

UNIVERSITÉ D'ORLÉANS

**ÉCOLE DOCTORALE : Énergie - Matériaux - Sciences de la Terre et
de l'Univers**

Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation

THÈSE présentée par :

Jessica PLÉ

soutenue le : **3 juillet 2025**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'Université d'Orléans**

Discipline/ Spécialité : **Chimie**

**CONCEPTION ET CARACTÉRISATION DE REVÊTEMENTS
COMPOSITES LUMINOPHORE@POLYMÈRES
PHOTOLUMINESCENTS : DE LA FONCTIONNALISATION
TEXTILE AUX APPLICATIONS D'ÉCLAIRAGE FLEXIBLE**

THÈSE dirigée par :

Mme. Lavinia Balan

Directrice de recherche CNRS, Université d'Orléans

RAPPORTEURS :

Mme. ISHOW Éléna

Professeure, Université de Nantes

Mme. REMITA Hynd

Directrice de recherche CNRS, Université Paris-Saclay

JURY :

Mme. ISHOW Éléna

Professeure, Université de Nantes

Mme. REMITA Hynd

Directrice de recherche CNRS, Université Paris-Saclay

M. RINNERT Hervé

Professeur, Université de Lorraine (Président du jury)

M. SCHNEIDER Raphaël

Professeur, Université de Lorraine

Remerciements

Je souhaite prendre un moment pour remercier toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à l'accomplissement de ce travail de recherche. Qu'il s'agisse d'un simple mot d'encouragement ou d'une aide tangible, chaque geste a compté.

Tout d'abord, je tiens à remercier ma directrice de recherche, Dr. Lavinia Balan pour la confiance qu'elle m'a accordée durant ces quatre dernières années. En tant qu'ingénieure d'études puis doctorante, j'ai eu l'occasion de travailler sur une grande diversité de projets, ce qui m'a véritablement permis de développer mon autonomie et mon esprit critique. J'aimerais également remercier tous les membres du jury pour avoir accepté d'évaluer ces travaux et pour la discussion très constructive que nous avons eu lors de la soutenance.

Ce doctorat a été le fruit d'une collaboration fructueuse entre monde académique et industriel et je tiens à saluer l'ensemble des partenaires pour leur contribution. Sans vous, ce projet n'aurait pas été possible. Un grand merci à Anthony pour son aide sur la compréhension de concepts photophysiques et pour les nombreuses mesures réalisées. Je remercie également Bilel pour sa réactivité lors des synthèses et envois de nanocristaux. Bien sûr, je suis aussi très reconnaissante envers tous les permanents du CEMHTI ayant pris le temps de me former sur certaines techniques de caractérisation ou d'effectuer des analyses sur mes échantillons. Je pense notamment à Aurélien pour le Raman, Manu pour la DRX, Cécile pour le MET, Didier pour l'impression 3D, Rachelle pour la physisorption et Sandra pour l'ATG. Et ce toujours avec le sourire et la bonne humeur !

De manière générale, j'ai eu la chance de travailler dans un laboratoire où règne une ambiance incroyable et je ne remerciais jamais assez mes co-doctorants et autres collègues (non je ne t'oublie pas Lionel !) pour tous ces bons souvenirs. J'ai connu deux générations de doctorants et dans les deux cas, j'ai tissé des amitiés fortes que j'espère conserver dans le futur. J'ai vu partir Jo, Renaud, Euan et Arthur mais l'arrivée fracassante de Tim, Sophie, Rémi et Antho (entre autres bien sûr) a compensé le vide laissé à leur départ. Sans oublier la personnalité solaire de Raph et l'amitié réconfortante d'Adrien. Surtout je compte sur ceux qui ont encore quelques mois/années devant eux à poursuivre le sport. On a la chance d'avoir un coach comme Wilfried,

ne l'abandonnez pas ! Je ne vais pas m'étendre davantage, vous connaissez mon goût pour la concision. Sophie, je te lègue maintenant la garde de nos hommes, toujours très bruyants mais que je quitte avec un énorme pincement au cœur. Vous me manquez déjà !

Bien évidemment, un grand merci à ma famille. Vous avez toujours été là pour moi, avec cet amour inconditionnel et une foi en ma réussite qui me poussent à me dépasser chaque jour. J'espère vous avoir rendus fiers.

Un dernier mot pour toi Manu. Ton soutien infailible, ton amour et ta positivité me rendent meilleure chaque jour et j'ai très hâte de construire pérennément notre avenir. Dans quatre mois ce sera ton tour et en attendant, je t'aiderai autant que possible.

Sommaire

Liste des figures	viii
Liste des tableaux	xiv
Nomenclature	xvi
Introduction	1
I État de l'art	5
1/ L'industrie de l'éclairage	5
1/1. Évolution des sources de lumière électriques	5
1/2. La production de lumière blanche par LED	6
1/3. Les qualités d'une source de lumière blanche	7
1/3.a. Paramètres photométriques	7
1/3.b. Paramètres colorimétriques	9
1/3.c. Paramètres photophysiques	11
1/4. Les textiles émissifs	13
2/ Les luminophores	15
2/1. Les phosphores inorganiques	15
2/1.a. Types de phosphores	15
2/1.b. Méthodes de synthèses communes	16
2/2. Les quantum dots	17
2/2.a. Le confinement quantique	17
2/2.b. Classification des QDs	18
2/2.c. Propriétés optiques générales des QDs	20
2/2.d. Méthodes de synthèses communes aux QDs multinaires	21
3/ Les revêtements photoluminescents luminophore@polymères	24
3/1. Méthodes de synthèse des composites	25
3/1.a. La synthèse <i>ex situ</i>	26

3/1.b.	La synthèse <i>in situ</i>	26
3/2.	L'application au domaine textile	28
3/3.	Les textiles lumineux développés par Saint-Gobain Ecophon TM (Clipso [®])	30
II Composites photoluminescents à base de phosphores inorganiques		33
1/	Structure cristalline et photoluminescence des luminophores	33
2/	Synthèses des composites photoluminescents	35
3/	Évaluation des propriétés structurales et chimiques des composites polymères . .	37
4/	Évaluation des propriétés optiques des textiles luminescents	39
4/1.	Augmentation de la teneur en luminophore jaune (YAG)	39
4/2.	Ajout du KSF comme luminophore rouge	41
4/3.	Évaluation des paramètres photométriques et validation de la preuve de concept	43
5/	Évaluation de la stabilité des textiles photoluminescents	46
5/1.	Stabilité photonique/thermique	46
5/2.	Résistance mécanique	49
6/	Collaboration avec Saint-Gobain Ecophon TM	50
III Composites photoluminescents à base de QDs multinaires		53
1/	Synthèses de QDs multinaires hydrophobes	53
2/	Étude des QDs multinaires	54
2/1.	Mécanismes de photoluminescence propre aux QDs multinaires	54
2/2.	Formation de structures coeur/coquille	57
2/3.	Propriétés optiques et chimiques des QDs synthétisés	57
2/4.	Analyse de la structure des QDs synthétisés	61
3/	Développement de textiles émetteurs de lumière blanche	64
4/	Étude de la stabilité des QDs	68
4/1.	Irradiation continue sous LED à 405 nm	68
4/2.	Identification des mécanismes de dégradation des QDs AIZS	69
5/	Voies de stabilisation envisagées	73
5/1.	Optimisation de la structure des nanocristaux	73
5/2.	Adaptation de la matrice polymère	76
5/2.a.	Augmentation du taux de réticulation	77
5/2.b.	Utilisation de matrices hydrophiles	78

IV Composites photoluminescents à base de QDs de carbone	85
1/ Synthèse des composites CQD@photopolymères	86
2/ Propriétés structurales et chimiques	87
3/ Propriétés optiques	90
3/1. Origine de la photoluminescence	90
3/2. Propriétés optiques des composites CQD@polymères	91
4/ Applications des composites photoluminescents	96
Conclusion	101
Annexe	108
Annexe A – Méthodes de caractérisation	108
1/ Caractérisation des propriétés optiques	108
1/1. Spectroscopie UV-visible	108
1/2. Spectrofluorimétrie et chromaticité	109
1/3. Mesures photométriques	111
2/ Caractérisations chimiques	112
2/1. Spectroscopie infrarouge	112
2/2. Spectroscopie Raman	114
2/3. Spectrométrie photo-électronique X	115
3/ Caractérisations structurales	116
3/1. Diffraction des rayons X	116
3/2. Microscopie électronique en transmission et à balayage	117
3/3. Analyses par thermogravimétrie	119
4/ Caractérisations mécaniques	119
5/ Photo/thermo stabilité	121
Annexe B – Stratégies de stabilisation	122
Bibliographie	123

Liste des figures

1	Illustration schématique du projet ANR PRCE LumiTex.	2
I.1	Évolution des sources de lumière électriques depuis la fin du XIX ^{ème} siècle. . .	6
I.2	La production de LED blanches selon différentes combinaisons.	7
I.3	Paramètres photométriques décrivant une source de lumière.	8
I.4	a) Diagramme CIE établi en 1931 avec des exemples de coordonnées chroma- tiques « blanches » ; b) échelle de températures de couleur de LED blanches (Feluce [©]) et c) visualisation des plages d'IRC (Résistex [©]) avec les couleurs de références selon les méthodes CIE 13.3 de 1995, FD X 08-018 et TM-30-20 . . .	10
I.5	Design classique de a) dispositifs ACEL, b) LED, c) OLED et d) fibres optiques couplées à une LED.	14
I.6	Exemples de textiles émissifs développés par a) Gerster TechTex, b) DreamLux [®] et c) Philips.	14
I.7	Discrétisation des états électroniques d'un semi-conducteur à l'échelle nanomé- trique.	18
I.8	Plages d'émission caractéristiques de certains types de QDs multinaires.	19
I.9	Schéma des processus de désexcitation possibles suite à l'excitation d'un QD. .	20
I.10	Représentation schématique des méthodes de synthèse dites « top-down » ou « bottom up ».	21
I.11	Schéma réactionnel de la photopolymérisation radicalaire d'un monomère acrylate. .	28
I.12	Illustration schématique du procédé d'électrofilature des textiles émissifs, avec diverses applications.	29
I.13	Réalisations SO LIGHT Clipso [®]	30
II.1	Cellules unitaires de la structure a) grenat du YAG et b) cubique du KSF. . . .	33

II.2	Diagrammes énergétiques des ions dopants a) Ce^{3+} et b) Mn^{4+} , impactés par l'effet néphélauxétique (1) et l'éclatement du champ cristallin (2), à l'origine du décalage bathochrome de l'émission (3) ; accompagnés des spectres d'excitation/émission des luminophores YAG et KSF.	35
II.3	Développement de textiles photoluminescents ($\lambda_{\text{Ex}} = 450 \text{ nm}$) par enduction d'un substrat de coton avec le photopolymère SiUA chargé en phosphore. Le tableau montre l'ensemble des formulations préparées.	37
II.4	a) Diffractogrammes comparant les revêtements photopolymérisés avec ceux du polymère de référence, ainsi que les poudres YAG et KSF ; b) indexation des pics de diffractions caractérisant les luminophores.	38
II.5	a) Spectres infrarouges enregistrés en mode ATR des formulations composites sous formes de monomère et polymère (au centre), de la matrice SiUA seule (à gauche) et des poudres YAG et KSF (à droite), avec b) l'attribution des liaisons chimiques aux bandes d'absorption observées.	38
II.6	Spectres d'émission d'une formulation chargée à 30 %m de YAG, avant et après photopolymérisation sur un substrat de coton.	39
II.7	a) Spectres d'émission des échantillons textiles chargés en YAG ($\lambda_{\text{Ex}} = 450 \text{ nm}$) et b) coordonnées chromatiques accompagnées des photos de textiles émettant une lumière blanche froide à neutre.	40
II.8	a) Spectres d'émission des échantillons textiles chargés en YAG-KSF ($\lambda_{\text{Ex}} = 450 \text{ nm}$) et b) coordonnées chromatiques accompagnées des photos de textiles émettant une lumière blanche froide à chaude.	42
II.9	Cartographies et profils de luminance d'échantillons textiles photoluminescents, excités par des LED à 450 nm.	44
II.10	Images MEB (électrons secondaires et rétrodiffusés) et cartographie EDS des échantillons a) 30 %m YAG@P&C et b) (30 :40) %m YAG-KSF@P&C.	45
II.11	a) Valeurs ponctuelles de luminance mesurées sur des échantillons excités par des LED bleues d'intensité variable et b) coordonnées chromatiques accompagnées des photos de textiles émettant de la lumière blanche froide et chaude.	46
II.12	Évolution de l'émission (intensité intégrée) en fonction du temps d'irradiation sous LED bleue (465 nm) à 20 et 100 °C pour des échantillons contenant a) 30 %m YAG@P&C et b) (30 :40) %m YAG-KSF@P&C (encart montrant les spectres d'émission associés à 20 °C).	47

II.13	Courbes ATG accompagnées des dérivées premières montrant les pertes de masse du substrat en coton a), de la matrice SiUA b) et des composites polymérisés chargés en luminophores c) et d).	48
II.14	a) Photos montrant la flexibilité des échantillons de coton enduit par le polymère SiUA chargé à 30 %m de YAG et (30 :40) %m de YAG-KSF sous lumière bleue ; b) courbes de charge-déformation des formulations retenues par rapport au coton de référence et enduit de polymère, avec des photos prises au microscope optique montrant les matériaux post-rupture et c) spectres d'émissions enregistrés avant et après rupture des matériaux.	49
II.15	Schéma du dispositif de mesure permettant de comparer les valeurs d'éclairement des textiles photoluminescent et non-fonctionnalisé, rétroéclairés par des LED bleues et blanches respectivement.	51
III.1	Schéma des mécanismes hypothétiques de photoluminescence de QDs multi-naires avec (1) la recombinaison excitonique en bordure de bandes, (2) le modèle DAP et (3) les modèles STE/« free-to-bound ».	55
III.2	Illustration schématique des QDs coeur/coquille de structure électronique de type I et II, montrant la délocalisation des charges.	57
III.3	Illustration schématique de la synthèse des QDs a) AIZS, b) CeAIZS et c) ACIZS, avec leurs spectres d'absorption et d'émission ($\lambda_{Ex} = 405$ nm) respectifs.	58
III.4	a) Diagrammes de Tauc et b) spectres FTIR des QDs AIZS, CeAIZS et ACIZS.	59
III.5	Spectres XPS à large balayage et de haute résolution des éléments chimiques (C, O, N, Ag, Zn, In et S) composant les QDs AIZS.	60
III.6	a) Diffractogrammes des QDs AIZS/ACIZS et b) cellules unitaires des structures chalcopryrite et blende.	61
III.7	a) Images MET haute résolution des QDs AIZS (encart montrant la distribution en taille des nanocristaux et deux particules caractéristiques de l'échantillon) et b) la figure SAED associée.	62
III.8	a) Spectres Raman des QDs (AIZS pris comme exemple) enregistrés à différentes longueurs d'onde et b) spectres Raman des divers QDs (AIZS, ACIZS et CeAIZS) excités à 405 et 355 nm spécifiquement.	63
III.9	Illustration schématique de la structure des QDs (AIZS pris comme exemple).	64

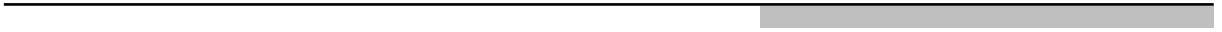
III.10	a) Balayage en excitation des QDs a) AIZS, b) CeAIZS et c) ACZIS, accompagnés des photos des formulations monomères et des textiles composites excités à 405 nm.	65
III.11	Comparaison de l'émission de textiles chargés en QDs AIZS ou en YAG, excités à 450 nm.	66
III.12	Spectres d'émission des échantillons textiles composites ($\lambda_{\text{Ex}} = 405 \text{ nm}$) et les coordonnées chromatiques correspondantes, accompagnés des photos montrant l'émission de lumière blanche froide et neutre.	67
III.13	Spectres d'émission ($\lambda_{\text{Ex}}=405 \text{ nm}$) des trois types de QDs sous forme de textiles composites a), b) et c) et des poudres d), e) et f) sous irradiation LED à 405 nm.	68
III.14	Vieillessement naturel des QDs AIZS dans différentes conditions.	69
III.15	Spectres XPS haute résolution des éléments O1s et S2p après 3 h d'irradiation sous LED à 405 nm.	70
III.16	a) Spectres Raman et b) FTIR des QDs AIZS avant et après photovieillessement sous LED à 405 nm.	71
III.17	a) Courbes de déclin de photoluminescence de la poudre AIZS avant et après photovieillessement, b) illustration schématique des mécanismes de recombinaisons (non)radiatives chez les QDs AIZS et c) poids relatifs de chaque contribution à l'émission totale.	72
III.18	Illustration schématique des deux voies de synthèse envisagées pour améliorer la photostabilité des QDs AIZS.	74
III.19	Spectres d'émission des divers QDs AIZS synthétisés, excités à 405 nm.	74
III.20	a) Spectres Raman des divers QDs AIZS, accompagnés des images MET haute résolution des QDs b) AIZS(7h) et d) AIZS/(ZnS) $\times$ 2 spécifiquement (encart montrant la distribution en taille des nanocristaux et quelques particules caractéristiques de l'échantillon), avec c) et e) les figures SAED associées.	75
III.21	Spectres FTIR des QDs a) AIZS(7h) et b) AIZS/(ZnS) $\times$ 2 avant et après photovieillessement sous LED à 405 nm, avec c) l'impact d'une irradiation LED de 30 min sur l'émission de textiles composites contenant les différents types de QDs.	76
III.22	a) Structure du monomère trifonctionnel et b) courbes de déclin de photoluminescence des QDs AIZS(2h) dispersés dans les matrices lauryle/SiUA et lauryle/TA (10:90) %m, excités à 375 nm.	78

III.23	a) Illustration des QDs AIZS (2h) suite au procédé d'échange de ligands et b) spectres FTIR comparant les QD AIZS fonctionnalisés par le DDT et le MPA.	79
III.24	a) Spectres d'émission des QDs AIZS enregistrés avant et après l'échange de ligands ($\lambda_{\text{Ex}} = 405 \text{ nm}$), b) évolution de l'émission des QDs AIZS(2h)-MPA sous forme de poudre au cours d'un photovieillissement sous LED à 405 nm (avec les spectres FTIR en encart), c) suivi <i>in situ</i> à 405 nm de l'intensité d'émission des QDs AIZS selon leur milieu de dispersion et d) illustration schématique du processus de passivation de surface des nanocristaux.	80
III.25	Spectres d'émission ($\lambda_{\text{Ex}} = 405 \text{ nm}$) de textiles fonctionnalisés avec différents composites AIZS(2h)-MPA@hydrogels, enregistrés avant et après un photovieillissement sous LED à 405 nm (avec un exemple d'échantillon).	81
III.26	a) Spectres d'émission ($\lambda_{\text{Ex}} = 405 \text{ nm}$) d'un textile fonctionnalisé par les QDs AIZS(2h)-MPA ayant été immergé en milieu aqueux et continuellement exposé à une LED à 405 nm et b) histogramme montrant la variation d'intensité d'émission du composite AIZS(2h)-MPA@HEA/H ₂ O (50 :50) %m déposé sur coton, suite à des périodes de chauffage puis de réhydratation et d'excitation sous LED à 405 nm.	82
IV.1	Graphique montrant le nombre d'articles scientifiques publiés depuis 2004 au sujet des CQDs, complété par un schéma illustrant leur structure carbonée.	85
IV.2	Schéma illustrant la méthode de synthèse des composites à base de CQDs, a) avant et b) après photopolymérisation sous UV.	87
IV.3	Images MET des CQDs dispersés dans la matrice TA a) avant et b) après photopolymérisation (encart montrant la distribution en taille des nanocristaux), avec c) un zoom sur une particule unique et d) la figure de diffraction électronique en aire sélectionnée du composite polymérisé.	87
IV.4	a) Spectre XPS à large balayage du composite polymérisé, accompagné des spectres haute résolution du carbone, de l'oxygène et de l'azote, ainsi que b) les spectres FTIR de la matrice TA avec et sans CQD.	88
IV.5	a) Évolution de la bande d'absorption attribuée à la liaison vinyle C=C des acrylates au cours de l'irradiation sous UV et b) profils de conversion des monomères DA et TA, avec et sans CQDs.	89
IV.6	Schéma illustrant les mécanismes de photoluminescence communément admis pour décrire le comportement photophysique des CQDs.	91

IV.7	Spectres d'absorption des formulations CQD@monomères et des composites polymérisés dans le cas des matrices a) DA et b) TA.	92
IV.8	Spectres d'émission des CQDs dispersés les matrices a) DA et b) TA, avant et après photopolymérisation.	93
IV.9	Courbes de déclins de photoluminescence a) des formulations CQD@monomères et b) des composites polymérisés (excités à 375 nm), avec c) les durées de vies et facteurs pré-exponentiels associés.	94
IV.10	a) Suivi <i>in situ</i> de l'intensité d'émission des matériaux à base de CQDs et AIZS sous excitation à 405 nm et b) évolution des spectres d'émission du composite CQD@TA polymérisé pour différents temps d'irradiation (encart montrant le décalage chromatique correspondant).	96
IV.11	Quelques exemples ($\lambda_{Ex} = 366$ nm) de a) fonctionnalisation de surfaces verre et textile ; b) d'estampillage et c) d'impression 3D par stéréolithographie, accompagné d'une photo prise au microscope optique de la coupe transverse d'un objet imprimé.	97
IV.12	Quelques exemples ($\lambda_{Ex} = 450$ nm) d'impression a) 2D sur verre et papier, b) 3D par stéréolithographie et c) de fonctionnalisation de surfaces complexes.	98
A1	Schéma illustrant les transitions électroniques à l'origine d'un spectre UV-visible.	109
A2	a) Diagramme de Perrin-Jablonski et b) illustration d'un déclin de photoluminescence permettant d'accéder aux durées de vies des luminophores.	110
A3	Schéma des dispositifs mis en place pour mesurer a) la luminance/homogénéité de couleur et b) l'éclairement de textiles composites.	112
A4	Schéma des mesures FTIR en mode a) absorbance/transmittance et b) ATR.	113
A5	Illustration des processus de diffusion Raman.	114
A6	Représentation schématique du fonctionnement d'un spectromètre XPS.	116
A7	Représentation schématique d'un a) MET et b) MEB.	119
A8	a) Comportements caractéristiques en traction et b) représentation d'une courbe de traction d'un matériau ductile.	120

Liste des tableaux

I.1	Développement de phosphores pour la fabrication de LED blanches.	15
I.2	Avantages et inconvénients des méthodes de synthèse dites « bottom-up ».	23
I.3	Exemples de composites luminophore@polymères obtenus par mélange <i>ex situ</i> en solution.	26
II.1	Quelques exemples de monomères testés lors du développement des revêtements photoluminescents sur coton.	36
II.2	Rendements quantiques de photoluminescence (interne et externe) des revêtements photopolymères chargés en YAG sur coton, excités à 450 nm.	41
II.3	Paramètres chromatiques des revêtements photopolymères chargés en YAG-KSF déposés sur coton.	42
II.4	Rendements quantiques de photoluminescence (interne et externe) des revêtements photopolymères chargés en YAG-KSF sur coton, excités à 450 nm.	43
III.1	Matières premières nécessaires à la synthèse des QDs multinaires.	53
III.2	Rendements quantiques de photoluminescence (interne et externe) des revêtements photopolymères chargés en QDs sur coton, excités à 405 nm.	67
III.3	Pourcentages atomiques des éléments composant les QDs AIZS, avant et après l'exposition sous LED.	70
III.4	Ajustements tri-exponentiels des courbes de déclin de photoluminescence des QDs AIZS sous forme de poudre, avant et après irradiation sous LED à 405 nm, excités à 375 nm.	71
III.5	Évolution de la perte d'intensité d'émission en fonction des différentes matrices copolymères.	77
IV.1	Rendements quantiques absolus de photoluminescence des composites polymérisés.	94



Nomenclature

Acronymes

CEMHTI	Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation
LGRP	Laboratoire Réactions et Génie des Procédés
ICCF	Institut de Chimie de Clermont-Ferrand
LED	Diode électroluminescente en langage commun
OLED	Diode électroluminescente organique
ACEL	Dispositifs électroluminescents à courant alternatif
CIE	Commission internationale de l'éclairage
UV	Ultra-violet

Abbreviations

QD	Quantum dot
CQD	Carbon quantum dot
DAP	« Donnor-acceptor pair »
STE	« Self-trapped electron »
RQ	Rendement quantique
YAG	Aluminate d'yttrium dopé au cérium trivalent
KSF	Fluorosilicate de potassium dopé au manganèse
AIS et CIS	AgInS ₂ et CuInS ₂
AIZS et CIZS	AgInS ₂ /ZnS et CuInS ₂ /ZnS ou autres alliages quaternaires
BV et BC	Bande de valence et de conduction
PL	Photoluminescence
IRC	Indice de rendu de couleur
TCC	Température de couleur corrélée

SiUA	Acrylate d'uréthane aliphatique siliconé
Lauryle	Méthacrylate de lauryle
TA	Triacrylate de triméthylolpropane
DA	Diacrylate de triéthylène glycol
HDDA	Diacrylate 1,6-hexanediol
TPGDA	Diacrylate de tripropylène glycol
PEGDA	Diacrylate de polyéthylène glycol
PEGDMA	Diméthacrylate de polyéthylène glycol
M/P	Monomère/Polymère
P& C	Composite polymère appliqué sur coton

Symboles

τ	Durée de vie de photoluminescence (ns)
λ	Longueur d'onde (nm)
E_g	Taille du bandgap (eV)
r_B	Rayon excitonique de Bohr (Å)
%m	Pourcentage massique
Ex/Em	Emission/excitation

Méthodes de caractérisation

DRX	Diffraction des rayons X
FTIR (ATR)	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (en mode réflectance totale atténuée)
XPS	Spectroscopie photoélectronique X
MET	Microscopie électronique en transmission
MEB	Microscopie électronique à balayage
EDS	Spectroscopie à dispersion d'énergie

Introduction

L'éclairage représente environ 19 % de la consommation mondiale d'électricité, avec la diode électroluminescente (DEL ou LED en anglais pour « light-emitting diode ») comme source lumineuse principale. L'éclairage LED reste inégalé en termes d'efficacité énergétique, de durabilité et d'impact environnemental. De manière générale, les LED offrent une gamme étendue de températures de couleur, allant de nuances chaudes (2500 K) à froides (8000 K), avec un indice de rendu de couleur élevé (> 80). Ayant peu à peu remplacé les anciens systèmes d'éclairage énergivores (ampoules à incandescence, halogènes ou fluorescentes), les ampoules LED se déclinent aujourd'hui en spots, dalles, rubans ou tubes et font l'objet de considérations esthétiques, créatives et de confort visuel.

Le textile a depuis toujours été un matériau privilégié dans la modulation, l'orientation ou la dissimulation de la lumière afin d'apporter une atmosphère particulière aux espaces de vie. La conception de textiles lumineux s'est donc naturellement imposée, notamment pour des applications dans l'affichage, la sécurité, la thérapie ou la mode. Les brevets se sont multipliés avec, en autres, celui de Rolf Eisele déposé en 1996, décrivant la répartition de LED sur textile pour la création de bandeaux publicitaires. Dès lors, les innovations ayant contribué à améliorer l'accessibilité, les fonctionnalités et l'esthétisme des textiles lumineux se sont succédées. Le tissage de fils conducteurs ou de fibres optiques, la sérigraphie de circuits électroniques ou encore l'émergence de batteries flexibles n'en sont que quelques exemples. Cependant, l'uniformité d'émission et l'intensité d'éclairement des textiles fonctionnalisés par LED sont encore à perfectionner et il existe actuellement aucun exemple de textile rendu émissif à des fins d'éclairage intérieur.

Afin d'améliorer la qualité de l'émission, de nouvelles solutions consistent à utiliser des matériaux photoluminescents directement intégrés aux fibres textiles ou appliqués comme revêtements. Les colorants organiques, les boîtes quantiques (QD pour « quantum dot »), les phosphores inorganiques ou encore les polymères luminescents sont typiquement capables d'émettre de la lumière visible lorsqu'ils sont exposés à une source lumineuse externe. Depuis leur découverte dans les années 80, les QDs ne cessent de susciter l'intérêt général et en 2024, le marché des QDs a été estimé à plus de six milliards de dollars. De taille nanométrique et de composition facilement

ajustable, ces matériaux présentent des propriétés optoélectroniques uniques dont une photoluminescence intense même à faible concentration. La première génération de QDs à base de cadmium, de sélénure ou de plomb est en passe d'être remplacée par des QDs moins toxiques à base d'indium, d'argent, de cuivre et même de carbone. Les recherches actuelles visent à améliorer leur synthèse, leur stabilité et leur efficacité en les intégrant notamment dans des matrices solides (polymère, silice, etc.). Les polymères sont particulièrement intéressants du fait de leur diversité, capables d'assurer la dispersion des nanoparticules, ainsi que la flexibilité du matériau composite pour des applications sur textile.

Sur la base de ces considérations et à des fins d'éclairage intérieur, ce travail de thèse consiste à développer de nouveaux textiles fonctionnels pour plafonds et murs tendus, capables de produire une lumière blanche uniforme, modulable et stable par rétroéclairage. Pour ce faire, le textile est rendu photoluminescent par application d'un composite associant idéalement des nanocristaux non toxiques avec des monomères acrylates, selon un procédé photo-induit, écoresponsable et transposable à l'échelle industrielle. Sous excitation bleue ou proche UV, le textile contenant des luminophores à émission verte et rouge (ou simplement jaune) produit alors une lumière blanche par additivité des couleurs (Fig. 1). En jouant sur les rapports massiques des émetteurs verts, jaunes ou rouges, la température de couleur pourra être nuancée (3500 à 8000 K) tout en conservant des indices de rendu de couleurs supérieur à 70.

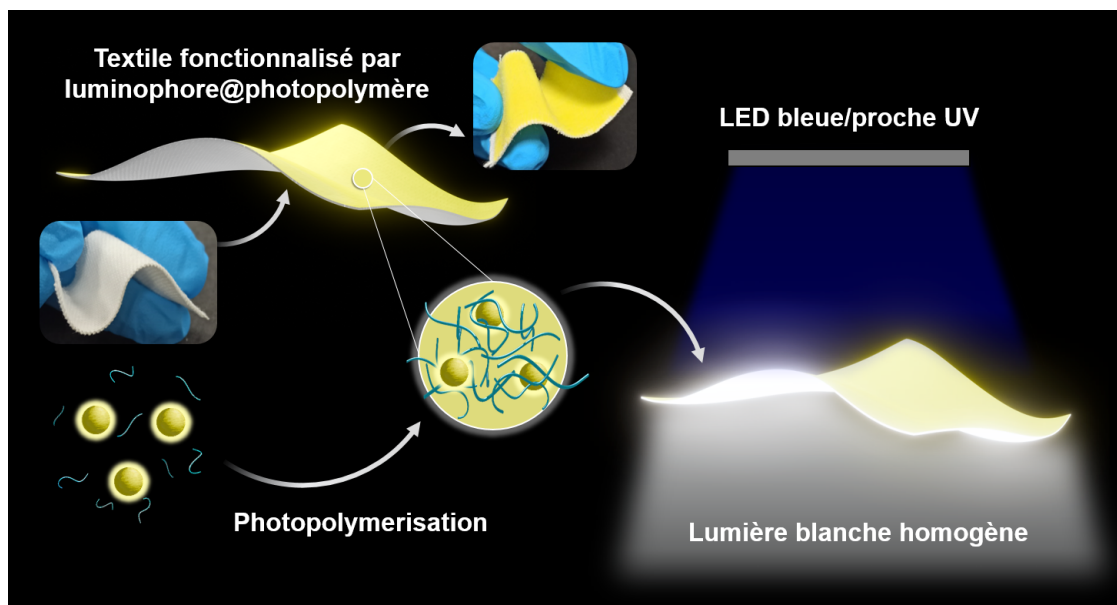


FIGURE 1 – Illustration schématique du projet ANR PRCE LumiTex.

Au travers d'une étude bibliographique, le premier chapitre de ce manuscrit établit le contexte dans lequel s'inscrit le projet. Après avoir brièvement présenté l'évolution de l'éclairage élec-

trique, allant de l'ampoule incandescente à la création de textiles électroluminescents, le chapitre se focalise sur des luminophores photoluminescents, i.e. les phosphores inorganiques et les QDs multinaires à base d'argent ou de cuivre. La nature des luminophores et les méthodes de synthèse propres à chaque classe de particules sont décrites. Une dernière partie est consacrée à l'intégration des particules dans des matrices polymères, en utilisant des méthodes *in situ* dont la photopolymérisation. Enfin, les quelques exemples de textiles intégrant des composites photoluminescents existants dans la littérature sont détaillés, pour terminer avec une brève présentation de la technologie SO LIGHT de Saint-Gobain EcophonTM.

Le deuxième chapitre concerne une première validation de la preuve de concept du projet en utilisant des phosphores inorganiques comme luminophores. Étant déjà établis sur le marché des LED et commercialisés sous forme de poudres micrométriques, ces luminophores ont été dispersés dans une matrice photopolymère flexible avant d'être appliqués sur un substrat en coton. En ajustant les paramètres chimiques, des textiles produisant une lumière blanche à nuance froide ou chaude ont été obtenus. Des mesures photométriques ont démontré le caractère intense et uniforme de l'émission sur toute la surface du textile enduit. Également évalués en termes de stabilité photonique/thermique et de résistance mécanique, les matériaux ont démontré leur potentiel pour une éventuelle mise à l'échelle semi-industrielle, avec notamment la fabrication d'un échantillon de 20×30 cm.

Dans le troisième chapitre, les phosphores inorganiques ont été remplacés par des QDs Ag-In-Zn-S synthétisés en milieu organique et émettant dans le jaune, le vert ou le rouge sous excitation proche UV. Des textiles fonctionnalisés par des revêtements composites QD@photopolymères ont effectivement permis la production de lumière blanche à nuance modulable. Cependant les matériaux ont rapidement subi un photoblanchiment sous excitation LED continue. Le chapitre est donc consacré à la compréhension des mécanismes de dégradation des QDs et aux voies de stabilisation envisagées.

Le quatrième chapitre met en avant une autre famille de QDs non-toxiques, les QDs de carbone (CQD). Synthétisés par pyrolyse, les CQDs ont été directement intégrés à des monomères photopolymérisables de façon à minimiser leur aggrégation. Les composites CQD@photopolymères sous forme de films transparents ont ensuite été obtenus selon une approche photo-induite, se caractérisant par une photoluminescence bleue homogène sous UV. En fonction du choix des monomères acrylates, la formulation a pu être utilisée en tant que revêtement photoluminescent flexible ou rigide, mais également comme encre pour des impressions 2D et 3D.

Enfin, les méthodes de caractérisations servant à évaluer les propriétés optiques, chimiques,

structurales et mécaniques des textiles composites sont présentées en annexe. Sous forme de poudres ou de revêtements composites, la stabilité des luminophores a notamment été étudiée sous diverses conditions photoniques et thermiques.

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre d'un projet ANR PRCE, intitulé LumiTex (ANR-21-CE06-0046-04), réunissant trois partenaires académiques et un collaborateur industriel. Le projet a initialement été établi avec l'entreprise alsacienne Clipso[®], spécialisée dans la production de revêtements textiles pour plafonds et murs, suite à une collaboration de longue date et un précédant projet sur la métallisation de textile par voie photo-induite (ANR MeTex). En février 2022, Clipso[®] a intégré le groupe Ecophon[™] appartenant à Saint-Gobain. Les partenaires académiques regroupent le Laboratoire Réaction et Génie des Procédés (LRGP) à Nancy, l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand (ICCF) et enfin le Laboratoire Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation (CEMHTI) à Orléans, en tant que coordinateur du projet.

État de l'art

1/ L'industrie de l'éclairage

1/1. Évolution des sources de lumière électriques

Le 21 octobre 1878, Thomas Edison déclare : « the electric light is the light of the future – and it will be my light – unless some other fellow gets up a better one » (*New York Daily Graphic*) [1]. Bien qu'il n'ait pas inventé l'ampoule à incandescence, l'inventeur de renom américain a véritablement façonné le monde de l'éclairage moderne grâce à ses filaments durables et bon marché, garantissant la lumière électrique accessible à tous. La conversion lumineuse par incandescence ne représente néanmoins que 5 % de l'énergie consommée, le reste étant perdu sous forme de chaleur. Dès lors, les avancées technologiques se sont succédées dans le but d'améliorer la longévité, le coût et l'efficacité lumineuse, avec notamment les ampoules halogènes, à décharge ou encore fluorescentes (Fig. I.1). Malgré une nette amélioration des performances énergétiques, ces technologies restent limitées par leur durée de vie et l'utilisation de matériaux potentiellement dangereux pour l'environnement.

En 2021, l'Europe a établi un nouveau règlement (« Single lighting regulation » SLR 2019/2020 UE) visant à éliminer du marché européen certaines lampes halogènes, fluorocompactes et fluorescentes, au profit des diodes électroluminescentes (LED). Inégalées en termes d'efficacité énergétique, de durabilité et de qualité d'éclairage, les LED se sont progressivement imposées dans tous les secteurs du marché mondial de l'éclairage, i.e. le rétroéclairage, l'éclairage automobile et surtout l'éclairage général (luminaires fonctionnels/décoratifs et signalitique) [2].

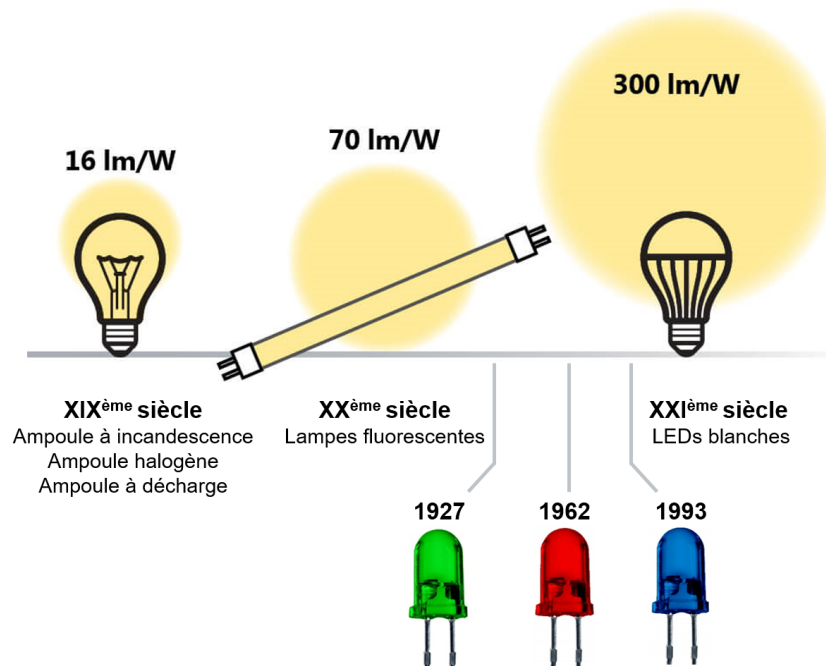


FIGURE I.1 – Évolution des sources de lumière électriques depuis la fin du XIX^{ème} siècle (adapté de [3]).

1/2. La production de lumière blanche par LED

Les LED sont construites à partir de matériaux semi-conducteurs et fonctionnent sur le principe de l'électroluminescence. Les électrons sont excités vers la bande de conduction (BC) par application d'un courant électrique, puis se recombinent avec les trous de la bande de valence (BV) en émettant un photon. La couleur émise par la LED est monochromatique et dépend du gap séparant la BV de la BC, ajustable en jouant sur la composition chimique du semi-conducteur [4]. À noter que le terme LED fait référence aux puces électroniques assemblées en module et non aux luminaires LED dans leur ensemble. L'invention de la LED bleue dans les années 1990 par Isamu Akasaki, Hiroshi Amano et Nakamura Shuji (prix Nobel de physique en 2014) a été l'étape décisive pour la production de lumière blanche modulable, par couplage avec les LED vertes et rouges déjà existantes [5]. Cependant l'association de trois LED monochromatiques engendre un surcoût énergétique, nécessitant trois tensions de commande différentes et donc trois types de circuits électroniques distincts. De plus, chaque LED a une durée de vie différente ce qui finit par dégrader la qualité de la lumière blanche émise. Face à la production de LED bleues toujours plus performantes, de nouvelles générations de luminaires LED ont été mises au point par combinaison avec des particules émissives appelés phosphores inorganiques. Dans ce cas, la production de lumière blanche repose sur le phénomène de photoluminescence, désignant

l'émission de lumière suite à l'absorption de photons incidents. Une large gamme de blancs s'obtient alors suivant trois chemins possibles [5], à savoir la combinaison d'une LED bleue avec un unique phosphore émettant dans le jaune (Fig. I.2a) ou un mélange d'émetteurs rouges et verts (Fig. I.2b), soit l'excitation de luminophores RVB par une puce LED proche UV (Fig. I.2c). Le dernier cas nécessite toutefois que les luminophores absorbent entièrement le rayonnement UV pour garantir la sécurité de l'utilisateur.

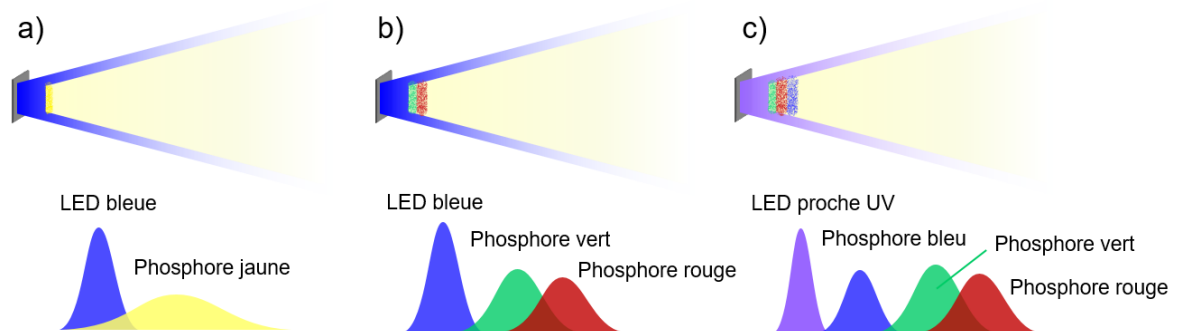


FIGURE I.2 – La production de LED blanches selon différentes combinaisons (adapté de [5]).

Quelle que soit la combinaison choisie, les luminophores sont typiquement déposés selon trois approches. La première consiste à disperser les particules dans une matrice transparente, avant de déposer le composite sur toute la LED excitatrice. La deuxième implique le dépôt direct des luminophores à même la LED suivi de l'encapsulation de l'ensemble, tandis que la troisième repose sur la déportation de la couche composite par rapport à la puce LED [6].

Selon le Syndicat de l'Éclairage, l'éclairage représente aujourd'hui 19 % de la consommation électrique globale, contribuant à 6 % des émissions de gaz à effet de serre. Réduire la consommation énergétique est devenu un enjeu mondial et les nouvelles générations de LED visent à remplir cette exigence, tout en diversifiant les systèmes d'éclairage accessibles (panneaux, rubans, miniatures, etc). La course à l'efficacité lumineuse est désormais concurrencée par celle de la qualité de la lumière, impliquant la mise en place de caractérisations photométriques, colorimétriques et photophysiques pour chaque nouvelle source de lumière blanche développée.

1/3. Les qualités d'une source de lumière blanche

1/3.a. Paramètres photométriques

Les grandeurs photométriques telles que le flux lumineux, l'intensité lumineuse, l'éclairement et la luminance sont communément utilisées pour décrire les sources de lumière naturelles ou artificielles (Fig. I.3). Le flux lumineux (lm pour lumen) est la puissance totale de rayonnement

émise par la source, soit la quantité de lumière émise par unité de temps. Le flux lumineux se lie ensuite à l'intensité lumineuse (candela) via l'angle solide et décrit la puissance d'éclairement d'une source dans une direction donnée. L'éclairement ($\text{lux}=\text{lm}/\text{m}^2$) correspond quant à lui au flux lumineux reçu par unité de surface. Enfin, la luminance (cd/m^2) fait référence à la sensation visuelle de luminosité d'un objet, soit la puissance de la lumière émise par unité de surface et d'angle solide.

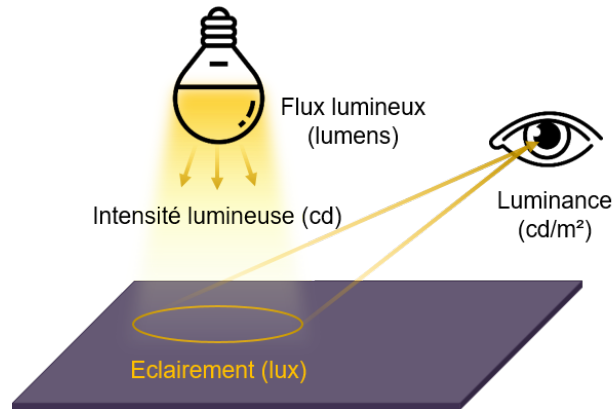


FIGURE I.3 – Paramètres photométriques décrivant une source de lumière.

De manière générale, la photométrie caractérise les radiations lumineuses directement perçues par l'œil humain, tandis que la radiométrie mesure l'énergie d'un rayonnement dont le spectre s'étale des ultraviolets aux infrarouges. Ces grandeurs sont complémentaires et le passage de l'une à l'autre s'effectue par l'intermédiaire des fonctions d'efficacité lumineuse spectrale relative à l'œil humain, $V(\lambda)$ et $V'(\lambda)$. $V(\lambda)$ représente la vision diurne dont le maximum est à 555 nm, tandis que $V'(\lambda)$ décrit la vision nocturne avec un maximum à 507 nm. En appliquant le modèle de l'observateur moyen établi par la Commission Internationale de l'Éclairage (CIE), toute grandeur photométrique $X_{l,\lambda}$ s'obtient selon la formule :

$$X_{l,\lambda} = K_m \cdot X_{e,\lambda}(\lambda) V(\lambda) \quad (\text{I.1})$$

Avec :

- K_m l'efficacité lumineuse spectrale maximale, égale à 683 ou 1700 lm/W selon le mode de vision diurne ou nocturne ;
- $X_{l,\lambda}$ désignant une grandeur lumineuse (éclairement, luminance, etc) ;
- $X_{e,\lambda}$ désignant une grandeur énergétique (radiance, irradiance, etc).

La généralisation à l'ensemble du spectre visible se fait ensuite par intégration :

$$X_l = \int_{380}^{780} X_{l,\lambda}(\lambda) d\lambda = K_m \int_{380}^{780} X_{e,\lambda}(\lambda) V(\lambda) d\lambda; \quad (I.2)$$

Ces paramètres photo- ou radiométriques servent ensuite à quantifier la performance des sources lumineuses. L'efficacité lumineuse du rayonnement (ELR, lm/W) désigne le rapport entre flux lumineux et énergétique, compte tenu de la sensibilité de l'œil humain :

$$ELR = \frac{\Phi_l}{\Phi_e} = \frac{K_m \int_0^\infty \Phi_{e,\lambda}(\lambda) V(\lambda) d\lambda}{\int_0^\infty \Phi_{e,\lambda}(\lambda) d\lambda} \quad (I.3)$$

Avec $\Phi_{e,\lambda}$ la densité spectrale de flux énergétique (W/m).

