu être observée, dont la couleur peut correspondre à la luminescence de défauts des QD utilisés. Cela représente une preuve de concept de la possibilité de synthétiser des QD de matériaux III-N en voie solvothermale et de les intégrer dans des dispositifs QLED électroluminescents, résultat encore jamais reporté dans la littérature.

Les résultats sont donc très encourageants et permettent d'envisager le développement d'une technologie QLED innovante à base de QD d'InGaN. L'axe d'amélioration principal est la synthèse des matériaux, dont la luminescence n'est pas encore maîtrisée (Fig.3.16).

L'hypothèse principale concernant l'origine de la luminescence de défauts est l'absence d'une couche de passivation inorganique, entraînant la formation de défauts de surfaces typiques des systèmes QD. La prochaine étape sera donc la croissance d'une couche en surface des QD d'InGaN. Celle-ci sera simplifiée par la voie solvothermale et la stabilisation des particules dans le toluène. Les matériaux III-N à plus haut bandgap (GaN, AlGaIn), dont la synthèse pourra être directement adaptée de celle développée pour GaN et InGaIn, semblent être les candidats idéaux.

Un autre axe d'amélioration des dispositifs sera l'intégration de nanoparticules de ZnO, couche de transport des électrons, de meilleure qualité et aux propriétés optimisées. En effet, l'ICMCB a déjà reporté la synthèse en continu de nanoparticules de ZnO dans l'éthanol supercritique, présentant une luminescence purement excitonique sans luminescence de défaut (Fig.3.15). [71, 171, 172] Cela prouve l'absence de niveaux électroniques dans le bandgap du ZnO, qui engendreraient le passage d'une partie des trous. Cette méthode pourra également être adaptée à la synthèse de ZnO dopé, permettant la modulation de ses niveaux énergétiques et donc un meilleur contrôle de l'injection des charges dans la couche de QD. L'intégration de ces particules pourra donc offrir une voie supplémentaire d'amélioration des futures QLED (Fig.3.16). Dans tous les cas, l'identification des niveaux CBM et VBM de nos matériaux sera importante pour le choix des architectures QLED : l'expertise développée en collaboration avec ElorPrintTec sur les mesures en spectroscopie de photoélectrons se révélera alors primordiale.

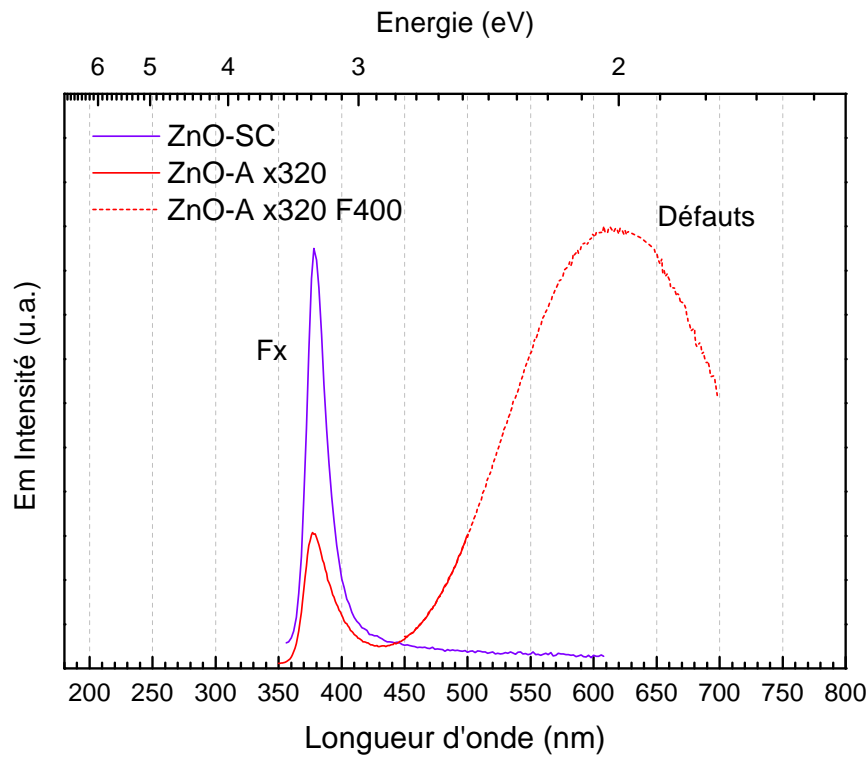


FIGURE 3.15 – Comparaison des spectres de fluorescence d'un dépôt de ZnO commercial (ZnO-A) et d'un dépôt de ZnO synthétisé en microfluidique supercritique (ZnO-SC).

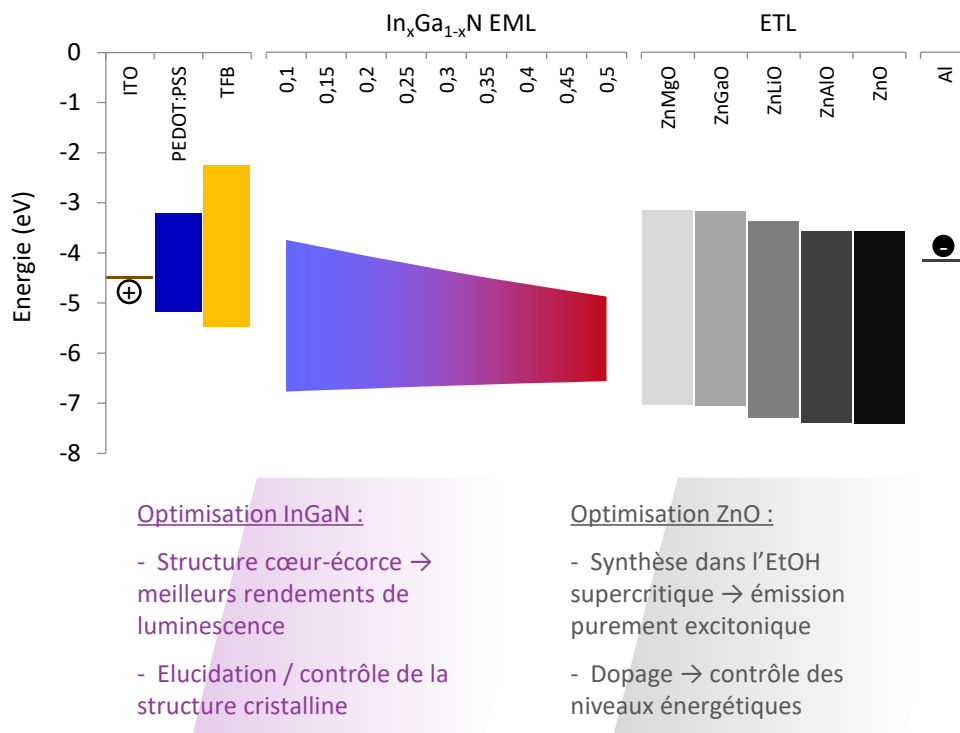


FIGURE 3.16 – Diagramme de bandes regroupant toutes les structures possibles pour un dispositif intégrant des QD d'InGaN dans le visible (les valeurs de bandgap ne tiennent pas compte du confinement quantique).

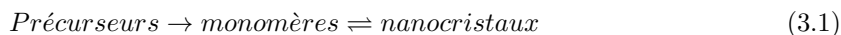
Annexes

Sommaire

A	Germination et croissance de nanoparticules	154
B	Formules développées des produits utilisés	157
C	Tableau périodique des éléments	159
D	Variations du protocole de synthèse	160
	IV.1 Synthèse à partir des iodures	160
	IV.2 Effet de l'ajout de surfactants thiolés	161
E	Analyses complémentaires	163

A Germination et croissance de nanoparticules

Les QD colloïdaux sont synthétisés par voie « bottom-up », généralement par des méthodes solvothermales, à l'opposé des systèmes QD déposés par des méthodes « top-down » telles que le dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Lors d'une synthèse de nanoparticules en voie solvothermale, les précurseurs sont convertis en monomères dont la concentration va alors augmenter jusqu'à engendrer leur agrégation, *i.e.* la germination d'un cristal. [40, 44, 173] Cela se traduit par l'équation suivante :



L'existence d'une nanoparticule dans un solvant est régie par l'équilibre entre son énergie de surface qui est déstabilisante et tend à solubiliser le cristal, et son énergie de volume qui est stabilisante. Lorsque la concentration en monomères dépasse la concentration de saturation (ou solubilité) C_s , l'assemblage des monomères permet la réduction de l'énergie libre de Gibbs selon l'équation suivante :

$$\Delta G_v = -\frac{RT}{V_m} \ln\left(\frac{C}{C_s}\right) \quad (3.2)$$

ΔG_v : énergie libre de Gibbs (J/m^3)

R : constante des gaz parfaits ($J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$)

T : température (K)

V_m : volume molaire de la particule (m^3/mol)

C : concentration en monomères (mol/m^3)

C_s : concentration à saturation (mol/m^3)

L'énergie libre de Gibbs est l'énergie volumique permettant de stabiliser la particule. Dans le cas simple d'une particule sphérique de rayon r , l'énergie liée au volume d'une particule est donc $\Delta\mu_v = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v$. En parallèle la tension superficielle γ entre la surface de la particule et le milieu donne lieu à une énergie $\Delta\mu_s = 4\pi r^2 \gamma$ liée à la surface de la particule. L'enthalpie libre de formation de la particule est ainsi donnée par :

$$\Delta G = \Delta\mu_v + \Delta\mu_s = 4\pi r^2 \gamma - \frac{4}{3}\pi r^3 \frac{RT}{V_m} \ln\left(\frac{C}{C_s}\right) \quad (3.3)$$

La compétition entre ces deux contributions induit l'existence d'une taille critique correspondant

au maximum de ΔG au delà de laquelle la particule est stabilisée et peut croître, mais en dessous de laquelle elle tend à être solubilisée (Fig.A.1).

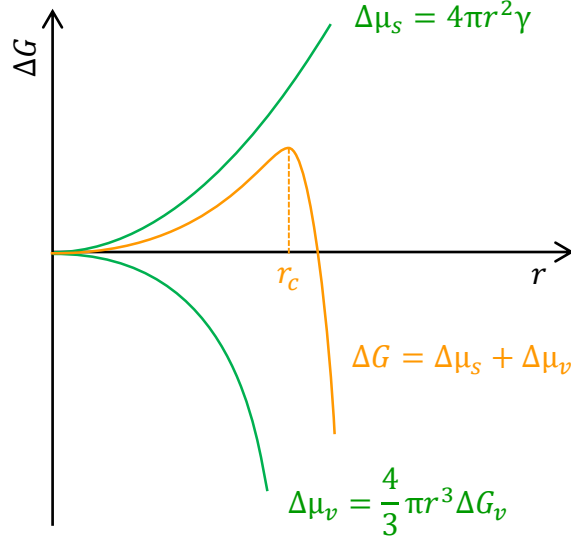


FIGURE A.1 – Evolution de l'enthalpie libre au cours de la croissance d'une particule.

Le rayon critique r_c est donné par $\frac{\partial \Delta G}{\partial r}(r_c) = 0$, soit :

$$r_c = \frac{2\gamma V_m}{RT \ln \frac{C}{C_s}} \quad (3.4)$$

La concentration C_s représente donc le point d'équilibre entre une particule existante et une solution de monomères. En réalité, la germination de la particule nécessite un surplus d'énergie et ne commence donc pas à partir de C_s mais à partir d'une concentration critique C^* supérieure. Le modèle de LaMer permet de décrire la formation et la croissance d'une particule au cours du temps en fonction de la concentration en monomère (Fig.A.2).

- Dans la phase I, les précurseurs sont convertis en monomères mais leur concentration est inférieure à la concentration critique C^* , il n'y a donc pas encore de particule. Lorsque $C = C^*$ le premier cristal se forme par agrégation des monomères qui sont en sursaturation.
- Dans la phase II les monomères sont consommés pour la formation de nouveaux cristaux, c'est l'étape de germination. Lorsque les précurseurs sont totalement consommés, il n'y a plus formation de monomères mais leur consommation continue, il y a donc une chute de la concentration.
- Dans la phase III, C repasse en dessous de C^* et il n'y a donc plus formation de nouveaux germes, mais les monomères restants sont utilisés pour la croissance des particules déjà formées : c'est l'étape de croissance qui continue jusqu'à retomber à la concentration de

saturation C_s . Si la conversion des précurseurs en monomères est rapide, il y a formation simultanée de beaucoup de cristaux et peu de monomères restants pour la croissance, ce qui résulte en de petites tailles. Au contraire si cette conversion est lente ou que les précurseurs sont amenés petit-à-petit, les germes ont plus de temps pour grandir et les particules résultantes sont plus grandes.

