



Antonio Valerio LONGO

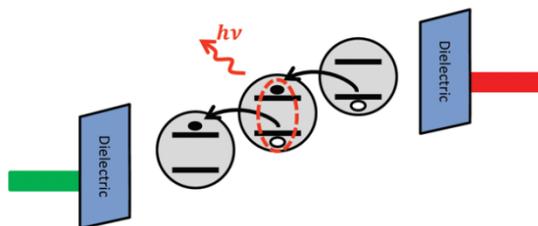
Résumé de la thèse intitulée



Développement d'un dispositif électroluminescent à couche mince fonctionnant en courant alternatif basé sur technologie à points quantiques de sulfure de zinc dopé au manganèse

La **recherche sur les dispositifs électroluminescents** connaît une croissance spectaculaire car la demande d'écrans de plus en plus performants est omniprésente, avec une demande constante d'optimisation en termes de coût, efficacité, pureté des couleurs et robustesse. La question de l'élimination et du recyclage des anciens écrans gagne aussi du terrain, ce qui rend l'éco- et bio-compatibilité des matériaux utilisés pour les écrans un sujet d'actualité dans ce domaine de recherche. De nos jours, l'état de l'art de la technologie des dispositifs d'éclairage électroluminescents est basé sur l'**électroluminescence** (conversion de l'énergie électrique en émission lumineuse) **des points quantiques** (*quantum dot*, QD). Les QD sont des nanocristaux de forme sphérique à base de semi-conducteurs. Leur taille nanométrique leur confère des propriétés intermédiaires entre celles d'un système atomique et du matériau massif, avec un ensemble discret de niveaux d'énergie. Cette structure énergétique dépend de la taille du QD, permettant d'ajuster facilement les propriétés optiques de ces systèmes. Les bandes d'émission sont généralement très étroites, ce qui implique un contrôle remarquable de la pureté des couleurs. Malheureusement, ces caractéristiques sont souvent obtenues par des QD à base de métaux lourds hautement toxiques (typiquement cadmium ou plomb).

Les dispositifs électroluminescents exploitant des QD sont la plupart du temps basés sur un mécanisme d'injection de charges (électrons et trous) provenant des électrodes opposées du dispositif (par l'application d'une tension continue de quelques volts), transportés jusqu'à la couche de QD où ils se recombinaient radiativement, donnant lieu à une émission de lumière. Malgré sa simplicité apparente, ce mécanisme demande une ingénierie complexe des couches intermédiaires afin d'obtenir une recombinaison radiative efficace. Plus récemment, une manière différente d'exploiter les QD (dite **Alternative Current Thin Film Electroluminescence**, ACTFEL) a été proposée, basée sur une couche émettrice qui consiste en un film désordonné de QD de CdSe, intégrée entre deux couches isolantes, qui émet de la lumière en raison d'une tension alternative appliquée. L'application d'une tension induit un décalage des niveaux d'énergie des QD les uns par rapport aux autres. Au-dessus

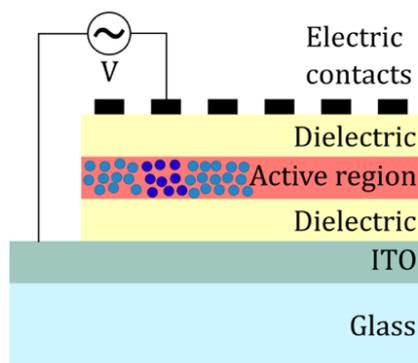


d'un seuil de tension, un transfert d'électrons entre QD adjacents peut se produire spontanément. Il peut donc arriver qu'un électron et un trou se croisent à l'intérieur d'un même QD (voir figure), où ils peuvent se recombinaient radiativement en émettant de la lumière. En raison de l'écrantage du potentiel appliqué dû à l'accumulation de charges, l'application d'un potentiel périodique est nécessaire

pour produire une émission de lumière pseudo-continue. Bien entendu, la structure plus simple de ce genre de dispositifs en fait une alternative intéressante aux dispositifs électroluminescents par injection, notamment dans le cadre d'une production industrielle à grande échelle. De plus, l'étape de fabrication de la couche émettrice constituée de nanoparticules déposables par enduction centrifuge (*spin coating*) réduirait considérablement le coût de production et ouvrirait la voie à l'utilisation de techniques de dépôt émergentes encore plus pratiques, telles que l'impression à jet d'encre.