Pour une source de lumière blanche, l'ELR maximale est de l'ordre de 400 lm/W [7], en admettant une conversion électricité-lumière sans perte. À titre de comparaison, celle du Soleil ne dépasse pas les 100 lm/W car seulement 63 % de son spectre est situé dans le domaine du visible [8].

Le rendement lumineux (lm/W) prend en compte la notion d'économie d'énergie et s'obtient en divisant le flux lumineux par la puissance électrique consommée par la source :

$$\eta = \frac{\Phi_l}{P} = \frac{K_m \int_{380}^{780} \Phi_{e,\lambda}(\lambda) V(\lambda) d\lambda}{U.I} \quad (I.4)$$

Avec U (V) et I (A), la tension et l'intensité de la source.

Le rendement lumineux d'une LED blanche est typiquement de l'ordre de 25 à 300 lm/W alors que ceux d'une ampoule à incandescence halogène ou fluorocompacte ne dépassent pas les 30 et 90 lm/W, respectivement. Ce rendement est qualifié d'absolu et se distingue du rendement lumineux relatif (%), défini comme le rapport entre η et l'efficacité lumineuse maximale (683 lm/W). Ce ratio ne dépasse pas les 30 à 40 % aujourd'hui car une grande partie de la puissance injectée est perdue sous forme de chaleur.

1/3.b. Paramètres colorimétriques

La perception des couleurs par l'œil est un processus additif, où les cônes agissent comme photorécepteurs des couleurs primaires (rouge, vert, bleu). La qualité de chaque couleur est alors caractérisée par sa chromaticité, en tenant compte de la sensibilité de l'œil humain. En 1931, la CIE a établi un diagramme de chromaticité, où chaque couleur se définit par des coordonnées chromatiques (x,y), résultant de l'addition des composantes (RVB) monochromatiques (Fig. I.4a). La couleur blanche dite « pure » se positionne aux coordonnées (x;y)=(0,33;0,33), situées sur la

courbe de température du corps noir.

La température de couleur corrélée (TCC), exprimée en kelvin, caractérise la couleur émise par une source blanche (Fig. I.4b), en référence à la température d'un corps noir théorique possédant des coordonnées chromatiques quasiment identiques à celle de la source lorsqu'il est chauffé à une température donnée. Plus la valeur en kelvins est élevée, plus la source est qualifiée de « froide » et le choix de la couleur dépend alors du type d'éclairage visé.

Enfin l'indice de couleur (IRC, Fig. I.4c) quantifie la capacité d'une source à restituer les couleurs renvoyées par un objet éclairé, et ce par rapport à une source de référence de même température de couleur.

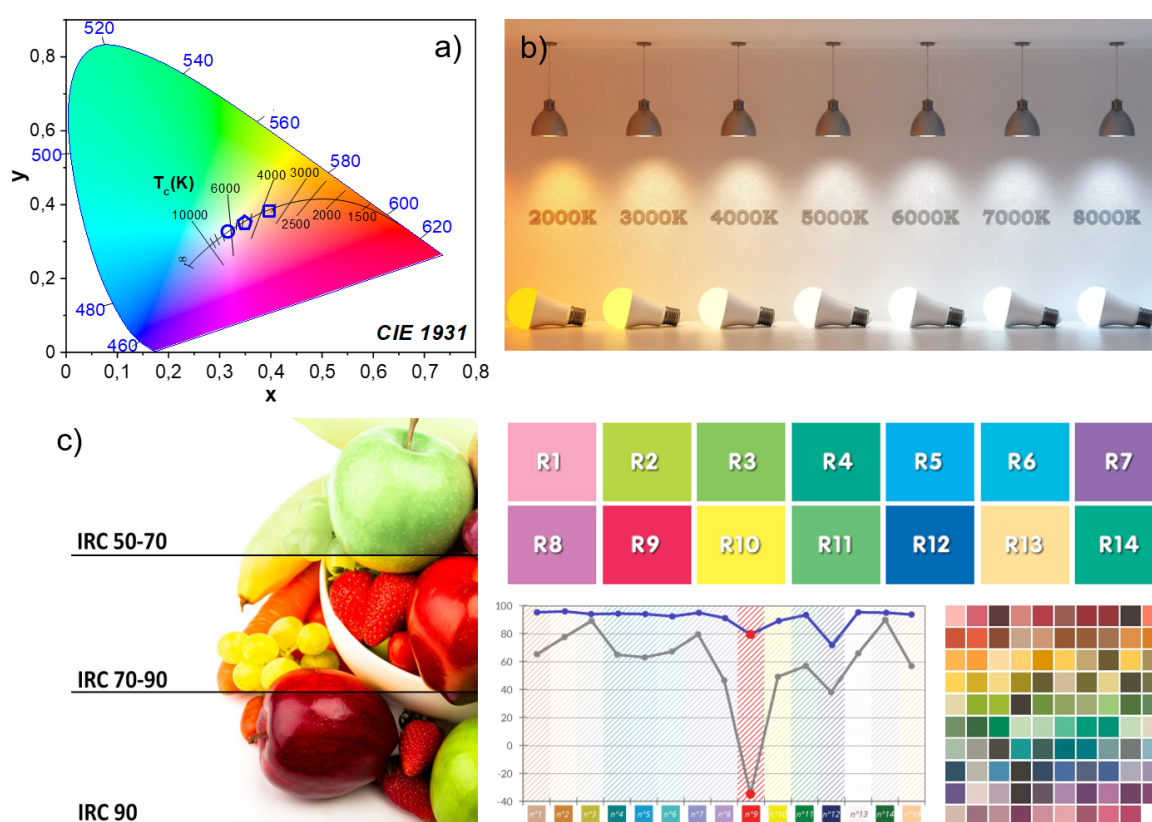


FIGURE I.4 – a) Diagramme CIE établi en 1931 avec des exemples de coordonnées chromatiques « blanches » ; b) échelle de températures de couleur de LED blanches (Feluce®) et c) visualisation des plages d'IRC (Résistex®) avec les couleurs de références selon les méthodes CIE 13.3 de 1995, FD X 08-018 et TM-30-20 [9, 10].

À l'heure actuelle, l'IRC d'une source est généralement obtenu en comparant les rendus de couleurs de quinze échantillons tests avec ceux d'une source de référence, selon la méthode CIE 13.3 de 1995 et la norme FD X 08-018 (2013). L'IRC R_a est calculé à partir des huit premières couleurs, affiné ensuite avec les sept couleurs supplémentaires, notamment le rouge R9 et la

couleur de la peau R15. Quoique adoptées à l'internationale, ces méthodes de calculs ne sont pas entièrement adaptées à la technologie LED, notamment en ce qui concerne les sources à spectres discontinus. En 2015, l'IES (Illuminating Engineering Society) a défini la méthode TM-30-15 (TM-30-20 aujourd'hui) comprenant 99 échantillons de références et des sources de références continues suivant les températures de couleurs. Depuis 2017, la CIE224 :2017 (*Colour Fidelity Index for accurate scientific use*) combine l'indice R_a de l'IRC avec l'indice de référence R_f (TM-30-20) pour que la valeur attribuée représente au mieux la réalité.

1/3.c. Paramètres photophysiques

Concernant l'utilisation de matériaux photoluminescents, l'optimisation des paramètres photométriques et colorimétriques d'une source passe par la maîtrise des propriétés optiques des luminophores, notamment les plages d'excitation/émission, les rendements quantiques (RQ) et les durées de vie de photoluminescence.

Par définition, un matériau photoluminescent est capable de produire de la lumière lorsqu'il est excité par une source lumineuse externe. Le RQ_{int} définit le rapport entre le nombre de photons émis et le nombre de photons absorbés par le luminophore à une longueur d'onde d'excitation donnée. En absorbant l'énergie incidente, les électrons sont « excités » vers un niveau d'énergie supérieur et le RQ_{int} dépend alors de l'efficacité des voies de retour à l'état fondamental menant à l'émission de photons. Des méthodes de mesure dite « relative » ou « absolue » sont communément utilisées pour caractériser ce paramètre (voir Annexe sect. 1/2.).

$$RQ_{\text{int}} = \frac{\text{Nb de photons émis}}{\text{Nb de photons absorbés}} \quad (\text{I.5})$$

Le RQ « externe » permet ensuite d'évaluer l'efficacité quantique d'un dispositif photonique, en effectuant le ratio du nombre de photons émis par le matériau sur ceux émis par la source excitatrice, soit en multipliant le RQ_{int} par le coefficient d'absorption. Ce dernier décrit combien de photons sont absorbés par le matériau à une certaine longueur d'onde.

$$RQ_{\text{ext}} = \frac{\text{Nb de photons émis par l'échantillon}}{\text{Nb de photons émis par la source}} = C_{\text{abs}} \times RQ_{\text{int}} \quad (\text{I.6})$$

La cinétique de photoluminescence est typiquement évaluée via des mesures de photoluminescence résolue en temps. Le matériau est brièvement excité à une longueur d'onde donnée pour ensuite enregistrer la décroissance de l'intensité émise par le luminophore au cours du temps, aussi appelée « courbe de déclin de photoluminescence ». En considérant une population $n(t)$

d'entités émissives dans un système simple à deux niveaux, la vitesse de disparition s'exprime selon une exponentielle décroissante : $n(t) = n_0 \exp(-\frac{t}{\tau})$, où τ représente la durée de vie de photoluminescence. En admettant que le nombre d'entités excitées soit proportionnel à l'intensité des photons perçue par le détecteur, la relation devient $I(\lambda, t) = I_0 \exp(-\frac{t}{\tau})$. En réalité, différents processus de recombinaison sont mis en jeu simultanément et l'intensité devient une somme de fonctions exponentielles décroissantes, possédant chacune un poids relatif $\%i$ dans l'émission et une durée de vie caractéristique τ_i :

$$I(\lambda, t) = y_0 + \sum_i A_i \exp(-\frac{t}{\tau_i}), \quad \text{où } y_0 \text{ est la valeur moyenne du bruit de fond} \quad (\text{I.7})$$

Le poids relatif de chaque contribution i à l'émission totale se calcule alors selon la formule :

$$\%i = \frac{A_i \tau_i}{\sum_j A_j \tau_j} \quad (\text{I.8})$$

Au delà de deux ou trois contributions, l'attribution de chaque terme à un processus de recombinaison précis devient complexe, nécessitant souvent des mesures supplémentaires. Des analyses effectuées à basse température permettent de limiter l'agitation thermique des porteurs et facilitent la distinction entre processus radiatifs et non radiatifs. De même, l'excitation du matériau à différentes longueurs d'onde peut favoriser certains processus de recombinaison associés à des défauts en surface spécifiques. Il est donc parfois préférable de raisonner en terme de durée de vie moyenne, en intégrant l'aire sous la courbe de déclin :

$$\langle \tau \rangle = \frac{\int_0^\infty I(t) t dt}{\int_0^\infty I(t) dt} \quad (\text{I.9})$$

Pour être de bons candidats, les luminophores choisis doivent donc idéalement remplir l'ensemble des critères suivants [11] :

- Une bande d'émission intense et étroite pour obtenir un bon IRC (> 70) ;
- Une forte absorption dans le domaine proche UV/bleu ;
- Un RQ_{ext} proche de 100 % ;
- Des durées de vie de photoluminescence inférieures à la milliseconde pour assurer des

excitations répétées sans saturation ;

- Une stabilité chimique sous irradiation continue, sans dégradations liées à l'environnement extérieur (température, humidité) ;
- Une méthode de synthèse produisant des particules de taille homogène et facile à mettre en œuvre pour un éventuel transfert vers l'industrie.

La lumière blanche résultante devient alors un compromis entre une efficacité lumineuse élevée et un haut IRC, et ce quelle que soit la température de couleur souhaitée.

1/4. Les textiles émissifs

Avec l'essor des LED, l'utilisation de la lumière artificielle blanche ou colorée s'est écartée de l'éclairage purement fonctionnel, pour s'associer à divers matériaux à visée artistique, décorative, thérapeutique, sécuritaire ou environnementale. Parmi eux, les textiles émissifs ne cessent de gagner en popularité, pour des applications allant de la détection [12] aux systèmes d'affichage [13], à la sécurité [14] ou encore à la thérapie [15].

Les exemples de textiles rendus lumineux par incorporation de systèmes électroluminescents sont nombreux, en fabricant notamment des dispositifs électroluminescents à courant alternatif (ACEL, Fig. I.5a) [16–18] et des LED inorganiques (Fig. I.5b) [19, 20] ou organiques (OLED, Fig. I.5c) [21–23] directement sur chacune des fibres ou sur l'intégralité de la surface textile. Les dispositifs ACEL et les OLED se basent sur un dépôt multicouche, où les matériaux luminescents (phosphores, colorants organiques) sont pris en sandwich entre des électrodes transparentes [24]. Les techniques actuelles de dépôt en solution facilitent la production de dispositifs ACEL à grande échelle, mais les valeurs de luminance restent faibles (35-350 cd/m²) et nécessitent des valeurs de tension de commande élevées (> 100 V). Les OLED, quant à elles, combinent une faible épaisseur (100-200 nm) avec des luminances très élevées (> 10² à 10⁴ cd/m²). Néanmoins, leur sensibilité à l'humidité et au dioxygène ambiant nécessite la présence de couches encapsulatrices flexibles et ultra-performantes, impliquant des coûts de production non négligeables [25].

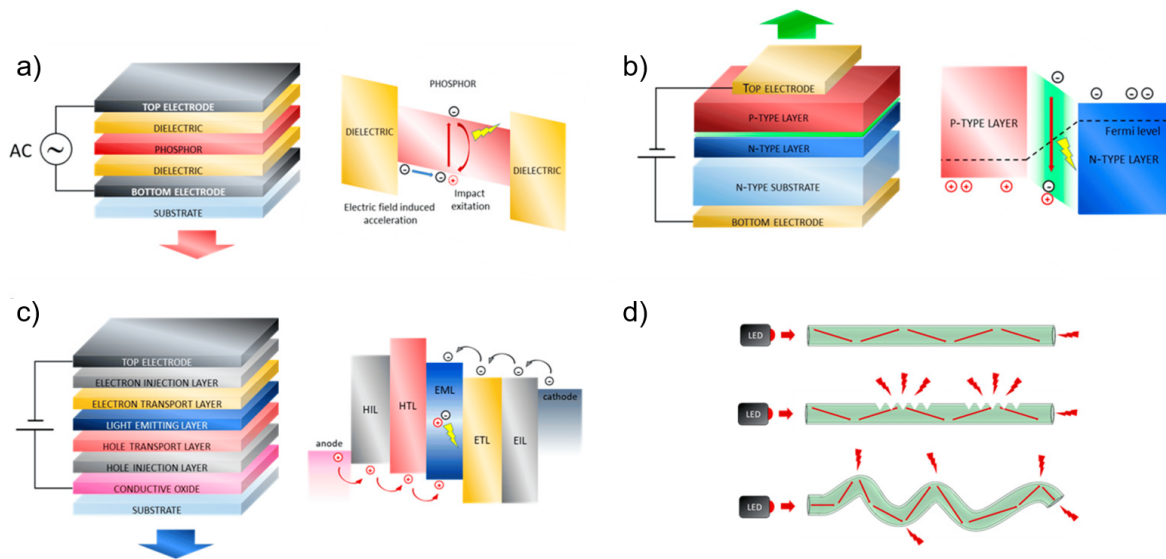


FIGURE I.5 – Design classique de a) dispositifs ACEL, b) LED, c) OLED et d) fibres optiques couplées à une LED (adapté de [24]).

Bien que les fibres électroluminescentes puissent être tissées, tricotées ou brodées pour former de larges surfaces lumineuses [26], la fabrication d'une unique fibre nécessite de nombreuses étapes. De plus, chaque fibre doit pouvoir supporter les contraintes mécaniques imposées par les procédés de fabrication industrielle. Un dépôt sur l'ensemble de la surface, idéalement en une seule étape, est préférable. À ce jour, les technologies de textiles émissifs les plus avancées reposent sur la combinaison de LED inorganiques et de fibres optiques (Fig. I.5d) [12, 27], avec des entreprises telles que Gerster TechTex, DreamLux[®] et Philips développant activement la portabilité des systèmes lumineux (Fig. I.6).

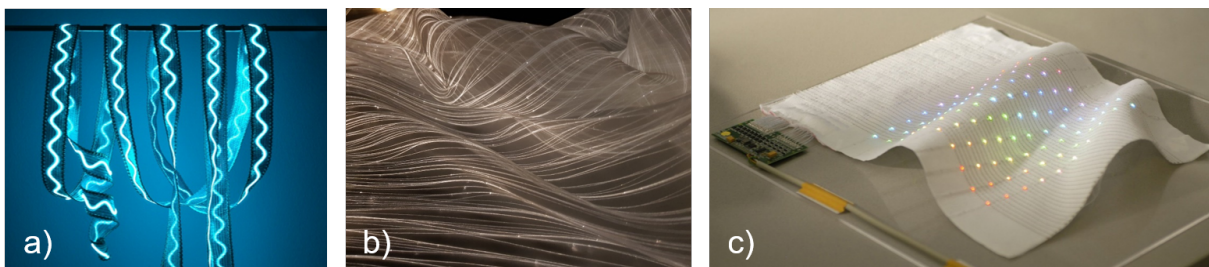


FIGURE I.6 – Exemples de textiles émissifs développés par a) Gerster TechTex [28], b) DreamLux[®] [29] et c) Philips [30].

Outre les technologies électroluminescentes citées plus haut, les textiles sont actuellement rendus lumineux en utilisant des matériaux photoluminescents, comme les molécules organiques [31, 32], les nanoparticules métalliques [33], les luminophores de terres rares [34, 35] et les QDs [36, 37].

Dans le contexte du projet LumiTex, la suite de l'état de l'art se focalisera d'une part sur les phosphores inorganiques, déjà établis sur le marché de l'éclairage LED, et d'autre part sur les QDs, qui connaissent un véritable essor depuis le début des années 2000.

2/ Les luminophores

2/1. Les phosphores inorganiques

2/1.a. Types de phosphores

Les phosphores inorganiques sont communément utilisés dans la fabrication de LED blanches du fait de leur durabilité et haute efficacité énergétique [4]. Ils se composent d'une matrice hôte de types oxydes (aluminates, borates, phosphates, etc.), nitrures, sulfures, fluorures ou carbonitrures à laquelle s'ajoutent des ions dits « activateurs », appartenant à la famille des terres rares ou métaux de transition. Le Tableau I.1 fournit une liste non-exhaustive de phosphores récemment développés pour la fabrication de LED blanches.

Dans le cadre de la thèse, l'étude portera spécifiquement sur l'aluminate d'yttrium de type grenat dopé au cérium trivalent (YAG:Ce) et le fluorosilicate de potassium dopé au manganèse (KSF:Mn). De formule chimique $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ et $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$, ces deux phosphores sont qualifiés de « down-shifters » de part leur capacité à absorber le proche UV/bleu pour émettre dans le jaune [38] et le rouge [39], respectivement. Abordée en détails dans le Chapitre II, la photoluminescence des phosphores inorganiques résulte de la modification des niveaux d'énergies de l'ion activateur, suite à son introduction dans la matrice hôte.

TABLEAU I.1 – Développement de phosphores pour la fabrication de LED blanches.

	Plages d'excitation	Plage d'émission	Exemples récents
Phosphores verts	[380 – 410] nm ; [450 – 480] nm	[520 – 565] nm	$\text{NaK}_2\text{Li}[\text{Li}_3\text{SiO}_4]_4:\text{Eu}^{3+}$ [40] ; $\text{Ca}_2\text{LaHf}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ [41] ; $\text{Ca}_2\text{GdHf}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ [42] ; $\text{KAl}_{11-x}\text{Ga}_x\text{O}_{17}:\text{Mn}^{2+}$ [43]
Phosphores jaunes		[550 – 590] nm	$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ [38] ; $\text{Ba}_2\text{CaB}_2\text{Si}_4\text{O}_{14}:\text{Eu}^{2+}$ [44] ; $\text{CaGd}_2\text{HfSc}(\text{AlO}_4)_3:\text{Ce}^{3+}$ [45] ; $\text{ABZn}_2\text{Ga}_2\text{O}_7:\text{Bi}^{3+}$ (A = Ca, Sr; B = Ba, Sr) [46] ; $\text{KRbCa}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{PO}_4\text{F}:\text{Eu}^{2+}$ [47]
Phosphores rouges		[625 – 740] nm	$\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ [39] ; $\text{NaSrGd}(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ [48] ; $\text{KBaBP}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{3+}$ [49] ; $\text{SrLaScO}_4:\text{Eu}^{2+}$ [50] ; $\text{Ca}_2\text{YTao}_6:\text{Eu}^{3+}$ [51]

2/1.b. Méthodes de synthèses communes

Les propriétés optiques des phosphores découlent de leur composition, de leur microstructure, des défauts et des interfaces, tous contrôlés par la thermodynamique et la cinétique de la méthode de synthèse choisie. Les méthodes de synthèse traditionnellement utilisées comprennent la diffusion à l'état solide, la méthode sol-gel, la co-précipitation, la combustion et les techniques assistées par microondes ou ultrasons. [52]

La diffusion à l'état solide implique le broyage/mélange de précurseurs d'oxydes ou de carbonates métalliques, suivi d'un traitement thermique à haute température (1000-1500 °C). Ces étapes sont répétées jusqu'à obtenir une cristallinité suffisante [53–55]. Les inconvénients majeurs de cette approche résident dans le manque d'homogénéité des phases cristallines obtenues, l'importante polydispersité en taille des grains inorganiques et le coût énergétique de mise en œuvre.

La méthode sol-gel permet de mieux contrôler la distribution en taille des particules micro/nanométriques. Dispersés en milieu aqueux, des précurseurs de nitrates métalliques sont mélangés à un agent chélateur et un tensioactif, typiquement de l'acide citrique et du polyéthylène glycol. Le mélange est maintenu sous agitation à 80 °C jusqu'à l'obtention d'un sol, puis d'un gel. Les matières organiques sont ensuite retirées par traitement thermique autour de 500 °C. [56–58]

La synthèse de phosphores à base de fluorures et d'oxydes se fait généralement par co-précipitation [59–61] où les précurseurs sont préalablement dissous séparément, puis mélangés sous agitation. Après l'ajout d'un agent précipitant, le mélange est lavé et récupéré par centrifugation. Une étape de séchage et un post-traitement thermique permettent l'élimination des composés organiques et la cristallisation du produit final.

Alors que les méthodes citées plus haut nécessitent une étape de calcination, la combustion [62] consiste à enflammer une solution aqueuse de nitrates métalliques et un combustible (urée, carbohydrazide, glycine) à basse température (< 500 °C). La réaction oxydative résultante ne dure qu'une dizaine de minute et peut atteindre des températures de réaction supérieures à 1200 °C, permettant ainsi la cristallisation des phosphores. Les techniques assistées par microondes [63] ou ultrasons [64] sont aussi des approches plus douces et rapides. En milieu polaire, les microondes provoquent l'alignement des molécules de solvant avec le champ électrique généré, ce qui conduit à une forte agitation interne et une perte d'énergie sous forme de chaleur. De façon similaire, à pH constant, les ultrasons engendrent des élévations locales de température et de pression suite à la formation et l'effondrement implosif de bulles de solvant, selon le procédé

de cavitation acoustique. S'ensuit alors la nucléation et la croissance des particules inorganiques à partir des précurseurs métalliques dissous.

Malgré la diversité des voies de synthèse, le prix de production des phosphores reste élevé du fait de l'incorporation de terres rares. Dans les LED à haute et faible puissance, le luminophore représente 8 et 18 % du prix [65] respectivement. La présence de lanthanides freine également la gestion des déchets.

2/2. Les quantum dots

2/2.a. Le confinement quantique

En parallèle des phosphores inorganiques, l'étude portera sur l'utilisation de nanoparticules semi-conductrices appelées « quantum dots ». Un véritable élan scientifique s'est opéré à partir des années 2000 face à leurs propriétés photoluminescentes hors-normes [66,67].

Les semi-conducteurs à l'état massif sont constitués d'un nombre infini d'atomes dont les états électroniques se confondent au sein des bandes de valence (BV) et de conduction (BC), séparées par une bande interdite (bandgap, E_g). De ce fait, un électron situé dans la BV peut être excité vers un état d'énergie supérieure appartenant à la BC, laissant derrière lui un trou chargé positivement. Les deux charges mobiles ainsi créées forment un exciton, une quasi-particule issue d'interactions électrostatiques coulombiennes. Le passage à l'échelle nanométrique provoque la restriction du mouvement des charges dans les trois directions de l'espace, à l'origine de l'effet dit de « confinement quantique ». Les états électroniques se discrétisent et les propriétés optiques découlent alors des transitions entre niveaux d'énergie permises par la mécanique quantique (Fig. I.7). Composés de 10^2 à 10^4 atomes en moyenne, les QDs sont assimilés à des particules quasi-sphériques de taille inférieure au rayon excitonique de Bohr (1 à 10 nm), i.e. la distance caractéristique séparant l'électron et le trou dans un semi-conducteur donné. La plage d'émission des nanocristaux est alors ajustable en jouant sur leurs tailles, leurs compositions et leurs états de surface [68].

En 1984, Brus et al. [69] ont formalisé la notion de « confinement » au travers de l'équation Éq. (I.10), en admettant la sphéricité des QDs :

$$E_g = E_g^{\text{bulk}} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \frac{1,8e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 R} = E_g^{\text{bulk}} + \frac{1,8e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 R} \left(2,74 \frac{r_B}{R} - 1 \right) \quad (\text{I.10})$$

Avec :

- E_g^{bulk} le gap du semi-conducteur massif ;

- $\frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right)$ décrivant le confinement quantique des charges mobiles, connaissant la constante de Planck réduite, la masse effective des électrons et des trous, ainsi que le rayon R des nanocristaux ;
- $\frac{1,8e^2}{4\pi\epsilon_0 R}$ décrivant l'interaction coulombienne des excitons, connaissant la permittivité diélectrique du matériau ϵ relative à celle du vide ϵ_0
- $r_B = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e^* e^2}$, le rayon excitonique de Bohr.

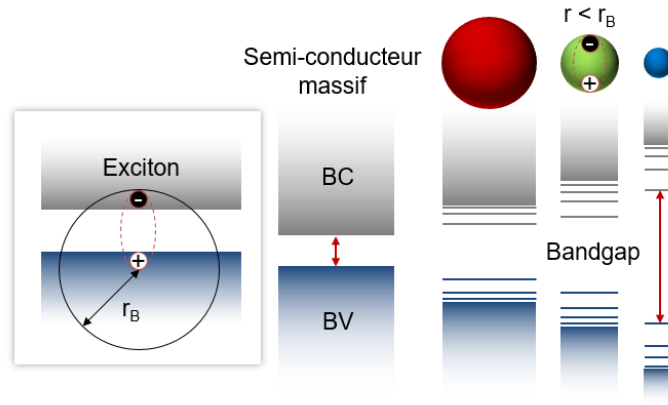


FIGURE I.7 – Discrétisation des états électroniques d'un semi-conducteur à l'échelle nanométrique.

Ainsi, l'exciton se retrouve confiné lorsque le rayon des QDs est inférieur au r_B du semi-conducteur massif. Deux régimes de confinement se distinguent alors : lorsque $R/r_B \gg 1$, le mouvement des charges découle des interactions coulombiennes et le régime de confinement est qualifié de « faible ». À l'inverse, dans le régime de confinement dit « fort » ($R/r_B \ll 1$), les électrons et les trous peuvent être considérés comme des particules indépendantes.

2/2.b. Classification des QDs

Les QDs binaires, généralement construits en combinant des éléments chimiques des groupes II-VI, III-V, IV-VI tels que CdSe, CdTe, CdS, PbS ou encore ZnSe, ont suscité un vif intérêt dès 1980 [70, 71]. Cependant, l'usage de métaux lourds engendre des préoccupations en termes de toxicité vis-à-vis de l'environnement et des utilisateurs, surtout si les nanocristaux sont utilisés à des fins biologiques. La synthèse d'une coquille en ZnS autour du cœur photoactif permet de limiter en partie ces risques, mais la recherche se tourne de plus en plus vers les QDs multinaires, essentiellement ternaires ou quaternaires, constitués de métaux moins toxiques (Cu, Ag) [72, 73]. Les propriétés optiques des QDs multinaires peuvent, en outre, être ajustées en jouant à la fois

sur leur taille mais également sur la stœchiométrie des éléments chimiques. Le choix des ratios molaires permet de contrôler l'agencement des atomes, provoquant l'apparition de défauts ciblés (formation d'atomes interstitiels, de lacunes) et donc la possibilité d'étendre la photoluminescence des QDs du visible à l'infrarouge [74]. La Fig. I.8 montre les plages d'émission associées à certains types de QDs [75].

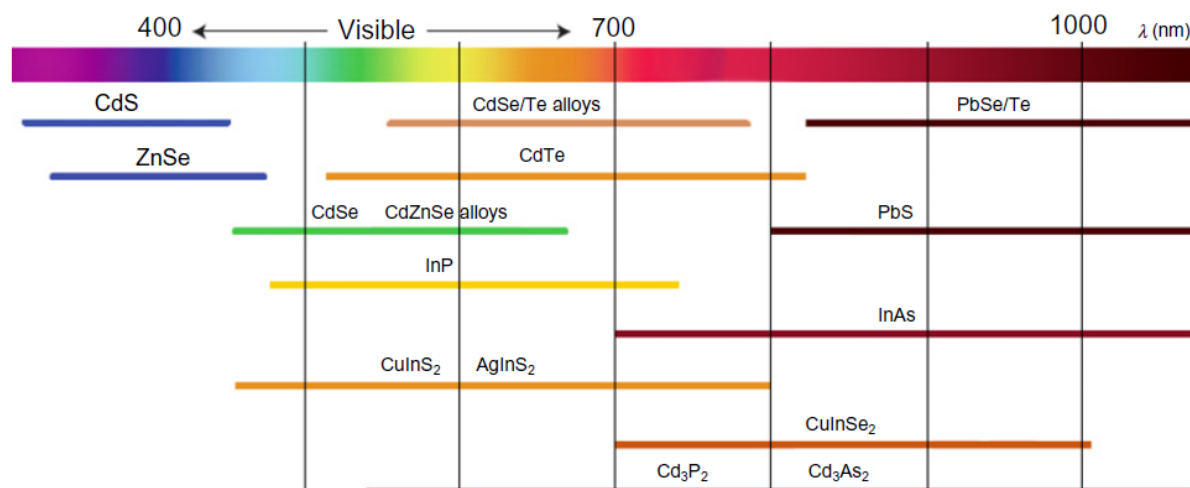


FIGURE I.8 – Plages d'émission caractéristiques de certains types de QDs multinaires [75].

Les QDs ternaires se composent d'éléments chimiques appartenant aux groupes I-III-VI, les plus étudiés à ce jour étant CuInS₂ (CIS) et AgInS₂ (AIS). Le rendement quantique interne des QDs AIS/CIS étant faible en proportions stœchiométriques, des structures coeur/coquille [76, 77] ou des alliages quaternaires à base de ZnS (AIZS ou CIZS), i.e. $\alpha\text{InS}_2/\text{ZnS}$ et $(\alpha\text{InS}_2)_x(\text{ZnS})_{1-x}$ avec $\alpha = \text{Ag ou Cu}$ [78], ont ainsi été développés. Les deux structures (coeur/coquille et alliage) sont différenciables en comparant leurs spectres d'absorption et d'émission, où seuls les alliages présentent un décalage d'émission hypsochrome par rapport à celle du cœur photoactif [79]. D'autres nanocristaux quaternaires notables sont du type I₂-II-IV-VI₄ (Cu₂ZnSnS₄, Cu₂ZnSnSe₄), avec ou sans coquille en ZnS. En accord avec l'objectif principal de la thèse, la suite de l'état de l'art se focalisera sur les QDs multinaires, notamment à base de cuivre ou d'argent.

Les QDs à base de carbone sont une autre classe de QDs non-toxiques, se divisant en quatre catégories distinctes : les QDs de graphène [80] de forme longitudinale et constitués d'un empilement de feuilles de graphène interconnectées par divers groupements fonctionnels ; les nanodots de carbone [81, 82] sphériques sans réseau cristallin définissable ; les QDs de polymères carbonisés [83, 84] se composant d'un coeur carboné entouré de chaînes polymères plus ou moins réticulées ; et enfin des QDs de carbone (CQDs) [85], des nanoparticules quasi-sphériques et

semi-cristallines, caractérisées par une surface riche en groupements fonctionnels. De par leur composition organique, les CQDs ont un comportement photoluminescent spécifique, abordé en détails dans le Chapitre IV.

2/2.c. Propriétés optiques générales des QDs

Sous l'action d'une irradiation lumineuse, l'absorption de photons d'énergie supérieure au bandgap des QDs conduit à l'excitation d'électrons vers les niveaux profonds de la BC. Qualifiés de « porteurs chauds », les électrons et les trous perdent une partie de leur énergie par relaxation thermique pour se retrouver en bordure de bande. La recombinaison est alors qualifiée de radiative ou d'excitonique si elle entraîne l'émission de photons (Fig. I.9(2-3)). L'énergie émise étant inférieure à celle absorbée par le QD, le décalage entre les bandes d'absorption et d'émission est appelé « déplacement de Stokes ». Ce mécanisme idéal s'applique généralement dans les cas des nanocristaux binaires mais d'autres modèles ont été proposés pour décrire la photoluminescence des QDs multinaires (constitués de trois éléments chimiques au minimum) et ces derniers seront détaillés dans le Chapitre III.

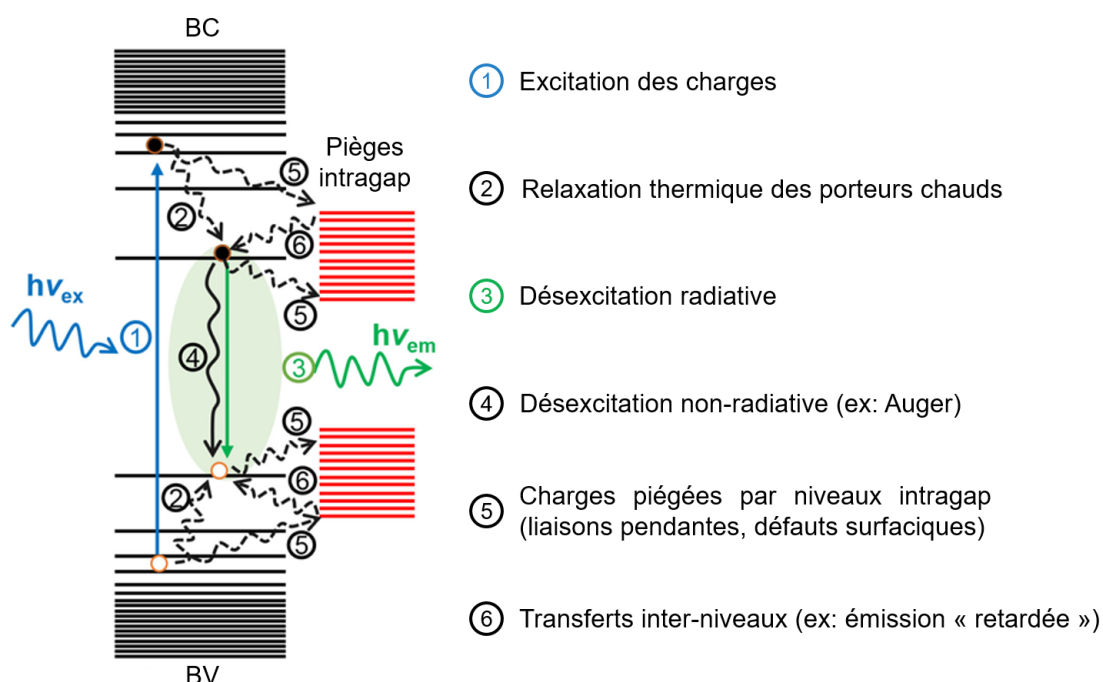


FIGURE I.9 – Schéma des processus de désexcitation possibles suite à l'excitation d'un QD (adapté de [86]).

Suite à la relaxation thermique, une autre désexcitation possible en bordure de bande est la désintégration Auger (Fig. I.9(4)). Au cours de celle-ci, une charge va transférer son énergie

vers une autre en présence d'une troisième, un phénomène souvent observable en présence de trions ou de biexcitons. Un trion est une excitation localisée comprenant soit deux électrons et un trou (trion négatif) ou inversement (trion positif), tandis qu'un biexciton est formé à partir de deux excitons libres. Dans tous les cas, un porteur se retrouve dans un état excité profond de la BV ou BC et perd finalement son énergie sous forme de chaleur [87]. Dans les nanocristaux, les processus Auger sont beaucoup plus rapides que dans leurs homologues massifs du fait du confinement quantique, qui favorise entre autres les interactions coulombiennes entre porteurs.

Les électrons excités sont également susceptibles de perdre leur énergie selon des mécanismes non-radiatifs, en interagissant par exemple avec les vibrations du réseau cristallin (phonons) [88] ou encore par transfert entre particules/molécules proches (résonance Föster [89]). De plus, le ratio surface/volume des QDs étant élevé, les atomes surfaciques se caractérisent par une énergie libre importante et de nombreuses liaisons chimiques incomplètes (liaisons pendantes). Les orbitales atomiques non-partagées engendrent la formation de niveaux d'énergie localisés dans le bandgap pouvant piéger les charges (Fig. I.9(5)). La présence de tels niveaux s'accompagne d'un décalage de Stokes important (> 100 nm) et souvent un élargissement de la bande d'émission [68]. L'optimisation des performances optiques passe alors par l'identification de ces processus de désexcitations afin de pouvoir envisager des applications concrètes.

2/2.d. Méthodes de synthèses communes aux QDs multinaires

L'obtention de nanoparticules s'effectue généralement via deux approches : « top-down » et « bottom-up », consistant respectivement à décomposer un matériau massif en entités nanométriques ou auto-assembler des précurseurs chimiques en systèmes plus complexes (Fig. I.10).

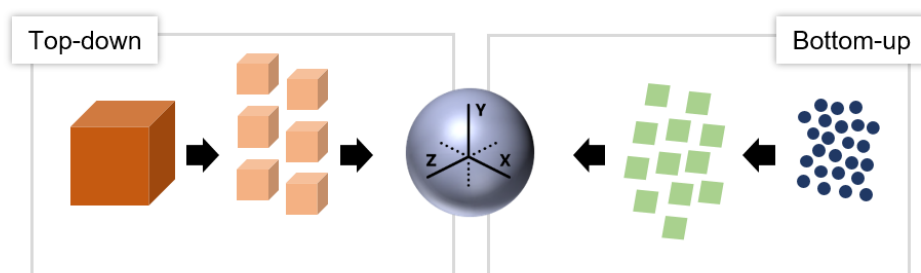


FIGURE I.10 – Représentation schématique des méthodes de synthèse dites « top-down » ou « bottom-up » (adaptée de [90]).

Généralement plus coûteuses, les méthodes « top-down » du type ablation laser, arc électrique ou oxydations chimiques/électriques sont davantage utilisées pour la synthèse de CQDs [91–94] que de QDs multinaires. Ces derniers sont principalement synthétisés par des approches « bottom-

up », réalisées en milieu organique ou aqueux.

En milieu organique, les précurseurs métalliques sont dissous dans des solvants à haute température d'ébullition tels que l'oléylamine et l'acide oléique, agissant également en tant que ligands surfaciques. Le 1-octadécène est utilisé comme solvant non-coordinant, tandis que le dodécane-thiol (DDT) joue le double rôle de ligand hydrophobe et de précurseur de soufre [95]. D'autre part, l'acide 3-mercaptopropionique [96,97], le glutathion [98,99] et la cystéine [100] font partie des ligands hydrophiles les plus communs.

L'injection à chaud repose sur l'introduction des précurseurs de soufre dans le milieu réactionnel (100-300 °C), contenant les ligands et autres précurseurs métalliques dissous [101,102]. La nucléation rapide suivie d'une croissance lente, selon un processus de murissement d'Ostwald, assure la formation de QDs monodisperses en taille. La méthode dite de « non-injection » consiste quant à elle à mélanger tous les précurseurs à froid, avant de les chauffer à une température précise sous reflux [103]. Lorsque la température de décomposition est atteinte, la nucléation et la croissance des nanocristaux se produisent spontanément. Cette voie permet un contrôle relativement précis de la taille moyenne et de la composition des QDs, contrairement à la décomposition thermique d'un précurseur métallique unique [104], bien que celle-ci soit plus simple à mettre en œuvre.

Effectuée dans un autoclave, la méthode solvothermale, ou hydrothermal en milieu aqueux [105]), permet d'obtenir des QDs cristallins en travaillant à des températures moins élevées. Tous les composés chimiques sont chauffés sous pression (10-30 bars) pendant des temps de réaction parfois très longs. Des QDs CIZS à haut RQ ont été obtenus par Li et al. [106] à la suite d'un premier chauffage de 6 h à 180 °C, puis de 14 h à 200 °C après l'ajout des précurseurs de zinc et de soufre.

Considérées comme plus « vertes », les synthèses en milieu aqueux sont réalisées à plus basse température (< 200 °C). Les réactifs sont généralement chauffés sous reflux après injection des précurseurs de soufre, mais produisent des QDs de moindre qualité. Delices et al. [107] ont analysé l'impact de la vitesse d'injection de précurseurs d'argent et de soufre sur la formation de QDs AIS. Dans un premier temps, les composés d'AgNO₃ et de Na₂S ont été introduits instantanément dès l'ébullition du mélange réactionnel, tandis que ces mêmes précurseurs ont été ajoutés goutte à goutte sur un total de 20 min au cours de la méthode dite « lente ». Post-reflux, les QDs obtenus par voie rapide étaient plus cristallins, possédant un meilleur RQ (36 % contre 8 %) et une durée de vie de photoluminescence plus longue (990 contre 810 ns, avec une contribution radiative de 77 %).

Comme expliqué dans la sect. 2/1.b., la synthèse assistée par microondes se base sur l'interaction électromagnétique de microondes avec les réactifs dissous en milieu polaire organique ou aqueux. Si elle est effectuée dans un autoclave, cette méthode assure une vitesse de chauffe rapide et relativement homogène, avec des temps de réaction courts. Les QDs résultants sont hautement cristallins et montrent une faible dispersité en taille, du fait de l'uniformisation des conditions de nucléation et de croissance. De cette manière, Chen et al. [108] ont dissous des précurseurs d'argent, d'indium et de soufre dans de l'eau distillée, avant d'irradier le mélange par des microondes pendant 2 à 25 min (100-130 °C). La coquille en ZnS a ensuite été obtenue par ajout d'acétate de zinc, suivi d'une nouvelle irradiation de 1 à 40 min (80-120 °C). Un RQ maximal de 36 % a été obtenu pour un rapport Zn/AgIn de trois après une irradiation de 2 min seulement.

Le Tableau I.2 regroupe les avantages et inconvénients propres à chacune des méthodes présentées plus haut.

TABLEAU I.2 – Avantages et inconvénients des méthodes de synthèse dites « bottom-up ».

Méthodes de synthèse	Avantages	Inconvénients
Injection à chaud	Contrôle de la cristallinité ; Taille de particules homogène	Conditions de réaction strictes ; Difficilement transférable à l'échelle industrielle
Non-injection	Simplicité de mise en œuvre ; Adaptable à différentes échelles	Taille/composition chimique inhomogènes
Décomposition thermique	Idem	Très peu de contrôle
Solvothermale	Cristallinité élevée/taille homogène ; Transférable à l'industrie	Coût des autoclaves ; Temps de réaction parfois longs
Hydrothermale	Idem + milieu aqueux	Nécessite des précurseurs hydrosolubles
Assistée par micro-ondes	Réaction rapide Cristallinité élevée/taille homogène	Échelle limitée Champ de micro-ondes inhomogène

Quelle que soit la voie envisagée, l'échange cationique est un processus inhérent à la synthèse de nanocristaux, impliquant la substitution de certains cations métalliques composant les QDs par ceux en solution. La diffusion d'ions Zn^{2+} dans les structures AIS/CIS conduit notamment à la formation d'alliages par remplacement d'ions Ag^+ , Cu^{2+} et In^{3+} . Suivant une méthode d'injection à chaud, Hamanaka et al. [109] ont déterminé les conditions de chauffage optimales pour fabriquer des coquilles de ZnS autour de QDs AIS, tout en évitant la formation de QDs

quatérinaires par diffusion ionique. Suite à des analyses par diffraction de rayons X, ils ont conclu qu'une coquille ne se formait qu'à basse température (125-155 °C). À plus haute température de réaction, des mesures de déclin de photoluminescence ont montré que la diffusion accélérée d'ions Zn^{2+} vers le coeur favorisait la formation d'alliages, permettant aux défauts surfaciques non-passivés de se comporter comme pièges excitoniques.

3/ Les revêtements photoluminescents luminophore@polymères

Le contrôle des conditions de synthèse permet de maximiser les processus radiatifs mais à cela s'ajoute l'impact de l'environnement extérieur. L'intégration des luminophores dans des matrices solides assure leur protection contre les éléments extérieurs tout en évitant leur agrégation. Les QDs sont particulièrement sensibles à l'oxygène et l'humidité, et ce en dépit d'une coquille inorganique recouvrant le coeur photoactif. De plus, pour diminuer leur énergie interfaciale, les nanocristaux tendent naturellement à s'agréger, ce qui provoque une chute du RQ suite à des phénomènes de réabsorption et de diffusion des photons incidents, ou encore un décalage bathochrome de l'émission [110, 111]. La loi de Rayleigh met en avant la relation entre la perte d'intensité lumineuse sous forme diffusive et la taille des nanoparticules dispersées dans une matrice solide [112] :

$$I = I_0 \exp \left[-\frac{3\Phi l R^3}{4\lambda^4} \left(\frac{n_{NP}}{n_M} - 1 \right) \right] \quad (\text{I.11})$$

Avec :

- I_0 l'intensité du rayonnement incident ;
- Φ la fraction volumique de nanoparticules ;
- l la longueur du chemin optique où l'épaisseur du film composite ;
- R le rayon des nanoparticules supposées sphériques ;
- λ la longueur d'onde du rayonnement incident ;
- n_{NP} et n_M , les indices de réfraction des nanoparticules et de la matrice, respectivement.