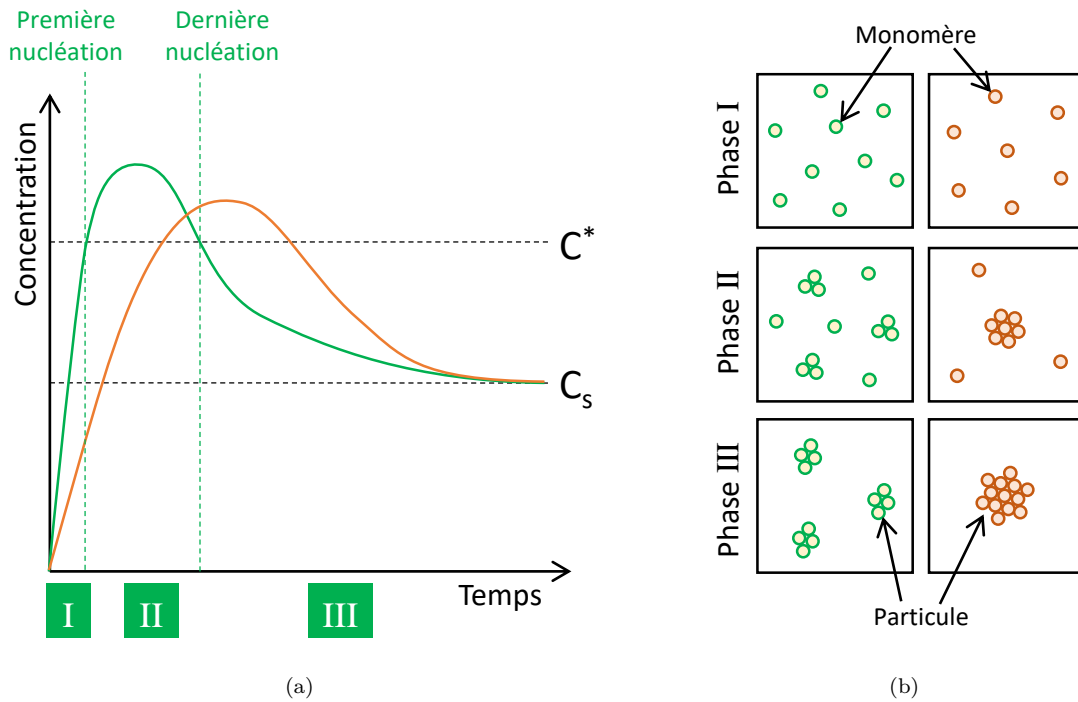


FIGURE A.2 – Modèle de LaMer décrivant la croissance de particules au cours du temps en fonction de la concentration en monomère. La courbe verte / orange décrit une situation où la conversion des précurseurs en monomères est rapide / lente.

Dans le cas des quantum-dots, le contrôle de la taille et de la dispersité en taille est cruciale compte-tenu de son impact sur leurs propriétés optiques. Ainsi il est souvent bénéfique de séparer les étapes de germination et de croissance, de façon à éviter la formation de nouveaux germes lors de la croissance de germes plus anciens qui résulte en des particules de tailles différentes. Ainsi, l'idéal est d'avoir une germination très rapide résultant en une population de germes très homogène, puis de conserver la concentration entre C_s et C^* afin d'activer la croissance tout en évitant la formation de nouveaux germes. [68]

B Formules développées des produits utilisés

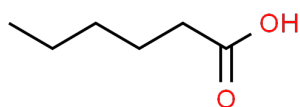


FIGURE B.3 – Acide hexanoïque (HA)

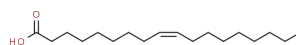


FIGURE B.4 – Acide oléique (OA)

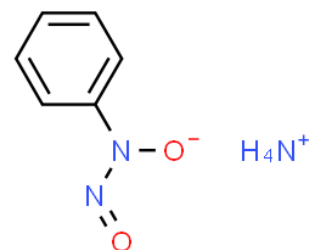


FIGURE B.5 – Cupferrons

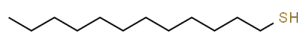


FIGURE B.6 – dodécane-thiol (DDT)

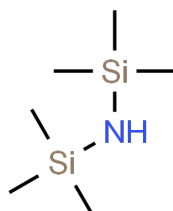


FIGURE B.7 – Hexaméthyl-di-silazane (HMDS)

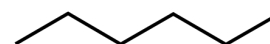


FIGURE B.8 – Hexane

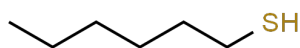


FIGURE B.9 – Hexanethiol (HT)

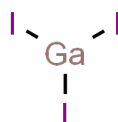


FIGURE B.10 – Iodure de Gallium

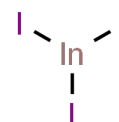


FIGURE B.11 – Iodure d'Indium

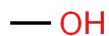


FIGURE B.12 – Méthanol

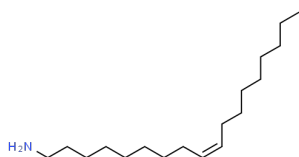


FIGURE B.13 – Oleylamine (OLA)

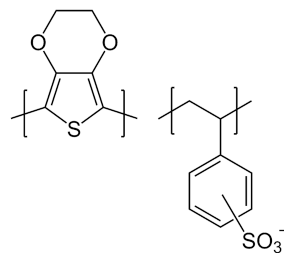


FIGURE B.14 – PEDOT et PSS

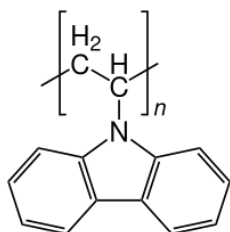


FIGURE B.15 – PVK

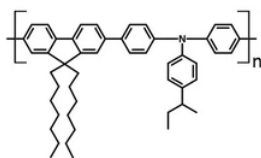


FIGURE B.16 – TFB

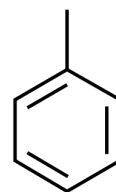


FIGURE B.17 – Toluène

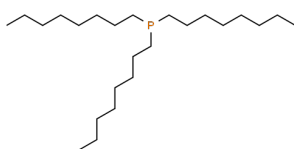


FIGURE B.18 – Trioctylphosphine (TOP)

D Variations du protocole de synthèse

IV.1 Synthèse à partir des iodures

Pour savoir s'il est vraiment utile de passer par le complexe cupferronate, une synthèse a été effectuée en suivant le même protocole mais en solubilisant directement les iodures dans l'OLA. GaI_3 est solubilisé dans l'OLA en chauffant 10 min à 120°C sous vide. Après refroidissement, on obtient un liquide visqueux qui peut être dilué dans le solvant. Après l'ajout de HMDS la réaction est effectuée dans les mêmes conditions.

Cette voie résulte en une dispersion trouble et instable similaire à la voie utilisant le méthanol. Les analyses MET montrent le même type d'agrégats bien qu'ils semblent moins denses, et que quelques particules isolées peuvent également être observées (Fig.D.1).

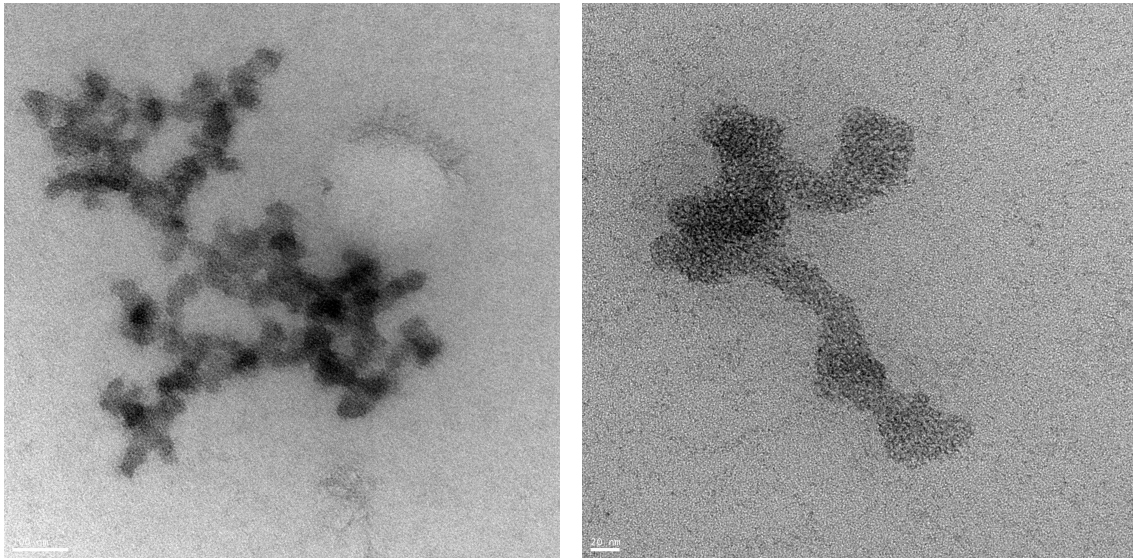


FIGURE D.1 – Images MET d'un échantillon de GaN synthétisé à partir des iodures et du HMDS.

IV.2 Effet de l'ajout de surfactants thiolés

Dans un effort de renforcer la couche de ligands afin de pérenniser la stabilité colloïdale et d'améliorer la passivation des particules, l'utilisation de thiols comme second tensio-actifs à été exploré. En effet, les thiols sont communément utilisés pour la synthèse de QD, [93, 175] en particulier beaucoup d'articles reportent l'utilisation de 1-dodécane-thiol (DDT) lors de la synthèse d'InP, [44, 46, 50, 63, 70, 93, 97, 98, 158] de plus la fonction thiol a démontrée la possibilité de réagir avec la surface de GaN. [176]

Ainsi des synthèses ont été effectuées en ajoutant soit du 1-dodécane-thiol (DDT) soit du 1-hexane-thiol (HDT) à la solution de précurseurs (rapport massique avec Ga 20:1), dans les mêmes conditions que précédemment soit (Fig.D.2) :

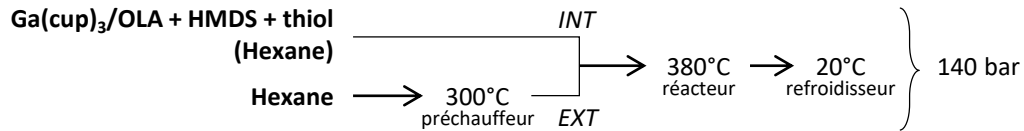


FIGURE D.2 – Diagramme des conditions d'injection et de réaction en présence de tensio-actifs thiolés

Il est évident dès le début de la collection que le résultat est différent : les solutions sont opaques et légèrement jaune avec une grande quantité de poudre beige qui sédimentent assez rapidement. Les poudres sont récupérés par centrifugation et lavées plusieurs fois à l'éthanol et à l'hexane et analysées par DRX (Fig.D.3).

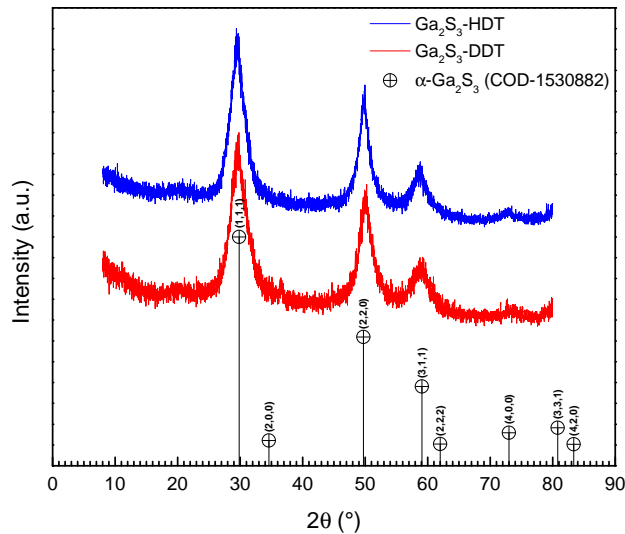


FIGURE D.3 – Diffractogrammes des échantillons synthétisés en présence de thiols, comparés au diffractogramme de Ga_2S_3 .

Les pics observés sont bien plus visible que précédemment bien que toujours assez larges, ce qui est cohérent avec des particules plus grosses et/ou mieux cristallisées. Cependant, on peut clairement identifier la structure alpha du sulfure de gallium (III) Ga_2S_3 et non du GaN. De plus, les images MET démontrent la formation de particules agrégées en clusters de plus de 100 nm, ce qui est cohérent avec la sédimentation (Fig.D.4).

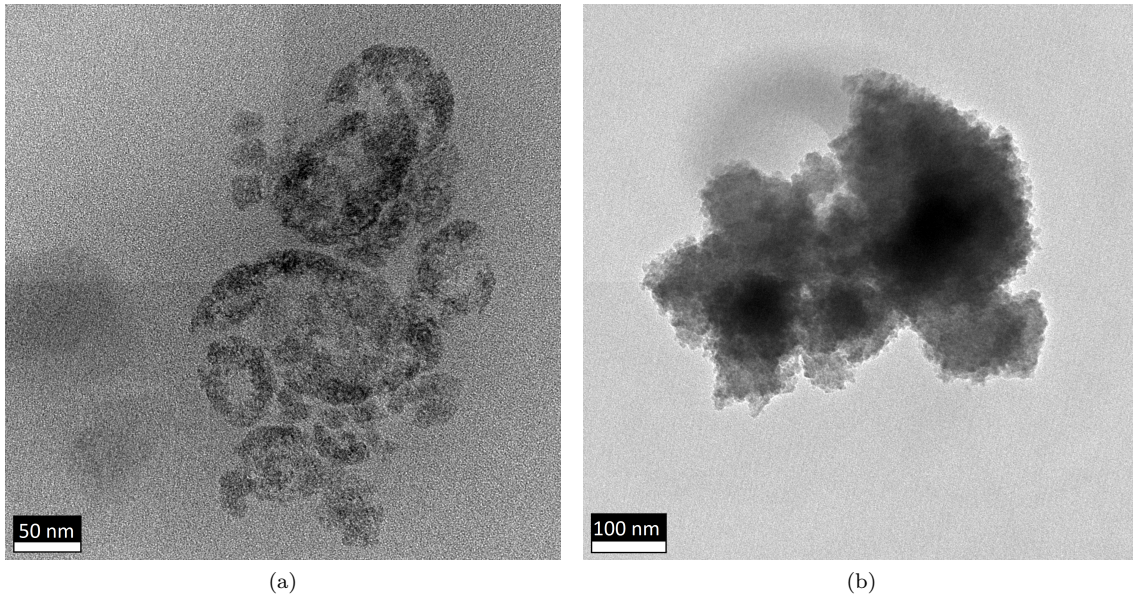


FIGURE D.4 – Images MET des échantillons synthétisés en présence (a) de DDT et (b) de HDT.

L'ajout de thiol est donc contre-productif du point de vue de la dispersion des particules et engendre la formation de sulfures au lieu de nitrures, cette solution n'est pas retenue.