Dans ce cadre, l'**objectif principal de cette thèse**, réalisée dans le cadre d'une collaboration entre le laboratoire ITODYS et la startup *Actinova* et financée par le labex SEAM à travers un appel à projet collaboratif industriel, a été le développement d'un **dispositif à trois couches selon la technologie**

ACTFEL, avec la différence importante que la couche émettrice est constituée de **nanoparticules non toxiques de sulfure de zinc dopées au manganèse (ZnS:Mn)**. Cela représente un pas vers un dispositif plus respectueux de l'environnement, en poursuivant en même temps une étude fondamentale des propriétés optiques des nanoparticules et des couches diélectriques impliquées dans le dispositif. Les **dispositifs ACTFEL que nous avons réalisés** comprennent deux couches de HfO_2 déposées par dépôt de couche atomique, enrobant une couche active de nanoparticules de ZnS:Mn (voir figure). Les



contacts électriques supérieurs (aluminium) sont déposés par évaporation thermique et permettent d'appliquer une tension au dispositif. Afin d'optimiser la conception du dispositif, nous avons d'abord étudié les **propriétés optiques de nanoparticules de ZnS:Mn** synthétisées par une technique assistée par micro-ondes. Pour ces nanoparticules, nous avons mis en évidence une **amplification permanente induite par l'irradiation UV de l'émission orange** [1]. Une analyse structurale (par des mesures FTIR et XPS), corroborée par une étude EPR avant et après irradiation, nous a permis d'exclure un effet de passivation, évoqué dans des études précédentes, et d'attribuer cette

augmentation à une distorsion locale accrue autour du site Mn^{2+} dans la nanoparticule ZnS:Mn irradiée, à l'origine d'une réduction du degré de symétrie du système, et donc d'une augmentation de la probabilité de transition. Nous avons ensuite abordé la **caractérisation de la couche diélectrique** de nos dispositifs ACTFEL, composés de couches diélectriques de HfO_2 , en effectuant des mesures de spectroscopie d'impédance sur des échantillons élaborés à 100°C et 250°C, et pour plusieurs épaisseurs de la couche diélectrique. Nous avons montré que pour l'échantillon fabriqué à 100°C on observe une nette évolution de la permittivité en fonction de l'épaisseur, alors que ce n'est pas le cas à plus haute température. Pour le champ électrique de claquage, nous avons observé une forte variabilité en fonction de l'épaisseur de l'échantillon, la plus faible dispersion autour de la valeur moyenne la plus élevée du champ de claquage ayant lieu pour 100 nm d'épaisseur. Cela nous a permis



de sélectionner les échantillons réalisés à 100°C et ayant une épaisseur de 100 nm pour la fabrication du dispositif, qui ont été également caractérisés structurellement par microscopie électronique MEB. Pour nos dispositifs ACTFEL, nous avons confirmé la présence d'un **seuil en tension appliquée** [2] au-dessus duquel le phénomène d'électroluminescence a lieu (voir figure). Ce seuil est obtenu autour de 50 V. Cela correspond à une valeur de 2.6 MV/cm pour le champ électrique dans la couche active, cohérente avec la littérature.

De plus, une analyse spectrale nous a permis d'**attribuer sans ambiguïté l'émission de lumière aux centres Mn dans le cristal hôte ZnS**. Enfin, une **discussion théorique** sur la nature du mécanisme d'électroluminescence à l'oeuvre nous a conduit à conclure qu'un phénomène d'émission de lumière par impact ne peut pas se produire dans notre dispositif, et qu'en conséquence la lumière observée est due à la création et au transport de charges induits par le fort champ électrique qui règne dans la couche active et finalement à la recombinaison de ces charges au sein des QD individuels. Notre travail constitue une avancée dans le développement de dispositifs électroluminescents plus compacts, industriellement réalisables et respectueux de l'environnement.

Références

- [1] A. V. Longo et al., J. Phys. Chem. C **126**, 1531 (2022).
 [2] A. V. Longo et al., J. Appl. Phys. **131**, 044503 (2022).