Outre les matrices carbonées [113] ou en silice [114, 115], les polymères sont des matrices solides idéales en termes d'affinité chimique et de diversité. Les enjeux principaux sont alors la dispersion homogène des luminophores pour éviter toute séparation de phase ou agrégation, ainsi que la conservation voire l'amélioration des propriétés optiques. Pour ce faire, les QDs

sont d'abord stabilisés en solution colloïdale par des ligands surfaciques (de type X, L ou Z), interagissant avec la surface suivant des processus de physisorption et de chimisorption [116]. Les ligands de type X, comme les acides carboxyliques (RCOO^-), thiolates (RS^-) et hydroxyles (OH^-) se lient aux cations surfaciques par une liaison covalente impliquant le partage d'un électron. Les amines (RNH_2), phosphines (R_3P), thiols (RSH) et oxydes de phosphines (R_3PO), qualifiés de ligands de type L, s'attachent à la surface suite à la mise en commun d'une paire d'électrons, tandis que les types Z en partagent deux (ZnCl_2 , CdCl_2 , $\text{Pb}(\text{RCOO})_2$). Au cours de la synthèse de QDs en milieux organiques, des ligands comme l'acide oléique ou l'oléylamine à longue chaîne carbonée sont souvent choisis comme agents stabilisateurs.

Il est parfois nécessaire de procéder à une étape d'échange de ligands pour assurer la compatibilité des QDs avec la matrice solide voulue. L'échange de ligands est impacté par la concentration de ligands introduits, le solvant utilisé et surtout par l'affinité des QDs envers certains groupements fonctionnels [117]. Dhamo et al. [118] ont notamment observé un gain de RQ de 14 % en substituant des ligands de glutathion et d'acide 3-mercaptopropionique par de l'acide oléique et de l'oléylamine à la surface de QDs CIZS. L'augmentation a été attribuée à l'affinité renforcée des QDs envers les groupements aminos et carboxyliques. Draaisma et al. [110] ont comparé la dispersion et les propriétés optiques de QDs CIZS dans une résine photopolymérisable, après avoir échangé le ligand 1-dodecanethiol contre de la caprolactone oligomérique. Dans le cas du nanocomposite préparé avec le ligand 1-dodecanethiol, un décalage bathochrome de 25 nm et un élargissement du spectre d'émission ont été constatés suite à l'aggrégation des QDs, visible par microscopie électronique en transmission à balayage en champ clair. En revanche, pour le nanocomposite synthétisé avec le ligand oligomérique, un simple décalage de seulement 10 nm vers le rouge a indiqué une meilleure dispersion.

Contrairement aux QDs multinaires, les CQDs possèdent une surface naturellement riche en groupements fonctionnels, contribuant autant à leur dispersion qu'à leurs propriétés optiques [119] et rendant l'échange de ligands inutile.

3/1. Méthodes de synthèse des composites

L'élaboration de composites luminophores@polymères s'effectue généralement via des synthèses dites *ex* ou *in situ*, selon la forme adoptée par la matrice [120, 121].

3/1.a. La synthèse *ex situ*

La synthèse *ex-situ* se divise en deux catégories : à l'état fondu ou en solution. Comme son nom l'indique, le mélange à l'état fondu consiste à incorporer les particules dans un polymère fondu [122, 123], mais les hautes températures nécessaires aux procédés (extrusion, mélange à force de cisaillement, pulvérisation thermique) sont susceptibles d'endommager les luminophores, notamment les QDs. En solution, le polymère est d'abord dissous dans un solvant avant l'ajout des particules. Cette méthode plus douce est cependant limitée par le temps d'évaporation ainsi que par la toxicité éventuelle du solvant. Le Tableau I.3 fournit quelques exemples récents de composites luminophore@polymères synthétisés par mélange *ex-situ* en solution. La colonne « fabrication des composites » renvoie aux conditions réactionnelles choisies pour l'élaboration des composites suite à l'ajout des luminophores.

TABLEAU I.3 – Exemples de composites luminophore@polymères obtenus par mélange *ex situ* en solution.

Luminophores	Matrice/solvant	Fabrication composites	Refs
CQDs	PVA/H ₂ O	Drop casting ; 6h à 50 °C	[124]
CQDs	PVA-PEG-PVP-PEI/H ₂ O	Drop casting/vaporisation ; 6h d'évaporation TA	[125]
CuCdZnS/ZnS	PVA/H ₂ O	Moulage ; evaporation TA	[126]
AIZS	PMMA/Chloroforme	Drop casting ; 1h à 50 °C	[127]
CuCrS ₂ /ZnS ; CuInS ₂ /ZnS/ZnS	PMMA/Chloroforme	Drop casting ; 6h à 50 °C	[128]
CIS	PMMA/Chloroforme	Moulage ; 10h d'évaporation TA	[129]
YAG :Ce	PS/Chloroforme	Moulage ; 24h d'évaporation TA	[130]
YAG :Ce ; KSF :Mn	Résine époxy	Drop casting ; 1-3h à 150 °C	[131]

Des techniques de dépôts telles que l'électrofilage, le spin/spray/blade ou dip coating, l'imprimerie, le moulage ou le simple dépôt manuel [132, 133] permettent ensuite d'obtenir des revêtements sur divers substrats.

3/1.b. La synthèse *in situ*

Une autre méthode de dispersion consiste à intégrer les luminophores dans un mélange de monomères/précurseurs avant de procéder à la polymérisation. Les polymérisations radicalaires thermiques [134–137], oxydantes [138] et photoinduites [118, 136, 139, 140] sont parmi les plus courantes et assurent la réticulation de la matrice. Vaidya et al. [141] ont d'ailleurs suggéré que la formation d'un réseau tridimensionnel réduit la mobilité des particules introduites, tout en permettant un meilleur contrôle des mécanismes de transferts énergétiques.

Un avantage indéniable de la polymérisation *in situ* est la maniabilité en amont des mo-

nomères. Le greffage de groupements fonctionnels ou la synthèse de co-monomères à blocs permettent de changer les propriétés de la matrice solide résultante (perméabilité aux gaz, flexibilité, transparence) pour mieux protéger les particules photoluminescentes. Prudnikau et al. [142] ont cherché à améliorer la photostabilité de QDs CIZS en développant une matrice polyisobutylène (PIB) rigide, rendu photopolymérisable de part sa forme d'étoile à trois bras terminés par un groupement méthacrylate. La surface de QDs CZIS a aussi été fonctionnalisée par de courtes chaînes de PIB, assurant ainsi la compatibilité avec la matrice. Une photostabilité accrue sous irradiation laser a été obtenue grâce au degré de réticulation élevé du polymère, comparé à une simple matrice de poly(lauryl méthacrylate).

La photopolymérisation est au cœur du développement des composites présentés dans les chapitres de ce manuscrit. Ce type de réaction en chaîne, amorcée par l'interaction d'un photoamorceur avec une source lumineuse intense, comporte de nombreux avantages dont [143] : (i) une faible dépense énergétique liée à la rapidité de réaction ; (ii) un contrôle spatio-temporel, la réaction étant localisée et pouvant être suspendue ou relancée instantanément ; (iv) un contrôle de la vitesse d'amorçage en faisant varier l'intensité lumineuse incidente ou la concentration en photoamorceur ; (v) l'ajustement de la profondeur de pénétration du faisceau lumineux en jouant sur la gamme spectrale du rayonnement et (vi) l'absence de solvants organiques toxiques.

La photopolymérisation radicalaire se divise en trois étapes [143] (Fig. I.11) :

- **L'amorçage** débute par le photo-clivage d'une molécule capable d'absorber le rayonnement incident (appelé photoamorceur), produisant alors des radicaux primaires hautement réactifs. Les photoamorceurs radicalaires les plus communs sont des cétones aromatiques, qui subissent une coupure homolytique C-C générant des radicaux de type benzoyle et alkyle.
- **La propagation** se caractérise par la croissance des chaînes polymères, par addition successives d'unités monomères.
- **La terminaison** se définit par la disparition des unités radicalaires selon des réactions de recombinaisons ou dismutations.

Les résines photopolymérisables incluent les polyesters insaturés-styrène, les thiols-polyènes, les couples de monomères donneur/accepteur et les acrylates/méthacrylates, ces derniers étant privilégiés dans les travaux de thèse à suivre. En effet, la haute réactivité de la fonction acrylate conduit à la formation de matrices fortement réticulées quasi-instantanément [143].

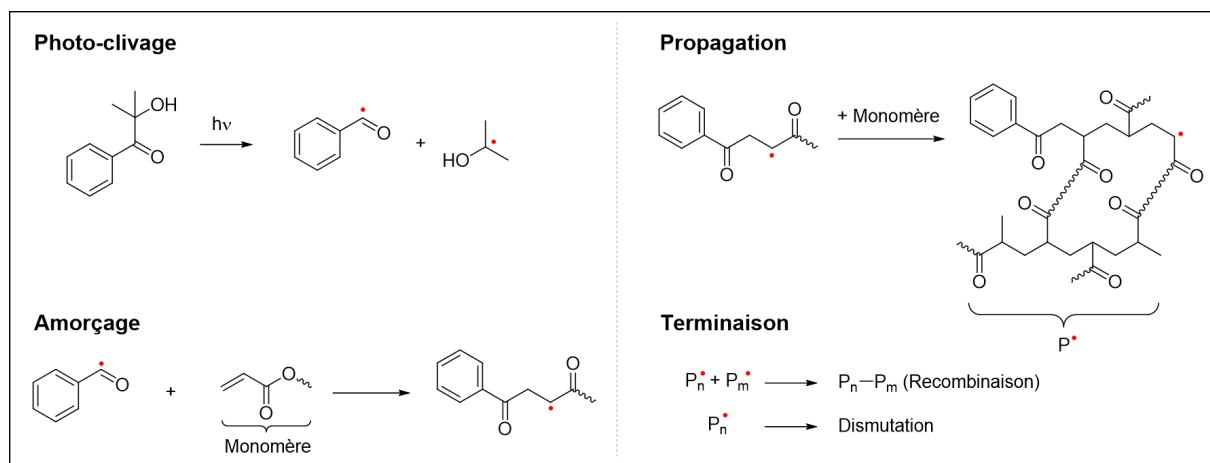


FIGURE I.11 – Schéma illustrant la photopolymérisation radicalaire d'un monomère acrylate (adapté de [143]).

À des fins d'éclairage intérieur, les matrices acrylates sont avantageuses en termes de transparence, de flexibilité et de résistance thermique, au même titre que les résines époxy, silicones ou polyimides communément utilisées pour l'encapsulation de LED.

3/2. L'application au domaine textile

Les exemples de textiles rendus photoluminescents par dépôt direct de phosphores inorganiques [144–146] ou de QDs [147, 148] restent rares, du fait de la mauvaise imprégnation des fibres et du manque de protection surfacique des particules fluorescentes. Ces conditions entraînent une chute d'émission ou encore un lessivage des particules pouvant s'avérer dangereux pour l'environnement et la santé. Attar et al. [35] ont notamment montré qu'un pré-traitement par plasma de fibres polyester était nécessaire pour améliorer l'accroche des phosphores d'aluminate de strontium dopés aux lanthanides. Les fibres phosphorescentes obtenues se sont montrées résistantes au lavage, à la transpiration, à la lumière et aux frottements. En tant que revêtement sur textile, les composites luminophores@polymères sont soumis à des exigences additionnelles. La matrice polymère doit conserver la flexibilité du substrat, être appliquée de façon homogène et fine sur l'ensemble de la surface et maintenir les propriétés optiques des luminophores sous contraintes mécaniques (flexion, traction, torsion), thermiques et photoniques. La nature et le maillage du textile influencent aussi les propriétés finales du composite. Une maille tricoté facilitera l'imprégnation du revêtement contrairement à une maille tissé plus rigide.

Actuellement, les textiles photoluminescents ne sont pas développés à des fins d'éclairage intérieur. Les rares exemples existants dans la littérature visent d'autres applications ou mettent simplement en avant la possibilité de rendre le textile émissif. C'est le cas de Hameed et al. [149],

qui ont appliqué un caoutchouc de silicone vulcanisant contenant des nanoparticules d'oxyde d'aluminate de strontium dopés aux lanthanides sur un tissu en viscose. La couche transparente a présenté une luminescence verte intense, réversible et infatigable sous excitation UV.

Pour contourner les problèmes d'adhésion ou d'homogénéité du film composite sur la surface textile, certaines équipes cherchent à développer des fibres photoluminescentes pouvant ensuite être tissées [150, 151]. De cette façon, Cotrim et al. [152] ont mélangé des CQDs avec du polycaprolactone et de la fibroïne de soie avant d'utiliser l'électrofilage pour produire des fibres biocompatibles ayant une émission rouge ou verte, en fonction de la longueur d'onde d'excitation. La compatibilité des CQDs avec la matrice a été assurée en synthétisant les nanocristaux avec une solution à base de soie et la présence de caprolactone a notamment permis d'éviter une agrégation. Tian et al. [153] ont quant à eux ciblé les domaines de l'optoélectronique portable, les LED blanches et l'affichage flexible, en synthétisant des fibres composites polymère (PS/PFOS)@perovskite@cyclodextrine@silane par électrofilage (Fig. I.12).

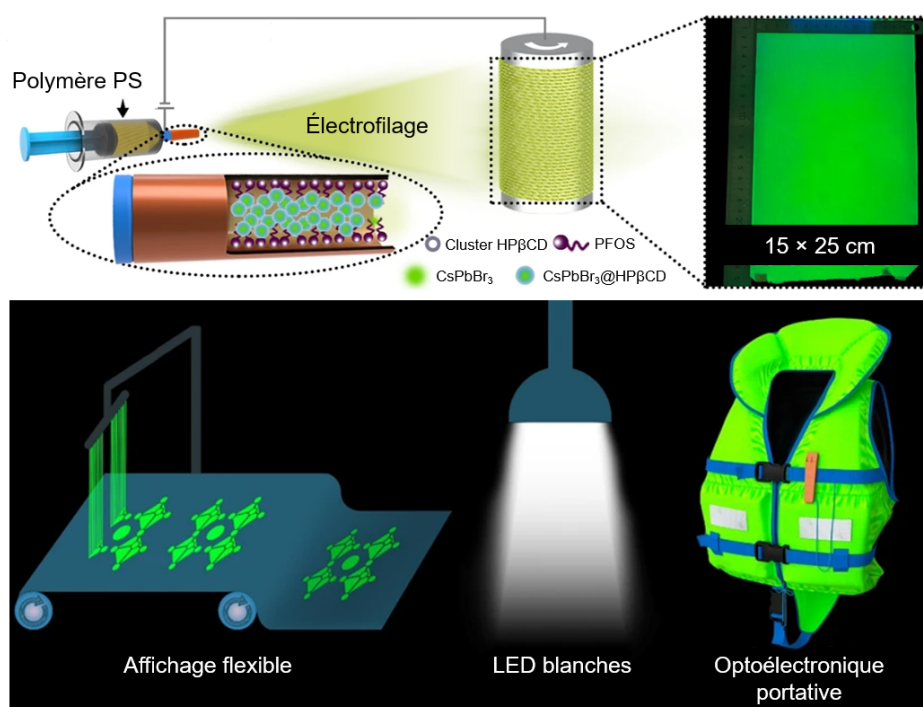


FIGURE I.12 – Illustration schématique du procédé d'électrofilature des textiles émissifs, avec diverses applications (adaptée de [153]).

Grâce à l'encapsulation flexible et hermétique des QDs de pérovskites CsPbBr_3 , les textiles présentent une émission verte intense avec un RQ proche de 50 %, ne diminuant de moitié qu'au bout de 14193 h en conditions ambiantes. La stabilité a aussi été validée en milieu immergé, sous UV, à haute température (250 °C) et sous pression (jusqu'à 30 MPa), sans lessivage de

particules. Cette approche nécessite toutefois que tous les composants soient mélangés pendant 6h avant le procédé d'électrofilage.

3/3. Les textiles lumineux développés par Saint-Gobain Ecophon™ (Clipso®)

Saint-Gobain Ecophon™, anciennement Clipso®, propose l'installation de plafonds rétro-éclairés pour tous type d'éclairage intérieur. La gamme SO LIGHT offre la possibilité de créer des espaces entièrement personnalisables, que ce soit par intégration de spots LED dans un plafond tendu, en optant pour un cadre imprimé ou en choisissant une toile translucide rétro-éclairée par des LED (Fig. I.13). Cependant la complexité et le coût de telles installations ont amené l'entreprise à considérer d'autres solutions. Le projet ANR LumiTex a été entrepris suite à la collaboration fructueuse du projet MeTex, consistant à métalliser les textiles Clipso® via une méthode photoinduite. La validation de la preuve de concept s'accompagnera d'une étude comparative avec une approximation de la technologie SO LIGHT pour évaluer la viabilité des textiles émetteurs de lumière blanche.

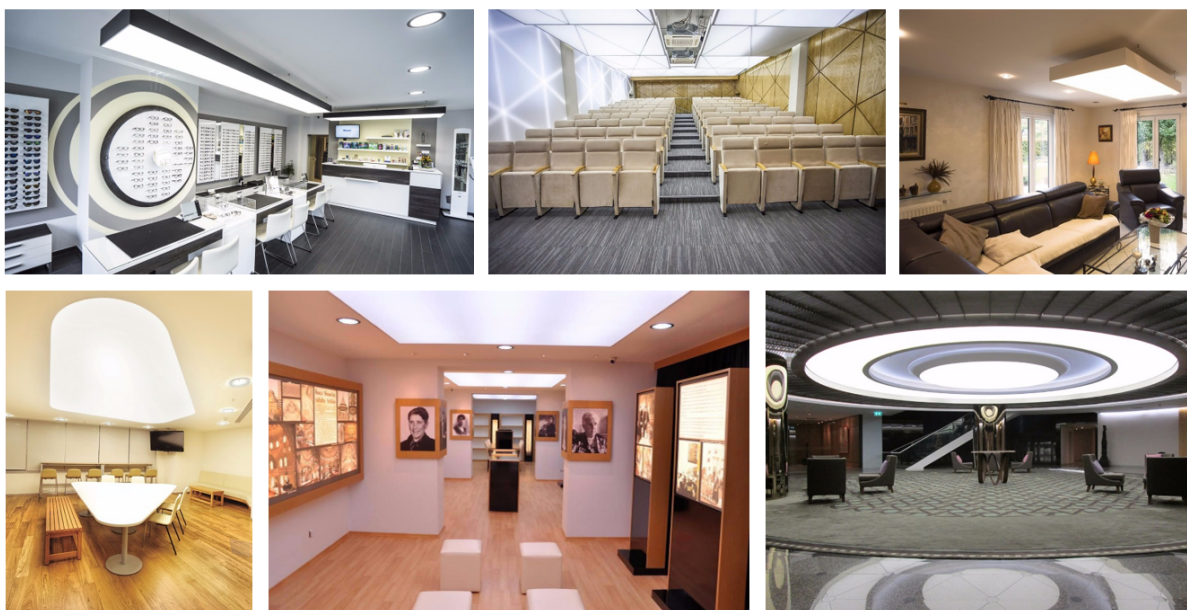


FIGURE I.13 – Réalisations SO LIGHT Clipso®.

Conclusion

L'industrie de l'éclairage est aujourd'hui dominée par la LED blanche, dont les caractéristiques photométriques, colorimétriques et photophysiques doivent répondre aux normes en vigueur. L'association des LED à d'autres matériaux flexibles, comme le textile, permet d'étendre le champ des applications au delà de l'aspect fonctionnel. Les textiles sont actuellement rendus lumineux selon des processus électroluminescents et les exemples de textiles photoluminescents sont encore rares, voire inexistants dans le domaine de l'éclairage intérieur. Le projet ANR LumiTex propose le développement de tels matériaux composites, en utilisant des phosphores inorganiques ou des QDs comme luminophores. Face aux performances établies des phosphores, les QDs doivent posséder de hauts rendements quantiques internes et externes, ainsi qu'une stabilité chimique/photonique/thermique accrue pour être compétitifs. Le maintien des propriétés optiques passe par l'intégration des nanocristaux à des matrices solides et plus particulièrement des polymères. La matrice doit assurer la dispersion homogène des particules, empêcher les phénomènes d'agrégation et de lessivage, assurer une protection contre l'environnement extérieur et enfin posséder des propriétés mécaniques adéquates pour une application sur textile.

CHAPITRE II

Composites photoluminescents à base de phosphores inorganiques

Le développement de textiles photoluminescents, capables d'émettre de la lumière blanche par rétroéclairage bleu ou proche UV, a tout d'abord été entrepris en utilisant des phosphores inorganiques commerciaux bien établis sur le marché des LED blanches, à savoir le YAG ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$) et le KSF ($\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$).

1/ Structure cristalline et photoluminescence des luminophores

Appartenant à la famille des grenats, le YAG se caractérise par une maille cubique centrée (Ia-3d), dans laquelle 160 atomes (Y, Al, O) sont répartis dans 24 sites de coordination dodécaédrique octuple ($[\text{YO}_8]$), 16 sites de coordination octaédrique sextuple ($[\text{AlO}_6]$) et 24 sites de coordination tétraédrique quadruple ($[\text{AlO}_4]$) (Fig. II.1a).

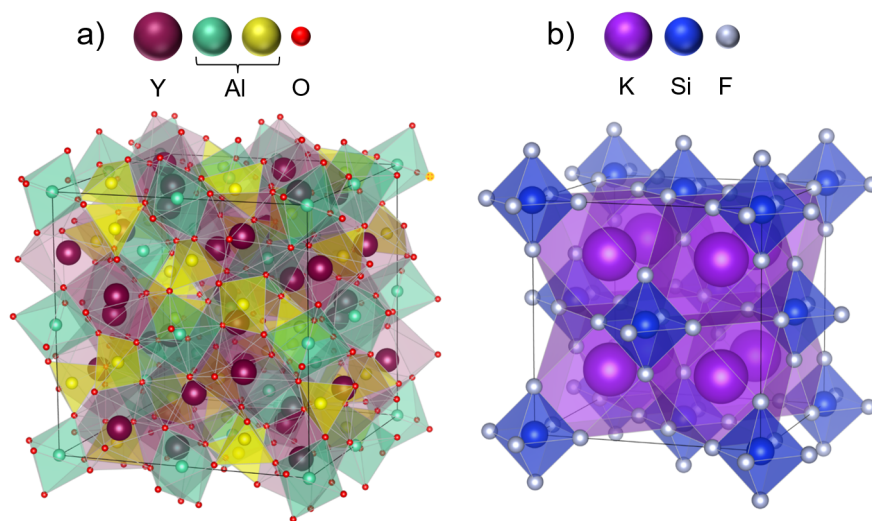


FIGURE II.1 – Cellules unitaires de la structure a) grenat du YAG et b) cubique du KSF.

Lors du dopage, certains atomes Y sont typiquement substitués par des ions Ce^{3+} [154]. Le KSF cristallise quant à lui selon une structure cubique à faces centrées Fm-3m, où les cations Si^{4+} (ou Mn^{4+}) occupent les sommets et le centre des faces de la maille, chacun entouré de six anions F^- . Les ions K^+ , de plus grand rayon atomique, sont situés dans les huit sites tétraédriques (Fig. II.1b) [155].

Comme mentionné dans le Chapitre I, la photoluminescence des phosphores inorganiques est directement liée à la nature des ions dopants et la modification de leurs niveaux d'énergie, une fois incorporés à la structure hôte. Dans le cas du Ce^{3+} , la réduction du gap entre les niveaux électroniques 5d et 4f provoque un décalage bathochrome de l'émission, par couplage entre l'effet néphélauxétique (« centroïd shift ») et l'éclatement du champ cristallin (« crystal field-splitting ») (Fig. II.2a) [154]. La formation de liaisons covalentes entre dopant et matrice provoque, d'une part, l'accroissement spatial des orbitales d de l'ion activateur, ce qui conduit à une réduction de la répulsion électronique (volume d'occupation plus important) et un abaissement général des niveaux d, autrement appelé « effet néphélauxétique ». Ce phénomène dépend du degré de covalence et de la polarisabilité des anions entourant l'ion. D'autre part, lorsque l'ion activateur occupe un site polyédrique de la matrice hôte, l'éclatement du champ cristallin conduit à la scission de l'orbitale 5d en niveaux deux à trois fois dégénérés (e_g , t_{2g}). L'énergie des niveaux formés, ainsi que la valeur du gap, dépendent alors de la symétrie du site polyédrique (octaédrique, tétraédrique, cubique, dodecaédrique). Pour des ions Ce^{3+} occupant des sites dodecaédriques, les niveaux e_g et t_{2g} subissent une nouvelle division en cinq autres niveaux ($5d_1$ à $5d_5$), ce qui explique la possibilité de décaler l'émission de l'ion vers le rouge. Ainsi, le spectre d'excitation du YAG :Ce comporte deux bandes vers 340 et 450 nm, associés aux transitions $4f \rightarrow 5d_2$ et $4f \rightarrow 5d_1$ respectivement. Le retour aux niveaux 4f est à l'origine de la bande d'émission vers 550 nm, dont le décalage dépend de la concentration en cérium occupant les divers sites polyédriques (Fig. II.2a).

Concernant le KSF, l'occupation des sites octaédriques du cristal par l'ion Mn^{4+} provoque la séparation de l'orbitale 3d en niveaux dégénérés e_g et t_{2g} par éclatement du champ cristallin (Fig. II.2b). La photoluminescence résulte alors de transitions électroniques intraconfigurationnelles $3d^3$, déterminées par la théorie des groupes, où chaque niveau électronique adopte une configuration octaédrique. Le spectre d'excitation du KSF présente également deux bandes d'excitation, la première entre 340-360 nm et la seconde, plus intense entre 450-470 nm, correspondant aux transitions $^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{1g}$ et $^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{2g}$, respectivement. L'émission du KSF se divise en cinq à six pics fins autour de 630 nm, attribués à la transition $^2E_g \rightarrow ^4A_{2g}$, couplée à des modes

vibrationnels anti-symétriques (Fig. II.2b) [156].

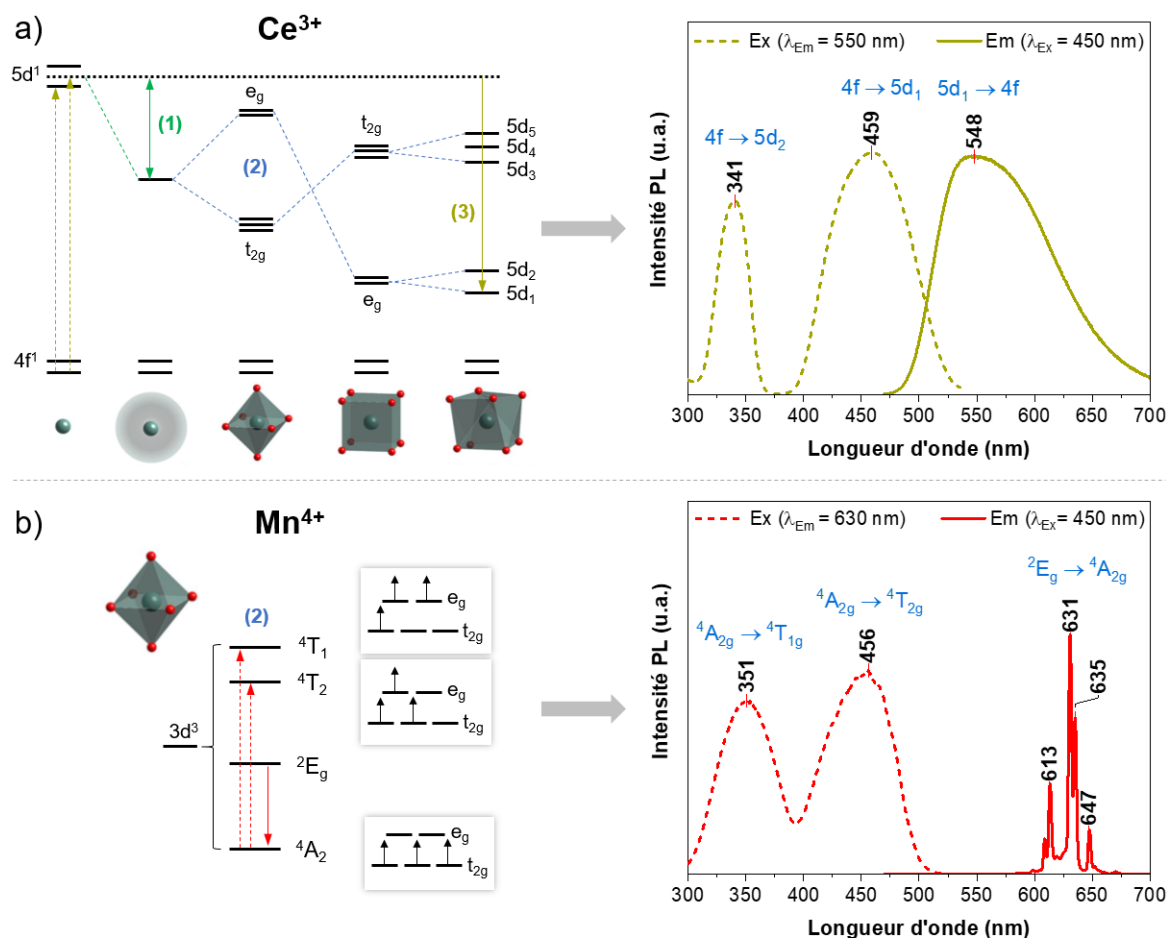


FIGURE II.2 – Diagrammes énergétiques des ions dopants a) Ce³⁺ b) Mn⁴⁺, impactés par l'effet néphélauxétique (1) et l'éclatement du champ cristallin (2), à l'origine du décalage bathochrome de l'émission (3) (adaptés de [154] et [157]) ; accompagnés des spectres d'excitation/émission des luminophores YAG et KSF.

2/ Synthèses des composites photoluminescents

L'enduction de substrats textiles a débuté par le choix de la matrice polymère. Pour ce faire, différents monomères acrylates ont été comparés en terme de viscosité, de vitesse de polymérisation et de flexibilité (Tableau II.1). Les critères de sélection suivants ont notamment été appliqués :

- La comptabilité chimique entre monomères et luminophores ;
- Une viscosité suffisamment élevée pour éviter la décantation des particules ;

- Une vitesse de polymérisation sur textile et sous UV (365 nm, 200 mW/cm²) inférieure à 30 s ;
- Une forte adhésion aux fibres textiles, sans pour autant les rigidifier.

Chaque formulation a été préparée en ajoutant d'une part le photoamorceur 2-hydroxy-2-méthyl-1-phényl-propan-1-one à 0,5 % massique (%m), et d'autre part le YAG à 10 %m. Le revêtement composite a ensuite été déposé sur un substrat en coton par barcoater, équipé d'une barre calibrée de 6 µm, avant d'être exposé aux UV. L'adhésion au coton s'est faite par imprégnation des fibres textiles, favorisée par la forte rugosité de surface.

TABLEAU II.1 – Quelques exemples de monomères testés lors du développement des revêtements photoluminescents sur coton.

Acronyme	Viscosité (mPa.s)	Temps de polymérisation	Remarques
HDDA	6	> 2 min	
TPGDA	13	> 2 min	Formulation biphasique
PEG200DA	21	90 s	
PEG400DA	62	45 s	
PEG600DA	100	30 s	
PEG600DMA	67	60 s	Rigidification du textile
DA uréthane aliphatique	9000	20 s	
Acrylate de polyester hyperbranché	350	20 s	
SiUA	34 400	20 s	Revêtement flexible

Parmi les différents monomères testés, celui remplissant au mieux les conditions était un acrylate d'uréthane aliphatique siliconé (SiUA). Les polyuréthanes acrylates sont généralement constitués de segments durs d'uréthane acrylate, en plus de chaînes souples de polyesters ou de polyéthers aliphatiques [158]. La présence de segments siliconés garantit également la flexibilité post-polymérisation. Une fois la matrice choisie, plusieurs formulations photoluminescentes ont été préparées en variant les teneurs en YAG et KSF. De taille micrométrique (10-15 µm), les luminophores sous forme de poudre ont été mélangés au monomère jusqu'à ce qu'une dispersion homogène soit observée (Fig. II.3). Dans le cas des mélanges à deux luminophores, la deuxième poudre n'a été ajoutée qu'une fois la première suffisamment dispersée.

Du fait de sa forte viscosité, le composite n'a que très légèrement pénétré les fibres du textile et le matériau résultant s'est caractérisé par une face supérieure hautement photoluminescente sous excitation LED à 450 nm (Fig. II.3), sans que la face inférieure ne soit affectée.

Dans les sections suivantes, les formulations monomères seront désignées par **M**, les films polymères par **P** et les échantillons de coton fonctionnalisés par **P&C**.

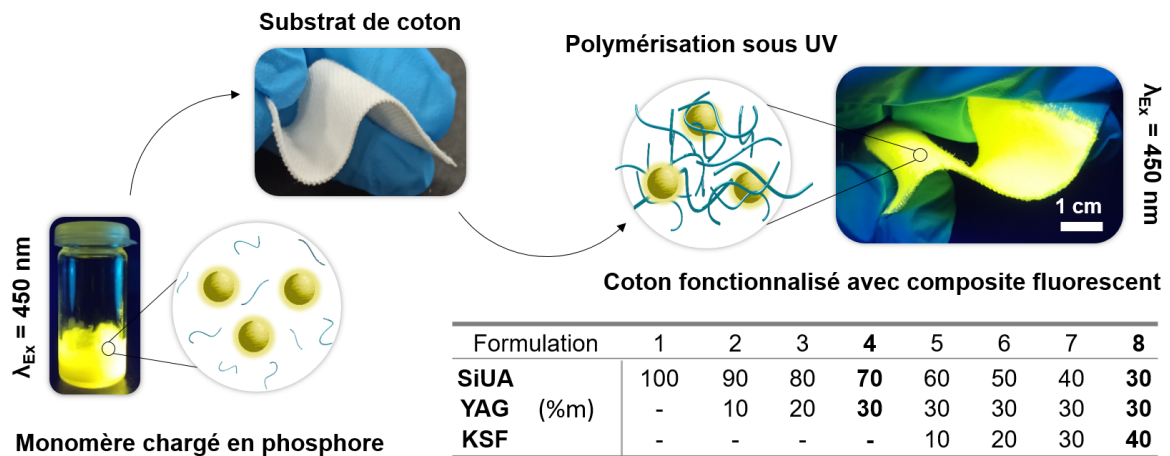


FIGURE II.3 – Développement de textiles photoluminescents ($\lambda_{Ex} = 450 \text{ nm}$) par enduction d'un substrat de coton avec le photopolymère SiUA chargé en phosphore. Le tableau montre l'ensemble des formulations préparées.

3/ Évaluation des propriétés structurales et chimiques des composites polymères

Dans un premier temps, l'intégrité structurale et chimique des films polymères chargés en YAG et KSF a été vérifiée en polymérisant les formulations sur un substrat de verre. Obtenus par diffraction des rayons X (DRX), les diffractogrammes associés aux composites ont été superposés à ceux des phosphores en poudre, ainsi que celui du polymère sans charges (Fig. II.4a) se caractérisant par une large bande amorphe autour de 22° . Tous les pics de diffraction des poudres YAG et KSF (Fig. II.4b) ont pu être indexés selon les phases cubiques monocristallines du $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (ICDD n° 01-083-7851) et du K_2SiF_6 (ICDD n° 04-006-8963), avec un paramètre de maille égale à 11,95 et 8,31 Å, respectivement. Aucun décalage de pic n'a été observé, signifiant que la structure cristalline des luminophores a été conservée après incorporation au monomère et exposition aux UV.

Ces mêmes formulations ont ensuite été caractérisées par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) en mode réflectance totale atténuée (ATR), avant et après polymérisation (Fig. II.5a). L'attribution des liaisons chimiques aux bandes d'absorption observées est illustrée Fig. II.5b. La réaction de photopolymérisation a permis de confiner les luminophores à l'intérieur de la matrice polymère sans pour autant altérer leur structure chimique, comme en témoignent les bandes d'absorption dans la région $550\text{-}750 \text{ cm}^{-1}$, appartenant aux liaisons métal-oxygène Y-O et Al-O [135, 159], ainsi qu'à la liaison Si-F [160, 161].

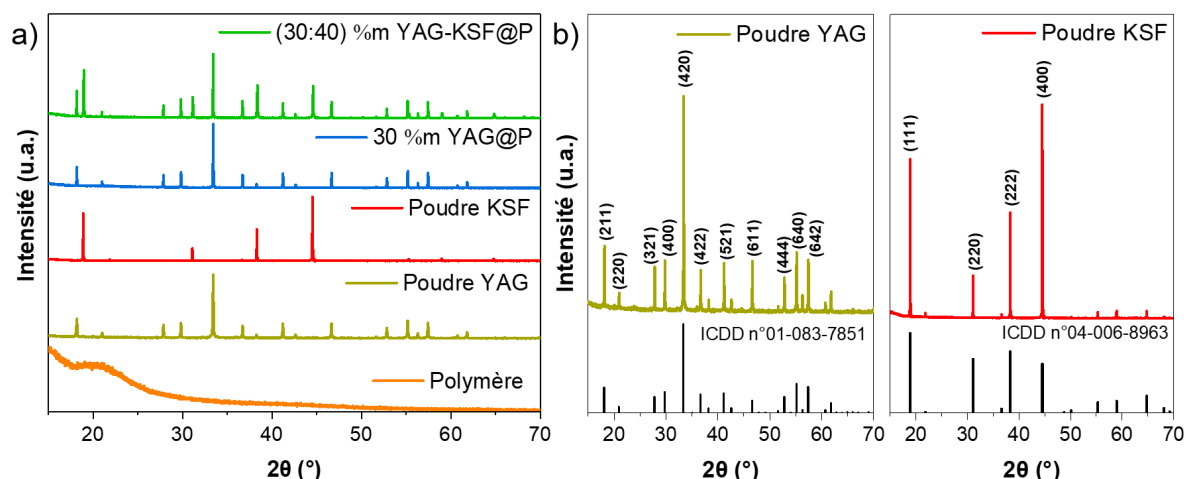


FIGURE II.4 – a) Diffractogrammes comparant les revêtements photopolymérisés avec ceux du polymère de référence, ainsi que les poudres YAG et KSF ; b) indexation des pics de diffractions caractérisant les luminophores.

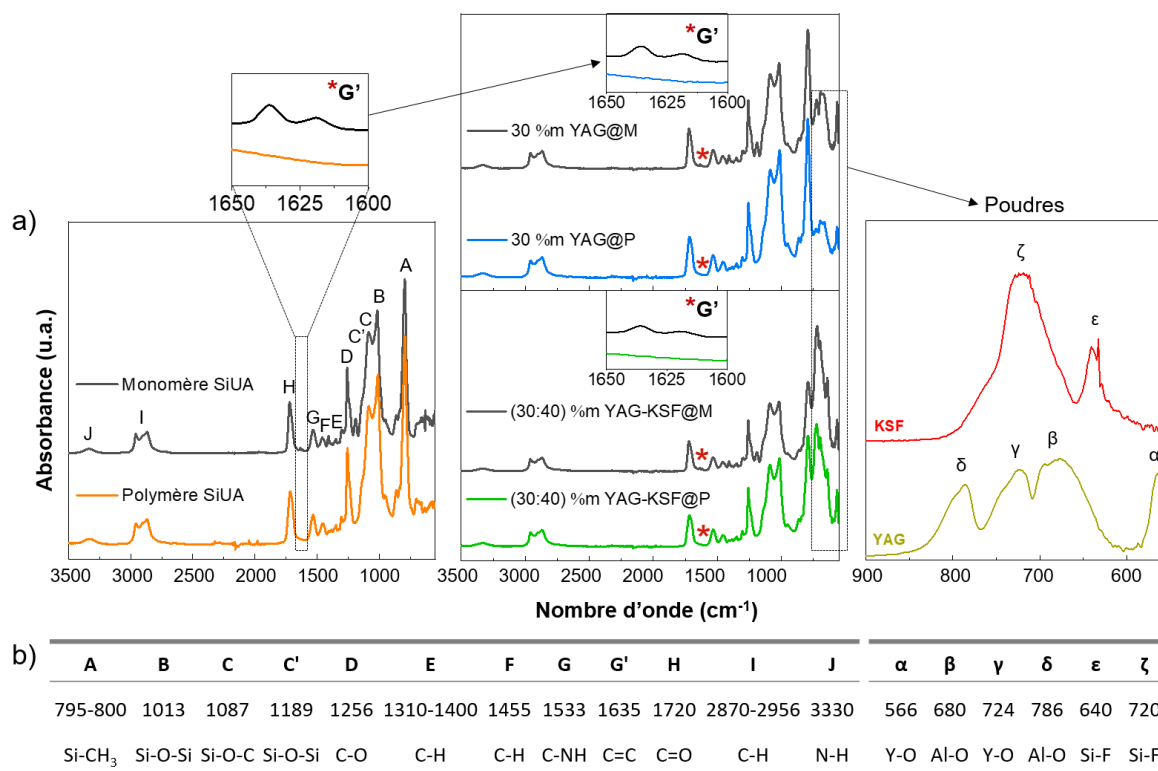


FIGURE II.5 – a) Spectres infrarouges enregistrés en mode ATR des formulations composites sous formes de monomère et polymère (au centre), de la matrice SiUA seule (à gauche) et des poudres YAG et KSF (à droite), avec b) l'attribution des liaisons chimiques aux bandes d'absorption observées.

Au-delà de 800 cm⁻¹, les bandes observées ont été attribuées à la matrice polymère, à savoir les modes de vibration d'élongation liées aux groupements siliconés [162,163] à 795, 1013, 1087 et

1189 cm^{-1} ; les liaisons uréthanes [164] vers 1530 et 3330 cm^{-1} et les groupements fonctionnels C-O, C=C et C=O des acrylates [161] à 1256, 1635 et 1720 cm^{-1} , respectivement. La bande d'absorption à 1635 cm^{-1} , correspondant à la liaison vinyle C=C de la fonction acrylate, est absente dans tous les échantillons polymérisés suite à la conversion en liaisons C-C. La présence des phosphores n'entravent donc pas la réaction de photopolymérisation.

4/ Évaluation des propriétés optiques des textiles luminescents

4/1. Augmentation de la teneur en luminophore jaune (YAG)

Comme mentionné dans le Chapitre I, la lumière blanche produite par certaines LED est obtenue en combinant une source de lumière bleue (410-450 nm) avec un phosphore émettant dans le jaune (550-590 nm). De façon analogue, les textiles fonctionnalisés par les composites polymères chargés en YAG ont été excités à 450 nm, conformément au spectre d'excitation du YAG pur (Fig. II.2a). Les spectres d'émission mesurés avant et après photopolymérisation se sont montrés identiques en terme d'intensité mais avec un décalage bathochrome de l'émission d'environ 10 nm (Fig. II.6).

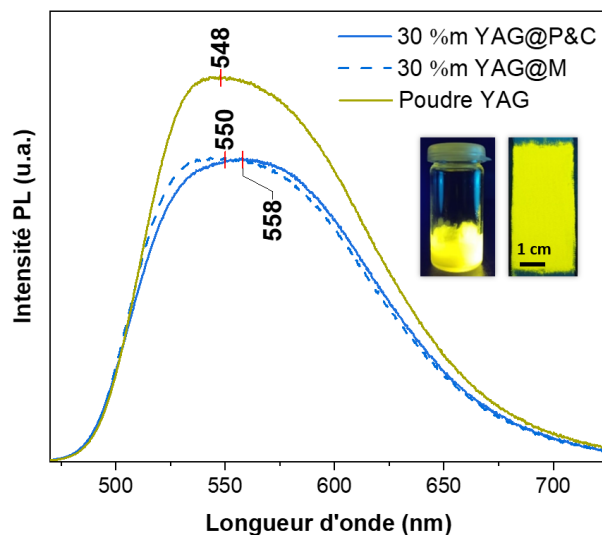


FIGURE II.6 – Spectres d'émission d'une formulation chargée à 30 %m de YAG, avant et après photopolymérisation sur un substrat de coton.

Inkrataite et al. [165] ont observé un décalage similaire lors de la préparation de pastilles d'acrylate chargées en YAG (554 nm contre 538 nm pour les poudres de phosphore). Ils ont suggéré que la transition électronique $5d^1 \rightarrow 4f$ des ions Ce^{3+} est impactée par la modification de l'environnement électrostatique des particules à la suite de leur incorporation au réseau réticulé.

Cette hypothèse semble se confirmer au vue du spectre d'émission de la formulation monomère, montrant un maximum à 550 nm. Une légère augmentation de la largeur à mi-hauteur est néanmoins observée par rapport à la poudre YAG (118 nm par rapport à 113 nm), résultant de l'interaction des monomères avec la surface des particules.

La teneur en luminophore nécessaire à la production de lumière blanche a ensuite été déterminée en incorporant une quantité croissante de YAG (10 à 30 %m) à la matrice SiUA. Comme le montre la Fig. II.7a, les différents revêtements photoluminescents ont efficacement absorbé une partie de la lumière bleue issue d'une LED à 450 nm (délivrant 20-25 mW/cm²) pour la convertir en émission jaune. L'augmentation de la concentration massique en YAG n'a toutefois pas entraîné l'intensification proportionnelle de l'émission à 560 nm (Fig. II.7a, encart).

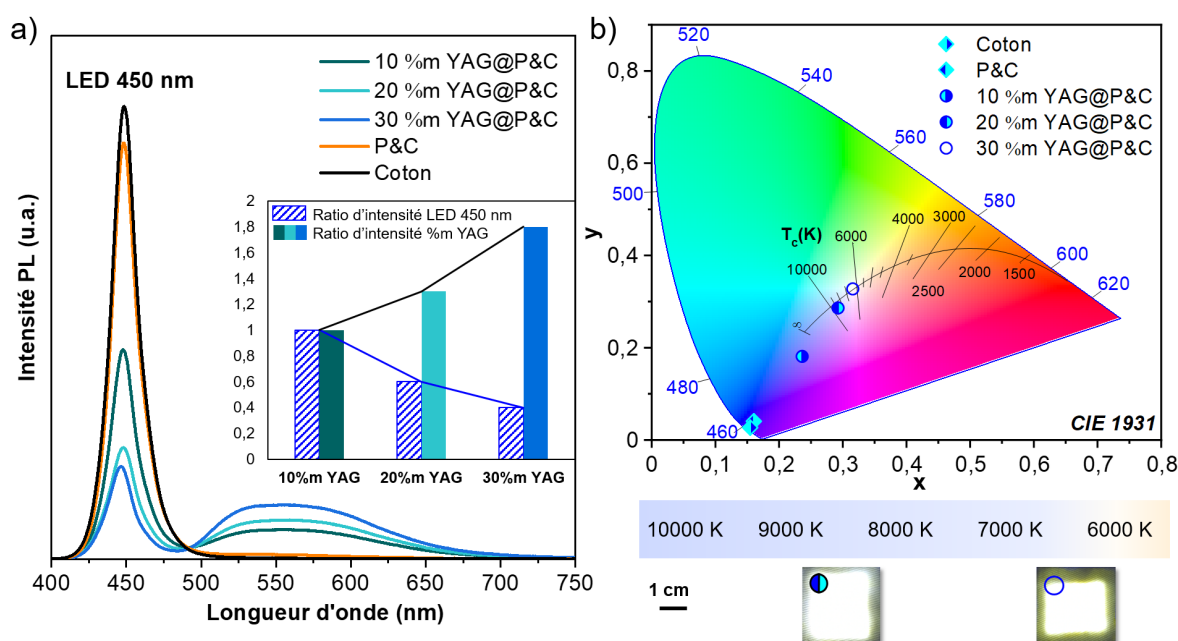


FIGURE II.7 – a) Spectres d'émission des échantillons textiles chargés en YAG ($\lambda_{\text{Ex}} = 450$ nm) et b) coordonnées chromatiques accompagnées des photos de textiles émettant une lumière blanche froide à neutre.