E Analyses complémentaires

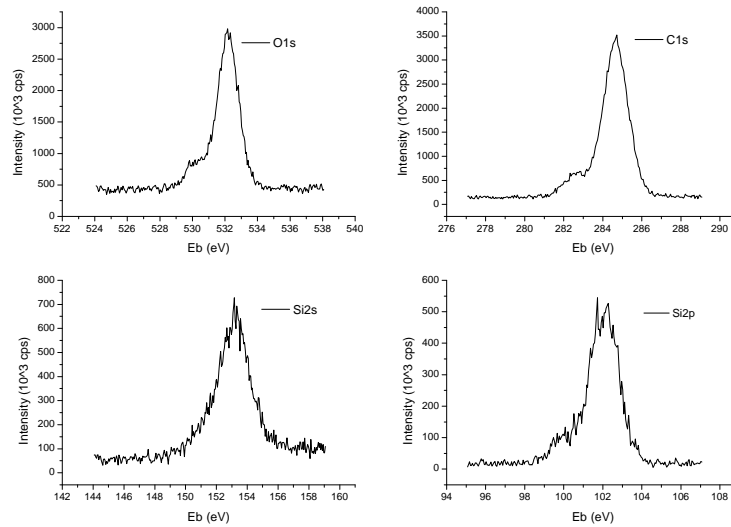


FIGURE E.1 – Spectres XPS d'un échantillon de GaN déposé depuis une suspension stable (GaN-A pré gravure).

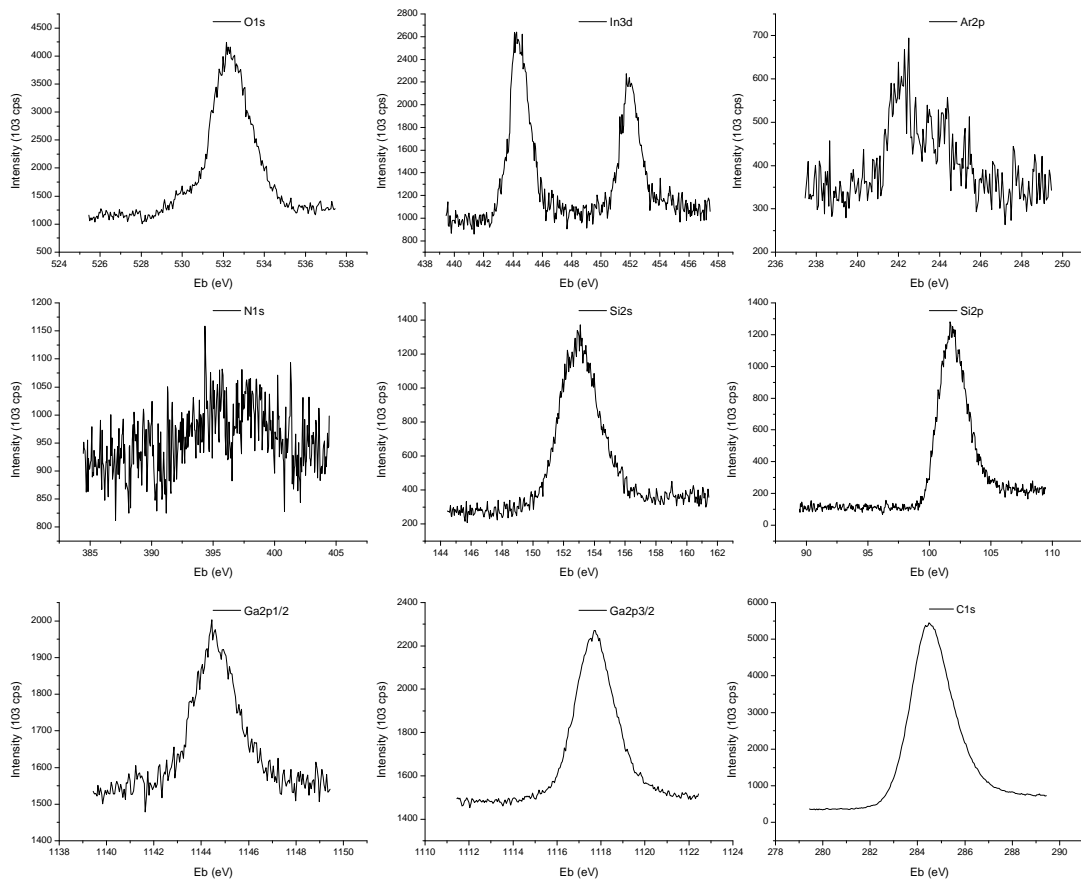


FIGURE E.2 – Spectres XPS d'un échantillon de GaN déposé depuis une dispersion après gravure avec un plasma d'argon (GaN-A post gravure).

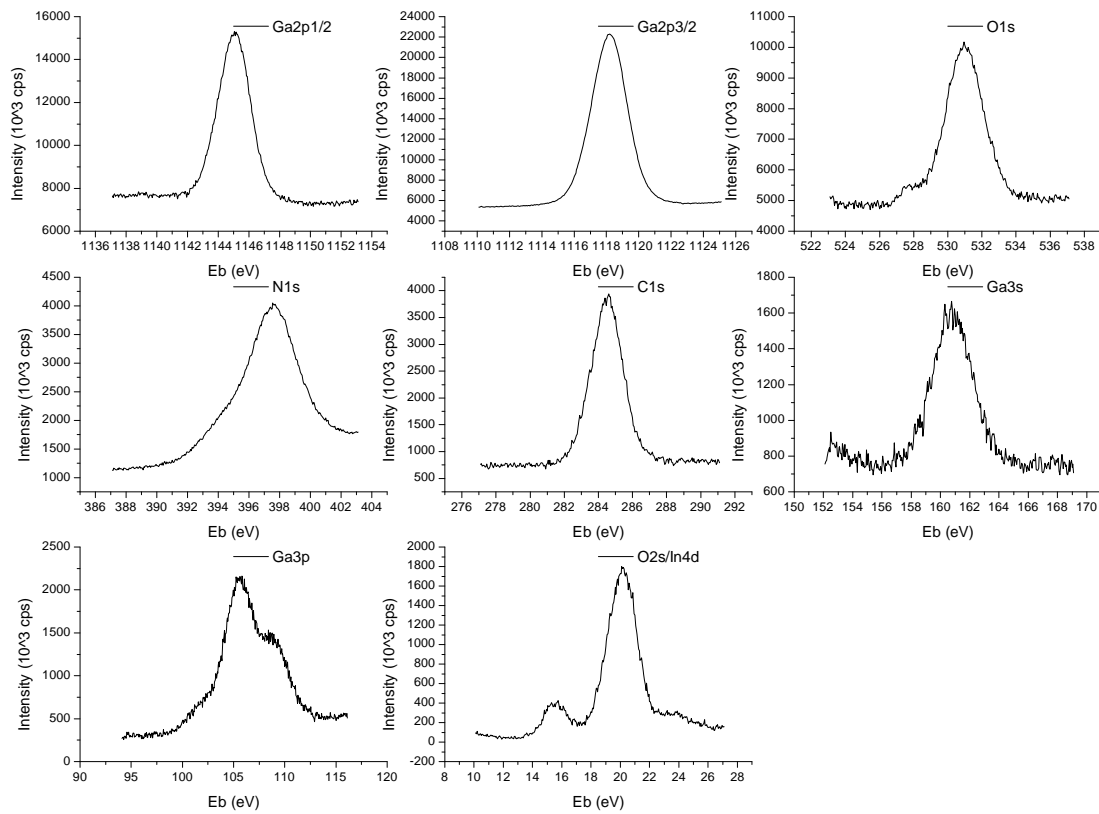


FIGURE E.3 – Spectres XPS d'un échantillon de GaN précipité par de multiples lavages (GaN-B).

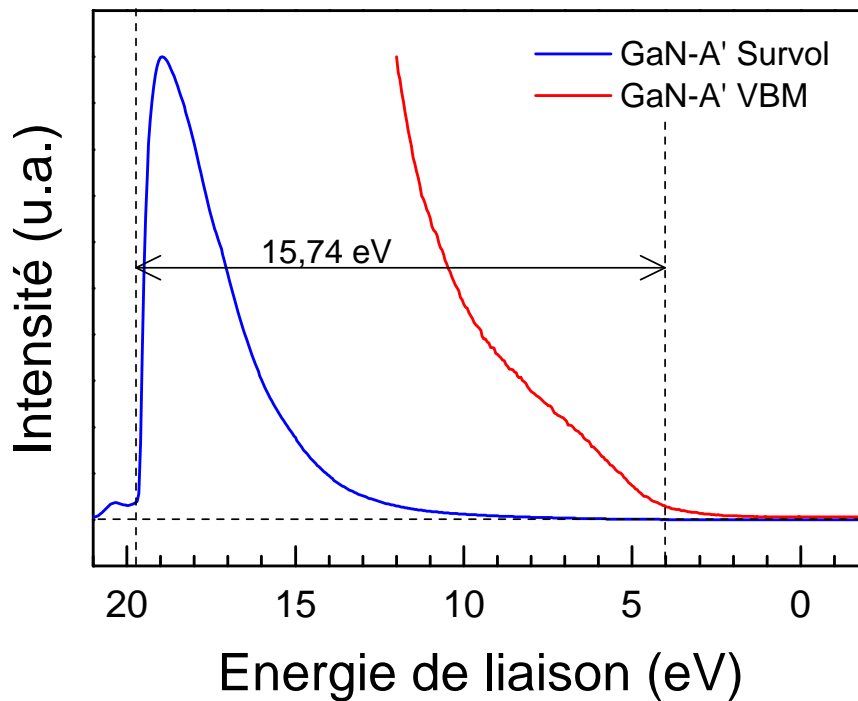


FIGURE E.4 – Spectre UPS d'un échantillon de GaN (GaN-A) à une autre position du dépôt.

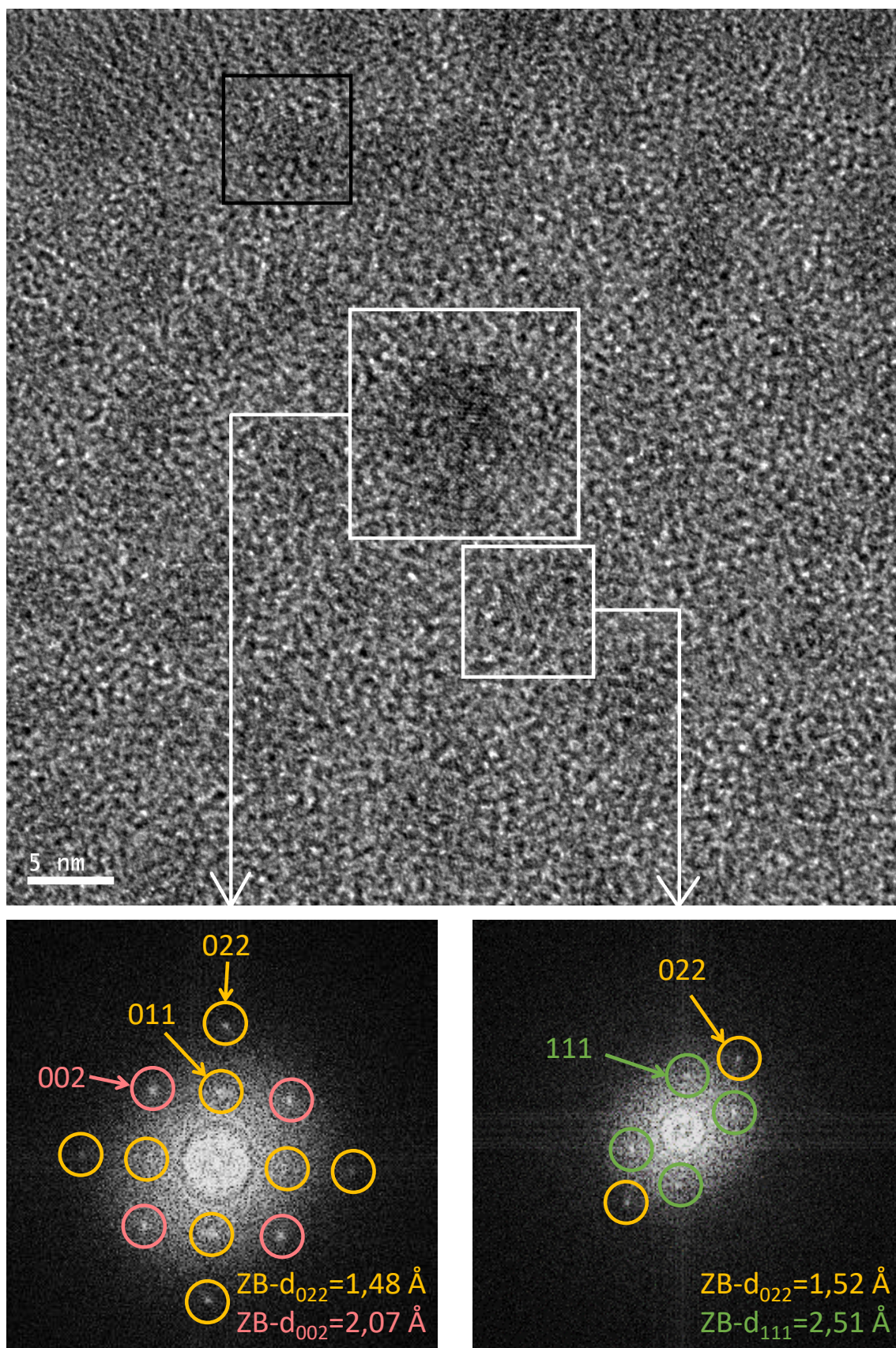


FIGURE E.5 – Agrandissement de la Figure 2.31.

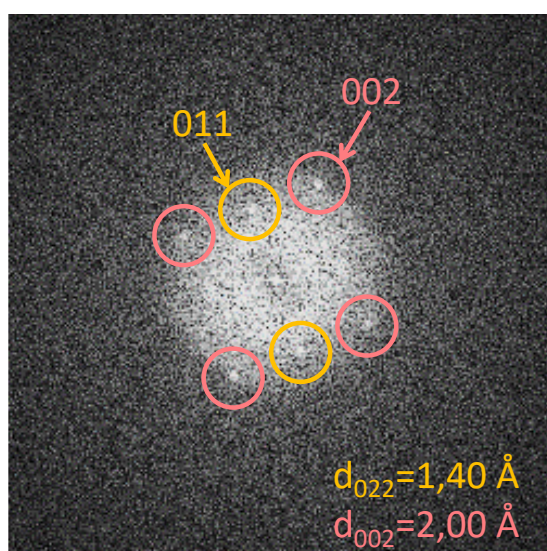
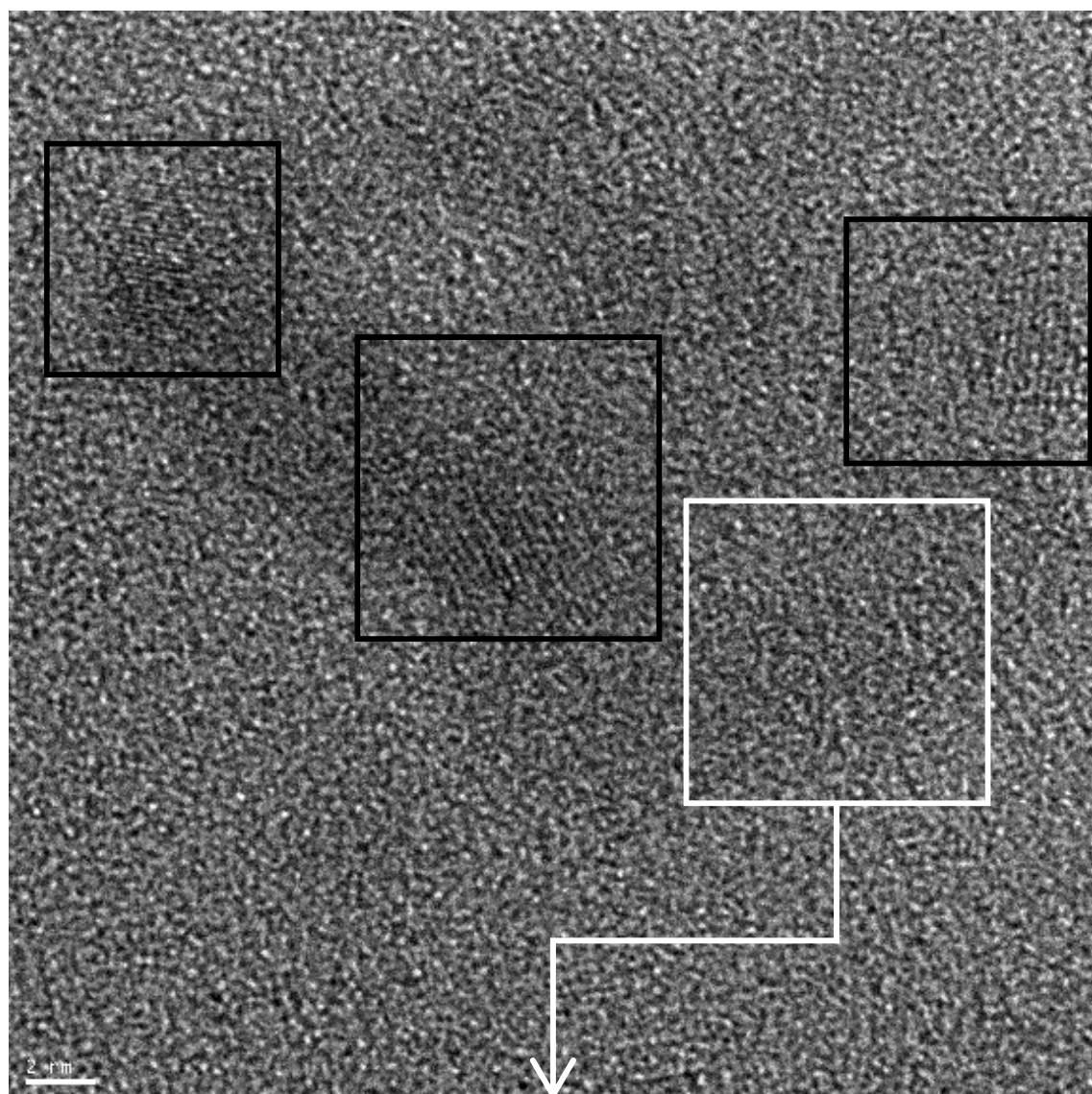


FIGURE E.6 – Agrandissement de la Figure 2.44.

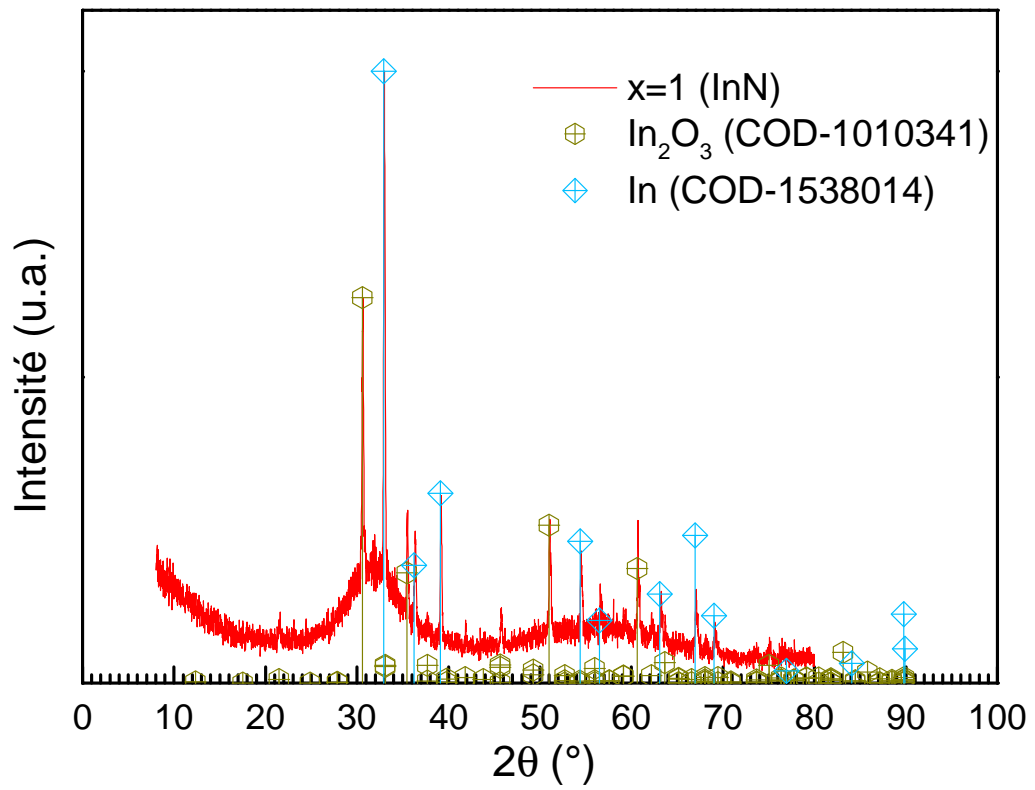


FIGURE E.7 – Diffractogramme de l'échantillon (24) comparé à l'oxyde d'indium et l'indium métallique.

Bibliographie

- [1] Georges Zissis and Laurent Canale. Éclairage à base de leds - composants led. *Technique de l'ingénieur*, 2019.
- [2] R. N. Hall, G. E. Fenner, J. D. Kingsley, T. J. Soltys, and R. O. Carlson. Coherent light emission from GaAs junctions. *Physical Review Letters*, 9(9):366–368, nov 1962. doi:10.1103/physrevlett.9.366.
- [3] Nick Holonyak and S. F. Bevacqua. Coherent visible light emission from GaAs(1-x)P(x) junctions. *Applied Physics Letters*, 1(4):82–83, dec 1962. doi:10.1063/1.1753706.
- [4] R. A. Logan, H. G. White, and W. Wiegmann. Efficient green electroluminescence in nitrogen-doped GaP p-n junctions. *Applied Physics Letters*, 13(4):139–141, aug 1968. doi:10.1063/1.1652543.
- [5] Shuji Nakamura, Takashi Mukai Takashi Mukai, and Masayuki Senoh Masayuki Senoh. High-power GaN P-N junction blue-light-emitting diodes. *Japanese Journal of Applied Physics*, 30(12A):L1998, dec 1991. doi:10.1143/jjap.30.l1998.
- [6] Shuji Nakamura, Takashi Mukai, and Masayuki Senoh. Candela-class high-brightness In-GaN/AlGaIn double-heterostructure blue-light-emitting diodes. *Applied Physics Letters*, 64(13):1687–1689, mar 1994. doi:10.1063/1.111832.
- [7] Shuji Nakamura. Nobel lecture: Background story of the invention of efficient blue InGaIn light emitting diodes. *Reviews of Modern Physics*, 87(4):1139–1151, oct 2015. doi:10.1103/revmodphys.87.1139.
- [8] Daniel Dupont and Daniel Steen. Colorimétrie - Éléments théoriques. *Techniques de l'ingénieur*, 2004.
- [9] Shuichi Katsui, Hidetomo Kobayashi, Takashi Nakagawa, Yuki Tamatsukuri, Hideaki Shishido, Shogo Uesaka, Ryohei Yamaoka, Takaaki Nagata, Tomoya Aoyama, Kosei Nei, Yutaka Okazaki, Takayuki Ikeda, and Shunpei Yamazaki. A 5291-ppi organic light-emitting diode display using field-effect transistors including a c-axis aligned crystalline oxide semiconductor. *Journal of the Society for Information Display*, 27(8):497–506, jun 2019. doi:10.1002/jsid.822.
- [10] Markus Fröbel, Felix Fries, Tobias Schwab, Simone Lenk, Karl Leo, Malte C. Gather, and Sebastian Reineke. Three-terminal RGB full-color OLED pixels for ultrahigh density displays. *Scientific Reports*, 8(1), jun 2018. doi:10.1038/s41598-018-27976-z.

- [11] V. Dolores-Calzadilla, B. Romeira, F. Pagliano, S. Birindelli, A. Higuera-Rodriguez, P. J. van Veldhoven, M. K. Smit, A. Fiore, and D. Heiss. Waveguide-coupled nanopillar metal-cavity light-emitting diodes on silicon. *Nature Communications*, 8(1), feb 2017. doi:10.1038/ncomms14323.
- [12] Alexander L. Efros and Louis E. Brus. Nanocrystal quantum dots: From discovery to modern development. *ACS Nano*, 15(4):6192–6210, apr 2021. doi:10.1021/acsnano.1c01399.
- [13] Jong-Won Yoon, Takeshi Sasaki, Cheong Hyun Roh, Seung Hwan Shim, Kwang Bo Shim, and Naoto Koshizaki. Quantum confinement effect of nanocrystalline GaN films prepared by pulsed-laser ablation under various Ar pressures. *Thin Solid Films*, 471(1-2):273–276, jan 2005. doi:10.1016/j.tsf.2004.06.123.
- [14] Carlo Giansante. Library design of ligands at the surface of colloidal nanocrystals. *Accounts of Chemical Research*, 53(8):1458–1467, jul 2020. doi:10.1021/acs.accounts.0c00204.
- [15] Daniel M. Kroupa, Márton Vörös, Nicholas P. Brawand, Brett W. McNichols, Elisa M. Miller, Jing Gu, Arthur J. Nozik, Alan Sellinger, Giulia Galli, and Matthew C. Beard. Tuning colloidal quantum dot band edge positions through solution-phase surface chemistry modification. *Nature Communications*, 8(1), may 2017. doi:10.1038/ncomms15257.
- [16] Diana Fabiola Garcia-Gutierrez, Laura Patricia Hernandez-Casillas, Maria Victoria Cappellari, Fernando Fungo, Edgar Martínez-Guerra, and Domingo Ixcoatl García-Gutiérrez. Influence of the capping ligand on the band gap and electronic levels of PbS nanoparticles through surface atomistic arrangement determination. *ACS Omega*, 3(1):393–405, jan 2018. doi:10.1021/acsomega.7b01451.
- [17] Jiwoong Yang, Moon Kee Choi, Dae-Hyeong Kim, and Taeghwan Hyeon. Designed assembly and integration of colloidal nanocrystals for device applications. *Advanced Materials*, 28(6): 1176–1207, dec 2015. doi:10.1002/adma.201502851.
- [18] Frederik C. Krebs. Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93(4):394–412, apr 2009. doi:10.1016/j.solmat.2008.10.004.
- [19] Hélène Bourvon, Stéphanie Le Calvez, Hani Kanaan, Sylvia Meunier-Della-Gatta, Cécile Philippot, and Peter Reiss. Langmuir-schaeffer monolayers of colloidal nanocrystals for cost-efficient quantum dot light-emitting diodes. *Advanced Materials*, 24(32):4414–4418, jul 2012. doi:10.1002/adma.201200981.
- [20] Nicholas F. Crawford and Roger M. Leblanc. CdSe and CdSe(ZnS) quantum dots in 2D: A Langmuir monolayer approach. *Coordination Chemistry Reviews*, 263-264:13–24, mar 2014. doi:10.1016/j.ccr.2013.07.023.
- [21] S. Paul, C. Pearson, A. Molloy, M. A. Cousins, M. Green, S. Koliopoulou, P. Dimitrakis, P. Normand, D. Tsoukalas, and M. C. Petty. Langmuir-blodgett film deposition of metallic nanoparticles and their application to electronic memory structures. *Nano Letters*, 3(4): 533–536, apr 2003. doi:10.1021/nl034008t.