Ce constat conduit à envisager plusieurs hypothèses, proposées ici en l'absence d'analyses complémentaires par photoluminescence résolue en temps ou microscopie électronique. Premièrement, l'augmentation de la teneur en YAG se traduit par une opacification du revêtement et sans doute la formation d'agrégats. Ces derniers pourraient contribuer à la rediffusion de la lumière au sein du matériau lui-même et non vers le détecteur, entraînant alors une diminution de l'intensité d'émission. De plus, comme le YAG présente une forte absorption à 450 nm (> 80 %, Tableau II.2), les luminophores situés à la surface des fibres textiles sont susceptibles d'absor-

ber la quasi-totalité de la lumière excitatrice au détriment de ceux ayant davantage pénétrés le substrat, limitant ainsi l'émission globale du matériau.

Dans tous les cas, les coordonnées chromatiques (Fig. II.7b) montrent qu'une charge minimale à 20 %m de YAG est nécessaire pour la production de lumière blanche froide ($TCC = 8828$ K, $IRC = 70$). Un blanc plus neutre a été obtenu avec une charge YAG à 30 %m, présentant une TCC de 6351 K et un IRC de 72. Un IRC autour de 70 est acceptable pour un éclairage utilitaire, ne nécessitant pas une précision de couleur élevée (zones de stockage, couloirs, etc). La fluorescence du coton, avec et sans matrice polymère, a également été enregistrée, mais reste négligeable face à celle des échantillons textiles chargés en YAG (Fig. II.7a).

Le Tableau II.2 regroupe les valeurs des RQ internes et externes, qui tendent naturellement à augmenter avec la quantité de phosphore. Les valeurs de RQ_{ext} ont notamment été maintenues avant et après polymérisation (30 %m de YAG), indiquant que le matériau conserve son efficacité d'émission. La baisse du RQ_{int} est compensée par l'augmentation de l'absorption du matériau suite à la réticulation de la matrice sous UV.

TABLEAU II.2 – Rendements quantiques de photoluminescence (interne et externe) des revêtements photopolymères chargés en YAG sur coton, excités à 450 nm.

	Absorption (%)	RQ_{int}	RQ_{ext}
Poudre YAG	84,7	99,4	84,2
10 %m YAG@P&C	71,2	65,3	46,5
20 %m YAG@P&C	78,5	81,4	64,0
30 %m YAG@P&C	82,1	89,3	73,3
30 %m YAG@M	76,9	93,3	71,7

4/2. Ajout du KSF comme luminophore rouge

Dans le domaine de l'éclairage LED, des températures de couleur plus chaudes sont obtenues en introduisant un phosphore émettant dans le rouge, caractérisé par une forte absorption autour de 450 nm et une émission intense entre 610 et 650 nm. Face aux phosphores rouges commerciaux communément utilisés dans les LED blanches ($Sr_2Si_5N_8:Eu^{2+}$, $CaAlSiN_3:Eu^{2+}$), le KSF se démarque de par son émission quasiment monochromatique centrée à 630 nm (Fig. II.2b), assurant une pureté de couleur élevée.

Dans le cadre de l'étude sur textile, des quantités croissantes de KSF (10 à 40 %m) ont été ajoutées à la formulation à 30 %m de YAG et les spectres d'émission résultant sont montrés Fig. II.8a. Sous excitation bleue, les échantillons de coton fonctionnalisés ont produit une lumière

blanche neutre à chaude avec succès (Fig. II.8b).

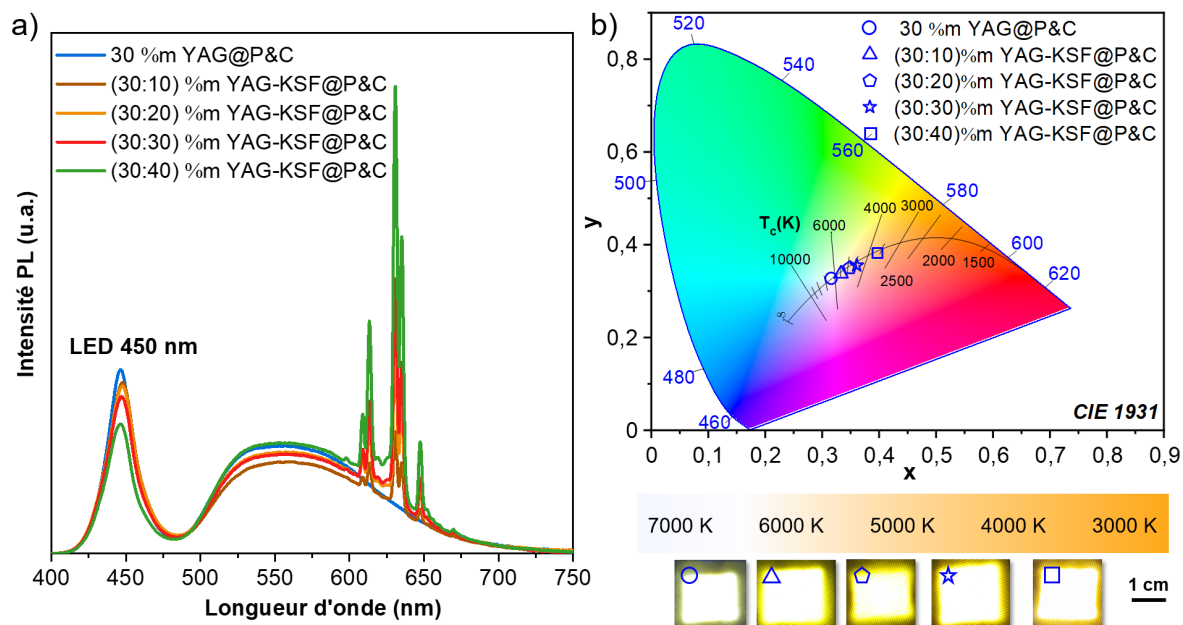


FIGURE II.8 – a) Spectres d’émission des échantillons textiles chargés en YAG-KSF ($\lambda_{\text{Ex}} = 450 \text{ nm}$) et b) coordonnées chromatiques accompagnées des photos de textiles émettant une lumière blanche froide à chaude.

Toutes les coordonnées chromatiques sont effectivement situées sur la courbe de température du corps noir et présentées dans le Tableau II.3, avec les valeurs de TCC et d’IRC correspondantes. Le blanc le plus chaud a été obtenu pour un ratio YAG-KSF de (30 :40) %m, avec une TCC de 3659 K et un IRC de 86. Selon les exigences d’éclairage intérieure prescrites par la norme NF EN 12464-1, les textiles chargés en YAG et KSF pourraient faire office de plafonds tendus dans des espaces communs (bureaux, salles de classe), nécessitant un IRC supérieur à 80 seulement.

TABLEAU II.3 – Paramètres chromatiques des revêtements photopolymères chargés en YAG-KSF déposés sur coton.

	Coordonnées (x;y)	TCC(K)	IRC
30 %m YAG@P&C	(0,3157 ; 0,3275)	6351	72
(30 :10) %m YAG-KSF@P&C	(0,3332 ; 0,3373)	5466	76
(30 :20) %m YAG-KSF@P&C	(0,3488 ; 0,3502)	4853	80
(30 :30) %m YAG-KSF@P&C	(0,3606 ; 0,3552)	4455	82
(30 :40) %m YAG-KSF@P&C	(0,3959 ; 0,3839)	3659	86

L’ajout de KSF a également permis d’améliorer le RQ_{ext} des textiles composites, allant jus-

qu'à dépasser les 85 % (Tableau II.4). Cependant, au-delà de 40 %m de KSF, la texture des formulations est devenue inhomogène, les rendant difficilement applicables sur textile. La suite de l'étude a été réalisée sur des substrats de coton fonctionnalisés avec les formulations chargées à 30 %m de YAG et (30:40) %m de YAG-KSF.

TABLEAU II.4 – Rendements quantiques de photoluminescence (interne et externe) des revêtements photopolymères chargés en YAG-KSF sur coton, excités à 450 nm.

	Absorption (%)	RQ _{int}	RQ _{ext}
Poudre KSF	65,7	94,8	62,3
(30:10) %m YAG-KSF@P&C	86,8	84,3	73,2
(30:20) %m YAG-KSF@P&C	85,1	89,2	76,0
(30:30) %m YAG-KSF@P&C	88,2	89,3	78,8
(30:40) %m YAG-KSF@P&C	89,1	99,3	88,5

4/3. Évaluation des paramètres photométriques et validation de la preuve de concept

Des mesures de luminance ont été effectuées sur les formulations retenues afin de caractériser l'uniformité de l'émission des revêtements sur coton (Fig. II.9). Dans les directions horizontale et verticale, les LED bleues seules (35 W/m²) produisent des luminances stables et homogènes autour de 300 cd/m². Placé au-dessus des LED, le coton enduit de polymère SiUA provoque une baisse naturelle des valeurs de luminance par absorption de la lumière incidente (200 cd/m²). Le profil de luminance associé présente des pics nets, correspondants au motif périodique des fibres de textiles tissées. Ceux des textiles chargés en luminophores présentent la même périodicité, mais cette fois avec des pics de luminance dépassant les 600 cd/m². A noter que la loi de conservation de l'énergie n'est pas remise en cause ici, car la luminance est une grandeur photométrique qui tient compte de la sensibilité de la vision humaine (Chapitre I, sect. 1/3.a.). Les valeurs relevées par vidéo-colorimétrie peuvent alors être plus élevées que celles enregistrées pour la source seule, en raison de la conversion spectrale vers une gamme de longueur d'onde mieux perçue par l'œil humain. Les textiles apparaissent donc plus « lumineux ».

Toute hétérogénéité observée sur les cartographies provient simplement de la nature du textile et de l'enduction par barcoater mais dans l'ensemble, l'homogénéité de couleur a été respectée sur toute la surface des échantillons. Dans les deux cas, des images obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) ont confirmé la distribution homogène des particules dans le polymère, malgré une agrégation induite par les pourcentages massiques élevés de YAG et KSF

(Fig. II.10). De plus, les deux luminophores ont été uniformément mélangés, comme l'attestent les cartographies des éléments d'yttrium, de cérium, de potassium et de manganèse obtenus par spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS).

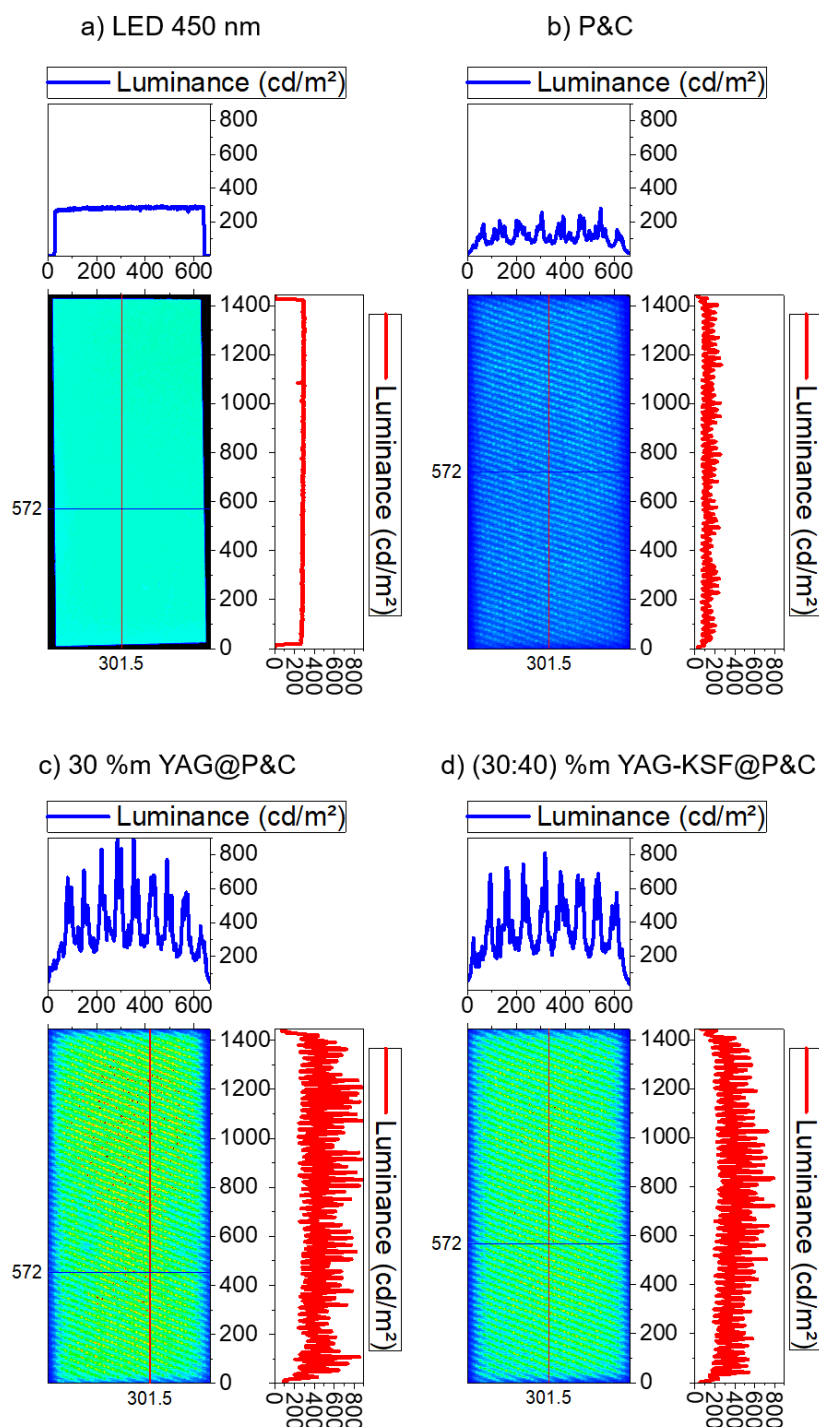


FIGURE II.9 – Cartographies et profils de luminance d'échantillons textiles photoluminescents, excités par des LED à 450 nm.

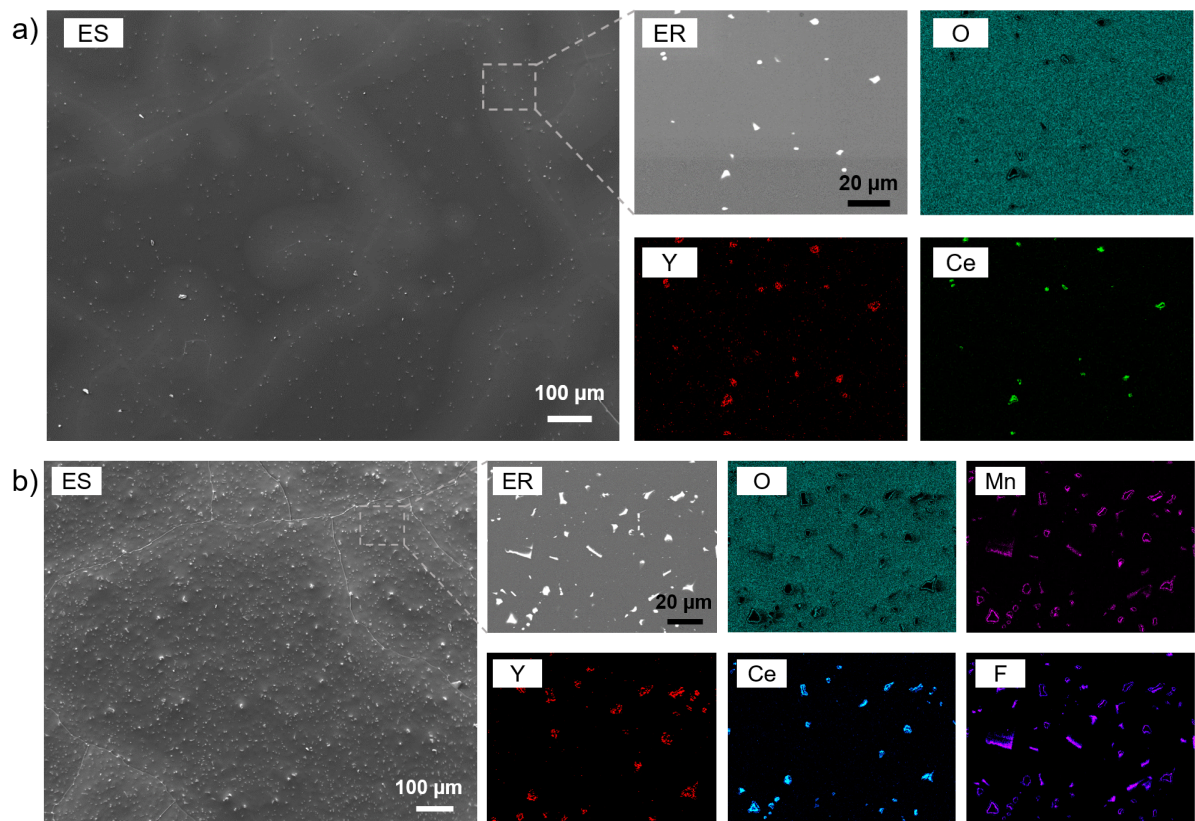


FIGURE II.10 – Images MEB (électrons secondaires et rétrodiffusés) et cartographie EDS des échantillons a) 30 %m YAG@P&C et b) (30:40) %m YAG-KSF@P&C.

Pour des applications d'éclairage intérieur, l'intensité lumineuse des textiles se doit d'être modulable, en modifiant par exemple l'intensité de la source excitatrice. À ce titre, l'intensité des LED à 450 nm a été modifiée en jouant sur la densité de puissance délivrée (15, 35 et 50 W/m²). Les textiles composites chargés en phosphore ont fourni des valeurs de luminances plus élevées par rapport au coton enduit de polymère ou aux LED seules, et ce quelle que soit l'intensité de la source (Fig. II.11a). Les valeurs de luminance enregistrées ont évolué linéairement avec la densité de puissance délivrée par les LEDs bleues. Cependant, pour une même densité de puissance, il existe un écart d'environ 9 % entre les deux revêtements textiles, en faveur de celui chargé à 30%_m de YAG. Comme l'atteste les images MEB (Fig. II.10), la forte concentration en luminophore a entraîné l'agrégation des particules, à l'origine de possibles phénomènes de saturation ou de réabsorption. Ceci peut réduire la quantité de lumière effectivement émise par le matériau et donc diminuer la luminance perçue. En outre, les coordonnées chromatiques et les IRC ont été maintenus (Fig. II.11b), rendant possible la conception de textiles lumineux d'intensité variable, émettant de la lumière blanche froide à chaude (6300 à 3600 K).

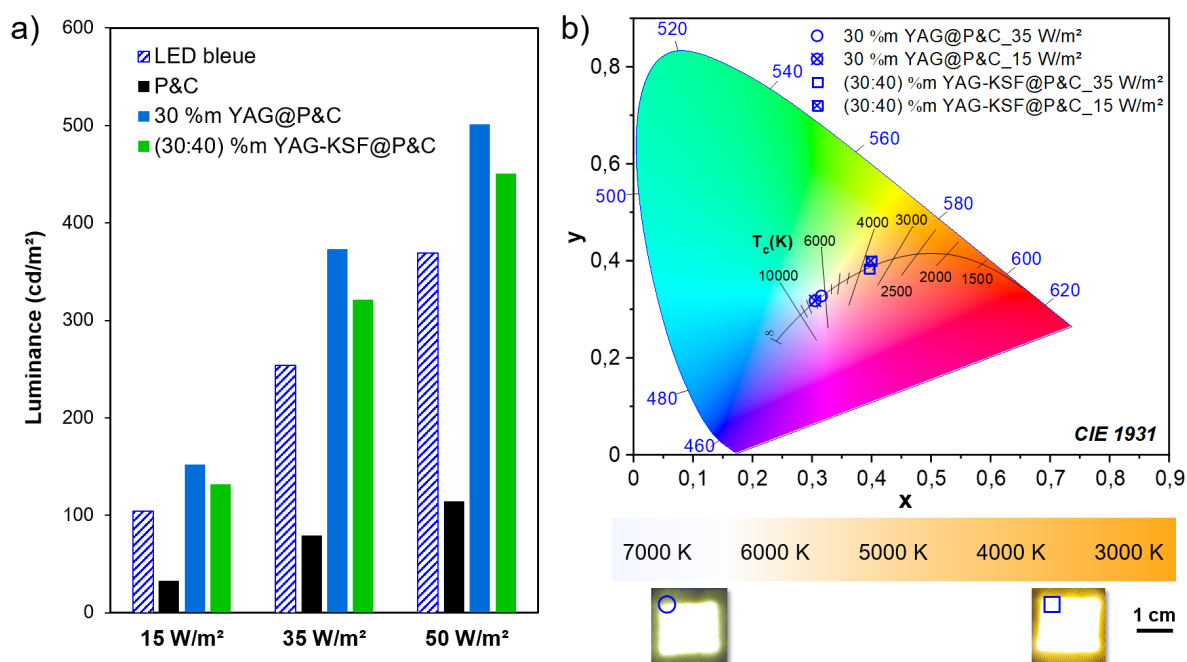


FIGURE II.11 – a) Valeurs ponctuelles de luminance mesurées sur des échantillons excités par des LED bleues d'intensité variable et b) coordonnées chromatiques accompagnées des photos de textiles émettant de la lumière blanche froide et chaude.

5/ Évaluation de la stabilité des textiles photoluminescents

5/1. Stabilité photonique/thermique

Les photo- et thermo-stabilités des textiles luminescents ont été contrôlées sur une période de dix jours, en enregistrant les spectres d'émission à intervalles réguliers. La photostabilité a été évaluée en excitant les échantillons par une LED à 465 nm de haute puissance (délivrante 3500 W/m²), à température ambiante d'une part, puis à 100 °C. Au-delà des légères variations attribuées aux fluctuations de la source d'excitation, l'intensité d'émission est restée constante pour les deux formulations retenues, malgré l'application de contraintes photonique et thermique élevées (Fig. II.12). Dans le cas de l'échantillon (30:40) %m de YAG-KSF, l'augmentation initiale de l'émission à 100 °C peut être liée à la flexibilité accrue des chaînes polymères, ce qui réduit les contraintes internes autour des particules luminescentes et améliore l'émission de lumière.

La norme LM-80 (*IES LM-80-20 Approved Method : Measuring Luminous Flux and Color Maintenance of LED Packages, Arrays and Modules*) est couramment utilisée pour évaluer la durabilité de puces ou modules LED, en les soumettant à trois températures différentes (55, 65 et 85 °C) pendant une durée minimale de 6 000 h. Dans le cas présent, l'enceinte de vieillissement

développée au laboratoire ICCF a permis de réaliser des tests à 100 °C sur 240 h, une température bien supérieure à celle recommandée par la norme LM-80. Ces résultats viennent donc renforcer le caractère durable des textiles fonctionnalisés.

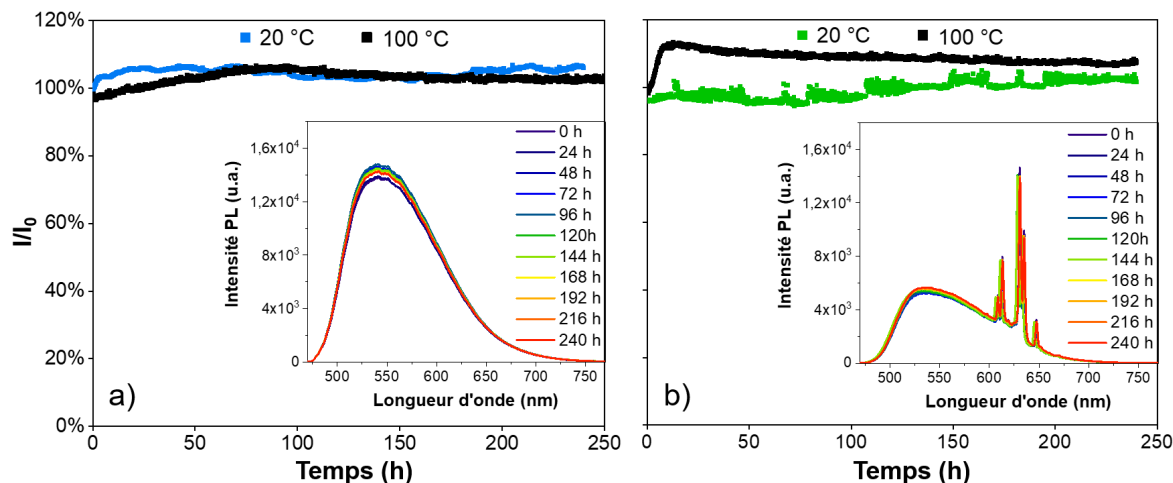


FIGURE II.12 – Évolution de l'émission (intensité intégrée) en fonction du temps d'irradiation sous LED bleue (465 nm) à 20 et 100 °C pour des échantillons contenant a) 30 %m YAG@P&C et b) (30 :40) %m YAG-KSF@P&C (encart montrant les spectres d'émission associés à 20 °C).

En complément des mesures précédentes, une analyse thermogravimétrique (ATG) a été réalisée pour déterminer la température maximale que peut supporter le coton et la matrice polymère (avec ou sans charges) avant toute dégradation définitive (Fig. II.13). Pour expliciter les mécanismes de dégradation, les formulations ont été polymérisées sur lames de verre avant de récupérer les films composites pour analyse. Premièrement, le coton (Fig. II.13a) montre une perte de masse initiale attribuée à l'évaporation d'eau, suivie d'une dégradation rapide correspondant à la dépolymérisation de l'hémicellulose (260 à 340 °C) et à la pyrolyse de la cellulose (340 à 555 °C) [166–168]. La matrice polymère SiUA subit quant à elle un processus de dégradation plus complexe en trois étapes, après la volatilisation initiale de l'eau adsorbée ou autres petites molécules, jusqu'à 230 °C (Fig. II.13b). La première étape de dégradation, observée entre 230 et 315 °C, correspond à la rupture des segments d'uréthane acrylate durs, suivie par la dégradation des segments polyesters ou de polyéthers aliphatiques plus souples jusqu'à 460 °C [169]. Les fragments siliconés, connus pour leur stabilité thermique accrue [170], sont les derniers à se dégrader après 650 °C.

Sachant que la quantité de monomère dans les formulations chargées en phosphore diminue proportionnellement à l'augmentation de la teneur en particules, la perte de masse totale passe de 91 % pour le polymère seul à 64 % et 40 % pour chaque formulation chargée (30 %m de

YAG et (30 :40) %m de YAG-KSF, respectivement). Les étapes de dégradation séquentielle du polymère restent cependant bien visibles (Fig. II.13c et d), bien que moins prononcées dans le cas du composite contenant les deux luminophores, où la perte de masse de 28 % englobe les dégradations des segments durs et souples des uréthanes aliphatiques.

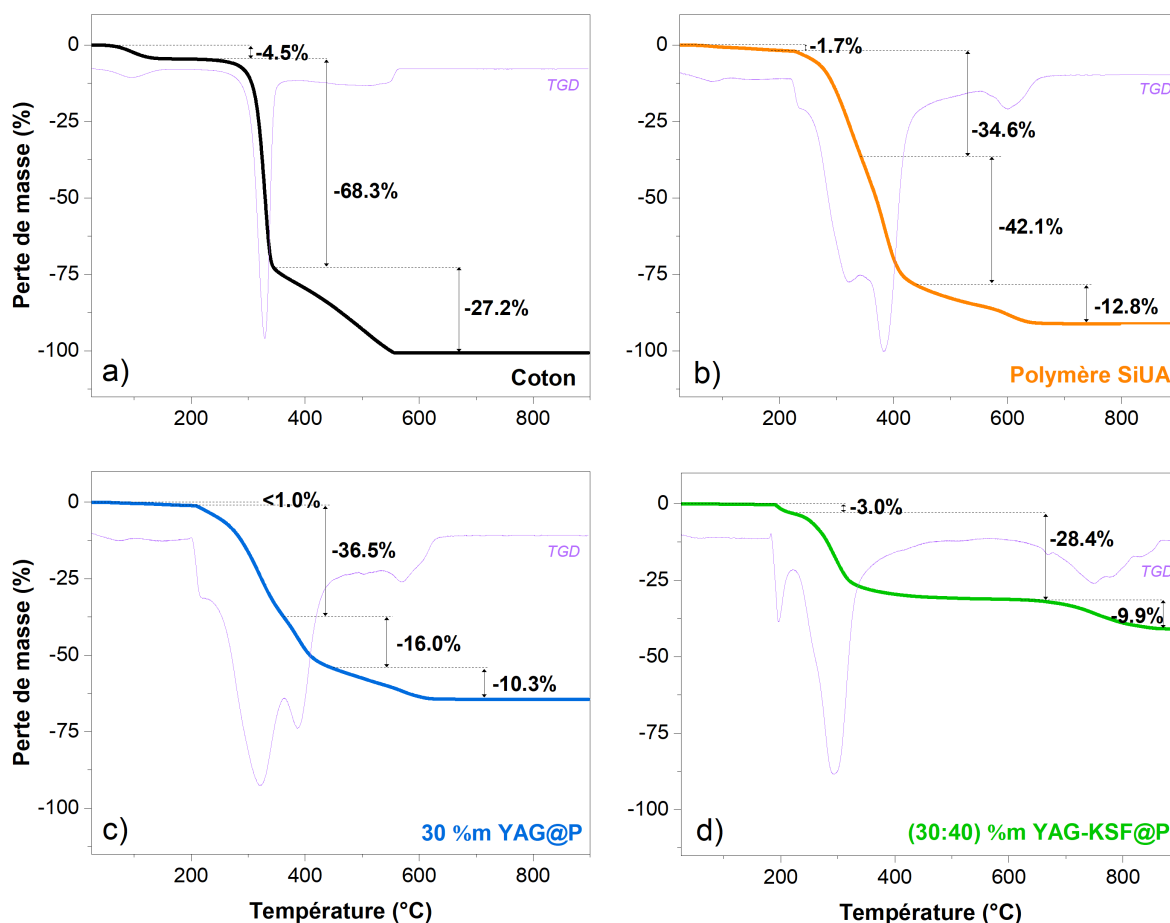


FIGURE II.13 – Courbes ATG accompagnées des dérivées premières montrant les pertes de masse du substrat en coton a), de la matrice SiUA b) et des composites polymérisés chargés en luminophores c) et d).

Dans tous les cas, les courbes ATG n'ont montré aucune dégradation significative avant 200 °C. Comme la source d'excitation ne sera jamais en contact direct avec le revêtement luminescent, les températures de fonctionnement des textiles rétroéclairés seront bien inférieures aux températures de jonction typiques de LED blanches, qui peuvent facilement dépasser 150 °C et dégrader les propriétés optiques des luminophores [171]. Ainsi, la stabilité avérée des textiles fonctionnalisés confirme le potentiel de ces matériaux pour des applications d'éclairage intérieur.

5/2. Résistance mécanique

Bien que le coton enduit de polymère SiUA, avec ou sans charges, conserve sa flexibilité (Fig. II.14a), le composite doit également résister aux forces de traction imposée lors d'une potentielle installation murale ou au plafond. Selon le cahier des charges imposé par l'entreprise Clipso[®], les textiles enduits doivent pouvoir supporter une déformation d'au moins 10 %, en adéquation avec la norme NF EN ISO 1421 (*Supports textiles revêtus de caoutchouc ou de plastique - Détermination de la force de rupture et de l'allongement à la rupture*). La résistance à la traction a donc été étudiée dans le sens de la chaîne (vertical) du tissu, préalablement découpé en bandes de 2,5×5 cm. Les courbes de charge-déformation obtenues ont montré un comportement similaire pour tous les échantillons de coton (enduits ou non), avec une résistance à la traction légèrement plus faible pour les échantillons fonctionnalisés (285 contre 312 N, Fig. II.14b). Xu et al. [172] ont observé une tendance similaire lors du développement d'un textile ignifugé, en pulvérisant un polymère phosphoramidate siloxane hydrosoluble sur du coton (436,3 contre 386,5 N pour le coton seul et revêtu, respectivement). Par ailleurs, la rupture de leur échantillon s'est produite à des valeurs de déformation légèrement plus élevées que le coton non-enduit (7,2 contre 4,5 %).

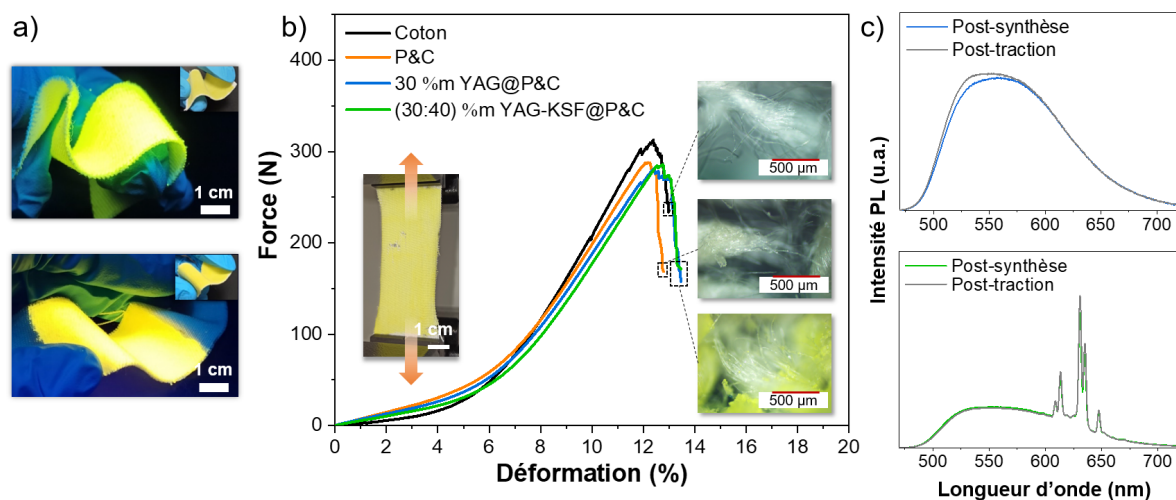


FIGURE II.14 – a) Photos montrant la flexibilité des échantillons de coton enduit par le polymère SiUA chargé à 30 %m de YAG et (30:40) %m de YAG-KSF sous lumière bleue ; b) courbes de charge-déformation des formulations retenues par rapport au coton de référence et enduit de polymère, avec des photos prises au microscope optique montrant les matériaux post-rupture et c) spectres d'émissions enregistrés avant et après rupture des matériaux.

Toutes les courbes présentées ici montrent deux zones distinctes de déformation. Pour une déformation inférieure à 6 %, la friction entre les fibres de coton entraîne une déformation lente

du motif tricoté jusqu'à ce qu'il entre en tension maximale. Au-delà de 6 %, les fibres s'allongent jusqu'à la rupture, vers 12 % de déformation, avec une différence négligeable entre le coton enduit ou non. De plus, au vu des spectres d'émission enregistrés sur une zone fortement étirée (Fig. II.14c), la déformation du revêtement n'a pas impacté les propriétés optiques. Dans le cas du textile chargé à 30 %m de YAG, la forme du spectre post-traction ressemble à celle de la formulation monomère (Fig. II.6b) du fait de l'espacement entre particules suite à l'étirement des chaînes polymères. Dans tous les cas, les 10 % de déformation ont été respectées et ces résultats démontrent que le comportement mécanique global dépend avant tout du choix du textile et de la matrice photopolymère, avec une influence négligeable de la teneur en phosphore.

6/ Collaboration avec Saint-Gobain EcophonTM

Saint-Gobain Ecophon développe actuellement des plafonds tendus rétro-éclairés en plaçant un textile translucide devant un assemblage de LED blanches. Cependant, l'installation est coûteuse et malgré son caractère translucide, le textile absorbe une partie de la lumière émise, ce qui conduit à d'importantes pertes énergétiques. Dans une optique de transfert vers l'industrie, un échantillon de 20×30 cm a été réalisé en utilisant un textile de type polyester développé par Saint-Gobain Ecophon. Le textile choisi est enduit d'un revêtement ignifugé et légèrement opacifiant, sur lequel le composite photoluminescent chargé à 30 %m de YAG a été appliqué. L'enduction s'est faite par barcoater afin de déposer une couche de 100 à 140 µm. En dehors de cet intervalle d'épaisseur, l'excitation du textile à 450-465 nm entraîne une émission d'apparence bleutée ou jaunâtre et non blanche. Comme dans le cas du coton, une photopolymérisation de 20 s sous UV a rendu la face supérieure hautement fluorescente sous lumière bleue. La face inférieure a conservé sa couleur blanche grâce à la présence d'un revêtement opacifiant empêchant l'absorption de la formulation par le textile.

La performance des sources de lumière blanche est généralement exprimée en termes de rendement lumineux plutôt que de luminance ou d'éclairement. Expérimentalement, le flux lumineux de la source est mesuré à l'aide d'une sphère d'intégration ou d'un goniophotomètre, qui détermine la distribution spatiale (ou angulaire) de l'intensité lumineuse. Le rendement lumineux est ensuite calculé en divisant le flux lumineux par la puissance électrique consommée. Toutefois, comme les textiles lumineux ne s'apparentent pas à des sources ponctuelles, ces dispositifs de mesure ne sont pas adaptés. Il a donc été décidé de comparer le textile non-fonctionnalisé avec le textile photoluminescent via des mesures d'éclairement.

Pour ce faire, des rubans LED bleues et blanches (220 V) délivrant une puissance lumineuse de 1000 lm/m ont été installés à 10 cm des textiles à éclairer. Des mesures d'éclairement ont ensuite été relevées à l'aide d'un luxmètre placé à 30 cm des textiles, dont la moyenne sur l'ensemble de la surface est donnée Fig. II.15.

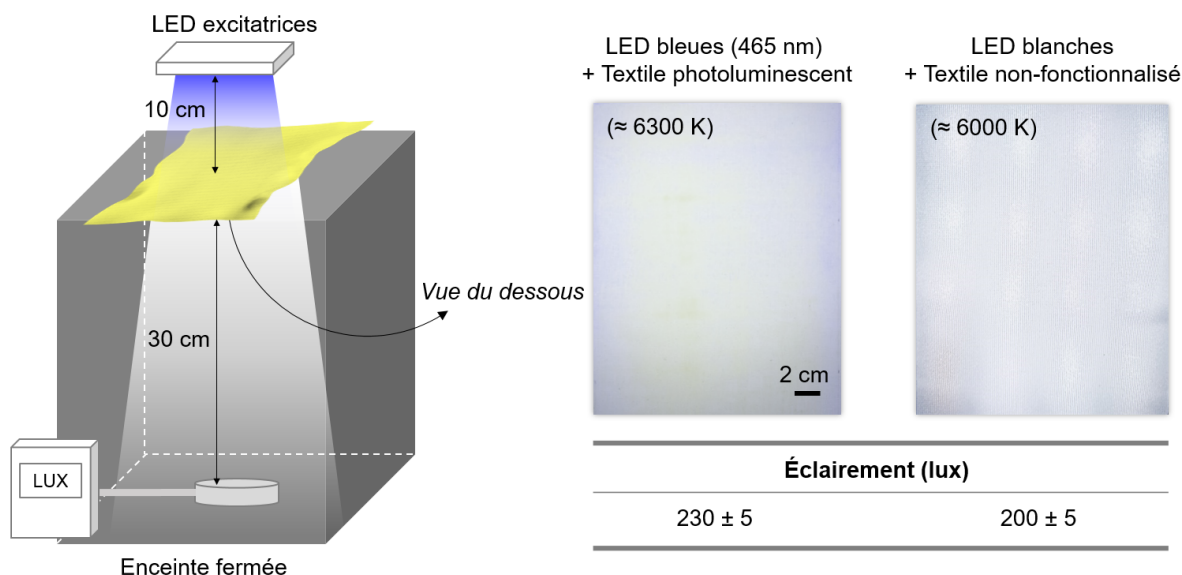


FIGURE II.15 – Schéma du dispositif de mesure permettant de comparer les valeurs d'éclairement des textiles photoluminescent et non-fonctionnalisé, rétroéclairés par des LED bleues et blanches respectivement.

Dans ces conditions, les valeurs d'éclairement du textile fonctionnalisé se sont montrées équivalentes, voire légèrement supérieures, à celles du textile sans luminophores. Pour une faible distance LED-textile, le revêtement photoluminescent permet également d'obtenir une lumière blanche plus diffuse et homogène que celle des LED blanches, visibles au travers du textile comme points lumineux (Fig. II.15, à droite).

Conclusion

La production de lumière blanche uniforme sur textile a pu être validée en appliquant des revêtements composites luminophore@photopolymères sur des substrats en coton ou polyester. Pour cela, le monomère photopolymérisable a été sélectionné en fonction de sa capacité à disperser les luminophores YAG et KSF de façon homogène (confirmé par MEB), sa vitesse de polymérisation rapide sous UV, ainsi que ses propriétés d'adhésion et de flexibilité sur textile. Post-polymérisation, l'intégrité structurale et chimique des phosphores a d'abord été étudiée par analyse DRX et ATR. L'exposition de 20 s sous UV n'a en outre pas impacté l'efficacité d'émission des composites, comme en atteste les mesures de rendements quantiques externes (71,7 puis 73,3 %). Placés ensuite sous lumière bleue, les textiles fonctionnalisés ont produit une lumière blanche uniforme avec succès, se caractérisant par des IRC supérieurs à 70 et des valeurs de luminances pouvant dépasser les 600 cd/m² selon l'intensité de la source excitatrice. Une température de couleur variable allant du froid (6351 K) au chaud (3659 K) a été obtenue en ajustant la teneur en KSF (10 à 40 %m). Des études de stabilité réalisées sous diverses contraintes photonique, thermique et mécanique ont également révélé le caractère durable des matériaux synthétisés, démontrant ainsi leur potentiel pour des applications d'éclairage intérieur. De manière générale, la facilité de mise en œuvre, les matières premières disponibles commercialement et les conditions de réaction atmosphériques (température/pression) sont attractives d'un point de vue industriel. Un échantillon de 20×30 cm a notamment été réalisé avec la formulation à 30 %m de YAG pour l'entreprise Saint-Gobain Ecophon[™] et d'autres tests sont en cours chez le partenaire industriel. Ce travail a été valorisé par la publication d'un article en 2024 : Jessica Plé, Anthony Barros, Damien Boyer, Geneviève Chadeyron, Didier Zanghi, and Lavinia Balan. Development of White Light-Emitting Textiles Using Inorganic Phosphor-Loaded Photopolymers for Potential Lighting Applications. *ACS Applied Engineering Materials*, 3 (1) : 118–127, (2024). <https://doi.org/10.1021/acsaenm.4c00627>.

La concentration importante (> 30 %m) et le prix élevé des luminophores impliquent cependant des coûts de production non-négligeables, freinant une véritable mise à l'échelle industrielle. En comparaison, les caractéristiques optiques remarquables des QDs assurent une émission intense même à très faible concentration, ce qui réduirait considérablement le coût total. Le chapitre suivant a donc été consacré au développement de matériaux composites à base de QDs multinaires.

CHAPITRE III

Composites photoluminescents à base de QDs multinaires

1/ Synthèses de QDs multinaires hydrophobes

Les QDs multinaires à base d'argent ont été synthétisés par injection à chaud en milieu organique, avec comme objectif la formation d'une structure coeur/coquille décorée par des ligands organiques hydrophobes. Le Tableau III.1 rassemble les matières premières nécessaires aux diverses synthèses.

TABLEAU III.1 – Matières premières nécessaires à la synthèse des QDs multinaires.

Précurseurs chimiques	Ligands organiques
Nitrate d'argent (AgNO_3)	1-dodécane-thiol (DDT)
Acétate d'indium III ($\text{In}(\text{OAc})_3$)	1-octadécène (ODE)
Soufre	Acide 3-mercaptopropionique (MPA)
Stéarate de zinc	Oléylamine (OAm)
Cérium III trioléate ($\text{Ce}(\text{oléate})_3$)	Acide oléique (AO)
Iodure de cuivre I (CuI)	Trioctylphosphine (TOP)

• QDs Ag-In-Zn-S (AIZS ou AIZS-DDT)

Les précurseurs AgNO_3 (0,1 mmol; 16,9 mg) et $\text{In}(\text{OAc})_3$ (0,4 mmol; 116,8 mg) ont été dissous dans 0,2 mL d'AO, 0,75 mL de DDT et 4 mL d'ODE, au sein d'un ballon tricol équipé d'un réfrigérant à eau, d'un thermomètre et d'une arrivée d'argon. Suite à un dégazage de 30 min à 60 °C, la température a été augmentée à 90 °C. Après un maintien de 10 min, du soufre (0,5 mmol; 16,0 mg) dissous dans 0,5 mL d'OAm et 0,5 mL d'ODE a été rapidement injecté dans la solution initiale. Porté à 110 °C, le mélange a été chauffé pendant 10 min, avant l'ajout goutte à goutte de stéarate de zinc (0,5 mmol; 316,0 mg), également dissous dans 0,5 mL d'OAm et 0,5 mL d'ODE. Le mélange a ensuite été maintenu à 200 °C pendant

2 h, avant refroidissement jusqu'à température ambiante. Les nanocristaux ont été obtenus après précipitation dans de l'isopropanol, suivi de 10 cycles de lavage avec de l'éthanol absolu.

- **QDs Ce-Ag-In-Zn-S (CeAIZS)**

Les précurseurs AgNO_3 (0,1 mmol ; 10,2 mg), $\text{Ce}(\text{oléate})_3$ (0,1 mmol ; 108,6 mg), et $\text{In}(\text{OAc})_3$ (0,3 mmol ; 96,3 mg) ont été dissous dans 0,2 mL d'AO, 0,75 mL de DDT et 4 mL d'ODE au sein d'un ballon tricol équipé d'un réfrigérant à eau, d'un thermomètre et d'une arrivée d'argon. Suite à un dégazage de 30 min à 60 °C, la température a été augmentée à 90 °C. Après un maintien de 10 min, du soufre (0,5 mmol ; 16,0 mg) dissous dans 0,5 mL d'OAm et 0,5 mL d'ODE, a été rapidement injecté dans la solution initiale. Porté à 130 °C, le mélange a été chauffé pendant 10 min, avant l'ajout goutte à goutte d'une solution de soufre (0,5 mmol ; 16,0 mg) et de stéarate de zinc (0,5 mmol ; 316,0 mg), tous deux préalablement dissous dans 2,5 mL de TOP. Le mélange a ensuite été maintenu à 150 °C pendant 1h30, avant refroidissement jusqu'à température ambiante et purification des nanocristaux.