-
- [22] Vanessa Wood, Matthew J. Panzer, Jianglong Chen, Michael S. Bradley, Jonathan E. Halpert, Mounqi G. Bawendi, and Vladimir Bulović. Inkjet-printed quantum dot-polymer composites for full-color AC-driven displays. *Advanced Materials*, 21(21):2151–2155, jun 2009. doi:10.1002/adma.200803256.
- [23] Shuren Zhang, Shibo Jiao, Yuanyuan Li, Wei Yuan, Shijie Zhang, Shinsuke Iguchi, Yuan-Chun Wu, and Hang Zhou. Efficient top-emitting quantum dot light emitting diodes via inkjet printing. In *2019 IEEE 2nd International Conference on Electronics Technology (ICET)*. IEEE, may 2019. doi:10.1109/eltech.2019.8839590.
- [24] M. Böberl, M.V. Kovalenko, S. Gamerith, E.J.W. List, and W. Heiss. Inkjet-printed nanocrystal photodetectors operating up to 3-micrometer wavelengths. *Advanced Materials*, 19(21):3574–3578, nov 2007. doi:10.1002/adma.200700111.
- [25] Moon Kee Choi, Jiwoong Yang, Kwanghun Kang, Dong Chan Kim, Changsoon Choi, Chan-ueui Park, Seok Joo Kim, Sue In Chae, Tae-Ho Kim, Ji Hoon Kim, Taeghwan Hyeon, and Dae-Hyeong Kim. Wearable red–green–blue quantum dot light-emitting diode array using high-resolution intaglio transfer printing. *Nature Communications*, 6(1), may 2015. doi:10.1038/ncomms8149.
- [26] LeeAnn Kim, Polina O. Anikeeva, Seth A. Coe-Sullivan, Jonathan S. Steckel, Mounqi G. Bawendi, and Vladimir Bulović. Contact printing of quantum dot light-emitting devices. *Nano Letters*, 8(12):4513–4517, nov 2008. doi:10.1021/nl8025218.
- [27] Tae-Ho Kim, Kyung-Sang Cho, Eun Kyung Lee, Sang Jin Lee, Jungseok Chae, Jung Woo Kim, Do Hwan Kim, Jang-Yeon Kwon, Gehan Amaratunga, Sang Yoon Lee, Byoung Lyong Choi, Young Kuk, Jong Min Kim, and Kinam Kim. Full-colour quantum dot displays fabricated by transfer printing. *Nature Photonics*, 5(3):176–182, feb 2011. doi:10.1038/nphoton.2011.12.
- [28] Tae-Ho Kim, Dae-Young Chung, JiYeon Ku, Inyong Song, Soohwan Sul, Dae-Hyeong Kim, Kyung-Sang Cho, Byoung Lyong Choi, Jong Min Kim, Sungwoo Hwang, and Kinam Kim. Heterogeneous stacking of nanodot monolayers by dry pick-and-place transfer and its applications in quantum dot light-emitting diodes. *Nature Communications*, 4(1), nov 2013. doi:10.1038/ncomms3637.
- [29] C. R. Kagan, E. Lifshitz, E. H. Sargent, and D. V. Talapin. Building devices from colloidal quantum dots. *Science*, 353(6302):aac5523–aac5523, aug 2016. doi:10.1126/science.aac5523.
- [30] Gaoyu Liu, Shuai Zhang, Lili Xu, Yang Hu, Xiaoming Li, Shengli Zhang, and Haibo Zeng. Recent advances of eco-friendly quantum dots light-emitting diodes for display. *Progress in Quantum Electronics*, page 100415, aug 2022. doi:10.1016/j.pquantelec.2022.100415.
- [31] Fei Chen, Qingli Lin, Huaibin Shen, and Aiwei Tang. Blue quantum dot-based electroluminescent light-emitting diodes. *Materials Chemistry Frontiers*, 4(5):1340–1365, 2020. doi:10.1039/d0qm00029a.
- [32] Xingliang Dai, Yunzhou Deng, Xiaogang Peng, and Yizheng Jin. Quantum-dot light-emitting diodes for large-area displays: Towards the dawn of commercialization. *Advanced Materials*, 29(14):1607022, mar 2017. doi:10.1002/adma.201607022.
-

- [33] Yasuhiro Shirasaki, Geoffrey J. Supran, Mounqi G. Bawendi, and Vladimir Bulović. Emergence of colloidal quantum-dot light-emitting technologies. *Nature Photonics*, 7(12):933–933, nov 2013. doi:10.1038/nphoton.2013.328.
- [34] Vanessa Wood and Vladimir Bulović. Colloidal quantum dot light-emitting devices. *Nano Reviews*, 1(1):5202, jan 2010. doi:10.3402/nano.v1i0.5202.
- [35] Prashant V. Kamat. Quantum dot solar cells. the next big thing in photovoltaics. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 4(6):908–918, mar 2013. doi:10.1021/jz400052e.
- [36] Graham H. Carey, Ahmed L. Abdelhady, Zhijun Ning, Susanna M. Thon, Osman M. Bakr, and Edward H. Sargent. Colloidal quantum dot solar cells. *Chemical Reviews*, 115(23):12732–12763, jun 2015. doi:10.1021/acs.chemrev.5b00063.
- [37] Angela M. Wagner, Jennifer M. Knipe, Gorka Orive, and Nicholas A. Peppas. Quantum dots in biomedical applications. *Acta Biomaterialia*, 94:44–63, aug 2019. doi:10.1016/j.actbio.2019.05.022.
- [38] J. M. Klostranec and W. C. W. Chan. Quantum dots in biological and biomedical research: Recent progress and present challenges. *Advanced Materials*, 18(15):1953–1964, aug 2006. doi:10.1002/adma.200500786.
- [39] Charles H. Parrish, Damon Hebert, Aaron Jackson, Karthik Ramasamy, Hunter McDaniel, Gene A. Giacomelli, and Matthew R. Bergren. Optimizing spectral quality with quantum dots to enhance crop yield in controlled environments. *Communications Biology*, 4(1), jan 2021. doi:10.1038/s42003-020-01646-1.
- [40] Peter Reiss, Myriam Protière, and Liang Li. Core/shell semiconductor nanocrystals. *Small*, 5(2):154–168, jan 2009. doi:10.1002/smll.200800841.
- [41] Dan Mo, Liang Hu, Guangming Zeng, Guiqiu Chen, Jia Wan, Zhigang Yu, Zhenzhen Huang, Kai He, Chen Zhang, and Min Cheng. Cadmium-containing quantum dots: properties, applications, and toxicity. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 101(7):2713–2733, mar 2017. doi:10.1007/s00253-017-8140-9.
- [42] Bina Gidwani, Varsha Sahu, Shiv Shankar Shukla, Ravindra Pandey, Veenu Joshi, Vikas Kumar Jain, and Amber Vyas. Quantum dots: Prospectives, toxicity, advances and applications. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 61:102308, feb 2021. doi:10.1016/j.jddst.2020.102308.
- [43] Jaehi Kim, Do Won Hwang, Heung Su Jung, Kyu Wan Kim, Xuan-Hung Pham, Sang-Hun Lee, Jung Woo Byun, Wooyeon Kim, Hyung-Mo Kim, Eunil Hahm, Kyeong min Ham, Won-Yeop Rho, Dong Soo Lee, and Bong-Hyun Jun. High-quantum yield alloy-typed core/shell CdSeZnS/ZnS quantum dots for bio-applications. *Journal of Nanobiotechnology*, 20(1), jan 2022. doi:10.1186/s12951-021-01227-2.
- [44] Sudarsan Tamang, Christophe Lincheneau, Yannick Hermans, Sohee Jeong, and Peter Reiss. Chemistry of InP nanocrystal syntheses. *Chemistry of Materials*, 28(8):2491–2506, apr 2016. doi:10.1021/acs.chemmater.5b05044.

-
- [45] Yang Li, Xiaoqi Hou, Xingliang Dai, Zhenlei Yao, Liulin Lv, Yizheng Jin, and Xiaogang Peng. Stoichiometry-controlled InP-based quantum dots: Synthesis, photoluminescence, and electroluminescence. *Journal of the American Chemical Society*, 141(16):6448–6452, apr 2019. doi:10.1021/jacs.8b12908.
- [46] Pai Liu, Yajun Lou, Shihao Ding, Wenda Zhang, Zhenghui Wu, Hongcheng Yang, Bing Xu, Kai Wang, and Xiao Wei Sun. Green InP/ZnSeS/ZnS core multi-shelled quantum dots synthesized with aminophosphine for effective display applications. *Advanced Functional Materials*, 31(11):2008453, jan 2021. doi:10.1002/adfm.202008453.
- [47] Guimiao Lin, Qingling Ouyang, Rui Hu, Zhangchi Ding, Jinglin Tian, Feng Yin, Gaixia Xu, Qiang Chen, Xiaomei Wang, and Ken-Tye Yong. In vivo toxicity assessment of non-cadmium quantum dots in BALB/c mice. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, 11(2):341–350, feb 2015. doi:10.1016/j.nano.2014.10.002.
- [48] Virgilio Brunetti, Hicham Chibli, Roberto Fiammengo, Antonio Galeone, Maria Ada Malvindi, Giuseppe Vecchio, Roberto Cingolani, Jay L. Nadeau, and Pier Paolo Pompa. InP/ZnS as a safer alternative to CdSe/ZnS core/shell quantum dots: in vitro and in vivo toxicity assessment. *Nanoscale*, 5(1):307–317, 2013. doi:10.1039/c2nr33024e.
- [49] Hicham Chibli, Lina Carlini, Soonhyang Park, Nada M. Dimitrijevic, and Jay L. Nadeau. Cytotoxicity of InP/ZnS quantum dots related to reactive oxygen species generation. *Nanoscale*, 3(6):2552, 2011. doi:10.1039/c1nr10131e.
- [50] Yujin Kim, Kwangmo Yang, and Seonghoon Lee. Highly luminescent blue-emitting In(1-x)Ga(x)P@ZnS quantum dots and their applications in QLEDs with inverted structure. *Journal of Materials Chemistry C*, 8(23):7679–7687, 2020. doi:10.1039/c8tc06629a.
- [51] Jinwhan Joo, Yonghoon Choi, Yo-Han Suh, Chang-Lyoul Lee, Joonwon Bae, and Jongnam Park. Synthesis and characterization of In(1-x)Ga(x)P@ZnS alloy core-shell type colloidal quantum dots. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 88:106–110, aug 2020. doi:10.1016/j.jiec.2020.03.029.
- [52] Aqiang Wang, Huaibin Shen, Shuaipu Zang, Qingli Lin, Hongzhe Wang, Lei Qian, Jinzhong Niu, and Lin Song Li. Bright, efficient, and color-stable violet ZnSe-based quantum dot light-emitting diodes. *Nanoscale*, 7(7):2951–2959, 2015. doi:10.1039/c4nr06593j.
- [53] Jinxin Wei, Zhe Hu, Wenjie Zhou, Yi Qiu, Hanqing Dai, Yuanyuan Chen, Zhongjie Cui, Siyu Liu, Haiyang He, Wanlu Zhang, Fengxian Xie, and Ruiqian Guo. Emission tuning of highly efficient quaternary Ag-Cu-Ga-Se/ZnSe quantum dots for white light-emitting diodes. *Journal of Colloid and Interface Science*, 602:307–315, nov 2021. doi:10.1016/j.jcis.2021.05.110.
- [54] Ze Min Hu, Guang Tao Fei, and Li De Zhang. Synthesis of green-to-red-emitting Cu-Ga-S/ZnS core/shell quantum dots for application in white light-emitting diodes. *Journal of Luminescence*, 208:18–23, apr 2019. doi:10.1016/j.jlumin.2018.12.023.
- [55] Jong-Hoon Kim, Bu-Yong Kim, Eun-Pyo Jang, Suk-Young Yoon, Kyung-Hye Kim, Young Rag Do, and Heesun Yang. Synthesis of widely emission-tunable Ag-Ga-S and its quaternary derivative quantum dots. *Chemical Engineering Journal*, 347:791–797, sep 2018. doi:10.1016/j.cej.2018.04.167.
-

- [56] Dae-Yeon Jo, Daekyoung Kim, Jong-Hoon Kim, Heeyeop Chae, Hyo Jin Seo, Young Rag Do, and Heesun Yang. Tunable white fluorescent copper gallium sulfide quantum dots enabled by Mn doping. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(19):12291–12297, may 2016. doi:10.1021/acsami.6b01763.
- [57] Shenghua Liao, Yu Huang, Ying Zhang, Xiaohui Shan, Zhengyu Yan, and Weiyang Shen. Highly enhanced photoluminescence of AgInS₂/ZnS quantum dots by hot-injection method. *Materials Research Express*, 2(1):015901, dec 2014. doi:10.1088/2053-1591/2/1/015901.
- [58] Shenjie Li, Yanyan Chen, Lijian Huang, and Daocheng Pan. Simple continuous-flow synthesis of Cu–In–zn–S/ZnS and Ag–In–Zn–S/ZnS core/shell quantum dots. *Nanotechnology*, 24(39):395705, sep 2013. doi:10.1088/0957-4484/24/39/395705.
- [59] Shi Ying Lim, Wei Shen, and Zhiqiang Gao. Carbon quantum dots and their applications. *Chemical Society Reviews*, 44(1):362–381, 2015. doi:10.1039/c4cs00269e.
- [60] Li Na Quan, Barry P. Rand, Richard H. Friend, Subodh Gautam Mhaisalkar, Tae-Woo Lee, and Edward H. Sargent. Perovskites for next-generation optical sources. *Chemical Reviews*, 119(12):7444–7477, apr 2019. doi:10.1021/acs.chemrev.9b00107.
- [61] Sung Kim, Kyoung-Duck Park, and Hong Lee. Growth kinetics and optical properties of CsPbBr₃ perovskite nanocrystals. *Energies*, 14(2):275, jan 2021. doi:10.3390/en14020275.
- [62] Shanmugavel Chinnathambi, Song Chen, Singaravelu Ganesan, and Nobutaka Hanagata. Silicon quantum dots for biological applications. *Advanced Healthcare Materials*, 3(1):10–29, aug 2013. doi:10.1002/adhm.201300157.
- [63] Parthiban Ramasamy, Nayeon Kim, Yeon-Su Kang, Omar Ramirez, and Jong-Soo Lee. Tunable, bright, and narrow-band luminescence from colloidal indium phosphide quantum dots. *Chemistry of Materials*, 29(16):6893–6899, aug 2017. doi:10.1021/acs.chemmater.7b02204.
- [64] Eun-Pyo Jang, Chang-Yeol Han, Seung-Won Lim, Jung-Ho Jo, Dae-Yeon Jo, Sun-Hyoung Lee, Suk-Young Yoon, and Heesun Yang. Synthesis of alloyed ZnSeTe quantum dots as bright, color-pure blue emitters. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 11(49):46062–46069, nov 2019. doi:10.1021/acsami.9b14763.
- [65] Hongzhi Wang, Xianying Li, Masato Uehara, Yoshiko Yamaguchi, Hiroyuki Nakamura, Masaya Miyazaki, Hazime Shimizu, and Hideaki Maeda. Continuous synthesis of CdSe–ZnS composite nanoparticles in a microfluidic reactor. *Chem. Commun.*, (1):48–49, 2004. doi:10.1039/b310644f.
- [66] Samuel Marre, Jongnam Park, Jane Rempel, Juan Guan, Mounqi G. Bawendi, and Klavs F. Jensen. Supercritical continuous-microflow synthesis of narrow size distribution quantum dots. *Advanced Materials*, 20(24):4830–4834, dec 2008. doi:10.1002/adma.200801579.
- [67] Jinyoung Baek, Peter M. Allen, Mounqi G. Bawendi, and Klavs F. Jensen. Investigation of indium phosphide nanocrystal synthesis using a high-temperature and high-pressure continuous flow microreactor. *Angewandte Chemie International Edition*, 50(3):627–630, dec 2010. doi:10.1002/anie.201006412.