- **QDs Ag-Cu-In-Zn-S (ACIZS)**

Les précurseurs AgNO_3 (0,5 mmol ; 7,9 mg), CuI (0,1 mmol ; 17,8 mg) et $\text{In}(\text{OAc})_3$ (0,2 mmol ; 58,4 mg) ont été dissous dans 16 mL d'ODE au sein d'un ballon tricol équipé d'un réfrigérant à eau, d'un thermomètre et d'une arrivée d'argon. 2 mL de DDT ont ensuite été ajoutés au mélange et la température a été augmentée à 210 °C. Après 20 min, du stéarate de zinc (0,4 mmol ; 252,8 mg) dissous dans 1,4 mL d'OAm a été injecté goutte à goutte. Le mélange a ensuite été maintenu à 220 °C pendant 2h30, avant refroidissement jusqu'à température ambiante et purification des nanocristaux.

2/ Étude des QDs multinaires

2/1. Mécanismes de photoluminescence propre aux QDs multinaires

L'émission excitonique (Fig. III.1(1)) ne permet pas de décrire la photoluminescence des QDs multinaires, dont l'émission est souvent étendue et asymétrique, avec des déplacements de Stokes élevés (130-170 nm) [78]. Les propriétés optiques des coeurs émissifs à base de cuivre ou d'argent sont plutôt décrites en termes de recombinaison excitonique de type donneur-accepteur (DAP pour « donor-acceptor pair ») [173]. Selon ce modèle (Fig. III.1(2)), les charges photoexcitées se retrouvent piégées dans des états intragaps locaux, de type donneur ou accepteur (liaisons

pendantes, défauts surfaciques, lacunes, sites interstitiels), avant de se recombiner radiativement avec des charges libres ou confinées de signe opposé.

L'énergie d'émission de photons s'exprime donc en fonction des énergies de liaisons des niveaux donneur et accepteur, E_D et E_A respectivement, séparés d'une distance r :

$$E = E_g - (E_A + E_D) + \frac{e^2}{\epsilon r} \quad (\text{III.1})$$

L'émission est représentée par une distribution en énergie, pouvant s'élargir ou se décaler en fonction de la composition [174, 175], de la structure [176] et de la taille [177] des QDs. La grande diversité de défauts surfaciques ou intrinsèques (lacunes, atomes interstitiels, etc.) engendre également une distribution locale des niveaux d'énergie, ce qui permet aux charges de passer d'un niveau à un autre, élargissant davantage la bande d'émission. L'émission provenant des défauts intrinsèques est toutefois bien plus intense que celle associée aux défauts de surface, donnant principalement lieu à des recombinaisons non radiatives. De plus, le terme $(\frac{e^2}{\epsilon r})$ montre que l'interaction coulombienne s'intensifie avec le confinement spatial des paires de charges, ce qui augmente la probabilité de recombinaison.

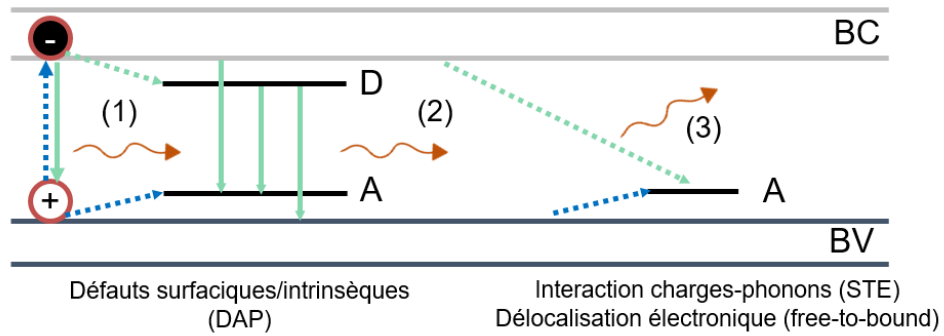


FIGURE III.1 – Schéma des mécanismes hypothétiques de photoluminescence de QDs multinaires avec (1) la recombinaison excitonique en bordure de bandes, (2) le modèle DAP et (3) les modèles STE/« free-to-bound ».

Hamanaka et al. [178] ont expérimentalement mis en évidence le mécanisme de recombinaison DAP de QDs AIS par spectroscopie de fluorescence résolue en temps à basse température. En augmentant d'une part le délai entre l'excitation des QDs et la détection des photons correspondants, ils ont observé un décalage de l'émission vers le rouge et une diminution de la largeur spectrale. D'autre part, l'augmentation de l'intensité d'excitation a provoqué une augmentation de l'énergie d'émission, due à la plus forte contribution des paires de charges confinées, comparées aux excitons lointains. Des résultats identiques ont été présentés récemment par Iida et al. [179] sur des QDs CIS.

Cependant, le modèle DAP seul ne permet pas d'expliquer l'ensemble des observations expérimentales. Stroyuk et al. [180] ont notamment montré l'invariance de l'émission des QDs AIS/CIS face à la distribution en taille des nanocristaux, la température ou encore les variations d'intensité d'excitation, bien que tous ces facteurs soient aussi susceptibles de modifier la distribution en énergie des centres émissifs. De plus, en analysant le comportement de particules isolées, ils ont établi le modèle des excitons auto-piégés (STE pour « self-trapped excitons » (Fig. III.1(3))). Cet autre mécanisme, quoiqu'encore débattu, suppose que les trous localisés dans un site spécifique du réseau cristallin provoquent une distortion de la maille et des interactions électrons-phonons importantes. Les phonons participeraient donc à l'étalement de la bande d'émission. De ce point de vue, la recombinaison STE sous-entend d'une part que la photoluminescence provient du réseau cristallin dans son ensemble et non pas de défauts spécifiques, et d'autre part que chaque QDs possède sa propre émission, dont les fluctuations sont indépendantes des propriétés optiques de l'ensemble.

Face à l'absence de consensus sur le mécanisme précis de désexcitation des QDs multinaires, certains travaux évoquent la complémentarité de différents modèles théoriques. Martynenko et al. [181] ont réalisé l'étude systématique de la dépendance de la position spectrale, de la largeur à mi-hauteur et du rendement quantique caractérisant l'émission de QDs AIZS par rapport à l'énergie d'excitation. Grâce aux résultats expérimentaux, un nouveau modèle théorique a été mis en avant avec la présence potentielle de sites donneurs et accepteurs selon le modèle DAP, les fortes interactions électron-phonon du mécanisme STE, et le caractère délocalisé des électrons dans la BC, selon le modèle « free-to-bound ». Celui-ci permet notamment de décrire le mécanisme de recombinaison de QDs CIS, où l'électron délocalisé va se recombiner avec un trou localisé au niveau d'un défaut ponctuel, typiquement une lacune de cuivre [182]. Établi par rapport aux mécanismes de recombinaison au sein de CIS massif, le modèle « free-to-bound » (Fig. III.1(3)) repose sur la division des états intragaps en pièges profonds et superficiels, localisés au centre du bandgap et proche de la BC, respectivement. À l'échelle nanométrique, les trous situés dans les états accepteurs profonds sont pratiquement stationnaires, alors que les électrons piégés dans les sites donneurs superficiels peuvent se délocaliser sur l'ensemble de la nanoparticule pour se recombiner radiativement [183].

Tous ces mécanismes sont susceptibles d'avoir lieu dans les QDs AIZS, CeAIZS et ACIZS synthétisés, dont la structure sera explicitée dans la sect. 2/3..

2/2. Formation de structures coeur/coquille

L'ajout de couches en ZnS autour du coeur AIS/CIS possède plusieurs avantages, dont l'augmentation du rendement quantique par passivation des états surfaciques, ainsi que la modulation de l'émission. Les QDs sont typiquement catégorisés en quatre groupes en fonction de la structure électronique adoptée : type I, type I inverse, quasi-type II et type II (Fig. III.2) [184]. Dans une structure de type I, le bandgap du matériau composant la coquille est supérieur à celui du coeur, de façon à confiner les excitons à l'intérieur de ce dernier. La situation contraire s'opère dans les QDs de type I inverse, où les porteurs sont délocalisés dans la coquille. Les QDs de type II se caractérisent par le décalage des bandes électroniques de la coquille par rapport à celles du coeur, conduisant à la séparation spatiale des charges. Enfin, si un type de porteur est confiné dans le coeur alors que l'autre est délocalisé sur l'ensemble de la nanoparticule, la structure est qualifiée de quasi-type II. De manière générale, les QDs AIS ou CIS adoptent une structure de type I en présence de ZnS.

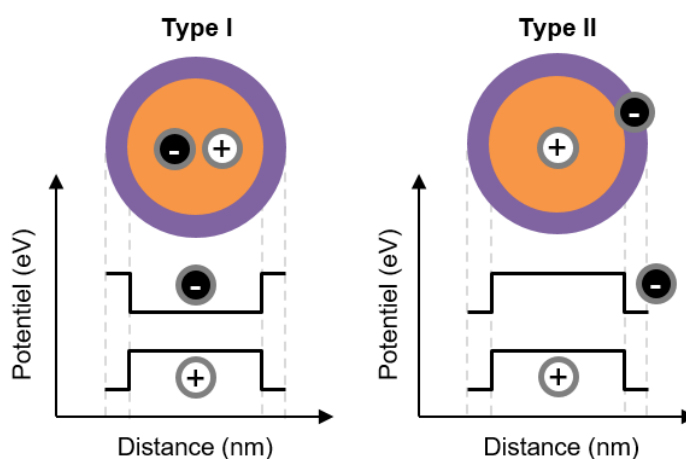


FIGURE III.2 – Illustration schématique des QDs coeur/coquille de structure électronique de type I et II, montrant la délocalisation des charges (adaptée de [184]).

2/3. Propriétés optiques et chimiques des QDs synthétisés

Réalisées en collaboration avec le Professeur R. Schneider au LRGP à Nancy, les diverses synthèses ont conduit à la formation de QDs hydrophobes émettant dans le jaune, le vert et le rouge (AIZS, CeAIZS et ACIZS respectivement) sous excitation proche UV, avec des déplacements de Stokes compris entre 115 et 150 nm. L'ajout du précurseur de zinc a engendré un décalage hypsochrome de l'émission, suggérant la formation d'une structure sous forme d'alliage

plutôt que de cœur/coquille bien définie (Fig. III.3).

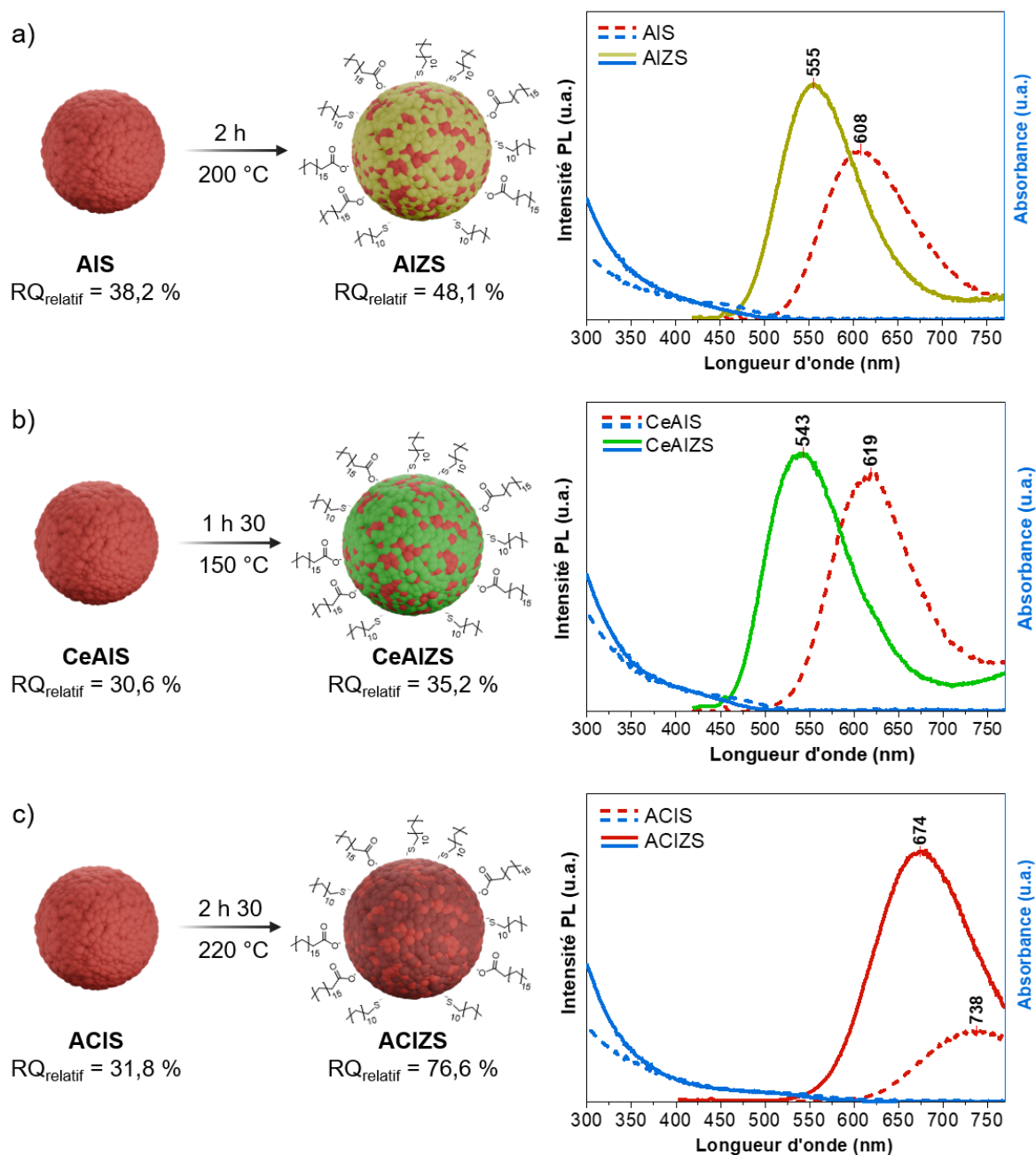


FIGURE III.3 – Illustration schématique de la synthèse des QDs a) AIZS, b) CeAIZS et c) ACIZS, avec leurs spectres d'absorption et d'émission ($\lambda_{\text{Ex}} = 405 \text{ nm}$) respectifs.

En effet, la diffusion d'ions Zn^{2+} au sein du « cœur » émissif provoque l'élargissement du band-gap (Fig. III.4a), dont la valeur calculée en traçant les diagrammes de Tauc reste toutefois bien inférieure à celle du ZnS massif (3,61 eV [185]). Le décalage peut également provenir d'échanges cationiques en surface, contribuant à la diminution du diamètre des nanocristaux [186]. La for-

mation d'alliages s'est toutefois accompagnée d'une augmentation de l'intensité d'émission et des RQ_{relatif} (calculés par rapport à la rhodamine 6G), indiquant l'élimination d'un certain nombre de défauts (Fig. III.3).

La présence de ligands surfaciques DDT a ensuite été confirmée par FTIR (Fig. III.4b), où les bandes d'absorption à 2848/2918 et 719 cm^{-1} correspondent aux vibration d'élongation des liaisons $-\text{CH}_2$ et C-S [187], respectivement. Les bandes d'absorption à 1456 et 1555 cm^{-1} sont associées aux vibrations d'élongation symétrique et asymétrique des groupements COO^- caractérisant les ligands stéarates [188].

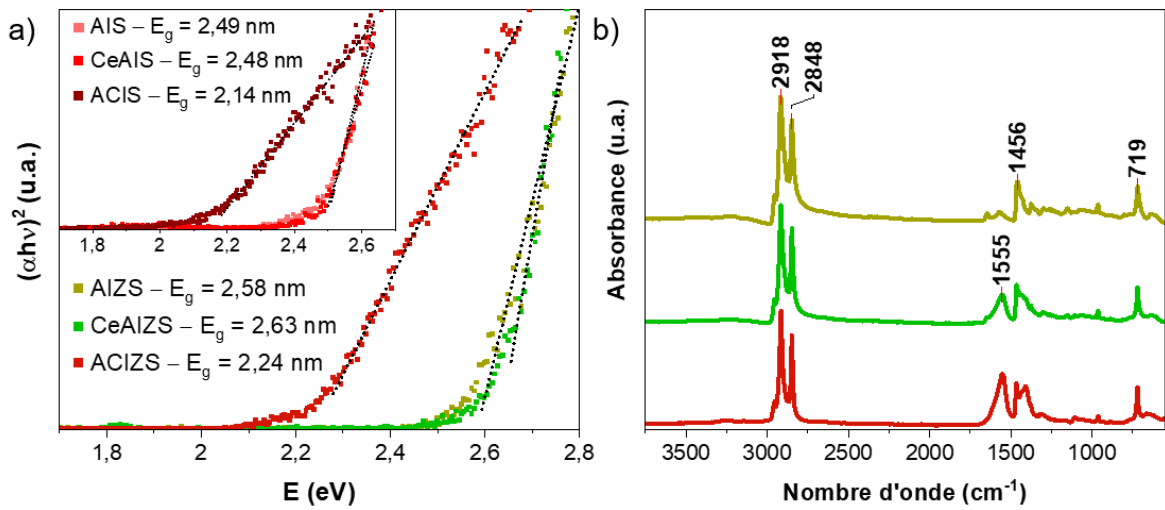


FIGURE III.4 – a) Diagrammes de Tauc et b) spectres FTIR des QDs AIZS, CeAIZS et ACIZS.

La composition chimique des QDs AIZS a également pu être sondée par spectrométrie photo-électronique X (XPS) et la Fig. III.5 regroupe l'ensemble des éléments identifiés. En se focalisant sur les spectres haute résolution Ag3d, In3d et Zn2p, les positions de chaque paire de pics sont en accord avec les énergies de liaisons des ions Ag^+ , In^{3+} et Zn^{2+} [189]. Les pics d'oxygène et de carbone pourraient correspondre aux ligands surfaciques, tout comme ceux du soufre. Le spectre S2p se caractérise par un premier pic intense se divisant en deux contributions S2p_{3/2} (162,5 eV) et S2p_{1/2} (163,7 eV), attribués aux ions S^{2-} composant les QDs et les ligands DDT, respectivement [190]. Le second pic autour de 169 eV, de faible intensité, indique la présence d'ions sulfates.

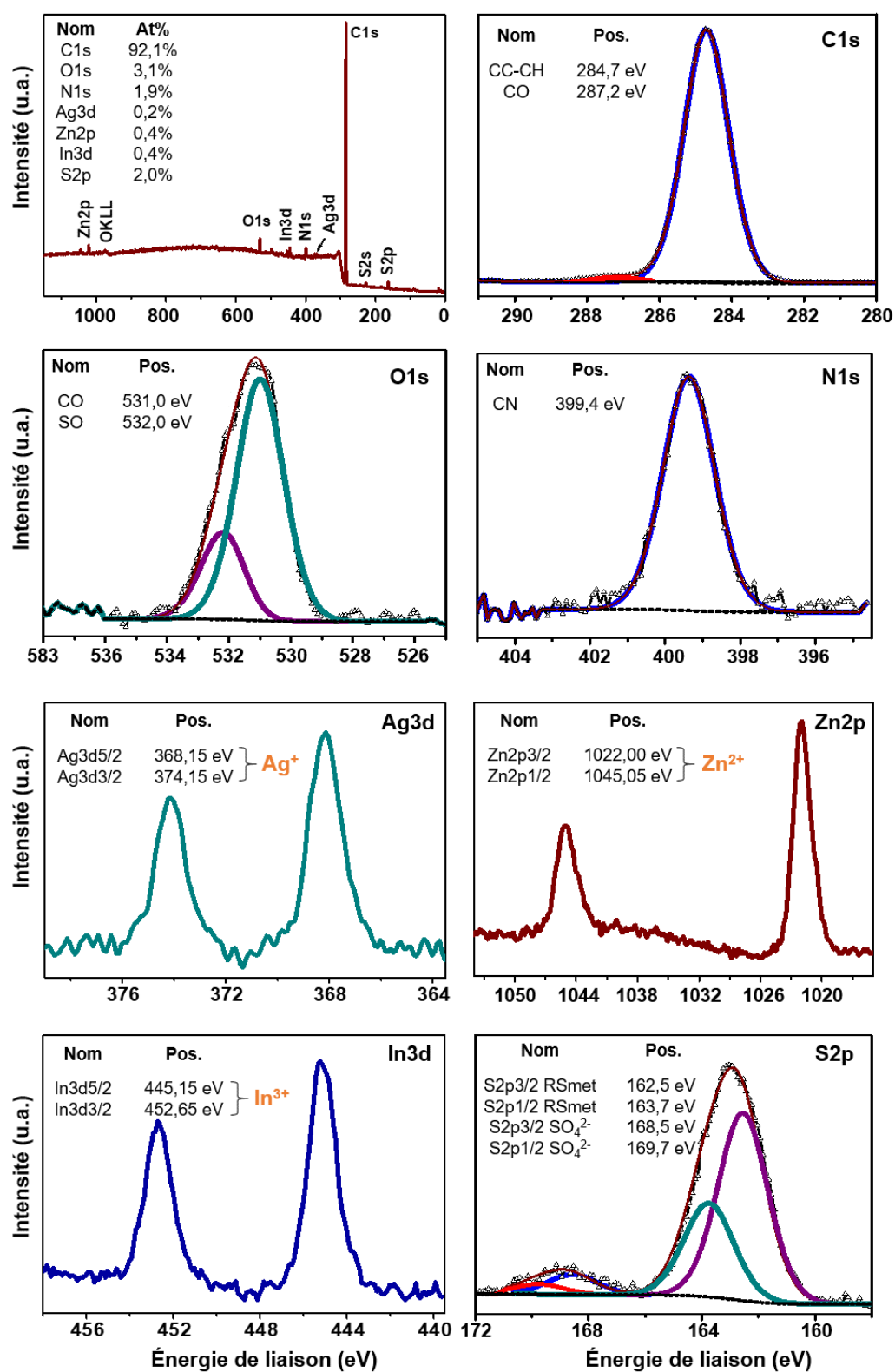


FIGURE III.5 – Spectres XPS à large balayage et de haute résolution des éléments chimiques (C, O, N, Ag, Zn, In et S) composant les QDs AIZS.

2/4. Analyse de la structure des QDs synthétisés

Des mesures par DRX, MET et spectroscopie Raman ont été effectuées pour confirmer la formation d'une structure sous forme d'alliage et mettre en évidence la présence d'une éventuelle coquille en ZnS. De manière générale, les QDs ternaires du type AgInS_2 ou CuInS_2 adoptent une structure chalcopyrite de maille élémentaire tétragonale. Les atomes de Cu, In et Ag sont distribués de manière ordonnée dans le cristal, occupant les sites tétraédriques. Les atomes de cérium peuvent se substituer aux atomes d'indium.

En proportions non-stoechiométrique, la discordance entre la longueur des liaisons anioniques et cationiques s'accompagne d'une distortion de la maille [186], à l'origine de défauts intrinsèques comme des lacunes, des atomes interstitiels et des défauts d'anti-sites. De plus, la similitude entre les structures chalcopyrite et blende du ZnS complique l'identification des phases cristallines, d'autant plus que la taille nanométrique des particules provoque un élargissement des pics de diffraction (Fig. III.6a). Dans le cas présent, les pics observés autour de 27° , 46° et 55° ne coïncident ni avec la structure chalcopyrite tétragonale (ICDD n° 10756150), ni exactement avec la structure cubique du ZnS (ICDD n° 000050566), toutes deux présentées Fig. III.6b. Le léger décalage des pics vers les plus hauts angles est synonyme d'une contraction de la maille cristalline, suite au processus d'échange cationique des atomes d'argent/indium par ceux de zinc, de rayon atomique inférieur.

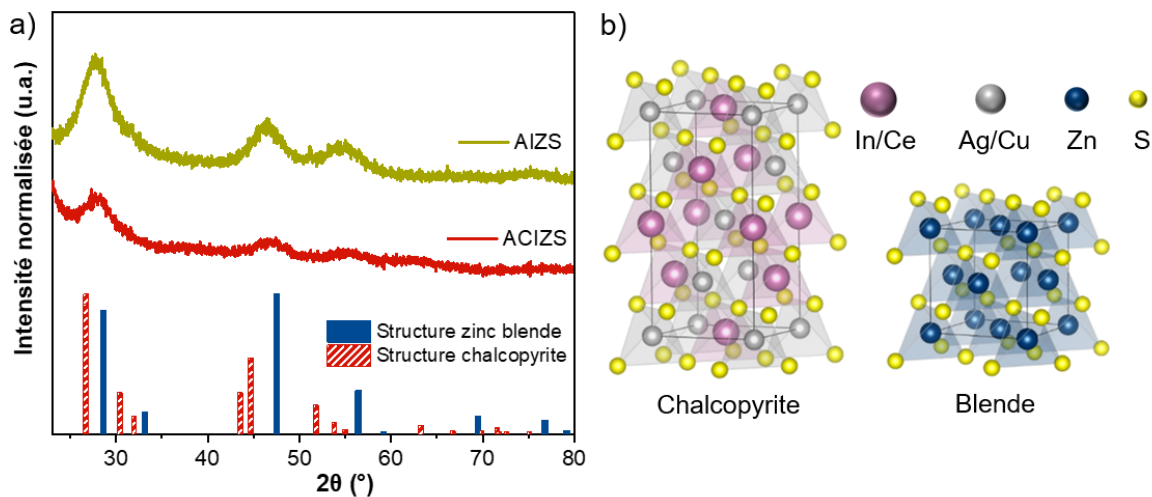


FIGURE III.6 – a) Diffractogrammes des QDs AIZS/ACIZS et b) cellules unitaires des structures chalcopyrite et blende.

Analysés par microscopie électronique en transmission (MET), les QDs AIZS présentent une distribution en taille homogène, avec un diamètre moyen de $2,7 \pm 0,2$ nm (encart Fig. III.7a).

Les particules sont identifiables via leurs franges de réseau, divisées en deux groupes de distances interplanaires distinctes autour de 0,30 nm et 0,20 nm, notées d_1 et d_2 respectivement (encart Fig. III.7a). Des distances de 0,31 à 0,33 nm ont été recensées en majorité, correspondant soit au plan (111) du ZnS, soit au plan (112) du coeur AIS. Les alliages Ag-In-Zn-S contenant une forte proportion de zinc et de soufre montrent également des distances de 0,31 nm (ICDD n°010745132). Le second groupe comprend des distances de 0,19 et 0,20 nm, pouvant à nouveau être attribués aux plans (220) ou (204) du ZnS/alliage et du coeur AIS, respectivement. La figure de diffraction électronique en aire sélectionnée (SAED) présente deux anneaux diffus, dont les rayons concordent avec les distances d_1 et d_2 (Fig. III.7b). La présence d'anneaux, même diffus, est synonyme de mise en ordre et leur épaisseur confirment l'existence de distances interplanaires très proches. La diffusion marquée et la faible intensité du troisième anneau ne permettent pas une mesure précise de son rayon (compris entre 0,12 et 0,17 nm). Ces valeurs sont néanmoins cohérentes avec les structures zinc blende ou chalcopyrite.

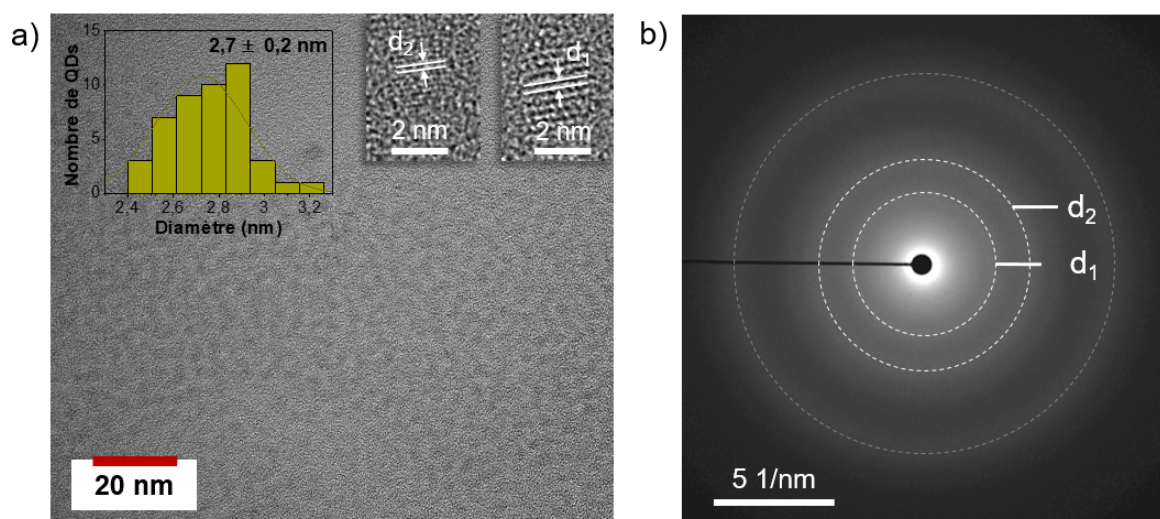


FIGURE III.7 – a) Images MET haute résolution des QDs AIZS (encart montrant la distribution en taille des nanocristaux et deux particules caractéristiques de l'échantillon) et b) la figure SAED associée.

La structure des trois types de QDs a finalement été sondée par spectroscopie Raman, en enregistrant tout d'abord une première série de spectres sous excitation à 355, 405, 488, 514 et 633 nm (Fig. III.8a). De manière générale, l'excitation des QDs à des longueurs d'onde proches de celle de leur bandgap provoque l'exaltation du signal sous l'effet de résonance Raman. Selon les valeurs de bandgap mesurées (Fig. III.4a), les excitations à 488 et 514 nm auraient dû conduire à l'apparition de bandes Raman. Pourtant, seules les excitations à 355 et 405 nm ont

effectivement permis de générer une réponse exploitable (Fig. III.8b), bien que celle-ci soit très faible et fortement affectée par la photoluminescence. En effet, la diffusion de zinc s'accompagne d'une augmentation significative de la photoluminescence, se traduisant par l'intensification du fond Raman au détriment du signal des QDs. À 405 nm, les bandes vers 260, 305 et 340 cm^{-1} ont été attribuées aux liaisons Ag-S (mode A_1) et In-S (modes A_1 et E/B(LO)), caractéristiques des QDs AIS [191, 192] (Fig. III.8b). Les spectres enregistrés à 355 nm montrent une large bande vers 350 cm^{-1} et une seconde de plus faible intensité autour de 650 cm^{-1} , semblant indiquer la présence de ZnS. En effet, les transitions électroniques du ZnS pur entrent en résonance sous UV et présente un pic bien défini à 350 cm^{-1} correspondant aux phonons LO, ainsi qu'un harmonique (2LO) à 700 cm^{-1} [193]. Ici, l'étalement des bandes découlerait du confinement optique des phonons, tandis que la formation d'un gradient de zinc expliquerait le décalage de l'harmonique vers les plus basses fréquences.

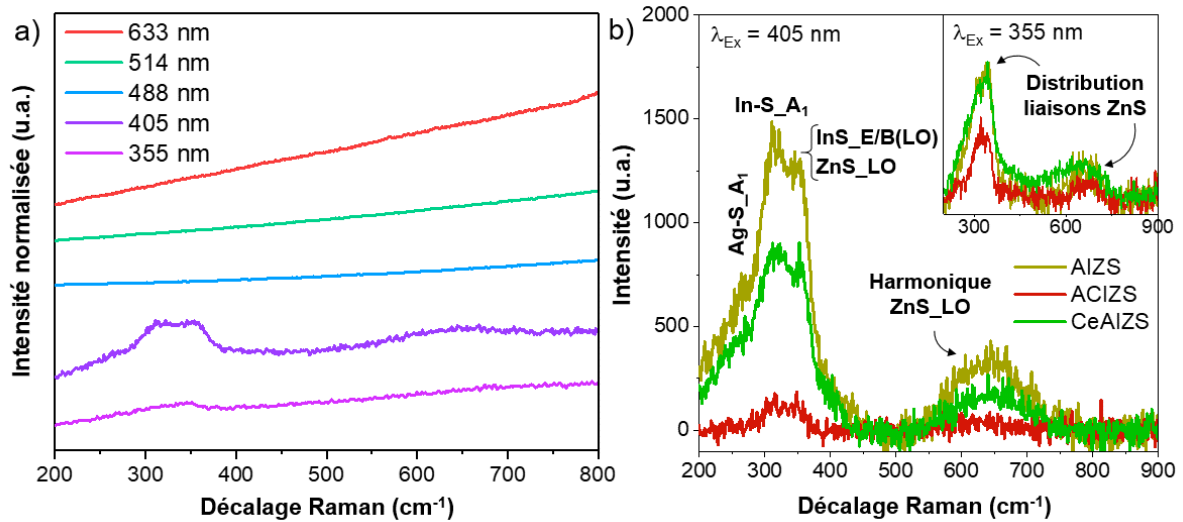


FIGURE III.8 – a) Spectres Raman des QDs (AIZS pris comme exemple) enregistrés à différentes longueurs d'onde et b) spectres Raman des divers QDs (AIZS, ACIZS et CeAIZS) excités à 405 et 355 nm spécifiquement.

Dhzagan et al. [192, 194, 195] ont réalisé des études Raman approfondies sur les QDs $\text{CuInS}_2\text{-ZnS}$ afin de différencier les systèmes cœur/coquille des alliages. En augmentant le temps de réaction de 5 à 60 min lors d'une synthèse par injection à chaud, la formation d'une coquille en ZnS s'est manifestée par l'apparition de bandes Raman étroites (350 et 700 cm^{-1}) sous excitation à 325 nm, tandis que le signal associé au coeur CIS (514 nm) a progressivement disparu. Dans leur cas, le ZnS s'est formé suite à l'injection d'acétate de zinc, de DDT et de tert-dodecanethiol [195]. Ils ont également considéré la diffusion de zinc vers le coeur, entraînant selon eux un désaccord

de résonance Raman et l'atténuation du signal à 514 nm. De plus, le spectre Raman à 514 nm de QDs $(\text{ZnS})_x-(\text{CuInS}_2)_{1-x}$ spécifiquement synthétisés comme alliage s'est caractérisé par une large bande asymétrique autour de 350 cm^{-1} et son harmonique à 650 cm^{-1} , alors qu'aucun signal n'a été détecté sous UV. À l'inverse, la détection à 325 nm de bandes fines caractéristiques du ZnS a ensuite indiqué la formation de ZnS à la surface de l'alliage, sans que le signal à 514 nm ne soit affecté.

Au vu de l'ensemble de ces observations, la structure des QDs obtenus par injection à chaud serait celle d'un alliage quaternaire caractérisé par un gradient de zinc (Fig. III.9), avec une surface partiellement recouverte de ZnS mais sans formation d'une véritable coquille.

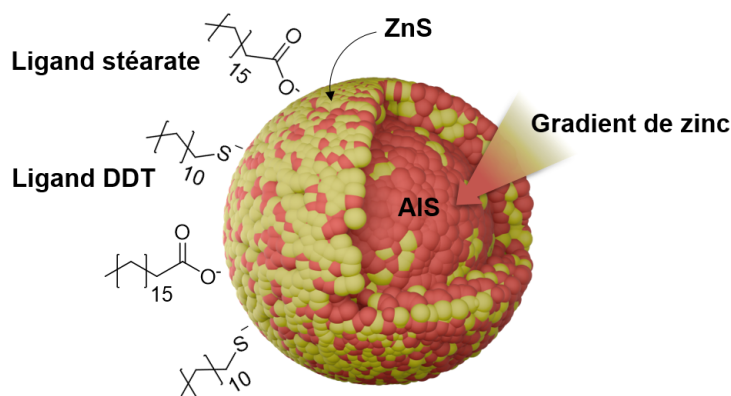


FIGURE III.9 – Illustration schématique de la structure des QDs (AIZS pris comme exemple).

3/ Développement de textiles émetteurs de lumière blanche

Dans l'optique de valider la preuve de concept comme dans le cas des phosphores inorganiques, les QDs synthétisés ont été ajoutés à un mélange de monomères photopolymérisables pour l'enduction de textile. Comparé au Chapitre II où la teneur en luminophore a atteint les 70 %m, celle des nanocristaux reste inférieure à 1 %m. Les QDs sous forme de poudre (0,5 %m) ont d'abord été dispersés dans le monomère de méthacrylate de lauryle (10 %m, 4 mPa.s à 25 °C), avant l'ajout du monomère SiUA (90 %m, 34 400 mPa.s à 25 °C) et du photoamorceur 2-hydroxy-2-méthyl-1-phényl-propan-1-one (0,5 %m par rapport à la masse totale de monomère). La dispersion homogène des QDs est assurée par l'interaction favorable entre le méthacrylate de lauryle et les ligands surfaciques hydrophobes. En effet, l'énergie interfaciale est minimisée suite à la formation de liaisons de type van der Waals entre chaînes alkyles. La longueur de ces chaînes

entrave toutefois la réaction de photopolymérisation, où l'éloignement spatial des fonctions méthacrylates entraîne un ralentissement de la propagation radicalaire. Le monomère SiUA a donc été choisi comme co-monomère pour sa cinétique de réaction rapide et sa flexibilité sur textile (Chapitre II). Le mélange de monomères a ensuite été déposé sur un substrat de coton à l'aide d'une barre calibrée de 6 μm , puis polymérisé en 20 s sous une lampe UV délivrant 200 mW/cm^2 .

Au vu de la forte émission des QDs dans les régions UV/proche visible (Fig. III.10), les mesures optiques présentées par la suite ont été réalisées à 405 nm, afin de minimiser l'exposition aux UV tout en conservant l'intensité d'émission des nanocristaux. Des photos de textile fonctionnalisé avec les formulations monomères contenant des QD AIZS, ACIZS et CeAIZS sont présentées Fig. III.10. Tout comme dans le Chapitre II, les formulations monomères sont désignées par **M**, les films polymères par **P** et les échantillons de coton fonctionnalisés par **P&C**.

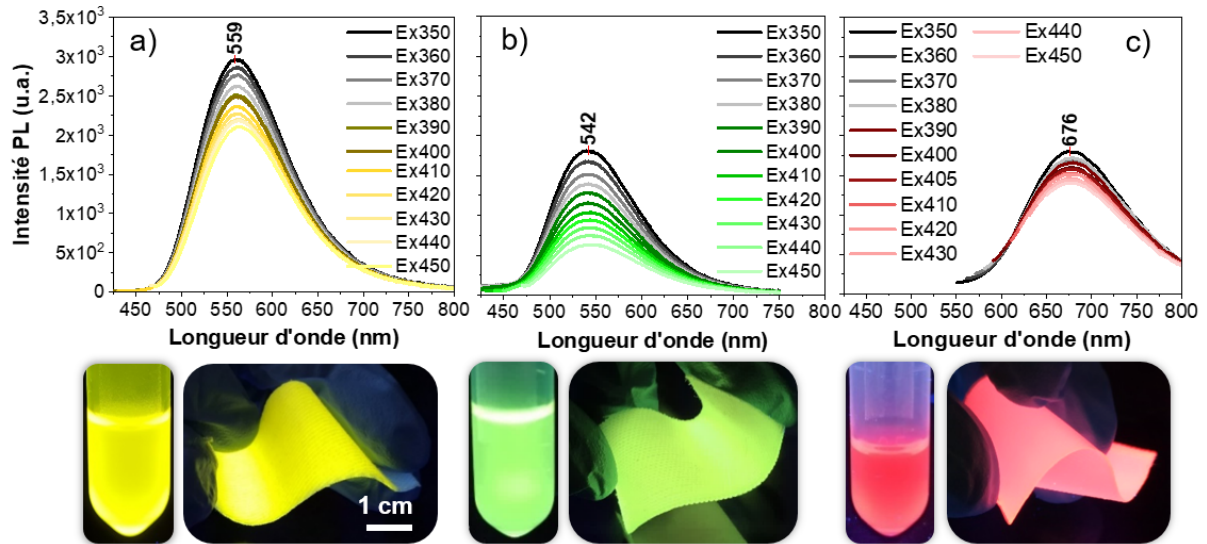


FIGURE III.10 – a) Balayage en excitation des QDs a) AIZS, b) CeAIZS et c) ACZIS, accompagnés des photos des formulations monomères et des textiles composites excités à 405 nm.

À titre de comparaison, la Fig. III.11 montre l'intensité d'émission de textiles chargés à 0,5 %m de QDs AIZS et 30 %m de YAG, enregistré à 450 nm avec les mêmes paramètres d'analyse. À seulement 0,5 %m, l'émission des nanocristaux représente quasiment un tiers de celle du YAG, ce qui démontre le véritable potentiel de ces matériaux pour l'application visée, sans oublier que leur émission sous excitation bleue n'est pas optimale. L'augmentation du pourcentage massique des QDs ne s'accompagne pas pour autant d'une croissance significative de l'intensité d'émission, car une concentration élevée est susceptible d'accentuer les probabilités d'agrégation et de réabsorption lumineuse. L'optimisation des propriétés optiques passe donc par la maîtrise de leur dispersion et de leurs processus radiatifs.

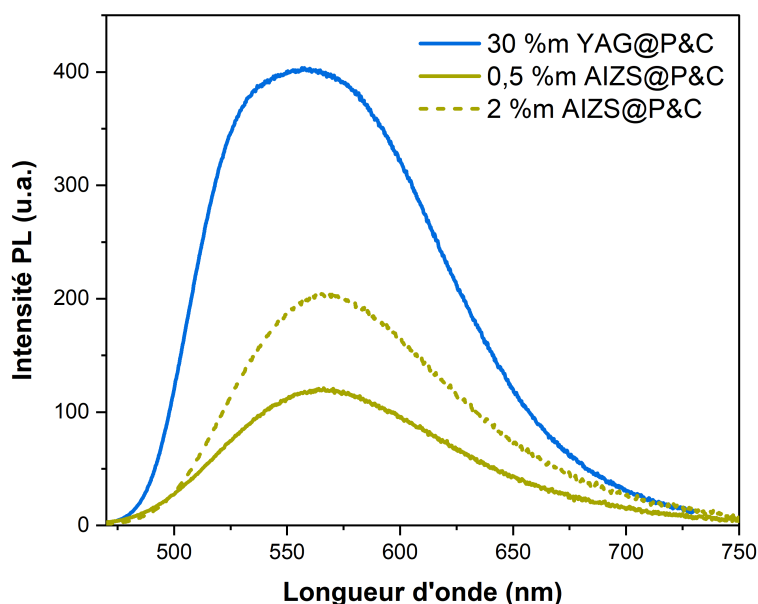


FIGURE III.11 – Comparaison de l'émission de textiles chargés en QDs AIZS ou en YAG, excités à 450 nm.

Selon le principe d'additivité des couleurs, une lumière blanche froide (8052 K) a été obtenue en excitant des textiles fonctionnalisés avec les QDs CeAIZS émettant dans le vert par une LED proche UV (délivrant 50 mW/cm^2), et ce pour une teneur en QDs de 0,7 %m (Fig. III.12). En ajoutant ensuite une faible proportion de QDs AIZS et ACIZS (0,1 %m pour chaque) émettant dans le jaune et le rouge, la température de couleur a été décalée vers une nuance de blanc plus neutre (5523 K). La preuve de concept a donc été rendue possible en utilisant des QDs multinaires, se caractérisant par des efficacités quantiques de l'ordre de 30 % (Tableau III.2). Bien que ces valeurs soient inférieures à celles obtenues pour les textiles chargés en phosphores (73 à 88 %), les nanocristaux possèdent l'avantage d'une émission intense même à très faible concentration et facilement modulable en jouant sur leur composition chimique.

Pour le moment, les valeurs d'IRC n'ont pas dépassé les 70, mais l'ajout d'un luminophore d'émission bleue à la formulation permettrait d'améliorer cet aspect sans difficultés. L'optimisation des paramètres colorimétriques a toutefois été suspendue pour focaliser l'étude sur la stabilité des matériaux photoluminescents. En effet, une légère diminution des RQ internes et externes ($< 5 \%$) a été enregistrée post-photopolymérisation (Tableau III.2), suite à l'irradiation sous UV.

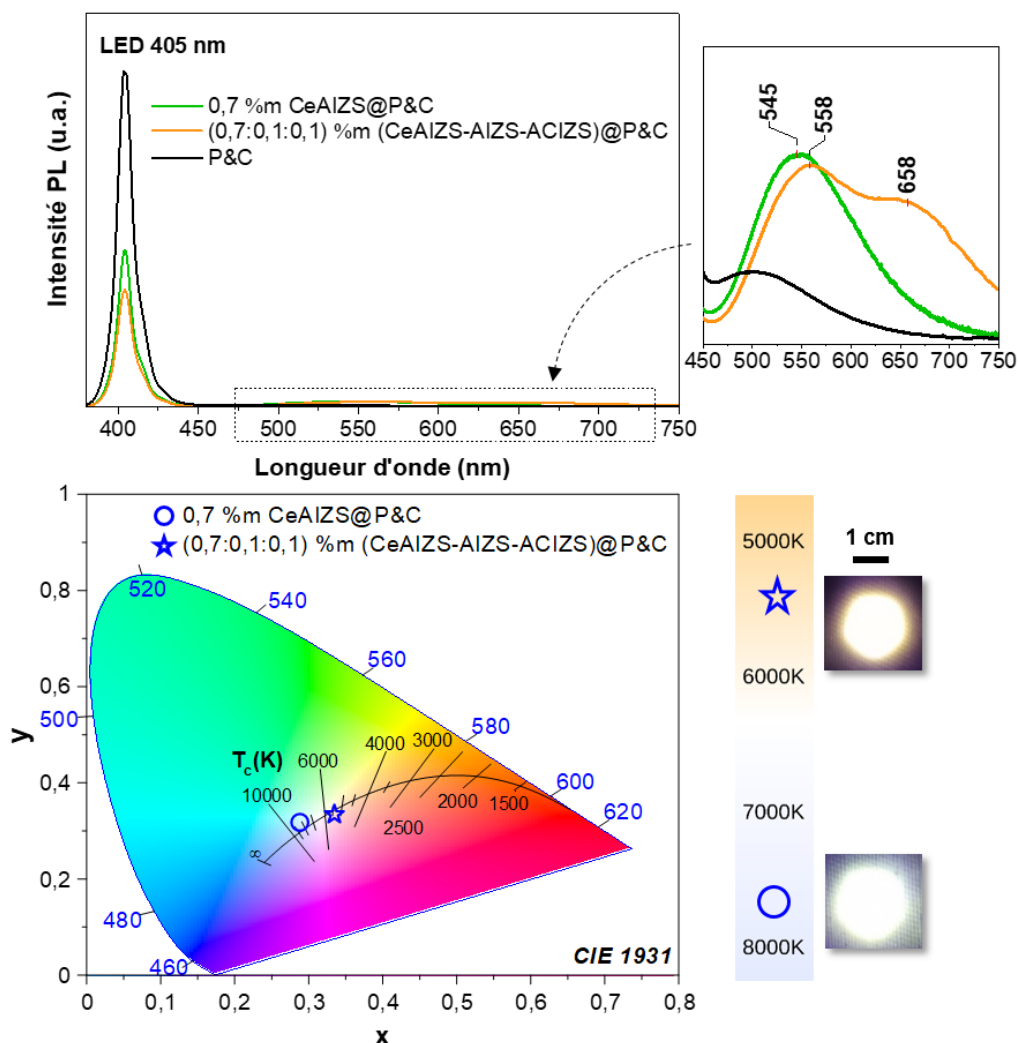


FIGURE III.12 – Spectres d'émission des échantillons textiles composites ($\lambda_{\text{Ex}} = 405 \text{ nm}$) et les coordonnées chromatiques correspondantes, accompagnés des photos montrant l'émission de lumière blanche froide et neutre.

TABLEAU III.2 – Rendements quantiques de photoluminescence (interne et externe) des revêtements photopolymères chargés en QDs sur coton, excités à 405 nm.

	Absorption (%)	RQ_{int}	RQ_{ext}
0,7 %m CeAlZS@M	72,4	39,1	28,3
0,7 %m CeAlZS@P&C	74,4	34,3	25,4
(0,7:0,1:0,1) %m (CeAlZS-AIZS-ACIZS)@M	76,0	38,4	29,2
(0,7:0,1:0,1) %m (CeAlZS-AIZS-ACIZS)@P&C	76,9	35,8	27,5

4/ Étude de la stabilité des QDs

4/1. Irradiation continue sous LED à 405 nm

La photostabilité a tout d'abord été évaluée en exposant les textiles, ainsi que les QDs sous forme de poudre, à la LED proche UV (405 nm) délivrant 145 mW/cm^2 (Fig. III.13). Après seulement 30 min d'exposition, une importante chute de l'intensité d'émission des composites a été observée, atteignant $55,7 \pm 1,2 \%$, voire $72,7 \pm 0,4 \%$ dans le cas des QDs ACIZS. De plus, l'émission de ces derniers s'est décalée vers le bleu, alors que l'inverse a été observé chez les QDs CeAIZS. L'irradiation sous LED des QDs en poudre a été prolongée au-delà des 30 min, du fait de leur concentration plus élevée, mais la chute de photoluminescence s'est avérée être toute aussi rapide (Fig. III.13d, e et f). D'autres essais ont été réalisés en modifiant le type de textile (polyester, fibre de verre), la puissance délivrée par la LED à 405 nm (70 mW/cm^2) et la longueur d'onde d'excitation (365 ou 450 nm), sans pour autant observer d'amélioration significative. Dans tous les cas, les propriétés optiques des nanocristaux se sont montrés instables, et la matrice polymère choisie n'a pas permis de les stabiliser outre mesure. La chute d'intensité étant relativement similaire quelle que soit la composition chimique des nanocristaux, la suite de l'étude s'est focalisée sur un seul type de QD, à savoir les QDs AIZS.

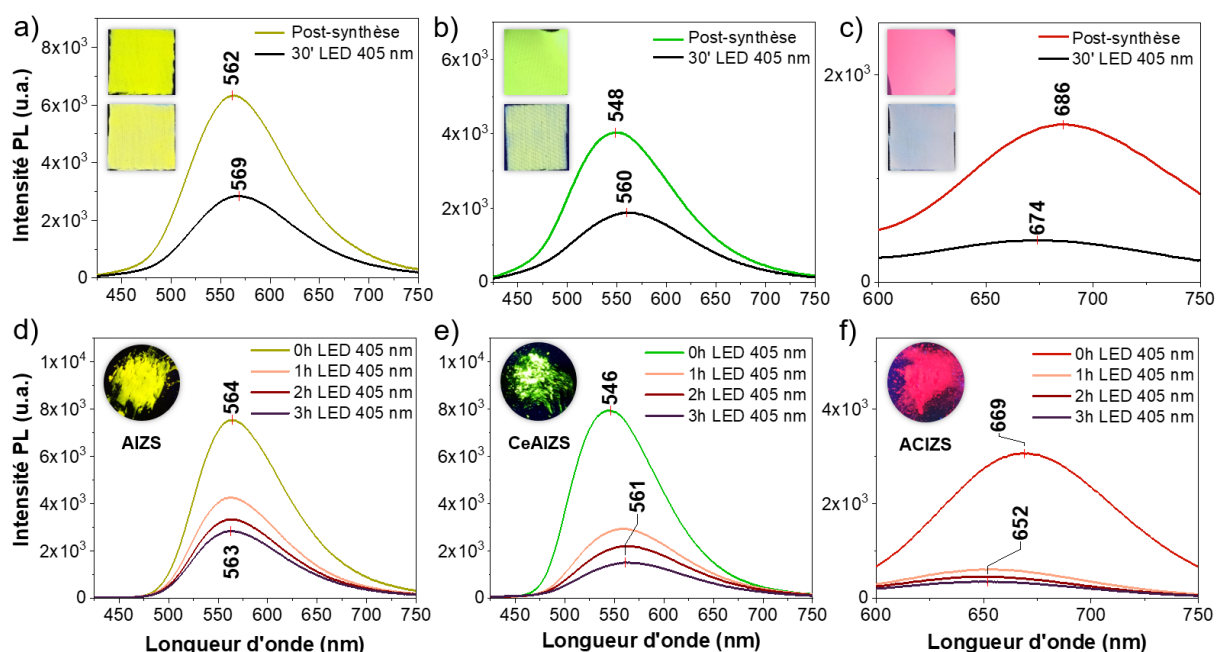


FIGURE III.13 – Spectres d'émission ($\lambda_{\text{ex}}=405 \text{ nm}$) des trois types de QDs sous forme de textiles composites a), b) et c) et des poudres d), e) et f) sous irradiation LED à 405 nm.

4/2. Identification des mécanismes de dégradation des QDs AIZS

La photodégradation des QDs a été attribuée aux actions complémentaires de la lumière et de l'oxygène, et ce même en l'absence d'excitation LED. En effet, la Fig. III.14 permet de comparer l'intensité d'émission de textiles composites laissés jusqu'à un mois à l'air ambiant pour certains (à la lumière du jour ou dans l'obscurité), alors que d'autres ont été maintenus sous atmosphère inerte.

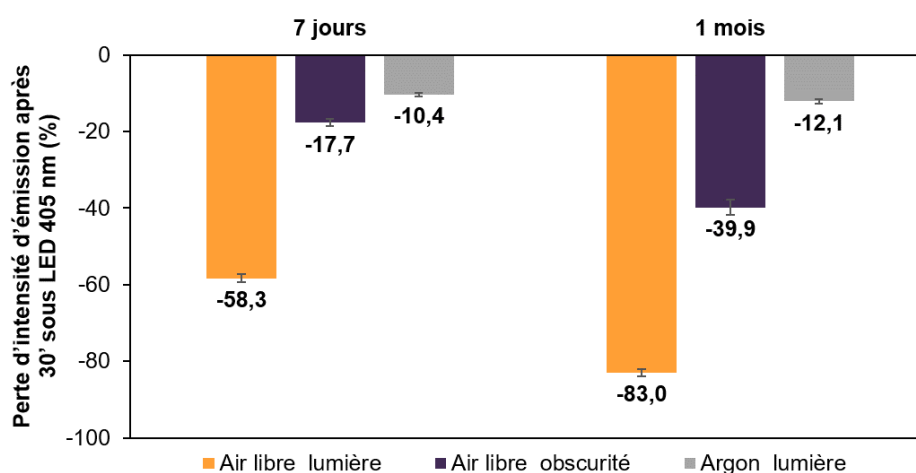


FIGURE III.14 – Vieillessement naturel des QDs AIZS dans différentes conditions.

Au bout d'un mois, les pertes d'émission ont été fortement limitées en absence d'oxygène (12 % de perte seulement) et minimisées dans l'obscurité. Une semaine passée à l'air libre a provoqué une perte d'intensité d'émission équivalente à celle mesurée après 30 min sous LED. Les nanocristaux subissent donc une oxydation photo-induite et des analyses XPS, Raman et FTIR ont été menées en parallèles pour en comprendre les mécanismes. Les mesures ont été réalisées sur poudre, ayant subi jusqu'à 12 h d'irradiation sous LED à 405 nm, et non sous forme de composite pour que la signature chimique des nanocristaux ne soit pas dissimulée par celle de la matrice polymère. Les pertes d'émission observées chez les poudres et les composites étant similaires (Fig. III.13), les processus de dégradation les affectent sans doute de la même façon. L'oxydation surfacique des QDs a pu être quantifiée par XPS, où les % atomique des sulfates (vers 169 eV) et plus généralement les liaisons S-O (à 531,8 eV) ont respectivement augmenté de 0,2 à 3,0 % et 0,7 à 12,0 % après seulement 3 h d'irradiation (Tableau III.3).

Après 12 h, les spectres haute résolution S2p et O1s montrent une atténuation des liaisons S2p(R-S-métal) et C-O (Fig. III.15), possiblement lié au détachement des ligands organiques DDT et stéarates. De plus, face à l'augmentation des % atomique de Zn2p et de In3d

(Tableau III.3), les QDs semblent subir deux réactions photochimiques simultanées [196, 197] :

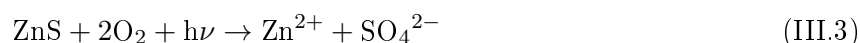
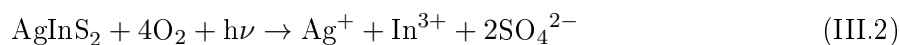


TABLEAU III.3 – Pourcentages atomiques des éléments composant les QDs AIZS, avant et après l'exposition sous LED.

Élément	Liaisons	0 h LED 405 nm	3 h LED 405 nm	12 h LED 405 nm
(% atomique)				
C1s	CC-CH	89,7	79,0	81,3
C1s	C-O	2,5	/	1,4
O1s	C-O	2,3	/	1,3
O1s	S-O	0,7	12,0	9,2
S2p	Sulfates	0,2	3,0	2,3
S2p	R-S-métal	1,8	1,8	1,11
N1s	C-N	1,7	0,5	0,6
Zn2p	/	0,6	1,5	1,6
Ag3d	/	0,2	0,3	0,2
In3d	/	0,4	0,8	0,7

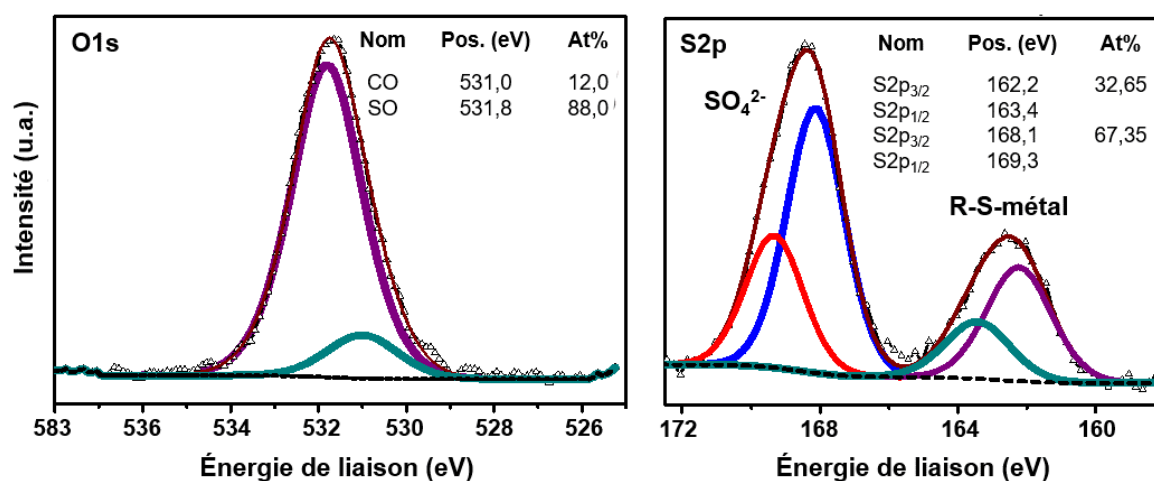


FIGURE III.15 – Spectres XPS haute résolution des éléments O1s et S2p après 3 h d'irradiation sous LED à 405 nm.

La formation de ZnSO_4 a également été suggérée par Jang et al. [196], après avoir irradié des

QDs CuInS₂/ZnS pendant 20 h sous lumière bleue et noté l'apparition d'un second pic de soufre à 174,6 eV. Plus généralement, la dégradation structurale des nanocristaux a été constatée par spectroscopie Raman montrant une atténuation marquée de l'intensité des spectres (Fig. III.16a). Après 12 h, l'harmonique des phonons LO du ZnS a pratiquement disparu et les autres bandes deviennent indissociables, ne formant qu'une large bande peu résolue vers 340 cm⁻¹. Enfin, les spectres FTIR enregistrés en mode ATR ont confirmé les résultats obtenus par XPS. Au cours de l'irradiation, les bandes d'absorption attribuées aux sulfates, aux liaisons S=O et SO₂ (613, 1055 et 1138 cm⁻¹) se sont intensifiées (Fig. III.16b). Il y a également eu une augmentation des liaisons OH à 3280 cm⁻¹, associée à l'adsorption d'eau.

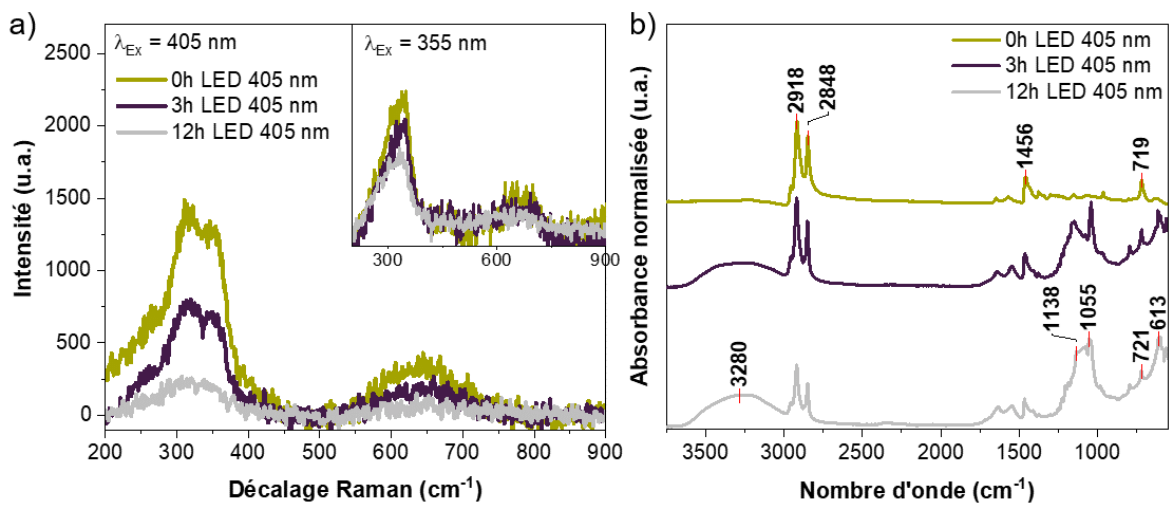


FIGURE III.16 – a) Spectres Raman et b) FTIR des QDs AIZS avant et après photovieillissement sous LED à 405 nm.

L'impact de l'oxydation sur les mécanismes radiatifs des QDs AIZS a été étudié en effectuant des mesures de photoluminescence résolue en temps, avant et après un photovieillissement de 3 h sous LED à 405 nm (Fig. III.17a). Les courbes de déclin de photoluminescence ont été ajustées avec des fonctions tri-exponentielles, dont les caractéristiques sont données dans le Tableau III.4.

TABLEAU III.4 – Ajustements tri-exponentiels des courbes de déclin de photoluminescence des QDs AIZS sous forme de poudre, avant et après irradiation sous LED à 405 nm, excités à 375 nm.

	A ₁ (%)	τ_1 (ns)	A ₂ (%)	τ_2 (ns)	A ₃ (%)	τ_3 (ns)	$\langle \tau \rangle$ (ns)	R ²
0 h LED 405 nm	26	37	60	217	15	586	230	0,98
3 h LED 405 nm	48	50	48	230	5	700	165	0,97

Selon Chevallier et al. [197] la contribution la plus rapide ($\tau_1 \approx 50$ ns) correspondrait aux recombinaisons radiatives des porteurs sur des défauts de surface, tandis que les deux autres

($\tau_2 \approx 250$ ns et $\tau_3 \approx 500$ -800 ns) seraient liées aux recombinaisons DAP ayant lieu en surface et dans le cœur des QDs, respectivement (Fig. III.17b). Dans le mécanisme DAP, les états électroniques donneurs impliquent typiquement des interstitiels d'argent et des lacunes de soufre et inversement dans le cas des états accepteurs (lacunes d'argent, interstitiels de soufre) [198]. Les trois contributions ont pu être identifiées expérimentalement et la durée de vie moyenne, calculée en intégrant l'aire sous chaque courbe de déclin, a fortement diminué post-irradiation.

Le calcul des poids relatifs de chaque contribution à l'émission totale (Chapitre I, Éq. (I.8)) montre que la contribution des défauts de surface augmente de 4 à 14 % après l'irradiation sous LED, alors que celle liée aux recombinaisons DAP de coeur diminuent de moitié (Fig. III.17c). Ce résultat indique que les nouveaux états intragap créés par les défauts viennent surtout piéger les excitons impliqués dans les mécanismes DAP, bien qu'ils puissent aussi participer à l'émission totale dans une moindre mesure.

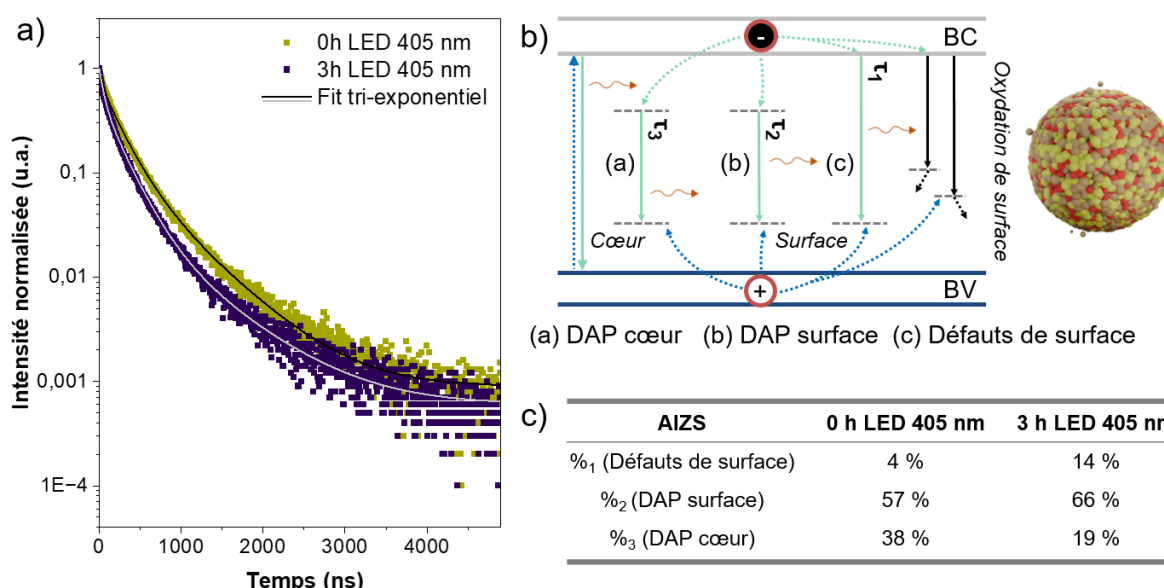


FIGURE III.17 – a) Courbes de déclin de photoluminescence de la poudre AIZS avant et après photovieillissement, b) illustration schématique des mécanismes de recombinaisons (non)radiatives chez les QDs AIZS (adaptée de [199]) et c) poids relatifs de chaque contribution à l'émission totale.

L'ensemble de ces résultats montre que l'oxydation photo-induite des QDs AIZS passerait majoritairement par la formation de sulfates, avec un possible détachement de ligands surfaciques. Ceci entraînerait la création de nouveaux défauts en surface capables de piéger les excitons résultants de mécanismes DAP et conduirait à l'extinction de photoluminescence. Cependant, l'étude réalisée ne permet pas d'expliquer le décalage hypsochrome et bathochrome de l'émission observé chez les QDs ACIZS et CeAIZS, respectivement. Dans le cas de QDs binaires, cet effet

est attribué à une variation de la taille des nanocristaux. Chez les QDs CdSe, la photo-oxydation se traduit typiquement par la formation d'une couche d'oxyde de sélénure, à l'origine d'un grossissement des particules [200]. À l'inverse, des réactions photo-corrosives peuvent provoquer la réduction de leur diamètre [201]. Chez les QDs multinaires, la composition joue un rôle tout aussi important que leur taille et les décalages observés sont sans doute liés à la présence de cérium et de cuivre (Fig. III.13b, c, e et f).

5/ Voies de stabilisation envisagées

Suite à l'identification des processus de dégradation, plusieurs voies de stabilisation ont été envisagées, en travaillant d'une part sur la structure des QDs et d'autre part en optimisant la matrice polymère. D'autres essais non détaillés dans la suite du chapitre sont présentés en Annexe B (page 199).

5/1. Optimisation de la structure des nanocristaux

Deux voies de synthèse ont été considérées dans le but d'améliorer la photostabilité des QDs AIZS, toujours selon la méthode d'injection à chaud en milieu organique (Fig. III.18) :

- (I) L'étape de chauffage à 200 °C a été prolongée jusqu'à 7 h de réaction pour accentuer le gradient de zinc au sein des QDs AIS. Ceci permettrait théoriquement de renforcer l'intégrité structurale de l'alliage en minimisant les contraintes internes.
- (II) Suite aux 2 h de réaction à 200 °C, une nouvelle quantité de stéarate de zinc (0,5 mmol ; 316,0 mg), préalablement dissous dans 0,5 mL d'oléylamine et 0,5 mL de 1-octadécène, a été ajoutée au mélange réactionnel. Après 2 h de réaction supplémentaire, l'ajout de précurseur de zinc a été renouvelé pour tenter de former une couche en ZnS homogène autour de l'alliage.

En fin de réaction, les solutions ont été refroidies jusqu'à température ambiante et les nanocristaux ont été récupérés après précipitation dans de l'isopropanol, suivi de 10 cycles de lavage avec de l'éthanol absolu.

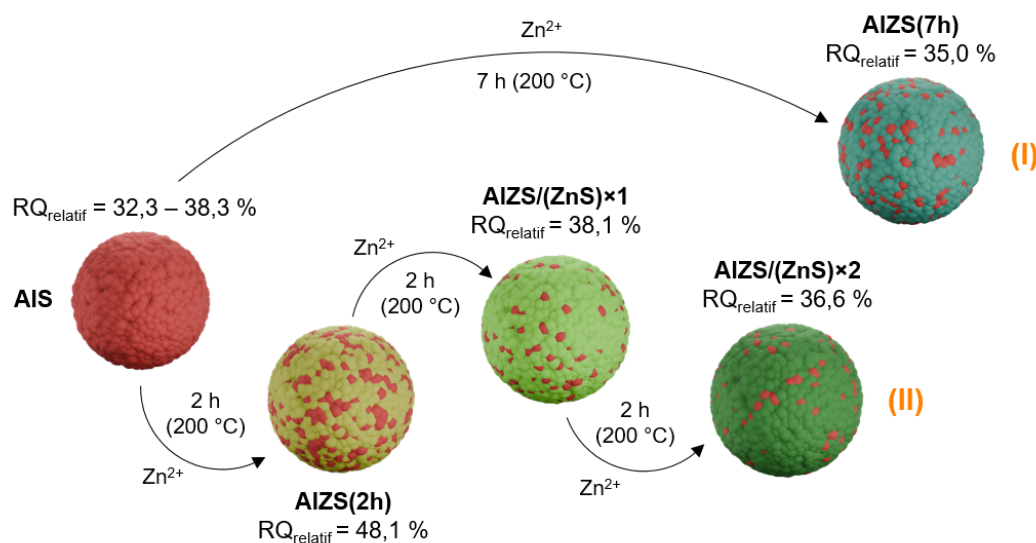


FIGURE III.18 – Illustration schématique des deux voies de synthèse envisagées pour améliorer la photostabilité des QDs AIZS.

L'augmentation du temps de réaction a provoqué un fort décalage de l'émission vers le bleu (Fig. III.19a), synonyme d'une diffusion accrue de zinc vers le coeur des QDs. La photoluminescence peut donc être facilement ajustée en jouant sur ce paramètre. Un léger décalage d'environ 5 nm a également été observé après chaque nouvel ajout de précurseur de zinc (Fig. III.19b). Les deux voies de synthèse ont toutefois provoqué une diminution du RQ_{relatif} enregistrés en solution. En effet, un excès de zinc peut parfois induire des contraintes à l'interface coeur/coquille ou au sein de l'alliage et générer davantage de défauts à l'origine de recombinaisons non-radiatives [202].

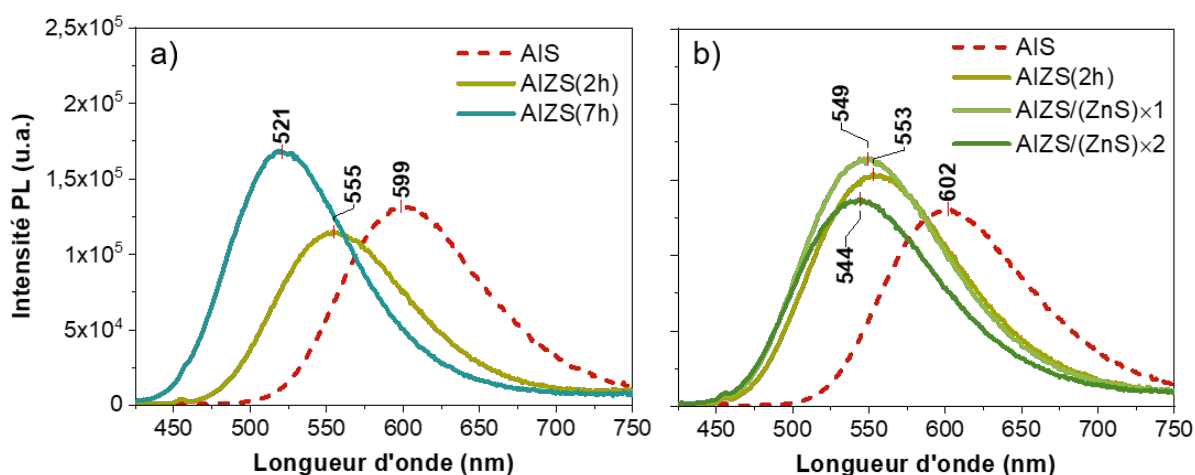


FIGURE III.19 – Spectres d'émission des divers QDs AIZS synthétisés, excités à 405 nm.

La structure des QDs AIZS(7h) et AIZS/(ZnS)×2 a été sondée par spectroscopie Raman et MET haute résolution afin de les comparer avec les QDs AIZS(2h) (Fig. III.20). Les spectres

Raman enregistrés à 355 et 405 nm ne montrent aucune différence notable, se caractérisant tous par les deux mêmes bandes vers 350 et 650 cm^{-1} , suggérant la présence de ZnS (Fig. III.20a). Des différences structurales ont pourtant été relevées par imagerie électronique. Les QDs formés après 7 h de réaction présentent un diamètre moyen de l'ordre de $2,2 \pm 0,2$ nm seulement (Fig. III.20b), avec l'apparition d'un nouveau groupe de distances interplanaires (d_3), entre 0,26 et 0,29 nm, également observable sur l'image SAED (Fig. III.20c). Cette gamme de distances semble cohérente avec la formation d'un gradient de zinc plus marqué vers le coeur des nanocristaux. Les QDs AIZS/(ZnS) $\times 2$ possèdent quant à eux une structure similaire aux QDs AIZS(2h), montrant deux groupes de distance interplanaires (0,31-0,32 nm et 0,19-0,20 nm, Fig. III.20d et e). En l'absence de la distance à 0,33 nm associée au plan (112) du coeur AIS, le groupe d_1 a été renommé $d_{1\text{bis}}$. L'ajout successif de stéarate de zinc n'a cependant pas entraîné l'augmentation du diamètre des nanocristaux ($2,7 \pm 0,3$ nm), signe d'une possible sur-épaisseur en ZnS, mais seulement un élargissement de la distribution en taille (Fig. III.20d).

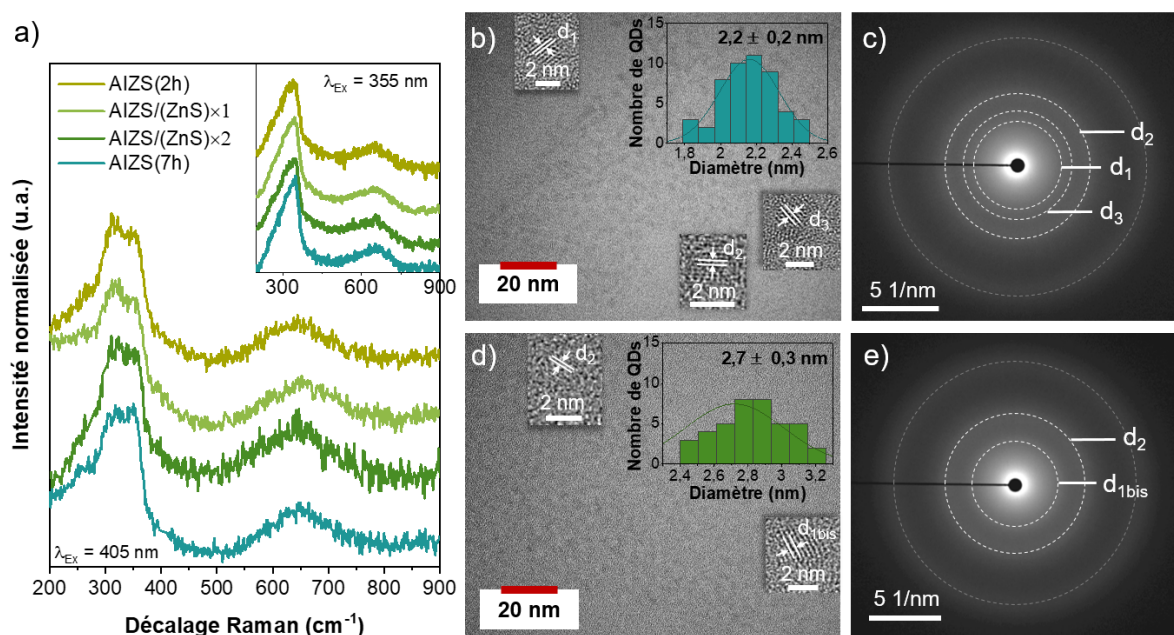


FIGURE III.20 – a) Spectres Raman des divers QDs AIZS, accompagnés des images MET haute résolution des QDs b) AIZS(7h) et d) AIZS/(ZnS) $\times 2$ spécifiquement (encart montrant la distribution en taille des nanocristaux et quelques particules caractéristiques de l'échantillon), avec c) et e) les figures SAED associées.

Au vu des spectres FTIR, l'irradiation prolongée sous LED à 405 nm provoque l'oxydation de la surface des QDs comme dans le cas des QDs AIZS(2h), se manifestant par l'apparition des bandes d'absorption entre 855 et 1300 cm^{-1} associées aux espèces sulfatées (Fig. III.21a et b).

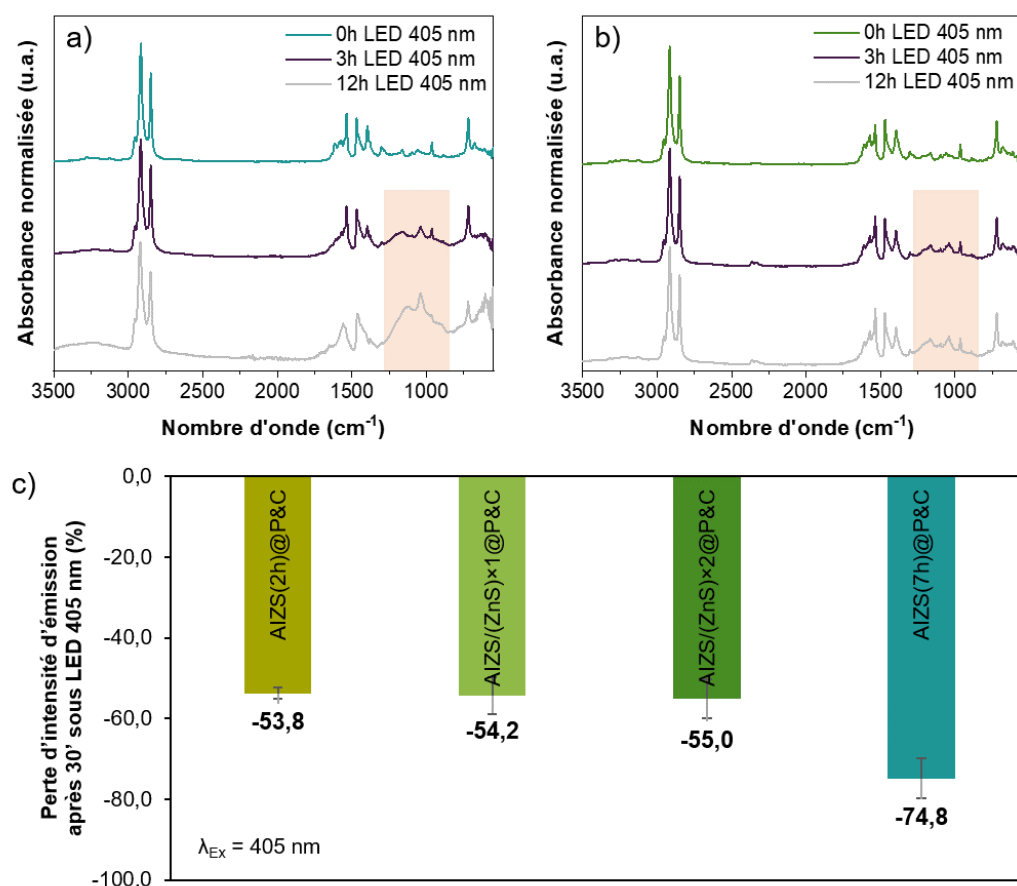


FIGURE III.21 – Spectres FTIR des QDs a) AIZS(7h) et b) AIZS/(ZnS)×2 avant et après photovieillissement sous LED à 405 nm, avec c) l'impact d'une irradiation LED de 30 min sur l'émission de textiles composites contenant les différents types de QDs.

La structure des divers QDs AIZS étant similaire quel que soit le protocole de synthèse appliqué, la photo-oxydation de leur surface provoque une extinction de photoluminescence. En effet, aucun gain de stabilité n'a été observé après incorporation des nanocristaux à la matrice photopolymère flexible (Fig. III.21c). Les QDs AIZS(7h) se sont montrés particulièrement instables, avec une perte d'émission dépassant 70 % après 30 min d'irradiation LED. En effet, la réduction de leur diamètre entraîne un rapport surface/volume plus élevé, ce qui accentue leur vulnérabilité à la dégradation photo-induite. L'augmentation du temps de réaction ou l'ajout de précurseur de zinc ont donc seulement permis de moduler l'émission des QDs, sans pour autant améliorer la stabilité des matériaux composites.

5/2. Adaptation de la matrice polymère

La recherche de solution pour limiter la photo-oxydation des QDs s'est également tournée vers le choix de la matrice photopolymère. Les textiles photoluminescents présentés dans la suite

du chapitre ont été fonctionnalisés avec les nanocristaux AIZS(2h).

5/2.a. Augmentation du taux de réticulation

Bien qu'elle ait été choisie pour sa flexibilité sur textile, la souplesse des chaînes polymère de la matrice SiUA tend à faciliter la diffusion d'oxygène. Les silicones et les polyuréthanes flexibles se caractérisent en effet par des perméabilités à l'oxygène très élevées ($5,9 \times 10^{-15} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ et $8,9 \times 10^{-15} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$, respectivement [203, 204]). Afin de renforcer la propriété de barrière à l'oxygène, le monomère triacrylate de triméthylolpropane (TA, 100 mPa.s à 25 °C) a été choisi comme co-monomère et ajouté à la formulation initiale en proportion croissante. Cet ajout n'a pas affecté le temps de polymérisation ni l'intensité d'émission des QDs post-synthèse (Tableau III.5). La trifonctionnalité du triacrylate assure simplement la formation d'un réseau plus réticulé, réduisant ainsi le volume libre de la matrice pour mieux protéger les QDs de l'oxydation (Fig. III.22a). La perte d'émission a été minimisée en remplaçant complètement le monomère SiUA par le TA, passant de 56 % à moins de 10 % après 30 min d'irradiation sous LED.

TABLEAU III.5 – Évolution de la perte d'intensité d'émission en fonction des différentes matrices copolymères.

	Lauryle	SiUA	TA	Perte d'émission après 30 min sous LED (%)
0,5 %m QDs	10 %m	90 %m	/	$55,7 \pm 1,2$
		45 %m	45 %m	$25,0 \pm 0,4$
		20 %m	70 %m	$11,0 \pm 1,5$
		/	90 %m	$7,1 \pm 1,4$

Des mesures de photoluminescence résolue en temps ont été réalisées sur les composites lauryle/SiUA et lauryle/TA (10 :90) %m en particulier, mais un ajustement à seulement trois contributions n'a pas permis d'approximer la courbe de déclin de photoluminescence de la matrice lauryle/SiUA (10 :90) %m avec précision (Fig. III.22b). Les deux matériaux ont donc été comparés en termes de durée de vie moyenne, atteignant 83 et 204 ns pour le copolymère à base de SiUA et TA, respectivement. L'intégration des QDs AIZS dans la matrice flexible semble fortement altérer leur comportement photophysique, alors que la cinétique de photoluminescence des nanocristaux dans le composite rigide reste similaire à celle obtenue dans le cas de la poudre AIZS ($\langle \tau \rangle = 230 \text{ ns}$).

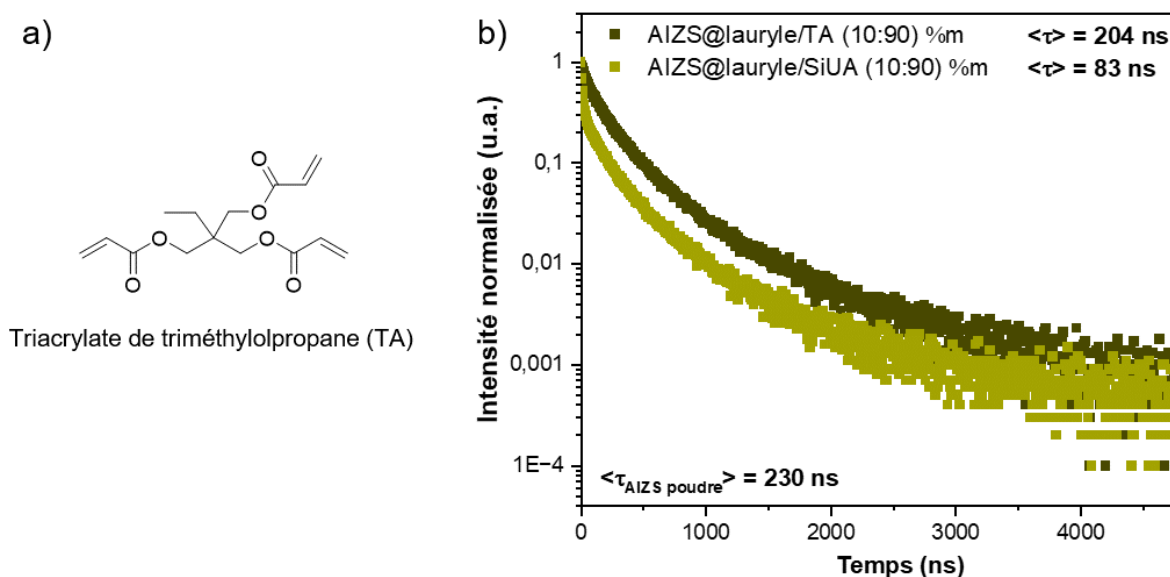


FIGURE III.22 – a) Structure du monomère trifonctionnel et b) courbes de déclin de photoluminescence des QDs AIZS(2h) dispersés dans les matrices lauryle/SiUA et lauryle/TA (10:90) %m, excités à 375 nm.

L'utilisation du copolymère rigide a également conduit à l'augmentation du RQ_{ext} du composite, atteignant 38,4 % contre 29,9 % obtenu avec la matrice lauryle/SiUA (10:90) %m. Les propriétés optiques des QDs sont donc mieux conservées au sein d'une matrice plus rigide, où le réseau réticulé limite la diffusion d'oxygène, au dépend néanmoins de la flexibilité du substrat. À titre de comparaison, d'autres matrices offrant un degré de réticulation encore plus élevé ont été testées, notamment divers monomères tétraacrylates et des polyesters hyperramifiés contenant jusqu'à six fonctions acrylates. Pourtant, aucune n'a réussi à maintenir la photoluminescence des QDs au delà d'une heure d'irradiation sous LED, même dans le cas de composites synthétisés sous forme de pastilles de 2 mm d'épaisseur (pertes entre 3 et 5 % au minimum). Un composite épais avec un haut degré de réticulation offre tout de même la meilleure protection contre la diffusion d'oxygène et l'oxydation photo-induite résultante.

5/2.b. Utilisation de matrices hydrophiles

Sachant que le caractère hydrophobe des nanocristaux restreint le choix des matrices polymères, les QDs AIZS ont été rendus hydrophiles par un procédé d'échange de ligands afin de remplacer le 1-dodécane-thiol (DDT) et les stéarates par l'acide 3-mercaptopropionique (MPA) (Fig. III.23a) et ainsi élargir les possibilités de stabilisation. Après 2 h de réaction à 200 °C, la température du milieu réactionnel a été abaissée à 170 °C avant l'ajout de 4 mL de MPA. Laisse

pendant une heure, la déprotonation du MPA a ensuite été effectuée suivant un refroidissement à 100 °C, par ajout de 80 mL d'une solution tampon de carbonate (pH 7,6). Le pH a alors été ajusté à l'aide d'une solution de NaOH à 2 M et le mélange a été agité une heure de plus, avant filtration et évaporation sous vide. Les QDs AIZS-MPA ont finalement été isolés après précipitation dans de l'isopropanol, suivi de 10 cycles de lavage avec de l'éthanol absolu.

L'échange des ligands hydrophobes par le MPA a été confirmé par FTIR, où les spectres montrent l'intensification des bandes d'absorption à 1566 et 1428 cm^{-1} , associées aux vibrations d'élongation asymétrique et symétrique des groupements carboxyliques [205]. De plus, l'absence de liaisons S-H autour de 2550-2600 cm^{-1} semble indiquer l'adsorption du MPA à la surface des QDs via ses fonctions thiols [205] (Fig. III.23b).

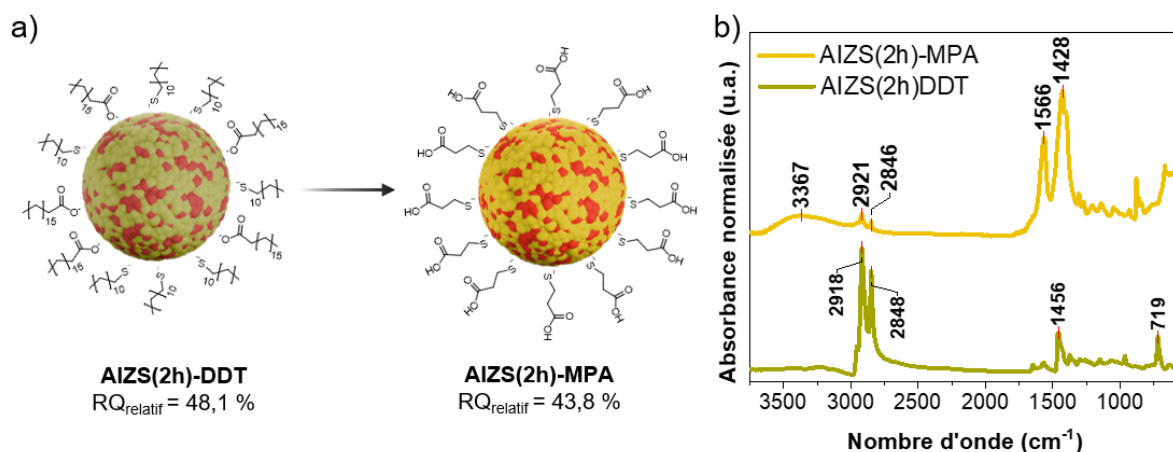


FIGURE III.23 – a) Illustration des QDs AIZS (2h) suite au procédé d'échange de ligands et b) spectres FTIR comparant les QD AIZS fonctionnalisés par le DDT et le MPA.

Concernant les propriétés optiques, les QDs hydrophiles se caractérisent par une émission centrée à 585 nm et un rendement quantique relatif de 43,8 % en milieu aqueux (Fig. III.24a). L'échange de ligands a donc entraîné un décalage bathochrome de l'émission de 30 nm et une légère diminution du RQ_{relatif} d'environ 5 %. Sous forme de poudre, les QDs ont subi une chute de photoluminescence moins importante que leurs homologues hydrophobes après une irradiation prolongée sous LED à 405 nm (Fig. III.24b). Après 3 h d'exposition, les AIZS(2h)-DDT perdent environ 62 % de leur intensité d'émission, contre 35 % seulement pour les QDs AIZS(2h)-MPA. Le décalage prononcé de l'émission vers le bleu résulterait de l'adsorption d'eau suite au détachement de ligands MPA. Le spectre FTIR enregistré après 3 h d'irradiation montre en effet une intensification de la bande liée aux liaisons OH vers 3400 cm^{-1} , alors que celles associées aux groupements COO^- semblent s'atténuer (Fig. III.24b, encart).

Une différence notable a été observée en milieu liquide, où les QDs AIZS-MPA et AIZS-DDT

ont été dispersés dans de l'eau distillée et du toluène, respectivement. En effet, le suivi *in situ* à 405 nm de l'intensité d'émission a mis en évidence la stabilité optique des nanocristaux hydrophiles (Fig. III.24c). Leur émission se caractérise notamment par une augmentation d'intensité au début de l'irradiation, avant d'atteindre un plateau. Ce phénomène appelé « photo-activation », a déjà été documenté dans le cas de QDs binaires [206,207] et résulte de la passivation photo-induite des états de surfaces par adsorption de molécules d'eau. La passivation permet de renvoyer les électrons piégés dans des niveaux intragap vers la BC des QDs, augmentant ainsi le taux de recombinaisons radiatives et, par conséquent, l'intensité de la photoluminescence (Fig. III.24d).