-
- [68] Jun Pan, Ala'a O. El-Ballouli, Lisa Rollny, Oleksandr Voznyy, Victor M. Burlakov, Alain Goriely, Edward H. Sargent, and Osman M. Bakr. Automated synthesis of photovoltaic-quality colloidal quantum dots using separate nucleation and growth stages. *ACS Nano*, 7(11):10158–10166, oct 2013. doi:10.1021/nn404397d.
- [69] Arkajyoti Chakrabarty, Samuel Marre, Ryan F. Landis, Vincent M. Rotello, Uday Maitra, André Del Guerzo, and Cyril Aymonier. Continuous synthesis of high quality CdSe quantum dots in supercritical fluids. *Journal of Materials Chemistry C*, 3(29):7561–7566, 2015. doi:10.1039/c5tc01115a.
- [70] Christian Ippen, Benjamin Schneider, Christopher Pries, Stefan Kröpke, Tonino Greco, and Andreas Holländer. Large-scale synthesis of high quality InP quantum dots in a continuous flow-reactor under supercritical conditions. *Nanotechnology*, 26(8):085604, feb 2015. doi:10.1088/0957-4484/26/8/085604.
- [71] Evgeniy S. Ilin, Samuel Marre, Véronique Jubera, and Cyril Aymonier. Continuous supercritical synthesis of high quality UV-emitting ZnO nanocrystals for optochemical applications. *Journal of Materials Chemistry C*, 1(33):5058, 2013. doi:10.1039/c3tc30737a.
- [72] Hsueh-Shih Chen, Cheng-Kuo Hsu, and Hsin-Yen Hong. InGaN-CdSe-ZnSe quantum dots white LEDs. *IEEE Photonics Technology Letters*, 18(1):193–195, jan 2006. doi:10.1109/lpt.2005.859540.
- [73] Qianyang Chang, Xianju Zhou, Guotao Xiang, Sha Jiang, Li Li, Yongjie Wang, Yanhong Li, Zhongmin Cao, Xiao Tang, Faling Ling, and Xiaobing Luo. Full color fluorescent carbon quantum dots synthesized from triammonium citrate for cell imaging and white LEDs. *Dyes and Pigments*, 193:109478, sep 2021. doi:10.1016/j.dyepig.2021.109478.
- [74] Bo Cui, Xiao ting Feng, Feng Zhang, Ya ling Wang, Xu guang Liu, Yong zhen Yang, and Hu sheng Jia. The use of carbon quantum dots as fluorescent materials in white LEDs. *New Carbon Materials*, 32(5):385–401, oct 2017. doi:10.1016/s1872-5805(17)60130-6.
- [75] Yanzhao Li, Zhuo Chen, Dong Li, Yuanming Zhang, Tieshi Wang, Jingwen Feng, Shaoyong Lu, Bing Fang, Xinguo Li, and Xiaoguang Xu. Development of high efficiency QLED technology for display applications. In *SID 2022 Digest*, volume 8, pages 61–62, 2022.
- [76] Botao Ji, Emerson Giovanelli, Benjamin Habert, Piernicola Spinicelli, Michel Nasilowski, Xiangzhen Xu, Nicolas Lequeux, Jean-Paul Hugonin, Francois Marquier, Jean-Jacques Grefet, and Benoit Dubertret. Non-blinking quantum dot with a plasmonic nanoshell resonator. *Nature Nanotechnology*, 10(2):170–175, jan 2015. doi:10.1038/nnano.2014.298.
- [77] Alexander L. Efros and David J. Nesbitt. Origin and control of blinking in quantum dots. *Nature Nanotechnology*, 11(8):661–671, aug 2016. doi:10.1038/nnano.2016.140.
- [78] Song Chen, Weiran Cao, Taili Liu, Sai-Wing Tsang, Yixing Yang, Xiaolin Yan, and Lei Qian. On the degradation mechanisms of quantum-dot light-emitting diodes. *Nature Communications*, 10(1), feb 2019. doi:10.1038/s41467-019-08749-2.
- [79] Jean-Michel Caruge, Jonathan E. Halpert, Vladimir Bulović, and Mounsi G. Bawendi. NiO as an inorganic hole-transporting layer in quantum-dot light-emitting devices. *Nano Letters*, 6(12):2991–2994, nov 2006. doi:10.1021/nl0623208.
-

- [80] Xiao Wang, Bo Wang, Hongshuai Wang, Tianyang Zhang, Huihui Qi, Zhenyu Wu, Yurong Ma, Hui Huang, Mingwang Shao, Yang Liu, Youyong Li, and Zhenhui Kang. Carbon-dot-based white-light-emitting diodes with adjustable correlated color temperature guided by machine learning. *Angewandte Chemie International Edition*, 60(22):12585–12590, apr 2021. doi:10.1002/anie.202103086.
- [81] Jiacong Xu, Yanqin Miao, Jingxia Zheng, Hua Wang, Yongzhen Yang, and Xuguang Liu. Carbon dot-based white and yellow electroluminescent light emitting diodes with a record-breaking brightness. *Nanoscale*, 10(23):11211–11221, 2018. doi:10.1039/c8nr01834k.
- [82] Xiaoyu Zhang, Yu Zhang, Yu Wang, Sergii Kalytchuk, Stephen V. Kershaw, Yinghui Wang, Peng Wang, Tieqiang Zhang, Yi Zhao, Hanzhuang Zhang, Tian Cui, Yiding Wang, Jun Zhao, William W. Yu, and Andrey L. Rogach. Color-switchable electroluminescence of carbon dot light-emitting diodes. *ACS Nano*, 7(12):11234–11241, nov 2013. doi:10.1021/nn405017q.
- [83] Kebin Lin, Jun Xing, Li Na Quan, F. Pelayo García de Arquer, Xiwen Gong, Jianxun Lu, Liqiang Xie, Weijie Zhao, Di Zhang, Chuanzhong Yan, Wenqiang Li, Xinyi Liu, Yan Lu, Jeffrey Kirman, Edward H. Sargent, Qihua Xiong, and Zhanhua Wei. Perovskite light-emitting diodes with external quantum efficiency exceeding 20 per cent. *Nature*, 562(7726):245–248, oct 2018. doi:10.1038/s41586-018-0575-3.
- [84] Tao Fang, Tiantian Wang, Xiansheng Li, Yuhui Dong, Sai Bai, and Jizhong Song. Perovskite QLED with an external quantum efficiency of over 21% by modulating electronic transport. *Science Bulletin*, 66(1):36–43, jan 2021. doi:10.1016/j.scib.2020.08.025.
- [85] Dongyu Li, Jinke Bai, Tingting Zhang, Chun Chang, Xiao Jin, Zhen Huang, Bing Xu, and Qinghua Li. Blue quantum dot light emitting diodes with high luminance by improving the charge transfer balance. *Chemical Communications*, 55(24):3501–3504, 2019. doi:10.1039/c9cc00230h.
- [86] Huaibin Shen, Qiang Gao, Yanbin Zhang, Yue Lin, Qingli Lin, Zhaohan Li, Ling Chen, Zaiping Zeng, Xiaoguang Li, Yu Jia, Shujie Wang, Zuliang Du, Lin Song Li, and Zhenyu Zhang. Visible quantum dot light-emitting diodes with simultaneous high brightness and efficiency. *Nature Photonics*, 13(3):192–197, feb 2019. doi:10.1038/s41566-019-0364-z.
- [87] Weiran Cao, Chaoyu Xiang, Yixing Yang, Qi Chen, Liwei Chen, Xiaolin Yan, and Lei Qian. Highly stable QLEDs with improved hole injection via quantum dot structure tailoring. *Nature Communications*, 9(1), jul 2018. doi:10.1038/s41467-018-04986-z.
- [88] Ki-Heon Lee, Chang-Yeol Han, Eun-Pyo Jang, Jung-Ho Jo, Seungki Hong, Jun Yeon Hwang, Eunsoo Choi, Jin-Ha Hwang, and Heesun Yang. Full-color capable light-emitting diodes based on solution-processed quantum dot layer stacking. *Nanoscale*, 10(14):6300–6305, 2018. doi:10.1039/c8nr00307f.
- [89] Moon Kee Choi, Jiwoong Yang, Dong Chan Kim, Zhaohe Dai, Junhee Kim, Hyojin Seung, Vinayak S. Kale, Sae Jin Sung, Chong Rae Park, Nanshu Lu, Taeghwan Hyeon, and Dae-Hyeong Kim. Extremely vivid, highly transparent, and ultrathin quantum dot light-emitting diodes. *Advanced Materials*, 30(1):1703279, oct 2017. doi:10.1002/adma.201703279.

-
- [90] Chang-Yeol Han, Ki-Heon Lee, Min-Seok Kim, Jong-Woo Shin, Jin Soo Kim, Jin-Ha Hwang, Taesik Kim, Min Suk Oh, Jiwan Kim, Young Rag Do, and Heesun Yang. Solution-processed fabrication of highly transparent mono- and tri-colored quantum dot-light-emitting diodes. *Organic Electronics*, 45:145–150, jun 2017. doi:10.1016/j.orgel.2017.03.012.
- [91] Yixing Yang, Ying Zheng, Weiran Cao, Alexandre Titov, Jake Hyvonen, Jesse R. Manders, Jiangeng Xue, Paul H. Holloway, and Lei Qian. High-efficiency light-emitting devices based on quantum dots with tailored nanostructures. *Nature Photonics*, 9(4):259–266, mar 2015. doi:10.1038/nphoton.2015.36.
- [92] Ki-Heon Lee, Chang-Yeol Han, Hee-Don Kang, Heejoo Ko, Changho Lee, Jonghyuk Lee, NoSoung Myoung, Sang-Youp Yim, and Heesun Yang. Highly efficient, color-reproducible full-color electroluminescent devices based on red/green/blue quantum dot-mixed multilayer. *ACS Nano*, 9(11):10941–10949, oct 2015. doi:10.1021/acsnano.5b05513.
- [93] Woosuk Lee, Changmin Lee, Boram Kim, Yonghyeok Choi, and Heeyeop Chae. Synthesis of blue-emissive InP/GaP/ZnS quantum dots via controlling the reaction kinetics of shell growth and length of capping ligands. *Nanomaterials*, 10(11):2171, oct 2020. doi:10.3390/nano10112171.
- [94] Yu-Ho Won, Oul Cho, Taehyung Kim, Dae-Young Chung, Taehee Kim, Heejae Chung, Hyosook Jang, Junho Lee, Dongho Kim, and Eunjoo Jang. Highly efficient and stable InP/ZnSe/ZnS quantum dot light-emitting diodes. *Nature*, 575(7784):634–638, nov 2019. doi:10.1038/s41586-019-1771-5.
- [95] Fan Cao, Sheng Wang, Feijiu Wang, Qianqian Wu, Dewei Zhao, and Xuyong Yang. A layer-by-layer growth strategy for large-size InP/ZnSe/ZnS core-shell quantum dots enabling high-efficiency light-emitting diodes. *Chemistry of Materials*, 30(21):8002–8007, oct 2018. doi:10.1021/acs.chemmater.8b03671.
- [96] Hung Chia Wang, Heng Zhang, Hao Yue Chen, Han Cheng Yeh, Mei Rung Tseng, Ren Jei Chung, Shuming Chen, and Ru Shi Liu. Cadmium-free InP/ZnSeS/ZnS heterostructure-based quantum dot light-emitting diodes with a ZnMgO electron transport layer and a brightness of over 10,000 cd.m⁻². *Small*, 13(13):1603962, jan 2017. doi:10.1002/smll.201603962.
- [97] Jung-Ho Jo, Jong-Hoon Kim, Ki-Heon Lee, Chang-Yeol Han, Eun-Pyo Jang, Young Rag Do, and Heesun Yang. High-efficiency red electroluminescent device based on multishelled InP quantum dots. *Optics Letters*, 41(17):3984, aug 2016. doi:10.1364/OL.41.003984.
- [98] Jaehoon Lim, Myeongjin Park, Wan Ki Bae, Donggu Lee, Seonghoon Lee, Changhee Lee, and Kookheon Char. Highly efficient cadmium-free quantum dot light-emitting diodes enabled by the direct formation of excitons within InP@ZnSeS quantum dots. *ACS Nano*, 7(10):9019–9026, sep 2013. doi:10.1021/nn403594j.
- [99] Suk-Young Yoon, Jong-Hoon Kim, Kyung-Hye Kim, Chang-Yeol Han, Jung-Ho Jo, Dae-Yeon Jo, Seungki Hong, Jun Yeon Hwang, Young Rag Do, and Heesun Yang. High-efficiency blue and white electroluminescent devices based on non-Cd I-III-VI quantum dots. *Nano Energy*, 63:103869, sep 2019. doi:10.1016/j.nanoen.2019.103869.
-