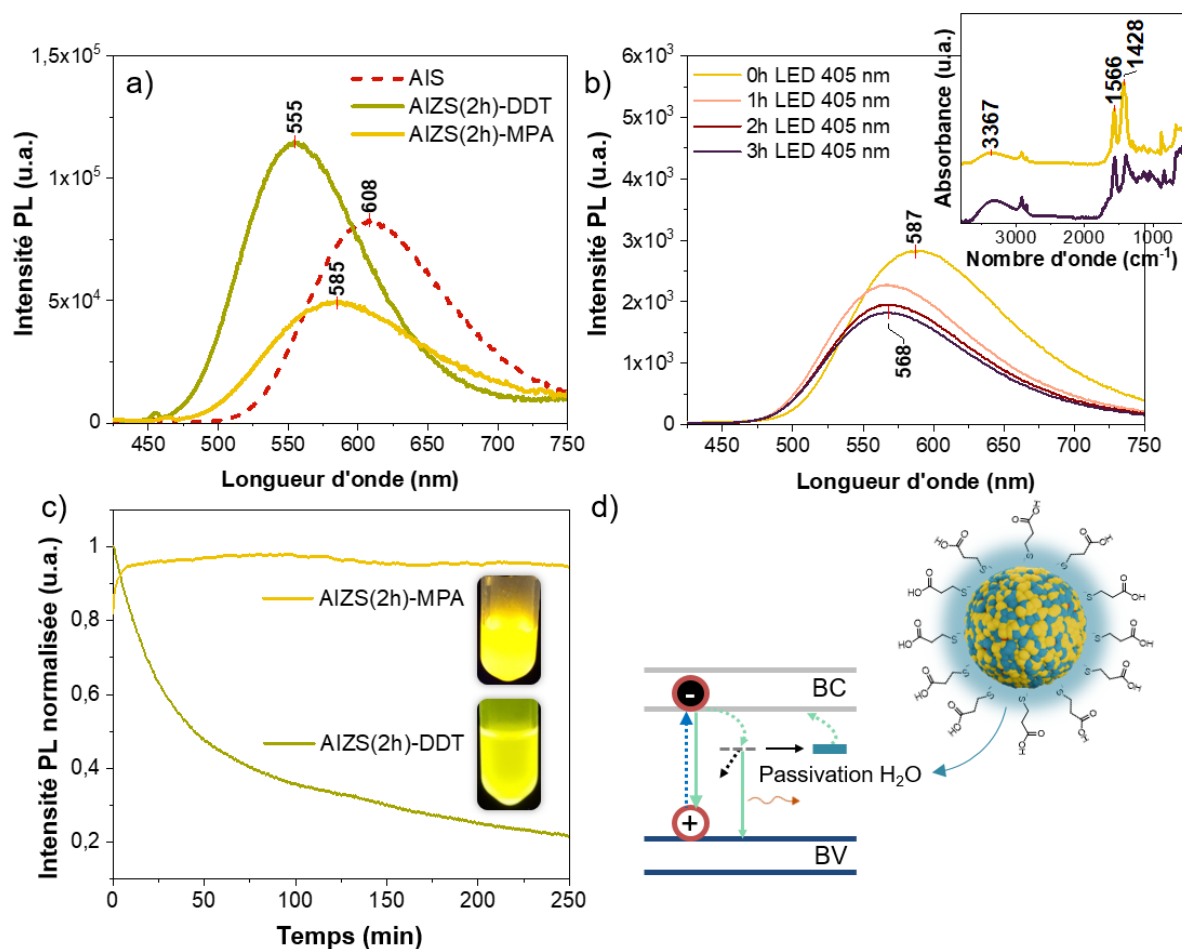


FIGURE III.24 – a) Spectres d'émission des QDs AIZS enregistrés avant et après l'échange de ligands ($\lambda_{\text{Ex}} = 405 \text{ nm}$), b) évolution de l'émission des QDs AIZS(2h)-MPA sous forme de poudre au cours d'un photovieillissement sous LED à 405 nm (avec les spectres FTIR en encart), c) suivi *in situ* à 405 nm de l'intensité d'émission des QDs AIZS selon leur milieu de dispersion et d) illustration schématique du processus de passivation de surface des nanocristaux.

Afin de tirer profit de ce phénomène à l'état solide, les nanocristaux ont été intégrés à des matrices polymères de type hydrogel. Pour ce faire, 0,5 %m de QDs AIZS(2h)-MPA ont été

dispersés dans de l'eau distillée (x %m), avant d'ajouter l'acrylate de 2-hydroxyéthyle, noté HEA (1-x %m, 11 mPa.s à 25 °C), ainsi que le photoamorceur 2-hydroxy-2-méthyl-1-phényl-propan-1-one à 0,5 %m. Ce monomère a été choisi pour ses propriétés hydrophiles, sa flexibilité sur textile et sa cinétique de polymérisation rapide sous UV (< 30 s à 200 mW/cm^2). Des hydrogels avec des teneurs en eau variant de 5 à 50 %m (réaction de photopolymérisation impossible au-delà) ont ainsi été synthétisés sur textile, puis placés sous LED à 405 nm (Fig. III.25). La perte d'émission a pu effectivement être limitée en augmentant la proportion d'eau contenue dans les hydrogels. À 5 %m d'eau, une irradiation de 30 min a entraîné une perte d'émission de l'ordre de 10 % seulement, ce qui est bien inférieur à la chute de photoluminescence observée chez les composites hydrophobes (≈ 55 %). La matrice HEA permet à la fois de maintenir l'eau dans le composite et de stabiliser la surface des QDs en formant des liaisons hydrogène. L'adsorption d'eau à la surface des QDs a été confirmée par le décalage systématique de la bande d'émission vers le bleu. Pour les composites contenant respectivement 30 et 50 %m d'eau, le phénomène de photo-activation a entraîné un gain d'émission de $6,5$ et $17,9 \pm 0,5$ % après 30 min d'irradiation. Cependant, l'intensité d'émission finie par diminuer en augmentant le temps d'irradiation. En effet, une exposition prolongée sous LED conduit à l'évaporation inévitable des molécules d'eau et la surface des QDs se retrouve progressivement exposée à l'oxygène.

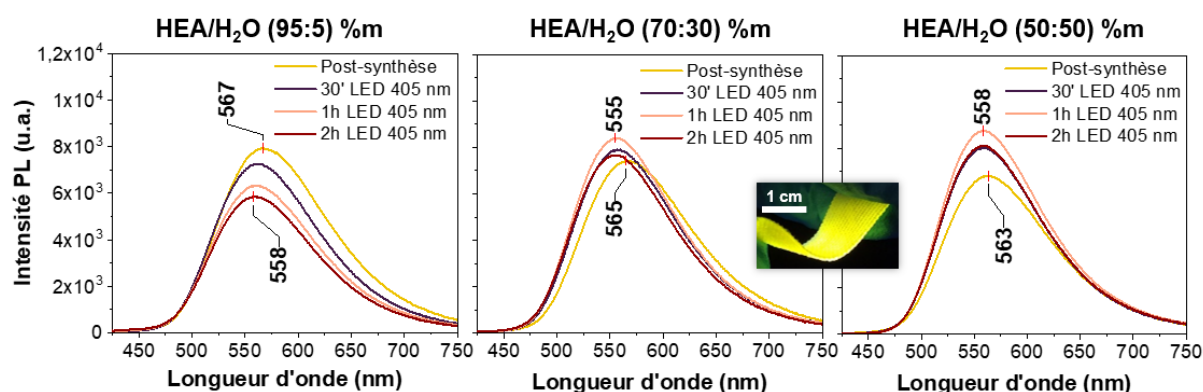


FIGURE III.25 – Spectres d'émission ($\lambda_{Ex} = 405 \text{ nm}$) de textiles fonctionnalisés avec différents composites AIZS(2h)-MPA@hydrogels, enregistrés avant et après un photovieillissement sous LED à 405 nm (avec un exemple d'échantillon).

La persistance de la photo-activation a ensuite été étudiée en plaçant des textiles fonctionnalisés avec le composite AIZS-MPA@HEA/H₂O (50 :50) %m et immergés dans de l'eau distillée sous la LED à 405 nm (Fig. III.26a). Les spectres d'émission ont montré un gain d'intensité dépassant les 125 % après 12 h d'exposition et la perte d'intensité notée par la suite est sans doute liée aux dégradations photo-corrosives induite par l'accumulation de molécules d'eau à

la surface des nanocristaux. Après quinze jours d'irradiation, l'intensité d'émission est toutefois restée nettement supérieure à celle enregistrée post-synthèse (gain de 77 %). Un léger décalage bathochrome a été observé jusqu'à 3 h sous LED, suivi d'un décalage progressif vers le bleu. En effet, l'exposition prolongée sous LED provoque la photo-oxydation des groupements thiols en disulfures hydrosolubles. L'immersion du composite en milieu aqueux entraîne le gonflement de la matrice hydrogel, ce qui favorise la désorption des ligands MPA et l'agrégation des QDs. Le réseau réticulé limite toutefois leur mobilité et le décalage vers le bleu résulte alors de l'adsorption accrue des molécules d'eau en surface.

La réversibilité de la passivation photo-induite a finalement été explorée en soumettant les textiles composites AIZS(2h)-MPA@HEA-H₂O (50:50) %m à trois cycles de séchage/réhydratation sous LED à 405 nm (Fig. III.26b). Pour cela, les matériaux ont été placés dans une étuve à 50 °C pendant une heure pour accélérer leur déshydratation, avant d'être réhydratés et excités 30 min sous LED à 405 nm.

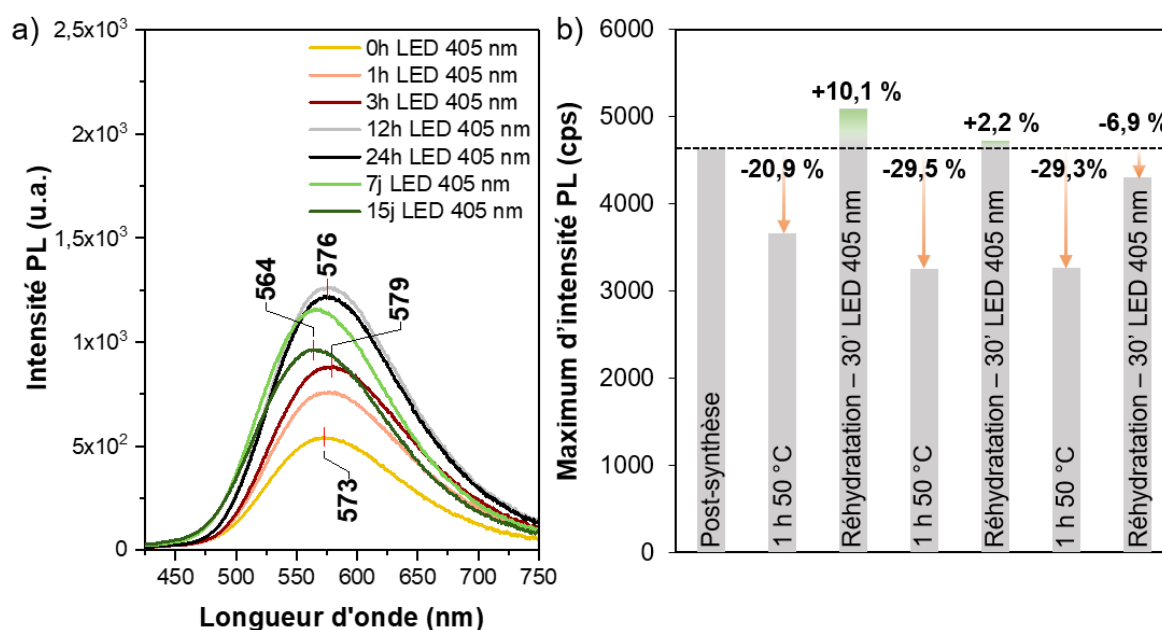


FIGURE III.26 – a) Spectres d'émission ($\lambda_{\text{Ex}} = 405 \text{ nm}$) d'un textile fonctionnalisé par les QDs AIZS(2h)-MPA ayant été immergé en milieu aqueux et continuellement exposé à une LED à 405 nm et b) histogramme montrant la variation d'intensité d'émission du composite AIZS(2h)-MPA@HEA/H₂O (50:50) %m déposé sur coton, suite à des périodes de chauffage puis de réhydratation et d'excitation sous LED à 405 nm.

Au vu des résultats montrant l'évolution de l'intensité d'émission au cours des cycles, la réhydratation couplée à l'excitation lumineuse permet de récupérer la photoluminescence des QDs jusqu'à un certain point (Fig. III.26b). La première étape de réhydratation a amélioré

l'émission des textiles enregistrée post-synthèse, mais l'oxydation inévitable des QDs, provoquée par chaque nouvelle étape de chauffage, vient contrebalancer les effets positifs de la photo-activation. Dans des conditions de température ambiante, ce genre de matériau flexible pourrait trouver des applications en temps que capteur d'humidité, comme par exemple dans des serres maintenues sous lumière proche UV.

Conclusion

Sous excitation proche UV, la production de textiles émetteurs de lumière blanche froide (8052 K) à neutre (5523 K) a été rendue possible en substituant les phosphores inorganiques par des QDs multinaires à base d'argent, et ce pour des très concentrations en luminophores (0,5 à 0,9 %m). Les nanocristaux ont été synthétisés par injection à chaud en milieu organique et leur émission a pu être modulée du vert (CeAIZS), au jaune (AIZS) et au rouge (ACIZS) en jouant sur la nature des précurseurs métalliques. Des analyses spectroscopiques (fluorescence, Raman) et structurales (DRX, MET) ont montré que les nanocristaux possèdent une structure sous forme d'alliage, caractérisée par un gradient de zinc et sans véritable coquille en ZnS. Une fois les QDs dispersés dans un mélange de monomères flexibles, les formulations ont été photopolymérisées sur des substrats textiles en moins de 30 s. Des rendements quantiques absolus de plus de 30 % ont été enregistrés post-synthèse mais les propriétés optiques n'ont pas résisté à une exposition prolongée sous LED à 405 nm, entraînant des pertes d'intensité d'émission supérieures à 50 % après seulement 30 min d'irradiation. Des analyses XPS, Raman et FTIR ont démontré la corrélation entre l'instabilité des QDs AIZS photo-irradiés et l'oxydation photo-induite de leur surface, passant par la formation de sulfates et la perte de ligands DDT/stéarates. La stabilisation des propriétés optiques a ensuite été envisagée en jouant à la fois sur la structure des QDs et celle de la matrice polymère. Les conditions de synthèse des nanocristaux ont été modifiées pour tenter de renforcer le gradient de zinc au sein de l'alliage ou former une coquille homogène en ZnS autour des QD AIZS. Cependant, ces changements n'ont pas amélioré la photostabilité des matériaux finaux, permettant seulement de moduler la longueur d'onde d'émission. Concernant la matrice polymère, un gain de stabilité a été obtenu en incorporant les QDs à un copolymère plus rigide, limitant la perte d'émission à moins de 10 % après une irradiation LED de 30 min, mais ceci au dépend de la flexibilité du textile. Les QDs AIZS ont donc été rendus hydrophiles suite à un procédé d'échange de ligands, afin de pouvoir les disperser dans des hydrogels, connus pour leur flexibilité et leur faible perméabilité à l'oxygène. Une amélioration significative de la photoluminescence a été observée lors de l'irradiation de composites contenant une certaine quantité d'eau, suivant un mécanisme de photo-activation. Ce phénomène s'est montré persistant pour des textiles composites directement placés en milieu aqueux, et ce jusqu'à 24 h d'irradiation continue. Même après quinze jours, l'émission reste nettement supérieure à celle enregistrée post-synthèse, avec un gain d'intensité d'environ 77 %. Un article est actuellement en préparation pour valoriser le travail réalisé : Jessica Plé, Bilel Chouchene, Samaar Hajjar-Garreau, Raphaël Schneider, Aurélien Canizarès, Lavinia Balan. Insights into Ag-In-Zn-S quantum dot photostability inside flexible polymer coatings for textile applications, (2025).

Composites photoluminescents à base de QDs de carbone

Les résultats du chapitre précédent ont montré que la combinaison de QDs multinaires verts, jaunes et rouges pouvait conduire à la génération de lumière blanche sous excitation proche UV. Les valeurs d'IRC ne pourront toutefois être améliorées qu'en ajoutant un luminophore bleu. Parmi les différents types de QDs communément utilisés pour la fabrication de LED bleues (InP, ZnSe ou pérovskite [208]), le choix s'est porté sur une autre classe de nanocristaux « verts », à savoir les QDs de carbone.

En 2004, Xu et al. [209] découvre par hasard un phénomène de photoluminescence lors de la purification de nanotubes de carbone par électrophorèse. Le terme de « carbon quantum dots » (CQDs) n'est apparu qu'en 2006, déclenchant une vague d'intérêt pour ces nanostructures quasi-sphériques et semi-cristallines aux propriétés optoélectroniques remarquables, sans toxicité apparente [210,211] et de surface spécifique élevée [212] riche en groupements fonctionnels. Depuis 2011, le développement de synthèses simples [213] et la diversité des domaines d'application ont entraîné une croissance exponentielle du nombre de publications (Fig. IV.1).

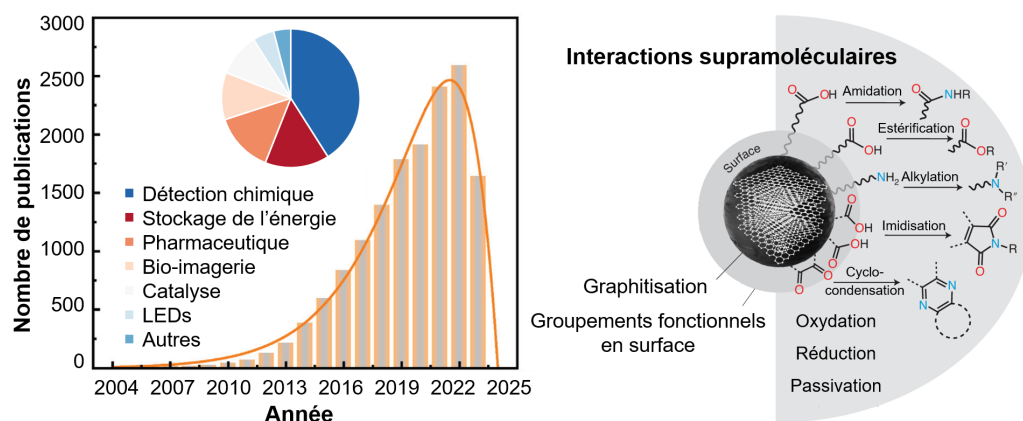


FIGURE IV.1 – Graphique montrant le nombre d'articles scientifiques publiés depuis 2004 au sujet des CQDs (adapté de [214,215]), complété par un schéma illustrant leur structure carbonée (adapté de [216]).

S'inscrivant ainsi dans un cadre en pleine expansion, ce chapitre propose la synthèse de composites CQD@photopolymères à la suite d'une collaboration avec l'Université technique Gheorghe Asachi de Iasi, en Roumanie.

1/ Synthèse des composites CQD@photopolymères

Les voies de synthèse « bottom-up » utilisées pour les QDs multinaires s'appliquent également aux CQDs, notamment la décomposition thermique [217], la voie hydrothermale [218] ou encore l'utilisation de microondes [219]. Contrairement aux précurseurs métalliques, les précurseurs carbonés présentent l'avantage d'être facilement accessibles, en raison de l'abondance des sources de carbone synthétiques ou naturelles [220]. Suite à la collaboration établie avec le D^r C.S. Stan, les CQDs ont été synthétisés à partir de N-hydroxyphthalimide selon un protocole précédemment développé [221]. Ce précurseur carboné synthétique a notamment permis la synthèse de CQDs avec une gamme de RQ_{int} s'étalant entre 3,5 et 70 %, selon la polarité du milieu dispersif.

Sous atmosphère inerte et agitation magnétique, du N-hydroxyphthalimide (0,3 g ; 1,8 mmol) a été fondu à 233 °C dans un ballon tricol. La température a ensuite été augmentée de 10 °C/min jusqu'à atteindre 250 °C. Après 15 min de pyrolyse, 5 g d'un monomère acrylate préalablement refroidi (24 h à -8 °C) a été ajouté aux CQDs tout juste pyrolysés. Une fois redescendu à température ambiante et filtré, le mélange CQD@monomère présente une photoluminescence de couleur bleue sous excitation UV (Fig. IV.2a).

La pyrolyse est une réaction peu coûteuse, écoresponsable et simple à mettre en œuvre du fait de la rapidité de réaction, et ce en l'absence de solvants organiques [222, 223]. Cependant, l'aggrégation inévitable des CQDs à l'état solide provoque une extinction de fluorescence dû à des interactions π - π ou le transfert d'énergie par résonance de type Förster entre nanocristaux [224]. Le monomère a donc été ajouté directement en fin de réaction pour limiter ce phénomène, évitant ainsi des étapes supplémentaires de séchage et de redispersion. Le refroidissement préalable du monomère est cependant nécessaire pour éviter un début de polymérisation thermique. Les monomères ont donc été choisis selon de nouveaux critères de sélection, à savoir une faible viscosité à -8 °C et une vitesse de polymérisation sous UV (365 nm, 400 mW/cm²) inférieure à 30 s. Ces deux conditions ont été remplies par le triacrylate de triméthylolpropane (TA, 100 mPa.s à 25 °C) et le diacrylate de triéthylèneglycol (DA, 20 mPa.s à 25 °C), également choisis pour comparer l'effet de la fonctionnalité des monomères sur les propriétés optiques finales du composite. Le SiUA utilisé jusqu'à présent n'a pas été retenu du fait de sa polymérisation amorcée

par la chaleur dégagée lors de la pyrolyse, même après un refroidissement à $-8\text{ }^{\circ}\text{C}$. En ajoutant le photoamorceur 2-hydroxy-2-méthyl-1-phényl-propan-1-one à 0,5 %m, les deux formulations retenues ont été déposées sur verre et photopolymérisées sous UV en 30 s. Pouvant se décoller sous forme de pastilles de 0,5 mm d'épaisseur, les composites CQD@polymères ont conservé une photoluminescence bleue très homogène (Fig. IV.2b).

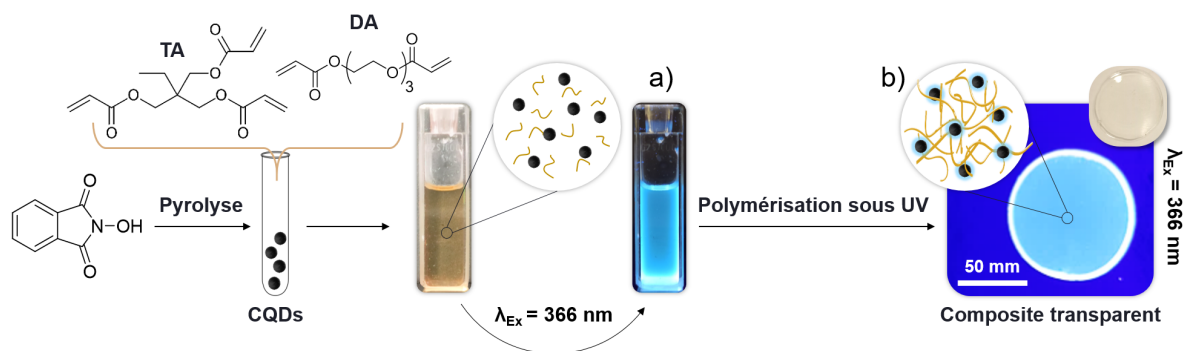


FIGURE IV.2 – Schéma illustrant la méthode de synthèse des composites à base de CQDs, a) avant et b) après photopolymérisation sous UV.

Pour rester cohérent avec les chapitres précédents, les formulations monomères sont désignées par **M** et les films polymères par **P**.

2/ Propriétés structurales et chimiques

La dispersion homogène des CQDs dans le monomère TA, puis sous forme de composite polymérisé a été confirmée par MET haute résolution (Fig. IV.3a et b).

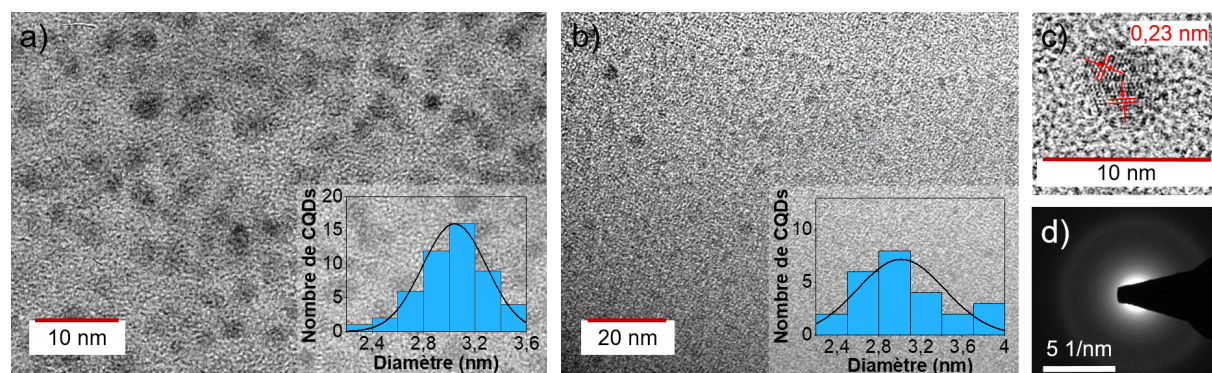


FIGURE IV.3 – Images MET des CQDs dispersés dans la matrice TA a) avant et b) après photopolymérisation (encart montrant la distribution en taille des nanocristaux), avec c) un zoom sur une particule unique et d) la figure de diffraction électronique en aire sélectionnée du composite polymérisé.

De forme sphérique, les nanocristaux se caractérisent par une distribution en taille entre 2,3

et 4,0 nm, avec un diamètre moyen de $3,0 \pm 0,2$ nm dans le monomère TA et $3,0 \pm 0,3$ nm post-photopolymérisation. La distribution est légèrement plus étendue dans le cas des composites polymérisés, probablement causée par une légère agrégation des CQDs suite à la réaction de polymérisation. À fort grandissement, il est possible d'identifier des franges de réseau sur certaines particules, avec des distances interplanaires de 0,23 nm (Fig. IV.3c) associé au plan (100) du carbone graphite [225]. Cependant, au vu de la figure obtenue par diffraction électronique en aire sélectionnée (Fig. IV.3d), l'absence de points lumineux suggère le caractère majoritairement amorphe des CQDs. Un anneau très diffus se distingue tout de même, pouvant correspondre au plan (101) du carbone graphite.

Les domaines sp^2/sp^3 des nanocristaux sont typiquement quantifiés au travers d'analyses DRX, Raman ou XPS mais ici l'incorporation directe des CQDs aux monomères complexifie leur caractérisation structurale. En effet, les bandes/pics caractéristiques du carbone se superposent à ceux des polymères, d'autant plus que la concentration en CQDs est inférieure à 6 %m. À titre indicatif, le cœur carboné des CQDs synthétisés par Stan et al. [221] s'est avéré composé à 45,6 % de carbone sp^2 selon les résultats XPS. Les spectres haute résolution O1s et N1s ont aussi révélé la présence de groupements fonctionnels C=O, C-N et HO-N. Des mesures XPS et FTIR en mode ATR réalisées sur les composites polymérisés ont confirmé l'abondance des liaisons carbone-oxygène, pouvant potentiellement décorer la surface des CQDs (Fig. IV.4a et b).

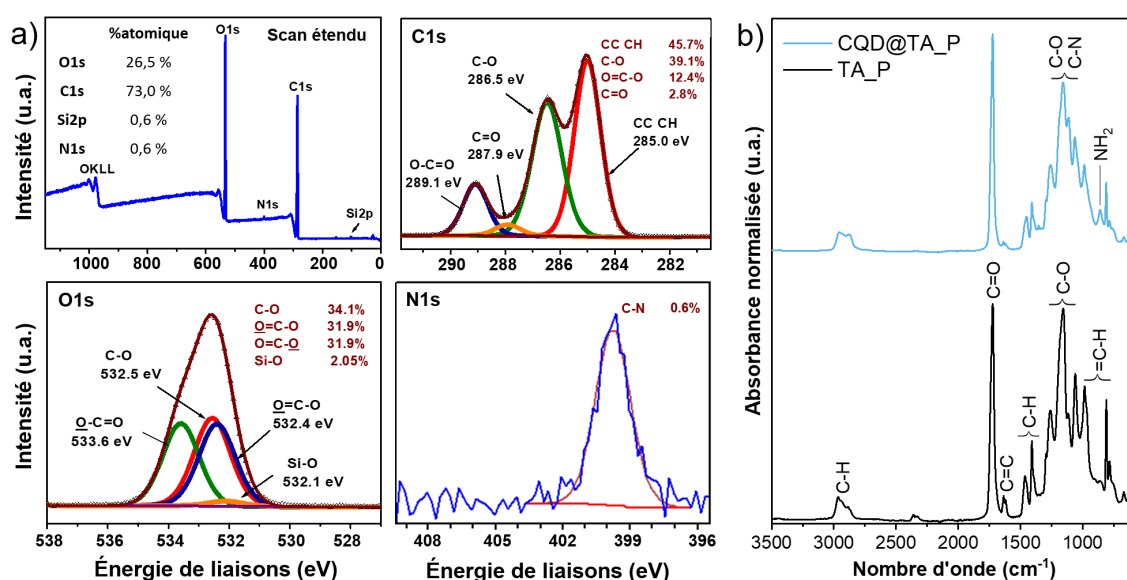


FIGURE IV.4 – a) Spectre XPS à large balayage du composite polymérisé, accompagné des spectres haute résolution du carbone, de l'oxygène et de l'azote, ainsi que b) les spectres FTIR de la matrice TA avec et sans CQD.

Cependant, la ressemblance entre les spectres infrarouges ne permet pas d'identifier les interactions spécifiques ayant lieu entre matrice et nanocristaux (Fig. IV.4b). La présence des CQDs est suggérée par l'apparition d'une très faible bande vers 860 cm^{-1} , pouvant potentiellement correspondre à des liaisons amines. Ces dernières sont susceptibles de se former lors de la pyrolyse du N-hydroxyphthalimide, suivant l'ouverture des hétérocycles aromatiques. Les spectres XPS ont également révélés la présence de liaisons C-N, mais celles-ci sont masquées en ATR par les liaisons C-O entre 1000 et 1200 cm^{-1} . Des résultats quasiment identiques ont été obtenus dans le cas de la matrice DA.

Bien que l'interaction entre CQDs et polymères soit difficile à mettre en évidence, l'ajout des nanocristaux a tout de même impacté la réaction de photopolymérisation. Un suivi *in situ* de la réaction sous UV (10 mW/cm^2), avec et sans CQDs, a été réalisé par FTIR. Le taux de conversion de chaque monomère a été déterminé en intégrant l'aire de la double bande d'absorption à 1635 cm^{-1} , correspondant à la liaison vinyle C=C des acrylates (Fig. IV.5a). Quelque soit la formulation, la présence des CQDs a amélioré le taux de conversion des monomères d'environ 5 %, atteignant 87 % et 69 % pour le DA et TA, respectivement (Fig. IV.5b). Comme le monomère TA contient trois fonctions acrylates, un réseau plus réticulé est formé dès les premiers instants d'irradiation, ce qui réduit la mobilité et la diffusion des monomères restants et explique le taux de conversion plus faible par rapport au DA [226].

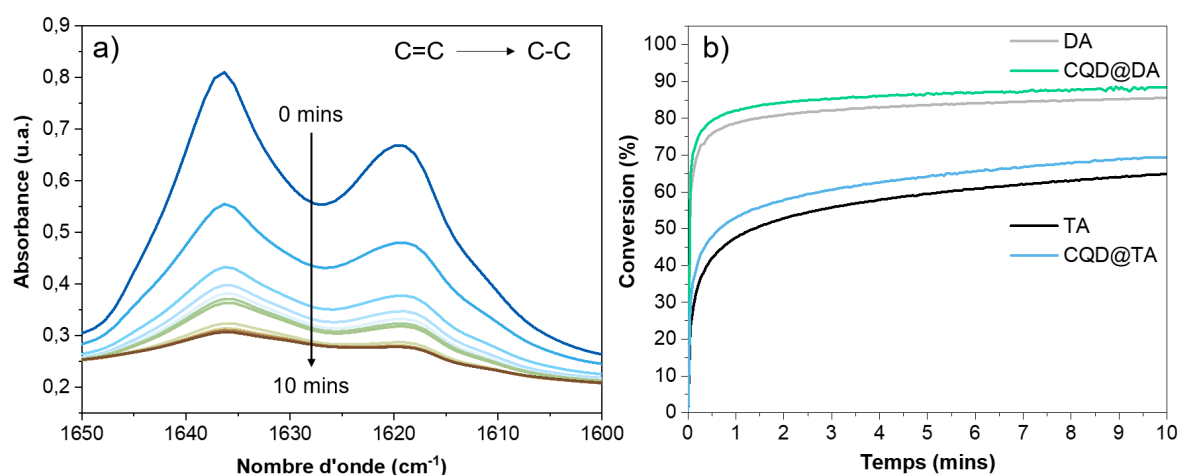


FIGURE IV.5 – a) Évolution de la bande d'absorption attribué à la liaison vinyle C=C des acrylates au cours de l'irradiation sous UV et b) profils de conversion des monomères DA et TA, avec et sans CQDs.

De part leur capacité à absorber les UV, les CQDs participent à la réaction de photopolymérisation en facilitant les transferts d'énergie. Leur utilisation en tant que photoamorceur « vert »

est de plus en plus répandue dans la littérature [227,228]. Li et al. [229] ont notamment synthétisé des CQDs à base de furfural biosourcé par voie solvothermale, fonctionnalisé en surface par de l'hydroxylamine et du chlorure de benzoyle. Sous UV, la polymérisation de diméthacrylate d'uréthane et de diacrylate de tripropylène glycol a été amorcée par les radicaux libres issus du photo-clivage des ligands surfaciques. La performance des CQDs en tant que photoamorceur s'est ainsi montrée équivalente à celle d'un amorceur classique de type oxyde de phosphine.

3/ Propriétés optiques

3/1. Origine de la photoluminescence

Tout comme pour les QDs multinaïres, l'origine de la photoluminescence des CQDs est encore débattue. Les mécanismes acceptés aujourd'hui incluent le confinement quantique d'excitons à l'intérieur du cœur carboné π -conjugué, couplé ou non à l'état de surface des nanocristaux [230,231] (Fig. IV.6), sans oublier les facteurs externes (température, pH, environnement chimique). Des transitions π - π^* aromatiques ou n - π^* associés aux groupements surfaciques sont responsables de l'absorption des CQDs entre 200 et 400 nm. Le passage à l'échelle nanométrique provoque la discrétisation des niveaux d'énergie des carbones aromatiques sp^2 et un décalage bathochrome de l'émission peut être observé suite à l'augmentation en taille des particules. Teplyaikov et al. [232] ont notamment comparé un modèle théorique et expérimental pour confirmer l'existence d'une relation linéaire entre la longueur d'onde d'émission et la quantité de domaines sp^2 hybridés composant les cœurs carbonés. Ils ont montré que le gap HOMO/LUMO propre à chaque domaine se réduit linéairement avec le facteur d'hybridation sp^2 , en raison de la délocalisation des électrons sur toute la surface du domaine. Suite à des prédictions théoriques, Wang et al. [233] ont également pu contrôler la formation de domaines sp^2 hybridés au cours d'une synthèse en milieu aqueux, en changeant la température et le pH du milieu réactionnel. La plage d'émission des CQDs obtenus s'étalait de 413 à 635 nm, avec des tailles de 2,78, 3,11 et 4,05 nm pour des CQDs bleus, verts et rouges, respectivement.

Outre le confinement quantique, l'état de surface des CQDs (défauts, ligands, oxydation) joue sur leur configuration électronique, pouvant être modulée par des réactions redox [234], de passivation aminée [235] ou encore de dopage [236]. En ajoutant de l'acide tartrique aux précurseurs carbonés de m-phénylènediamine ou d'o-phénylènediamine, Jiang et al. [237] ont observé le décalage de l'émission des CQDs du bleu au vert et du jaune-vert au rouge, respectivement. Ce décalage a été attribué à l'augmentation du taux d'oxydation et de carboxylation en surface, plu-

tôt qu'à une variation de diamètre. En effet, des analyses MET et AFM ont révélé que les CQDs bleus et jaunes présentaient des distributions en taille plus importantes, mais ne comportaient pas de groupements carboxylés à leur surface, et affichaient une quantité relative de liaisons C-O inférieure à celle des CQDs verts et rouges. Nguyen et al. [238] ont réalisé des cartographies topographiques de CQDs individuels par microscopie à effet tunnel. Calculées à partir des images, les valeurs de bandgap associées aux défauts oxygénés en surface se sont avérées inférieures à celui du cœur carboné, conformément à l'émission enregistrée. Il peut aussi exister une synergie entre les deux états. Zheng et al. [239] ont effectué des mesures Raman et XPS démontrant que l'augmentation du degré de graphitisation du cœur carboné et de l'oxydation en surface entraîne simultanément une extension des domaines π -conjugués, une réduction du bandgap et donc un décalage de l'émission vers le rouge.

Enfin le dopage par des hétéroatomes (N [240, 241], S [242], B [243], F [244]) est une méthode souvent utilisée pour modifier la configuration électronique des CQDs en introduisant de nouveaux centres émissifs. L'azote et le soufre sont particulièrement prisés car le premier possède un rayon atomique proche de celui du carbone, tandis que le second rivalise en terme d'électronégativité.

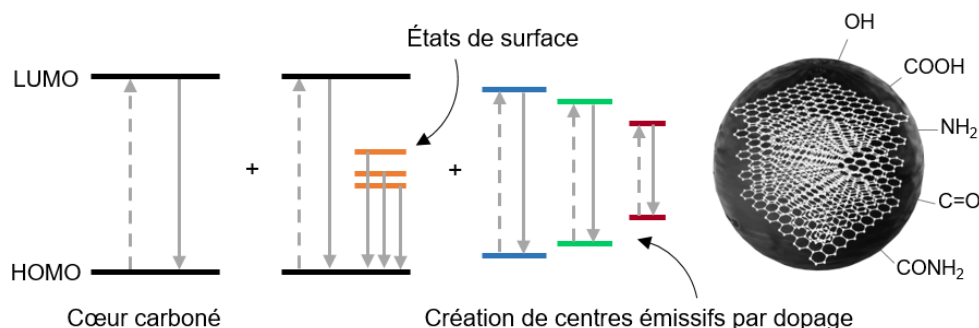


FIGURE IV.6 – Schéma illustrant les mécanismes de photoluminescence communément admis pour décrire le comportement photophysique des CQDs.

3/2. Propriétés optiques des composites CQD@polymères

Les propriétés optiques des composites ont été étudiées avant et après polymérisation en termes d'absorption, d'émission, de durées de vie de photoluminescence et de rendements quantiques absolus. Les spectres d'absorption ne montrent aucune bande distincte, mais plutôt des inflexions du fait de la faible concentration en CQDs (Fig. IV.7). La couleur jaunâtre des formulations CQD@monomères explique le décalage de l'absorption vers 450 nm, provenant probable-

ment de l'oxydation de la molécule d'éther monométhyle d'hydroquinone suite à l'ajout des monomères aux CQDs encore chauds. Cet inhibiteur assure la conservation des monomères et se dégrade naturellement au cours du processus de polymérisation. En effet, les composites polymérisés deviennent transparents et les inflexions visibles sur les spectres d'absorption semblent correspondre aux transitions $n-\pi^*$ de liaisons C=O (Fig. IV.7).

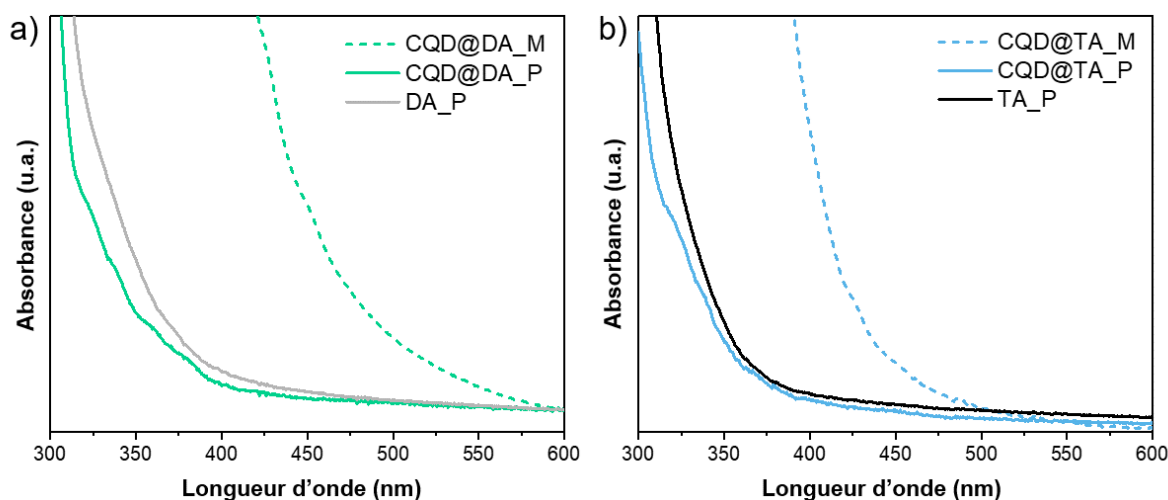


FIGURE IV.7 – Spectres d'absorption des formulations CQD@monomères et des composites polymérisés dans le cas des matrices a) DA et b) TA.

Les spectres d'émission ont été enregistrés en excitant les nanocomposites de 310 à 410 nm, à l'origine d'un déplacement bathochrome (Fig. IV.8). Dans la littérature, la dépendance de l'émission des CQDs vis-à-vis de la longueur d'onde d'excitation est principalement attribuée à la contribution des états de surface aux transferts d'énergie [245,246]. Siddique et al. [247] ont récemment montré qu'il existe une longueur d'onde d'excitation seuil, au delà de laquelle l'émission des QDs de carbone varie. Ce résultat s'est avéré être valable pour différentes structures carbonées, à savoir des CQDs amorphes et des QDs de graphène dopés ou non à l'azote. Ils ont conclu que les émissions indépendantes de l'excitation résultaient de recombinaisons bande-à-bande, tandis que la photoluminescence dépendante de l'excitation était plutôt liée à des transitions impliquant des états de surface riches en oxygène, ainsi que des états en bordure de bande.

Dans les formulations monomères TA et DA, les maximums d'émission ont été atteints à 455 et 465 nm respectivement, pour des excitations proche visible. Les CQDs ont par ailleurs montré une intensité d'émission plus importante dans le monomère DA. Cette tendance s'est toutefois inversée post-polymérisation, accompagnée du décalage de l'émission vers le bleu (435 nm pour une excitation à 370 nm), quelle que soit la matrice. Les différences observées pourraient provenir de l'encombrement stérique à la surface des QDs. Sous forme de monomères, une unité TA est

volumineuse, alors que le DA est une molécule linéaire relativement longue. De ce fait, la gêne stérique entre monomères TA entrave la passivation de surface, tandis que les molécules DA peuvent plus facilement s'orienter autour des nanocristaux. Une fois polymérisé, le réseau fortement réticulé du polymère TA stabilise davantage les CQDs. En se basant sur les résultats XPS de Stan et al. [221], la surface des CQDs lyophilisés se caractérise par la présence de nombreux groupements fonctionnels C-N, C=O et OH-N. Ces derniers seraient susceptibles d'interagir avec les monomères environnants, formant alors de nouveaux sites émissifs à l'origine des épaulements observés sur l'ensemble des spectres.

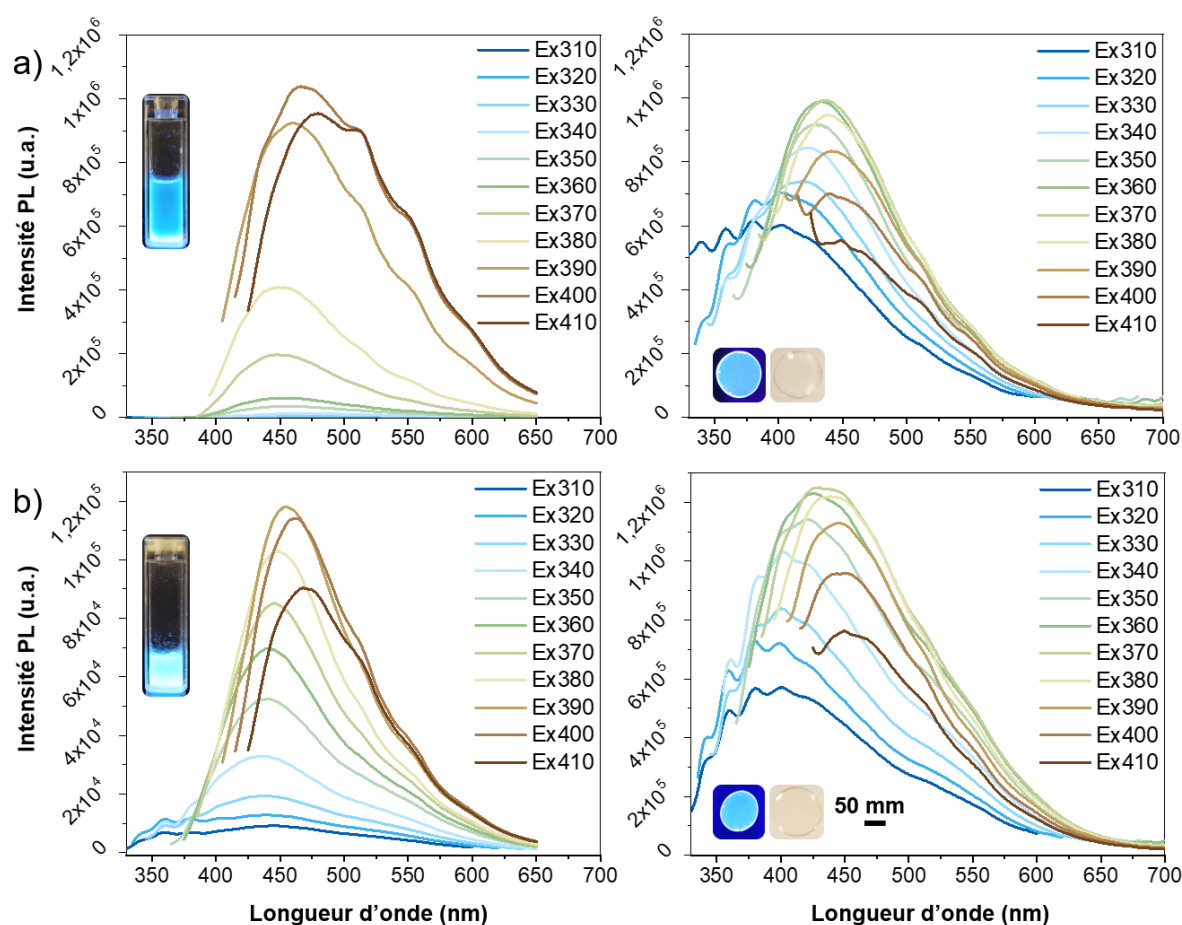


FIGURE IV.8 – Spectres d'émission des CQDs dispersés les matrices a) DA et b) TA, avant et après photopolymérisation.