- [100] Heng Zhang, Shuming Chen, and Xiao Wei Sun. Efficient red/green/blue tandem quantum-dot light-emitting diodes with external quantum efficiency exceeding 21%. *ACS Nano*, 12(1):697–704, dec 2017. doi:10.1021/acs.nano.7b07867.
- [101] Nicholas Kirkwood, Birendra Singh, and Paul Mulvaney. Enhancing quantum dot LED efficiency by tuning electron mobility in the ZnO electron transport layer. *Advanced Materials Interfaces*, 3(22):1600868, oct 2016. doi:10.1002/admi.201600868.
- [102] Chaodan Pu, Xingliang Dai, Yufei Shu, Meiyi Zhu, Yunzhou Deng, Yizheng Jin, and Xiaogang Peng. Electrochemically-stable ligands bridge the photoluminescence-electroluminescence gap of quantum dots. *Nature Communications*, 11(1), feb 2020. doi:10.1038/s41467-020-14756-5.
- [103] Martin Frentrup, Lok Yi Lee, Suman-Lata Sahonta, Menno J Kappers, Fabien Massabuau, Priti Gupta, Rachel A Oliver, Colin J Humphreys, and David J Wallis. X-ray diffraction analysis of cubic zincblende III-nitrides. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 50(43):433002, sep 2017. doi:10.1088/1361-6463/aa865e.
- [104] Hui Xia, Qing Xia, and Arthur L. Ruoff. High-pressure structure of gallium nitride: Wurtzite-to-rocksalt phase transition. *Physical Review B*, 47(19):12925–12928, may 1993. doi:10.1103/physrevb.47.12925.
- [105] Junqiao Wu. When group-III nitrides go infrared: New properties and perspectives. *Journal of Applied Physics*, 106(1):011101, jul 2009. doi:10.1063/1.3155798.
- [106] Cristian Matea, Teodora Mocan, Flaviu Tabaran, Teodora Pop, Ofelia Mosteanu, Cosmin Puia, Cornel Iancu, and Lucian Mocan. Quantum dots in imaging, drug delivery and sensor applications. *International Journal of Nanomedicine*, Volume 12:5421–5431, jul 2017. doi:10.2147/ijn.s138624.
- [107] Manuela Frasco and Nikos Chaniotakis. Semiconductor quantum dots in chemical sensors and biosensors. *Sensors*, 9(9):7266–7286, sep 2009. doi:10.3390/s90907266.
- [108] Shikha Dhiman, Annu Yadav, Nitai Debnath, and Sumistha Das. Application of core/shell nanoparticles in smart farming: A paradigm shift for making the agriculture sector more sustainable. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 69(11):3267–3283, mar 2021. doi:10.1021/acs.jafc.0c05403.
- [109] Scott A. Jewett, Matthew S. Makowski, Benjamin Andrews, Michael J. Manfra, and Albena Ivanisevic. Gallium nitride is biocompatible and non-toxic before and after functionalization with peptides. *Acta Biomaterialia*, 8(2):728–733, feb 2012. doi:10.1016/j.actbio.2011.09.038.
- [110] Gayoung Park, Hyun-Joong Chung, Kwanghee Kim, Seon Ah Lim, Jiyoung Kim, Yun-Soung Kim, Yuhao Liu, Woon-Hong Yeo, Rak-Hwan Kim, Stanley S. Kim, Jong-Seon Kim, Yei Hwan Jung, Tae il Kim, Cassian Yee, John A. Rogers, and Kyung-Mi Lee. Immunologic and tissue biocompatibility of flexible/stretchable electronics and optoelectronics. *Advanced Healthcare Materials*, 3(4):515–525, sep 2013. doi:10.1002/adhm.201300220.
- [111] R. Goldhahn, J. Scheiner, S. Shokhovets, T. Frey, U. Köhler, D. J. As, and K. Lischka. Refractive index and gap energy of cubic In(x)Ga(1-x)N. *Applied Physics Letters*, 76(3):291–293, jan 2000. doi:10.1063/1.125725.

-
- [112] V. Lemos, E. Silveira, J. R. Leite, A. Tabata, R. Trentin, L. M. R. Scolfaro, T. Frey, D. J. As, D. Schikora, and K. Lischka. Evidence for phase-separated quantum dots in cubic InGaN layers from resonant raman scattering. *Physical Review Letters*, 84(16):3666–3669, apr 2000. doi:10.1103/physrevlett.84.3666.
- [113] J. Wu, W. Walukiewicz, K. M. Yu, J. W. Ager, E. E. Haller, Hai Lu, and William J. Schaff. Small band gap bowing in In(1-x)Ga(x)N alloys. *Applied Physics Letters*, 80(25):4741–4743, jun 2002. doi:10.1063/1.1489481.
- [114] Yang Cao, Brandon Dzuba, Brenden A. Magill, Alexander Senichev, Trang Nguyen, Rosa E. Diaz, Michael J. Manfra, Stephen McGill, Carlos Garcia, Giti A. Khodaparast, and Oana Malis. Photoluminescence study of non-polar m-plane InGaN and nearly strain-balanced InGaN/AlGaN superlattices. *Journal of Applied Physics*, 127(18):185702, may 2020. doi:10.1063/5.0003740.
- [115] Pavel Aseev, Paul E. D. Soto Rodriguez, Víctor J. Gómez, Naveed ul Hassan Alvi, José M. Manuel, Francisco M. Morales, Juan J. Jiménez, Rafael García, Alexander Senichev, Christoph Lienau, Enrique Calleja, and Richard Nötzel. Near-infrared emitting In-rich InGaN layers grown directly on Si: Towards the whole composition range. *Applied Physics Letters*, 106(7):072102, feb 2015. doi:10.1063/1.4909515.
- [116] Tevye Kuykendall, Philipp Ulrich, Shaul Aloni, and Peidong Yang. Complete composition tunability of InGaN nanowires using a combinatorial approach. *Nature Materials*, 6(12):951–956, oct 2007. doi:10.1038/nmat2037.
- [117] Muhammad Ali Johar, Aadil Waseem, Mostafa Afifi Hassan, Indrajit V. Bagal, Ameer Abdullah, Jun-Seok Ha, June Key Lee, and Sang-Wan Ryu. Epitaxial growth of GaN core and InGaN/GaN multiple quantum well core/shell nanowires on a thermally conductive beryllium oxide substrate. *ACS Omega*, 5(28):17753–17760, jul 2020. doi:10.1021/acsomega.0c02411.
- [118] Marcus Müller, Peter Veit, Florian F. Krause, Tilman Schimpke, Sebastian Metzner, Frank Bertram, Thorsten Mehrrens, Knut Müller-Caspary, Adrian Avramescu, Martin Strassburg, Andreas Rosenauer, and Jürgen Christen. Nanoscopic insights into InGaN/GaN core-shell nanorods: Structure, composition, and luminescence. *Nano Letters*, 16(9):5340–5346, aug 2016. doi:10.1021/acs.nanolett.6b01062.
- [119] M. Tchernycheva, P. Lavenus, H. Zhang, A. V. Babichev, G. Jacopin, M. Shahmohammadi, F. H. Julien, R. Ciecchonski, G. Vescovi, and O. Kryliouk. InGaN/GaN core-shell single nanowire light emitting diodes with graphene-based p-contact. *Nano Letters*, 14(5):2456–2465, apr 2014. doi:10.1021/nl5001295.
- [120] Enling Li, Jiangshan Zheng, Deming Ma, Jie Yan, Zhen Cui, and Tuo Peng. AlN encapsulated GaN nanowires. *Vacuum*, 165:81–85, jul 2019. doi:10.1016/j.vacuum.2019.03.029.
- [121] Jonglak Choi and Edward G. Gillan. Low-temperature solvothermal synthesis of nanocrystalline indium nitride and Ga–In–N composites from the decomposition of metal azides. *Journal of Materials Chemistry*, 16(38):3774–3784, 2006. doi:10.1039/b608204a.
- [122] Baptiste Giroire, Alain Garcia, Samuel Marre, Thierry Cardinal, and Cyril Aymonier. Chemistry platform for the ultrafast continuous synthesis of high-quality III–V
-

- quantum dots. *Chemistry – A European Journal*, 27(51):12965–12970, aug 2021. doi:10.1002/chem.202101802.
- [123] Baptiste Giroire. *Elaboration en continu de nitrures d'éléments III en conditions supercritiques et caractérisation de leurs propriétés optiques*. PhD thesis, Université de Bordeaux, 2016.
- [124] Peter Ramvall, Satoru Tanaka, Shintaro Nomura, Philippe Riblet, and Yoshinobu Aoyagi. Observation of confinement-dependent exciton binding energy of GaN quantum dots. *Applied Physics Letters*, 73(8):1104–1106, aug 1998. doi:10.1063/1.122098.
- [125] Nisha Preschilla A., S. Major, Nigvendra Kumar, I. Samajdar, and R. S. Srinivasa. Nanocrystalline gallium nitride thin films. *Applied Physics Letters*, 77(12):1861, 2000. doi:10.1063/1.1311595.
- [126] Alexander Ho, Rajib Mandal, Richard R. Lunt, and Rebecca J. Anthony. Nonthermal plasma synthesis of gallium nitride nanoparticles: Implications for optical and electronic applications. *ACS Applied Nano Materials*, 4(6):5624–5629, may 2021. doi:10.1021/acsnm.1c00544.
- [127] O. I. Mičić, S. P. Ahrenkiel, D. Bertram, and A. J. Nozik. Synthesis, structure, and optical properties of colloidal GaN quantum dots. *Applied Physics Letters*, 75(4):478–480, jul 1999. doi:10.1063/1.124414.
- [128] Jennifer Chia-Jen Hsieh. *Synthesis, Characterization, and Biotemplated Assembly of Indium Nitride and Indium Gallium Nitride Nanoparticles*. PhD thesis, Massachusetts Institute of Technology, 2009.
- [129] Jennifer C. Hsieh, Dong Soo Yun, Evelyn Hu, and Angela M. Belcher. Ambient pressure, low-temperature synthesis and characterization of colloidal InN nanocrystals. *Journal of Materials Chemistry*, 20(8):1435, 2010. doi:10.1039/b922196d.
- [130] K. Sardar and C.N.R. Rao. New solvothermal routes for GaN nanocrystals. *Advanced Materials*, 16(5):425–429, mar 2004. doi:10.1002/adma.200306050.
- [131] Kripasindhu Sardar and C.N.R. Rao. AlN nanocrystals by new chemical routes. *Solid State Sciences*, 7(2):217–220, feb 2005. doi:10.1016/j.solidstatesciences.2004.10.008.
- [132] Kripasindhu Sardar, F.L. Deepak, A. Govindaraj, M.M. Seikh, and C.N.R. Rao. InN nanocrystals, nanowires, and nanotubes. *Small*, 1(1):91–94, sep 2004. doi:10.1002/smll.200400011.
- [133] S.V. Bhat, Kanishka Biswas, and C.N.R. Rao. Synthesis and optical properties of In-doped GaN nanocrystals. *Solid State Communications*, 141(6):325–328, feb 2007. doi:10.1016/j.ssc.2006.11.013.
- [134] B. Giroire, S. Marre, A. Garcia, T. Cardinal, and C. Aymonier. Continuous supercritical route for quantum-confined GaN nanoparticles. *Reaction Chemistry & Engineering*, 1(2):151–155, 2016. doi:10.1039/c5re00039d.
- [135] Hannah F. Gaiser, Radian Popescu, Dagmar Gerthsen, and Claus Feldmann. Ionic-liquid-based synthesis of GaN nanoparticles. *Chemical Communications*, 56(15):2312–2315, 2020. doi:10.1039/c9cc09133e.

-
- [136] Y. Feng, S. Lin, S. Huang, S. Shrestha, and G. Conibeer. Can tauc plot extrapolation be used for direct-band-gap semiconductor nanocrystals? *Journal of Applied Physics*, 117(12):125701, mar 2015. doi:10.1063/1.4916090.
- [137] Kozo Osamura, Shigehisa Naka, and Yotaro Murakami. Preparation and optical properties of Ga(1-x)In(x)N thin films. *Journal of Applied Physics*, 46(8):3432–3437, aug 1975. doi:10.1063/1.322064.
- [138] Fei Chen, Xiaohong Ji, and Shu Ping Lau. Recent progress in group III-nitride nanostructures: From materials to applications. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 142:100578, oct 2020. doi:10.1016/j.mser.2020.100578.
- [139] Michael A. Reshchikov and Hadis Morkoç. Luminescence properties of defects in GaN. *Journal of Applied Physics*, 97(6):061301, mar 2005. doi:10.1063/1.1868059.
- [140] Yu Fang, Xingzhi Wu, Junyi Yang, Jianping Wang, Quanying Wu, and Yinglin Song. Carrier trapping and recombination at carbon defects in bulk GaN crystals grown by HVPE. *Applied Physics Letters*, 118(11):112105, mar 2021. doi:10.1063/5.0040641.
- [141] J. L. Lyons, A. Janotti, and C. G. Van de Walle. Carbon impurities and the yellow luminescence in GaN. *Applied Physics Letters*, 97(15):152108, oct 2010. doi:10.1063/1.3492841.
- [142] D. O. Demchenko, I. C. Diallo, and M. A. Reshchikov. Yellow luminescence of gallium nitride generated by carbon defect complexes. *Physical Review Letters*, 110(8):087404, feb 2013. doi:10.1103/physrevlett.110.087404.
- [143] Friederike Zimmermann, Jan Beyer, Christian Röder, Franziska C. Beyer, Eberhard Richter, Klaus Irmscher, and Johannes Heitmann. Current status of carbon-related defect luminescence in GaN. *Physica Status Solidi*, 218(20):2100235, aug 2021. doi:10.1002/pssa.202100235.
- [144] Peter Deák, Michael Lorke, Bálint Aradi, and Thomas Frauenheim. Carbon in GaN: Calculations with an optimized hybrid functional. *Physical Review B*, 99(8):085206, feb 2019. doi:10.1103/physrevb.99.085206.
- [145] Masahiko Matsubara and Enrico Bellotti. A first-principles study of carbon-related energy levels in GaN. i. complexes formed by substitutional/interstitial carbons and gallium/nitrogen vacancies. *Journal of Applied Physics*, 121(19):195701, may 2017. doi:10.1063/1.4983452.
- [146] J. L. Lyons, A. Janotti, and C. G. Van de Walle. Effects of carbon on the electrical and optical properties of InN, GaN, and AlN. *Physical Review B*, 89(3):035204, jan 2014. doi:10.1103/physrevb.89.035204.
- [147] John L. Lyons, Evan R. Glaser, Mary Ellen Zvanut, Subash Paudel, Malgorzata Iwinska, Tomasz Sochacki, and Michal Bockowski. Carbon complexes in highly C-doped GaN. 104(7):075201, aug 2021. doi:10.1103/physrevb.104.075201.
- [148] Cyril Aymonier, Gilles Philippot, Arnaud Erriguible, and Samuel Marre. Playing with chemistry in supercritical solvents and the associated technologies for advanced materials by design. *The Journal of Supercritical Fluids*, 134:184–196, apr 2018. doi:10.1016/j.supflu.2017.12.021.
-

- [149] Émilie Scheunemann Lovato, Laureane Matter Donato, Poliana Pollizello Lopes, Eduardo Hirimitsu Tanabe, and Daniel Assumpção Bertuol. Application of supercritical CO₂ for delaminating photovoltaic panels to recover valuable materials. *Journal of CO₂ Utilization*, 46: 101477, apr 2021. doi:10.1016/j.jcou.2021.101477.
- [150] Miguel Herrero, Jose A. Mendiola, Alejandro Cifuentes, and Elena Ibáñez. Supercritical fluid extraction: Recent advances and applications. *Journal of Chromatography A*, 1217(16): 2495–2511, apr 2010. doi:10.1016/j.chroma.2009.12.019.
- [151] Peter Linstrom. NIST chemistry webbook, NIST standard reference database 69, 1997.
- [152] Tadafumi Adschiri, Katsuhito Kanazawa, and Kunio Arai. Rapid and continuous hydrothermal crystallization of metal oxide particles in supercritical water. *Journal of the American Ceramic Society*, 75(4):1019–1022, apr 1992. doi:10.1111/j.1151-2916.1992.tb04179.x.
- [153] M.M. Tavakoli, A. Simchi, and H. Aashuri. Supercritical synthesis and in situ deposition of PbS nanocrystals with oleic acid passivation for quantum dot solar cells. *Materials Chemistry and Physics*, 156:163–169, apr 2015. doi:10.1016/j.matchemphys.2015.02.043.
- [154] E. Shashi Menon. Fluid flow in pipes. In *Transmission Pipeline Calculations and Simulations Manual*, pages 149–234. Elsevier, 2015. doi:10.1016/b978-1-85617-830-3.00005-5.
- [155] André Lallemand. Écoulement des fluides - dynamique des fluides rÅ©els. *Techniques de l'Ingénieur*, 2015.
- [156] Stefanos Mourdikoudis and Luis M. Liz-Marzán. Oleylamine in nanoparticle synthesis. *Chemistry of Materials*, 25(9):1465–1476, feb 2013. doi:10.1021/cm4000476.
- [157] Cyril Aymonier, Samuel Marre, and Anne Loppinet-Serani. Les milieux fluides supercritiques pour l'élaboration de matériaux nanostructurés avancés. *L'actualité chimique*, 2012.
- [158] Taichi Watanabe, Yoshiki Iso, Tetsuhiko Isobe, and Hirokazu Sasaki. Photoluminescence color stability of green-emitting InP/ZnS core/shell quantum dots embedded in silica prepared via hydrophobic routes. *RSC Advances*, 8(45):25526–25533, 2018. doi:10.1039/c8ra04830d.
- [159] João Borges, José A. Ribeiro, Elisa M. Pereira, Cátia A. Carreira, Carlos M. Pereira, and Fernando Silva. Preparation and characterization of DNA films using oleylamine modified au surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 358(2):626–634, jun 2011. doi:10.1016/j.jcis.2011.03.039.
- [160] Yi Shen, Megan Y. Gee, and A. B. Greytak. Purification technologies for colloidal nanocrystals. *Chemical Communications*, 53(5):827–841, 2017. doi:10.1039/c6cc07998a.
- [161] A. Lee-Smith. Infrared spectra-structure correlations for organosilicon compounds. *Spectrochimica Acta*, 16(1-2):87–105, jan 1960. doi:10.1016/0371-1951(60)80074-4.
- [162] Su-Huai Wei and Alex Zunger. Calculated natural band offsets of all II–VI and III–V semiconductors: Chemical trends and the role of cation d orbitals. *Applied Physics Letters*, 72(16):2011–2013, apr 1998. doi:10.1063/1.121249.

-
- [163] Simon Sandrez, Zuzanna Molenda, Claire Guyot, Olivier Renault, Jean-Paul Barnes, Lionel Hirsch, Tony Maindron, and Guillaume Wantz. Halide perovskite precursors dope PEDOT:PSS. *Advanced Electronic Materials*, 7(9):2100394, jun 2021. doi:10.1002/aelm.202100394.
- [164] Simon Sandrez. *Diodes électroluminescentes \tilde{A} base de pérovskites hybrides quasi-2D*. PhD thesis, Université de Bordeaux, 2021.
- [165] Pietro Camarda, Fabrizio Messina, Lavinia Vaccaro, Simonpietro Agnello, Gianpiero Buscarino, Reinhard Schneider, Radian Popescu, Dagmar Gerthsen, Roberto Lorenzi, Franco Mario Gelardi, and Marco Cannas. Luminescence mechanisms of defective ZnO nanoparticles. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(24):16237–16244, 2016. doi:10.1039/c6cp01513a.
- [166] Suranan Anantachaisilp, Siwaporn Meejoo Smith, Cuong Ton-That, Soraya Pornsuwan, Anthony R. Moon, Christian Nenstiel, Axel Hoffmann, and Matthew R. Phillips. Nature of red luminescence in oxygen treated hydrothermally grown zinc oxide nanorods. *Journal of Luminescence*, 168:20–25, dec 2015. doi:10.1016/j.jlumin.2015.07.025.
- [167] Yu Liu, Congbiao Jiang, Chen Song, Juanhong Wang, Lan Mu, Zhiwei He, Zhenji Zhong, Yangke Cun, Chaohuang Mai, Jian Wang, Junbiao Peng, and Yong Cao. Highly efficient all-solution processed inverted quantum dots based light emitting diodes. *ACS Nano*, 12(2):1564–1570, jan 2018. doi:10.1021/acsnano.7b08129.
- [168] Jong-Hoon Kim and Heesun Yang. High-efficiency cu-in-s quantum-dot-light-emitting device exceeding 7%. *Chemistry of Materials*, 28(17):6329–6335, aug 2016. doi:10.1021/acs.chemmater.6b02669.
- [169] Yijie Yang, Chaojian Zhang, Xiangwei Qu, Wenda Zhang, Mikita Marus, Bing Xu, Kai Wang, and Xiao Wei Sun. High quantum yield colloidal semiconducting nanoplatelets and high color purity nanoplatelet QLED. *IEEE Transactions on Nanotechnology*, 18:220–225, 2019. doi:10.1109/tnano.2019.2891242.
- [170] Alexei Alexandrov, Mariya Zvaigzne, Dmitri Lypenko, Igor Nabiev, and Pavel Samokhvalov. Al-, ga-, mg-, or li-doped zinc oxide nanoparticles as electron transport layers for quantum dot light-emitting diodes. *Scientific Reports*, 10(1), may 2020. doi:10.1038/s41598-020-64263-2.
- [171] Yann Roig, Samuel Marre, Thierry Cardinal, and Cyril Aymonier. Synthesis of exciton luminescent ZnO nanocrystals using continuous supercritical microfluidics. *Angewandte Chemie International Edition*, 50(50):12071–12074, oct 2011. doi:10.1002/anie.201106201.
- [172] Evgeniy Ilin. *Study of the synthesis mechanisms and optical properties of ZnO nanomaterials obtained by supercritical fluids route*. PhD thesis, Université de Bordeaux, 2017.
- [173] Tadao Sugimoto. Preparation of monodispersed colloidal particles. *Advances in colloid and interface science*, 28:65–108, 1987.
- [174] International Union of Pure and Applied Chemistry. Periodic table of the elements. iupac.org, 2022.
- [175] M. G. Spirin, S. B. Brichkin, and V. F. Razumov. Influence of dithiols on luminescent properties of colloidal InP@ZnS quantum dots. *High Energy Chemistry*, 52(6):498–503, nov 2018. doi:10.1134/s0018143918060140.
-

- [176] Brady L. Pearce, Stewart J. Wilkins, Tania Paskova, and Albena Ivanisevic. A review of in situ surface functionalization of gallium nitride via beaker wet chemistry. *Journal of Materials Research*, 30(19):2859–2870, jun 2015. doi:10.1557/jmr.2015.132.

Développement d'une voie millifluidique supercritique pour la synthèse de nanocristaux colloïdaux III-N appliqués aux dispositifs QLED auto-émissifs

Résumé : Les « quantum-dots », nanocristaux de semi-conducteur capables d'émettre de la lumière monochromatique, ont permis le développement d'une nouvelle technologie : les « quantum-dot light emitting devices » ou QLED. Ces sources électroluminescentes qui ont pour ambition de remplacer les systèmes OLED, souffrent cependant de la toxicité des matériaux utilisés à ce jour et de la difficulté à atteindre la totalité du domaine spectral visible.

Dans ces travaux, des réacteurs millifluidiques sous pression sont utilisés pour la synthèse en continu de quantum-dots GaN et InGaN en voie solvothermale supercritique. En effet, ces matériaux biocompatibles et dont l'émission peut être contrôlée dans le domaine visible, proche UV et infrarouge, sont une alternative de choix, mais leur synthèse reste compliquée en particulier en voie solvothermale. Nous étudions ici la réaction entre les cupferronates de gallium et l'hexaméthylidisilazane en conditions supercritiques. Après l'obtention de particules agrégées et instables en suspension par synthèse dans le mélange méthanol/hexane, une nouvelle voie est développée utilisant l'oleylamine en guise d'intermédiaire de solubilisation dans l'hexane ou le toluène. Des particules non-agrégées et stables en suspension sont obtenues, dont la taille peut être contrôlée *via* les conditions de réaction, notamment la concentration initiale en précurseurs. Une corrélation taille-bandgap très proche de la théorie est observée, cependant un niveau d'énergie est identifié dans le bandgap menant à la quasi-extinction de la luminescence excitonique et l'apparition d'une large bande de fluorescence de défauts. Notre voie de synthèse est également adaptée à la synthèse de solution solide InGaN dans toute la gamme de composition. L'incorporation d'indium est confirmée par analyses chimique et cristallographique, et le bandgap mesuré pour 30 at.% d'indium est cohérent avec un effet conjoint entre les effets de taille et de dopage.

Les particules sont alors déposées par spin-coating et intégrées dans des structures multicouches permettant l'injection de charges afin d'en induire l'électroluminescence. Après étude d'un système modèle à base de CdSe, des quantum-dots de GaN sont utilisés en guise de couche émissive. Malgré des rendements très faibles, une émission est obtenue après mise sous tension, dont l'origine est attribuée à nos matériaux. Ce résultat représente une preuve de concept permettant d'envisager la fabrication de QLED à base de GaN et InGaN, après optimisation de la synthèse des matériaux.

Mots clés : quantum-dots, nitrides, InGaN, millifluidique supercritique, QLED

Development of a supercritical millifluidics route for the synthesis of III-N colloidal nanocrystals applied to self-emissive QLED devices

Abstract : « Quantum-dots », semiconductor nanocrystals capable of emitting monochromatic light, lead to the development of a new technology : « quantum-dot light emitting devices » or QLED. These electroluminescent sources which aim at replacing current systems such as OLED, still suffer from commonly used materials' toxicity and a difficulty to obtain all wavelength of the visible spectrum.

In this work, pressurized millifluidic reactors are employed for the continuous synthesis of GaN and InGaN quantum-dots *via* supercritical solvothermal routes. Indeed, these biocompatible materials whose emission can be tuned in the whole visible range as well as near UV and infrared, represent an alternative of choice, but their synthesis remain challenging in particular *via* solvothermal ways. We hereby explore the reaction between gallium cupferronates and hexamethyldisilazane in supercritical conditions. Following the formation of aggregated, colloiddally unstable particles using methanol and hexane as co-solvents, a new route is developed using oleylamine as a solubilization intermediate in hexane or toluene. Consequently, non-aggregated soluble particles are obtained, whose size can be controlled through the reaction conditions such as precursor concentration. A bandgap-to-size dependance very close to the theoretical model is observed, although an energy level is identified in the bandgap leading to the quasi-extinction of the excitonic emission and the appearance of a wide defect fluorescence band. Our novel route is also adapted for the synthesis of InGaN solid solutions in the whole composition range. Indium inclusion is confirmed by chemical and cristallographic analyses, and the bandgap measured for 30 at.% indium is coherent with a joint effect of size and doping.

The particles are then deposited by spin-coating and integrated into multi-layered structures allowing direct charge injection to induce electroluminescence. After development of a model device using CdSe, our GaN quantum-dots are used as the emissive layer. Despite very low quantum yields, a voltage induced emission is obtained whose origin can be attributed to our materials. This represents a proof of concept leading the way to GaN and InGaN based QLED fabrication, provided optimization of our materials' synthesis.

Keywords : quantum-dots, nitrides, InGaN, supercritical millifluidics, QLED

Unités de recherche

IMS UMR 5218, Université de Bordeaux, Bordeaux INP, 33000 Bordeaux, France
ICMCB UMR 5026, Université de Bordeaux, Bordeaux INP, 33000 Bordeaux, France