La multiplicité de sites émissifs est cohérente avec l'allure des courbes de déclin de photoluminescence des composites, suivant toutes une cinétique de décroissance tri-exponentielle (Fig. IV.9a et b). En l'absence de mesures complémentaires réalisées à différentes longueurs d'onde d'excitation et à basse température, les composites ont été comparés en termes de durées de vie moyennes, ne dépassant pas 2 ns quelle que soit la nature ou l'état de la matrice. Ceci

témoigne de la rapidité des processus de recombinaison, atteignant 0,87 ns pour le composite polymérisé CQD@TA.

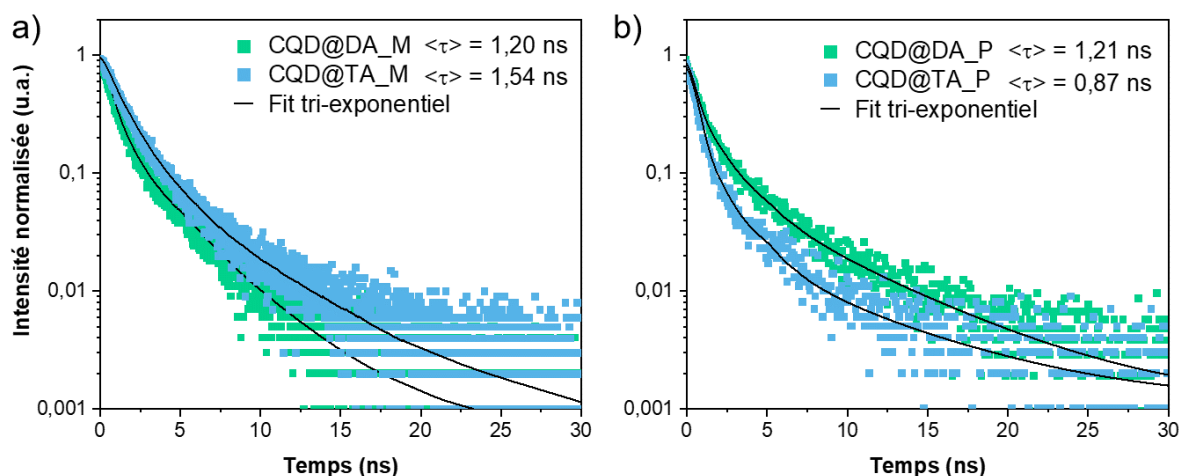


FIGURE IV.9 – Courbes de déclin de photoluminescence a) des formulations CQD@monomères et b) des composites polymérisés (excités à 375 nm), avec c) les durées de vies et facteurs pré-exponentiels associés.

Les rendement quantiques absolus des composites polymérisés ont été enregistrés au maximum d'émission, i.e. pour des excitations comprises entre 360 et 380 nm (Tableau IV.1). Des valeurs légèrement supérieures ont été obtenues dans le cas de la matrice TA du fait de sa capacité à former un réseau plus réticulé, entraînant alors la stabilisation des groupements fonctionnels et la passivation des défauts en surface.

TABLEAU IV.1 – Rendements quantiques absolus de photoluminescence des composites polymérisés.

λ_{Ex}	RQ_{int}(%)		
	360 nm	370 nm	380 nm
CQD@DA_P	6,5	8,6	10,3
CQD@TA_P	7,5	11,8	16,4

Ces rendements sont plus faibles que ceux enregistrés par Stan et al. en milieu organique, dépassant 40 % dans certains solvants apolaires. Les différences résultent sans doute de la méthode de synthèse mise en place où la différence de température, causée par l'ajout des monomères refroidis aux CQDs obtenus post-pyrolyse, a sans doute altéré leur structure et leur surface. De manière générale, les valeurs de RQ trouvés dans la littérature varient de moins de 1% à plus de 90% selon la voie de synthèse choisie et la composition chimique des CQDs, sans que les mécanismes de photoluminescence soient parfaitement explicites [121,248].

Sous forme de composites, le comportement photophysique des CQDs semble s'accorder à première vue avec le modèle des centres émissifs multiples, caractérisés par une large distribution de niveaux d'énergie due à la présence de molécules polycycliques dans le noyau de carbone (anthracène, pyrène, perylène, etc.) [249]. Ce modèle se base notamment sur la dépendance de l'émission envers la longueur d'onde d'excitation et l'ajustement des courbes de déclin de photoluminescence par des fonctions multi-exponentielles. Cependant, les résultats XPS ne permettent pas de confirmer l'existence de domaines π -conjugués associés à ces molécules. Un autre mécanisme plausible serait l'émission induite par la formation de « clusters », suite à l'intégration des CQDs aux matrices polymères. Les « clusters » sont généralement constitués de molécules non-conjuguées possédant des groupements fonctionnels riches en électrons n et/ou π (C=O, NH₂, C-N, etc.) [250]. La photoluminescence découle alors de couplages électroniques, d'interactions intermoléculaires ou de liaisons hydrogène, et ce même en l'absence de système π -conjugué [251]. La photoluminescence résultante se caractérise par une émission dans le bleu-vert (également dépendante de la longueur d'onde d'excitation), des déclin multi-exponentiels et des RQ relativement faibles [252], ce qui semble cohérent avec le comportement des CQDs observé ici.

Bien que les performances optiques des composites soient à optimiser, une nette amélioration de la photostabilité a été observée par rapport aux QDs multinaires en utilisant la matrice TA. À des fins de comparaison, des composites AIZS@lauryle/TA (10 :90) %m ont été synthétisés sous forme de pastille de 0,5 mm d'épaisseur. L'intensité d'émission a ensuite été suivie *in situ* en excitant les composites à 405 nm pendant 8 h. La photoluminescence des CQDs dispersés dans le TA s'est légèrement intensifiée pendant toute la durée des mesures, tandis que celle des composites AIZS a commencé à s'atténuer dès le début de l'irradiation (Fig. IV.10a) conformément aux résultats du Chapitre III. L'augmentation progressive de l'intensité d'émission traduit un phénomène de photo-activation. En étudiant l'évolution des spectres d'émission au cours de l'irradiation, la bande d'émission à 448 nm n'a fait qu'augmenter en intensité, tandis que celle vers 520 nm s'est aussi progressivement décalée vers le rouge (Fig. IV.10b).

La photo-activation sous UV a déjà été documentée chez des CQDs dopés au nitrogen. Liao et al. [253] ont attribué ce phénomène à une réaction céto-énolique photo-induite, favorisant la formation de liaisons hydrogène intra- et inter-moléculaires au sein des CQDs. Les interactions π - π causées par l'empilement des cœurs carbonés ainsi que les pertes d'énergie associées aux vibrations/rotations moléculaires sont limitées, améliorant ainsi considérablement la photoluminescence. Une autre hypothèse consiste à évoquer l'état d'oxydation en surface [254,255].

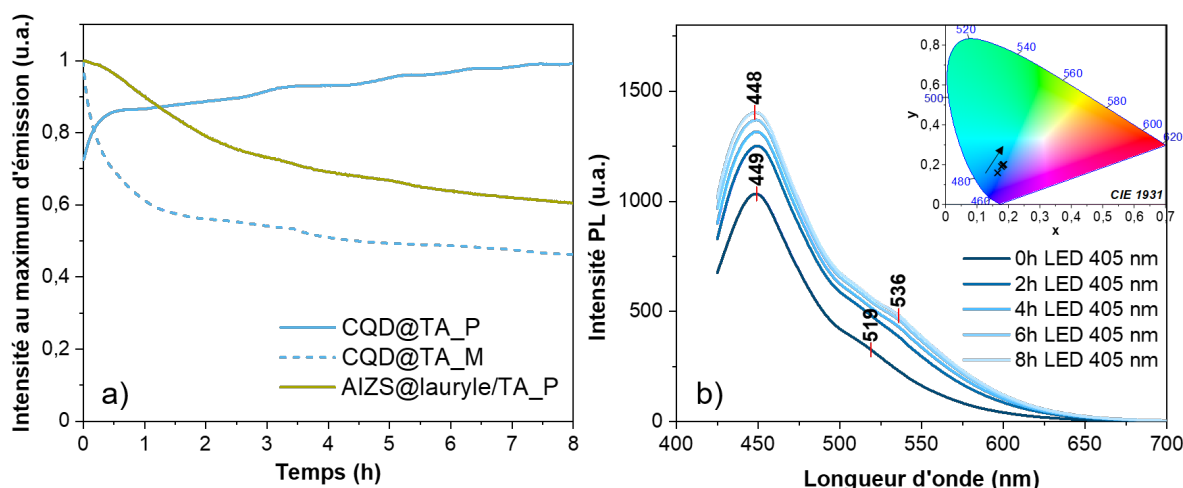


FIGURE IV.10 – a) Suivi *in situ* de l'intensité d'émission des matériaux à base de CQDs et AIZS sous excitation à 405 nm et b) évolution des spectres d'émission du composite CQD@TA polymérisé pour différents temps d'irradiation (encart montrant le décalage chromatique correspondant).

Xu et al. [255] ont notamment démontré la corrélation entre l'augmentation du rendement quantique de CQDs dopés au soufre et la proportion de carbone oxydés en surface, pour différents ratios molaires de précurseurs. Dans le cas présent, le décalage de la bande d'émission vers le rouge pourrait correspondre à une altération de la surface des CQDs. Il se peut que les groupements fonctionnels se réorganisent ou réagissent les uns avec les autres sous l'impact de la lumière proche UV. L'oxydation de la surface peut également conduire à la création de nouveaux niveaux d'énergie impliqués dans les processus émissifs. Cependant, si les groupements surfaciques ne sont pas stabilisés, comme dans le cas de la formulation monomère, ces centres de recombinaison entraînent l'extinction de photoluminescence (Fig. IV.10a). Le réseau réticulé particulièrement rigide du TA aide à stabiliser la surface des nanocristaux, favorisant ainsi les recombinaisons radiatives et surtout empêchant l'agrégation.

4/ Applications des composites photoluminescents

La fonctionnalisation de substrats textiles a été rendue possible en ajoutant un co-monomère flexible comme le SiUA à la formulation CQD@TA, conservant une photoluminescence bleue uniforme sous UV (Fig. IV.11a). Cependant, la production de textiles émetteurs de lumière blanche à fort IRC par mélange de CQDs et de QDs AIZS n'a pas été entreprise, du fait de l'instabilité photonique des nanocristaux multinaires. D'autres applications ont été envisagées, notamment l'utilisation de la formulation photoluminescente comme encre ou résine pour l'impression 2D et

3D. Des motifs ont été formés sur verre par estampillage (Fig. IV.11b), dont la résolution est influencée par la viscosité du monomère. Des objets 3D ont ensuite été imprimés par stéréolithographie (Fig. IV.11c).

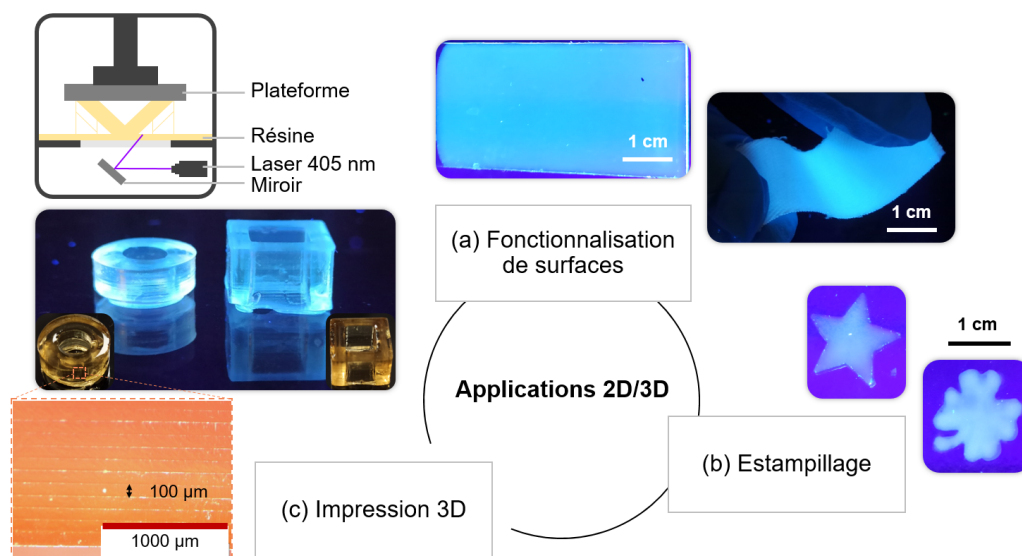


FIGURE IV.11 – Quelques exemples ($\lambda_{\text{Ex}} = 366 \text{ nm}$) de a) fonctionnalisation de surfaces verre et textile ; b) d'estampillage et c) d'impression 3D par stéréolithographie, accompagné d'une photo prise au microscope optique de la coupe transverse d'un objet imprimé.

Cette méthode d'impression se base sur la photopolymérisation d'une résine à l'aide d'un laser à 405 nm ($4,5 \times 10^{-4} \text{ mW/cm}^2$). Le photoamorceur utilisé jusqu'alors a donc été remplacé par l'oxyde de phosphine phénylbis(2,4,6-triméthylbenzoyl), possédant une plage d'absorption adaptée à la source lumineuse. L'impression s'effectue couche par couche, suite à l'immersion d'un plateau dans la formulation. Placé sous le bac à résine, le laser est réfléchi par un miroir et vient polymériser la résine point par point, en suivant la forme imposée par le fichier STL préalablement importé. Une fois la forme complétée, le plateau s'élève et une nouvelle couche est polymérisée sur la première. Chaque couche fait 100 μm d'épaisseur, confirmée post-impression par microscopie optique (Fig. IV.11c).

Les objets ont été imprimés à partir de la formulation CQD@TA mais le choix d'une autre matrice plus souple permettrait d'ouvrir le champ des applications vers le biomédical. Mahmud et al. [256] ont notamment imprimé des stents en acide polylactique par dépôt de fil fondu, montrant une hydrophilie et une résistance à la traction/compression augmentées en présence de CQDs. Un autre exemple concerne l'impression d'hydrogels fluorescents à base de polyacrylamide et de chitosan, fabriqués par micro-extrusion 3D et possédant des propriétés antibactériennes grâce à l'incorporation de nanocristaux de carbone [257]. Plus généralement, les polymères synthétisés à

base de monomères d'éthylène glycol ou d'hydroxyéthylméthacrylate sont déjà très présents dans l'industrie médicale ou cosmétique. L'ajout de CQDs non-toxiques à ces matériaux facilement photopolymérisables permettrait, par exemple, l'impression d'implants biocompatibles, dont la photoluminescence serait un indicateur de durabilité.

Des essais préliminaires d'impression 2D (sur substrats en verre ou papier) et 3D ont d'ores et déjà été réalisés en utilisant une matrice de polyéthylène glycol diacrylate chargée à seulement 3 %m de YAG (Fig. IV.12a et b). La résine photopolymérisable a également été appliquée comme revêtement photoluminescent sur des objets de géométrie plus complexe (Fig. IV.12c). Ce luminophore ne sert que d'exemple et pourra aisément être remplacé par d'autres types de phosphores inorganiques ou des nanocristaux dans le cadre de futurs travaux.

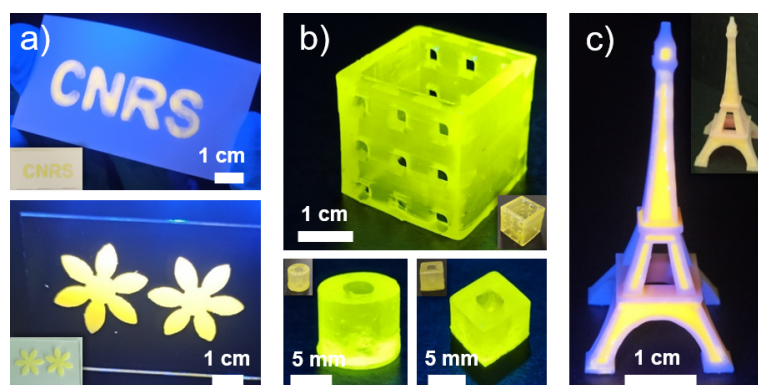


FIGURE IV.12 – Quelques exemples ($\lambda_{\text{Ex}} = 450 \text{ nm}$) d'impression a) 2D sur verre et papier, b) 3D par stéréolithographie et c) de fonctionnalisation de surfaces complexes.

Conclusion

L'étude réalisée sur les CQDs a permis d'explorer une autre classe de QDs et leur incorporation dans des matrices photopolymérisables. L'objectif premier était de limiter l'aggrégation des nanocristaux à l'état solide en les incorporant directement aux monomères acrylates, sans passer par des étapes de séchage et de redispersion. Les nanocomposites obtenus ont en effet montré une dispersion homogène de CQDs, avec un diamètre moyen de 3 nm. Leur présence a facilité la réaction de photopolymérisation, en améliorant notamment le taux de conversion des monomères d'environ 5 %. La mise en évidence de leur structure et de leur état de surface a toutefois été entravée par la présence de la matrice, rendant la quantification difficile. Les résultats obtenus par MET, XPS et FTIR ont suggéré la formation de CQDs majoritairement amorphes, avec une surface riche en liaisons carbone-oxygène. Pour le moment, seuls des CQDs émettant dans le bleu ont été synthétisés par pyrolyse du précurseur N-hydroxyphtalimide, montrant des durées de vie inférieures à 2 ns et des rendements quantiques de photoluminescence ne dépassant pas 20 %. De manière générale, la fonctionnalité initiale des monomères (di- ou tri-) n'a pas eu d'impact significatif sur les propriétés optiques finales des composites. La stabilité des matériaux sous irradiation continue s'est toutefois avérée supérieure à celle des QDs AIZS après 8 h d'excitation continue à 405 nm. Dès lors, les formulations photoluminescentes ont pu être utilisées comme encre et résine pour la fonctionnalisation de surfaces verre et textile, ainsi que pour des applications d'impression 2D/3D. Ce travail a été valorisé par la publication d'un article en 2023 : Jessica Plé, Corneliu S. Stan, Didier Zanghi, Cécile Genevois, Samar Hajjar-Garreau and Lavinia Balan. Photoinduced polymer-confined CQDs for efficient photoluminescent 2D/3D printing applications. *Materials Advances*, 4 (21), 5140–5148, (2023). <https://doi.org/10.1039/D3MA00293D>.

Conclusion

Avec l'évolution des systèmes lumineux, l'éclairage s'est progressivement écarté de l'aspect purement fonctionnel pour adopter une dimension esthétique, tout en optimisant les performances énergétiques. Ces travaux de thèse ont été consacrés à la conception de textiles émetteurs de lumière blanche à des fins d'éclairage intérieur. Pour ce faire, le substrat textile a été fonctionnalisé par un photopolymère contenant des particules photoluminescentes. Sous excitation bleue ou proche UV, les luminophores émettent dans le jaune, le vert ou le rouge et leur combinaison avec la lumière incidente produit alors une émission blanche par additivité des couleurs. Ce projet propose une alternative aux plafonds ou murs tendus rétroéclairés par des LEDs blanches, se caractérisant par une installation couteuse, une émission ponctuelle non-uniforme, ainsi qu'une perte d'efficacité liée à l'absorption du textile. Les critères du concept ont été établis comme suit :

- Une émission blanche de température de couleur nuancable (8000 à 3000 K) ;
- Des indices de rendu de couleur supérieurs à 70 ;
- Des valeurs de luminances uniformes sur toute la surface du textile ;
- Une synthèse efficace et envisageable à l'échelle industrielle.

Ces conditions ont été validées en utilisant tout d'abord des phosphores inorganiques comme luminophores (YAG et KSF), du fait de leurs propriétés optiques bien établies dans le domaine de l'éclairage LED. Sous excitation bleue, les textiles fonctionnalisés ont émis une lumière blanche avec des IRC supérieurs à 72, dont la température de couleur a pu être nuancée du froid (6300 K) au chaud (3600 K) en modifiant la proportion de luminophore rouge. Les valeurs de luminances ont dépassé les 600 cd/m² sur l'ensemble de la surface. La dispersion homogène des particules, confirmée par MEB, a été assurée par un monomère acrylate d'uréthane aliphatique siliconé, capable de polymériser en moins de 30 s sous UV (200 mW/cm²) et de préserver la flexibilité du substrat en coton. Les propriétés optiques ont été maintenues après avoir soumis le matériau composite à diverses contraintes photonique, thermique et mécanique. En effet, aucune perte de

photoluminescence n'a été perçue après rupture mécanique des échantillons, ni suite à une irradiation de dix jours sous LED bleue (3000 W/m^2), avec ou sans chauffage simultané à 100°C . Un échantillon de $20 \times 30 \text{ cm}$ a ensuite été réalisé pour démontrer la faisabilité d'une éventuelle mise à l'échelle. Les valeurs d'éclairement se sont montrées équivalentes, voire légèrement supérieures à celles mesurées en rétroéclairant le textile non-fonctionnalisé par des LED blanches.

La production de lumière blanche nécessite néanmoins une quantité en phosphores inorganiques importante (30 à 70 %m), ce qui remet en cause la viabilité économique du projet. Un autre type de particule photoluminescente a donc fait l'objet d'une étude approfondie, à savoir les « quantum dots ». Des QDs multinaires Ag-In-Zn-S ont spécifiquement été choisis en raison de leur faible toxicité, leur facilité de synthèse et leur photoluminescence modulable selon leur composition chimique. Synthétisés par injection à chaud en milieu organique, les QDs Ag-In-Zn-S se sont caractérisés par une émission jaune intense sous excitation UV/proche visible, pouvant se décaler au vert ou au rouge selon l'ajout de précurseurs de cérium ou de cuivre, respectivement. Les conditions de synthèse ont favorisé la diffusion d'ions zinc vers le coeur des nanocristaux, aboutissant à la formation d'une structure sous forme alliage et non de coeur/coquille du type $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$. L'absence de coquille uniforme en ZnS a notamment été confirmée par des analyses structurales (DRX, MET, Raman).

Une fois récupérés sous forme de poudre, les nanocristaux hydrophobes ont été dispersés de façon homogène dans un monomère de méthacrylate de lauryle. L'acrylate d'uréthane aliphatique siliconé a ensuite joué le rôle de co-monomère pour garantir la rapidité de réaction de photopolymérisation ($< 30 \text{ s}$) et la flexibilité du composite sur textile. Fonctionnalisés avec des polymères chargés à moins de 1 %m de QDs AIZS jaunes, les textiles ont montré une intensité d'émission presque égale à un tiers de celle des composites à 30 %m de YAG sous excitation à 450 nm , se caractérisant par un rendement quantique interne supérieur à 30 %. Des textiles émetteurs de lumière blanche ont ensuite été obtenus en excitant un mélange de QDs par une LED à 405 nm . L'absence d'une composante bleue s'est toutefois traduite par des valeurs d'IRC inférieures à 70. Par ailleurs, les matériaux ont subi un photoblanchiment sous irradiation LED continue, et ce quelque soit la composition chimique des QD. L'optimisation des paramètres colorimétriques a donc été mise de côté et l'étude s'est focalisée sur la photostabilité des matériaux synthétisés. Une extinction de photoluminescence de plus de 50 % a été observée après une irradiation sous LED de seulement 30 min. Des analyses spectroscopiques (Raman, FTIR, XPS) réalisées sur la poudre AIZS ont révélé l'oxydation photo-induite de la surface, accompagnée d'un possible détachement de ligands organiques. Des analyses de photoluminescence résolue en temps ont montré

que l'émission devient fonction des défauts créés en surface, sachant que la plupart piègent les excitons impliqués dans les mécanismes DAP et entraînent des recombinaisons non-radiatives.

Suite à ces observations, un travail de stabilisation a été entrepris pour limiter la perte de photoluminescence. Dans un premier temps, les conditions de synthèses des nanocristaux ont été modifiées pour tenter de renforcer le gradient de zinc ou former une véritable coquille en ZnS autour de l'alliage, censée passiver la surface. Ces tentatives se sont toutefois montrées infructueuses en termes de gain de photostabilité, offrant simplement la possibilité de moduler la longueur d'onde d'émission.

Dans un second temps, la matrice polymère a été adaptée pour limiter la diffusion d'oxygène, en augmentant notamment le degré de réticulation. L'ajout d'un co-monomère acrylate tri-fonctionnel a permis de diminuer le volume libre de la matrice pour mieux confiner les QDs. La perte d'intensité d'émission a alors été limitée à moins de 10 % après 30 min sous LED. De plus, les QDs ont été intégrés à des matrices de type hydrogel, après avoir échangé leurs ligands hydrophobes (DDT et stéarates) pour des ligands MPA hydrophiles. Cette approche a permis de conserver la flexibilité du textile, tout en tirant profit du phénomène de photo-activation des nanocristaux en milieu aqueux. Après une semaine d'exposition LED continue, des textiles composites immergés ont notamment conservé une intensité d'émission supérieure à la valeur initialement enregistrée post-synthèse.

Parallèlement à l'étude menée sur les QDs multinaires, les QDs de carbone ont été envisagés comme luminophore d'émission bleue. Synthétisés par pyrolyse et immédiatement intégrés dans des monomères acrylates, les composites transparents ont effectivement présenté une photoluminescence bleue uniforme sous excitation UV. L'intégration directe a permis de limiter l'aggrégation des CQDs et d'améliorer la photostabilité des matériaux finaux, mais la présence de la matrice a fortement masqué la présence des nanocristaux lors d'analyses chimiques et structurales. Il a donc été difficile de contrôler la teneur en QDs et leur état de surface, jouant pourtant des rôles primordiaux dans les processus émissifs. Des analyses XPS et FTIR ont néanmoins mis en évidence l'abondance de liaisons carbone-oxygène, susceptibles de participer à l'émission globale des CQDs. Sous irradiation LED continue, les matériaux se sont montrés plus stables que ceux à base de QDs AIZS mesurés dans les mêmes conditions, se caractérisant même par une photo-activation progressive. Les formulations photoluminescentes ont enfin pu être utilisées pour la fonctionnalisation textile et comme encre ou résine pour des applications d'impression 2D et 3D.

Perspectives

La photostabilité des matériaux composites reste le principal défi à relever pour envisager une utilisation à plus grande échelle. En ce qui concerne les QDs multinaires à base d'argent, les conditions actuelles de synthèse ne permettent pas de former une réelle couche passivatrice en ZnS. Selon certaines sources [109,258], une température de réaction inférieure à 150 °C limiterait une diffusion trop importante de zinc vers le coeur. De plus, l'incorporation de précurseur de zinc aux autres précurseurs métalliques en début de réaction permettrait de « saturer » la structure en zinc. Une fois l'alliage volontairement formé, l'ajout d'une nouvelle quantité d'acétate de zinc assurerait alors la formation d'une coquille en surface. Une modification des ligands surfaciques hydrophobes pourrait également être testée, en remplaçant notamment le dodécane-thiol par la trioctylphosphine. Ce ligand possède une grande affinité avec les QDs AIZS et peut passiver la surface des nanocristaux similairement au ZnS et ainsi augmenter leur rendement quantique interne, sans pour autant impacter leur composition [199]. Dans tous les cas, chaque nouvelle synthèse doit être corrélée à des analyses de photoluminescence résolues en temps (à basse température et à différentes longueurs d'onde) pour identifier les liens entre la structure et les mécanismes radiatifs.

La stabilité des composites passe également par le choix de la matrice polymère. Celles utilisées jusqu'à présent ont été obtenues par simple mélange de monomères acrylates déjà existants. L'enjeu a été de trouver des photopolymères alliant flexibilité et faible perméabilité à l'oxygène. Il pourrait être intéressant de synthétiser de nouvelles matrices en intégrant des polymères connus pour leurs propriétés barrière à l'oxygène (polychlorure de vinylidène, alcool polyéthylène vinylique, polyimide) à des monomères acrylates souples. Les polyimides sont notamment déjà utilisés dans le domaine des OLEDs flexibles. Une autre possibilité concerne l'ajout d'agents capteurs d'oxygène directement à la formulation monomère. L'industrie alimentaire incorpore souvent des systèmes à base de fer, de cobalt ou d'enzymes aux emballages plastiques pour prolonger la durée de conservation des produits [259].

Une fois la photostabilité des revêtements maîtrisée, les paramètres photométriques et chromatiques des textiles pourront être ajustés en jouant sur la proportion de QDs émettant dans le jaune, le vert et le rouge. Pour obtenir une émission blanche à fort IRC sous excitation proche UV, il faudra aussi ajouter un luminophore d'émission bleue.

À ce sujet, le travail réalisé sur les QDs de carbone reste exploratoire, montrant des proprié-

tés optiques prometteuses mais difficilement contrôlables en l'état. Des mesures complémentaires de photoluminescence résolue en temps sont à réaliser pour mieux comprendre les mécanismes d'émission. De plus, les résultats devront être comparés à ceux de composites obtenus en dispersant les nanocristaux isolés post-pyrolyse aux monomères photopolymérisables. Cette approche permettrait notamment d'évaluer l'influence de la concentration en CQDs sur les propriétés optiques finales du matériau. Ces travaux préliminaires ont néanmoins déjà permis d'envisager le développement de revêtements anti-UV transparents ou encore des applications tournées vers le biomédical, avec par exemple l'impression d'implants flexibles et antibactériens.

Annexes

Annexe A – Méthodes de caractérisation

Les matériaux composites synthétisés dans les chapitres précédents ont été étudiés selon diverses méthodes de caractérisation, en termes de propriétés optiques, structurales, chimiques et mécaniques. Ces techniques ont non seulement été employées post-synthèse, mais aussi suite à des périodes de vieillissement photoniques ou thermiques. Cette annexe permet d'expliquer chaque technique et de décrire, le cas échéant, les dispositifs de mesure.

1/ Caractérisation des propriétés optiques

1/1. Spectroscopie UV-visible

Les techniques spectroscopiques s'appuient sur les interactions rayonnement-matière, sous forme d'absorption, de transmission, d'émission, de diffusion ou de réflexion. La spectroscopie UV-visible repose spécifiquement sur les propriétés d'absorption ou de transmission d'un échantillon (liquide ou solide) sur une gamme spectrale s'étalant de 200 à 1000 nm. L'absorption du rayonnement incident entraîne une augmentation de l'énergie potentielle du composé analysé, définie comme la somme des énergies électroniques, vibrationnelles et rotationnelles. À l'échelle atomique, l'énergie absorbée peut induire des transitions électroniques et promouvoir les électrons vers des niveaux d'énergie supérieurs, à l'origine de bandes d'absorption étroites. Au niveau moléculaire, les états vibrationnels et rotatifs se superposent aux niveaux électroniques, provoquant un élargissement des bandes d'absorption (Fig. A1).

Expérimentalement, la différence d'intensité mesurée par le spectrophotomètre entre la radiation incidente (I_0) et transmise (I) représente la quantité de lumière absorbée par l'échantillon. Pour une longueur d'onde donnée, la transmittance se définit alors par la relation $T = I/I_0$, reliée à l'absorbance par $A = -\log T$. De plus, l'absorbance d'une unique espèce en solution s'exprime selon la loi de Beer-Lambert : $A = \varepsilon.l.c$ où l est la largeur de la cuve (chemin optique parcouru par le rayon) et ε le coefficient d'absorption molaire ($\text{mol}^{-1}.\text{L}.\text{cm}^{-1}$). Cette loi additive ne s'applique qu'en milieu dilué, pour des absorbances inférieures à 1.

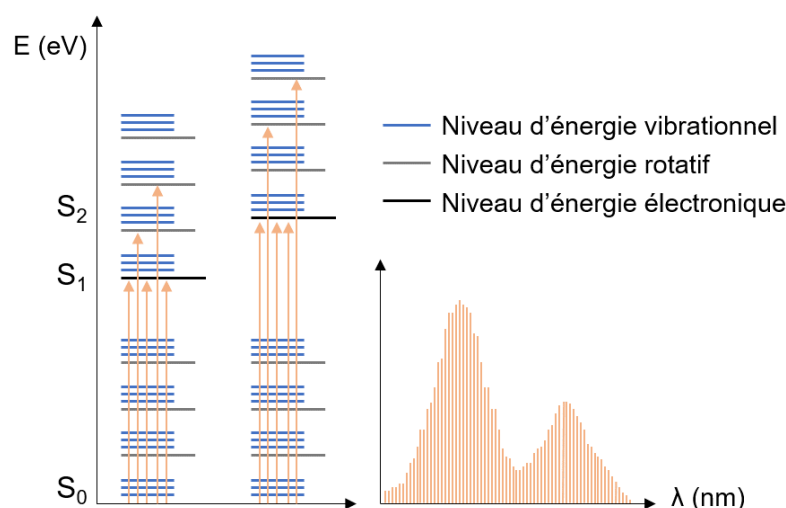


FIGURE A1 – Schéma illustrant les transitions électroniques à l'origine d'un spectre UV-visible (adapté de [260]).

Plus généralement, la spectroscopie UV-visible renseigne sur la nature des liaisons chimiques moléculaires (σ , π), où les niveaux électroniques de plus faible énergie correspondent grossièrement aux orbitales de valence. La nature σ ou π des niveaux impliqués dans les processus d'absorption sont caractéristiques de certains groupements fonctionnels, appelés chromophores.

Un spectrophotomètre Evolution 200 (Thermofisher Scientific) a notamment été utilisé pour caractériser les QDs, dispersés ou non dans des matrices polymères. L'existence de bandes d'absorption reflète la plage d'excitation des nanocristaux, ainsi que leur concentration. À partir de la mesure du coefficient d'absorption α , la représentation graphique de la quantité $(\alpha h\nu)^{1/r}$ en fonction de l'énergie $h\nu$ (diagramme de Tauc) permet d'autre part d'accéder au bandgap des QDs, correspondant alors à l'intersection entre l'extrapolation de la partie linéaire de la courbe avec l'axe des abscisses. La constante r dépend de la nature du bandgap, valant $1/2$ ou 2 pour un gap direct et indirect, respectivement.

1/2. Spectrofluorimétrie et chromaticité

La luminescence est un phénomène d'émission de lumière engendré par l'application d'un stimulus externe (lumière, champ électrique, réaction chimique, etc), sans production de chaleur. Dans le cas de la photoluminescence, une substance émet de la lumière suite à l'absorption d'un rayonnement lumineux, généralement de plus haute énergie. À l'échelle atomique, le diagramme de Perrin-Jablonski (Fig. A2a) illustre les transitions électroniques possibles, dont la fluorescence (retardée ou non) et la phosphorescence. La mesure des déclins (Fig. A2b) par spectroscopie de

photoluminescence résolue en temps permet notamment d'identifier les différents mécanismes d'émission, suivant les valeurs de durée de vie τ (Chapitre I sect. 1/3.c.). En effet, la mesure par échantillonnage temporel ou l'analyse par ajustement de fonctions exponentiels permettent de distinguer la contribution des processus radiatifs et non-radiatifs en fonction de la durée de vie des états excités. Bien que constitués d'un amas d'atomes, les QDs s'apparentent à des molécules artificielles avec des niveaux d'énergie discrets dus au confinement quantique (Chapitre I sect. 2/2.a.).

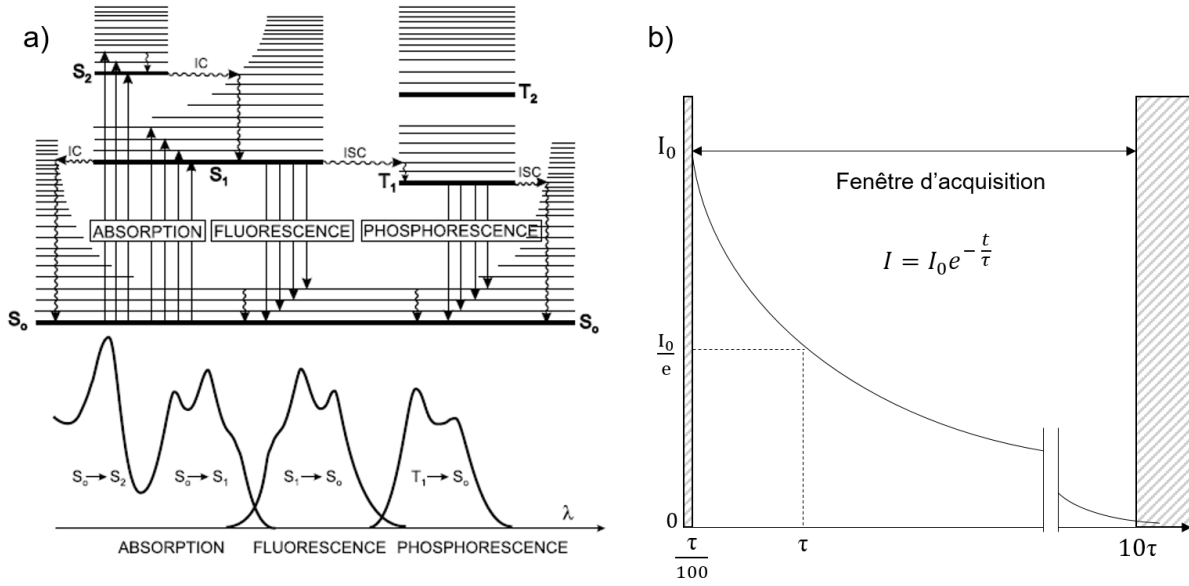


FIGURE A2 – a) Diagramme de Perrin-Jablonski et b) illustration d'un déclin de photoluminescence permettant d'accéder aux durées de vie des luminophores (adaptés de [261]).

Les rendements quantiques internes se mesurent en appliquant la méthode relative ou absolue. La première ne s'effectue qu'en milieu liquide et consiste à comparer l'intensité d'émission de l'échantillon à celle d'une référence (rhodamine 6G, $RQ_{\text{int}} = \% 95$), à condition de connaître l'absorbance de chacun à la longueur d'onde d'excitation choisie. Celle-ci doit impérativement être inférieure à 0,1 pour limiter les effets de ré-absorption.

$$RQ_{\text{int}} = RQ_{\text{int}}^{\text{Rh6G}} \left(\frac{A^{\text{Rh6G}}}{A} \right) \left(\frac{E_m}{E_m^{\text{Rh6G}}} \right) \left(\frac{n}{n^{\text{Rh6G}}} \right)^2 \quad (1)$$

Avec :

- $RQ_{\text{int}}^{\text{Rh6G}}$ le rendement quantique interne de la rhodamine 6G ;
- A et A^{Rh6G} l'absorbance de l'échantillon et de la référence, respectivement ;

- E_m et E_m^{Rh6G} l'intensité d'émission intégrée de l'échantillon et de la référence, respectivement ;
- n et n^{Rh6G} les indices de réfraction des solvants de dilution.

Seule une fraction de l'émission est détectable en raison de l'indice de réfraction du solvant utilisé, la diffusion de la lumière par l'échantillon, la longueur d'onde d'émission et la configuration de l'excitation/émission à 90° . À l'inverse, la méthode de mesure absolue offre plus de liberté, nécessitant seulement une sphère d'intégration. La paroi interne hautement réfléchissante de la sphère permet de récupérer l'ensemble des photons émis par l'échantillon, quelque soit son état (poudre, film, liquide).

Au CEMHTI, un spectrofluorimètre JASCO FP-8550, équipé d'une sphère d'intégration de 60 mm, a été utilisé pour caractériser la fluorescence à l'état stationnaire de l'ensemble des échantillons photoluminescents, que ce soit sous forme de poudres, de films polymères ou de liquides. Tous les spectres ont été corrigés à l'aide de fichiers préalablement enregistrés sur l'appareil (source halogène calibrée et solution de rhodamine), afin de soustraire les réponses spectrales des monochromateurs et détecteurs. Au LRGP, des RQ_{int} relatifs ont été mesurés au cours de la synthèse des QDs avec un spectrofluorimètre Horiba FluoroMax-4.

Les mesures de déclin de photoluminescence ont été réalisées à l'ICCF ou à l'Université technique Gheorghe Asachi, avec un spectromètre FLS980 (Edinburgh Instruments), capable de mesurer le temps d'arrivée de photons individuels émis par l'échantillon suite à une excitation pulsée prise comme référence (diode laser, $\lambda_{\text{Ex}}=375$ nm). Selon la technique d'acquisition (Time Correlated Single-Photon Counting, Multi-channel scaling), la résolution temporelle des durées de vie enregistrées peut s'étaler des picosecondes aux secondes.

Les coordonnées chromatiques, les indices de rendu de couleur ainsi que les températures de couleur ont été déterminés à partir des spectres d'émission, par importation des données brutes dans le logiciel ColorCalculator (OSRAM).

1/3. Mesures photométriques

Certaines grandeurs photométriques présentées dans le Chapitre I (sect. 1/3.a.) ont pu être évaluées grâce à des dispositifs maison. À l'ICCF, des mesures de luminance et d'homogénéité de couleur ont été effectuées avec un colorimètre vidéo Westboro WP690E en mode HDR (« High Dynamic Range »). Pour cela, les échantillons de coton fonctionnalisés ou non sont installés sur un panneau LED prototype délivrant une densité de puissance de 35 W/m^2 . Le colorimètre

vidéo enregistre des clichés de l'échantillon excité à travers différents filtres de couleur, puis un capteur CCD 9MP (« charge couple device ») convertit la lumière reçue en charges électriques (Fig. A3a). Le logiciel Photometrica interprète alors le signal électrique pour déterminer la couleur et la luminance de chaque pixel simultanément, à un angle donné. Au CEMHTI, l'éclairement produit par un échantillon rétroéclairé de 20×30 cm a été mesuré à l'aide d'un luxmètre placé à 30 cm de la surface lumineuse dans une enceinte fermée (Fig. A3b).

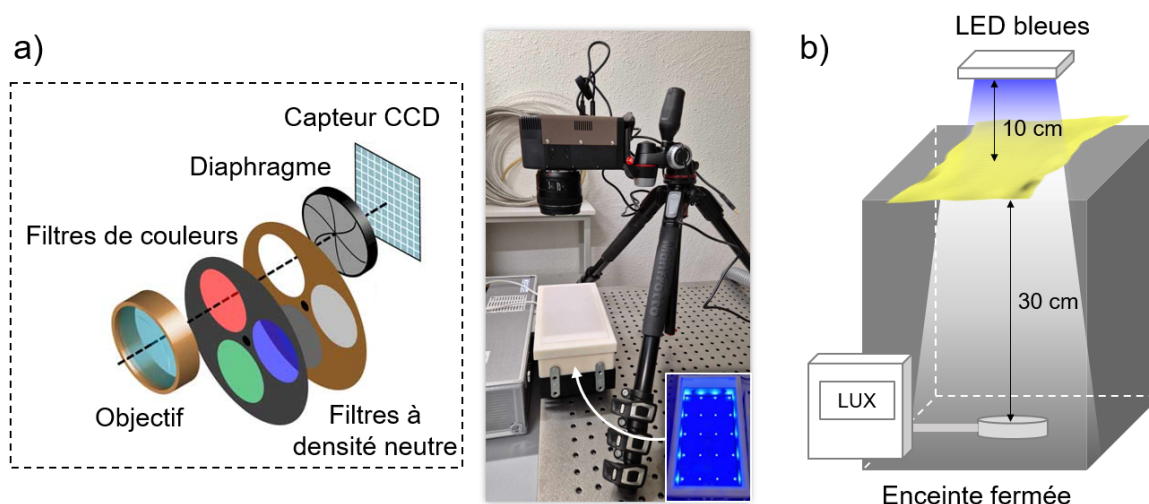


FIGURE A3 – Schéma des dispositifs mis en place pour mesurer a) la luminance/homogénéité de couleur [262] et b) l'éclairement de textiles composites.

2/ Caractérisations chimiques

2/1. Spectroscopie infrarouge

À l'instar de la spectroscopie UV-visible, la spectroscopie infrarouge (IR) permet d'accéder à la nature des liaisons chimiques composant l'échantillon, et ce en envoyant un rayonnement IR par laser. Par convention, les spectres obtenus sont tracés en termes de nombres d'onde (cm^{-1}), indiquant le nombre de longueurs d'onde par unité de distance. Bien que l'IR soit généralement divisé en trois régions : proche ($13000\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$), moyenne ($4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$) et lointaine ($400\text{-}10 \text{ cm}^{-1}$), la gamme de rayonnement comprise entre 4000 et 400 cm^{-1} permet d'analyser la plupart des composés organiques et inorganiques.

Les atomes composant la matière sont constamment en mouvement, induisant la vibration des liaisons chimiques suivant différents modes : élongation symétrique ou antisymétrique, déformation, flexion, balancement, torsion ou oscillation. Un mode est dit « actif » en IR si la vibration

implique la variation du moment dipolaire de la molécule. Ainsi, si la fréquence du rayonnement IR incident est identique à celle d'un mode de vibration actif, la transition électronique résultante conduit à l'apparition d'une bande d'absorption. Entre 400 et 1500 cm^{-1} se trouve l'« empreinte digitale » du composé, se caractérisant par un motif unique de bandes, parfois non-attribuables.

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) a supplanté la spectroscopie IR classique, en permettant l'analyse simultanée de toutes les longueurs d'onde à l'aide d'un interféromètre. L'interférogramme enregistré est ensuite converti en spectre IR par une opération mathématique, i.e. la transformée de Fourier. De plus, la mesure peut s'effectuer en mode absorbance/transmittance (Fig. A4a) ou par réflectance totale atténuée (ATR, Fig. A4b). Le mode ATR consiste à déposer l'échantillon solide ou liquide sur un cristal en diamant avant l'envoi du faisceau laser, qui sonde la matière sur quelques μm avant d'être réfléchi en direction du détecteur.

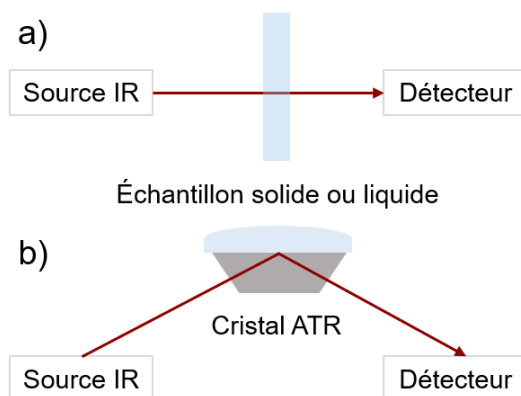


FIGURE A4 – Schéma des mesures FTIR en mode a) absorbance/transmittance et b) ATR.

Un spectrophotomètre Nicolet 380 FTIR (Thermofisher Scientific) a été utilisé en mode ATR pour caractériser la structure chimique des poudres de phosphores et des QDs, dispersés ou non dans un solvant, ainsi que les composites polymères. Un spectrophotomètre FTIR 6600 de Jasco en mode absorbance a quant à lui permis le suivi cinétique de la réaction de photopolymérisation des matrices acrylates, avec ou sans charges. En effet, la liaison $\text{C}=\text{C}$ de la fonction acrylate d'un monomère se caractérise, entre autre, par une double bande d'absorption vers 1635 cm^{-1} . La rupture progressive de ces liaisons, suite à la formation du réseau polymère tridimensionnel, conduit donc à la disparition de cette bande. Expérimentalement, une quantité contrôlée de monomère est déposée sur une pastille de CaF_2 , puis irradiée *in situ* sous UV par fibre optique pendant l'acquisition continue de spectres IR. L'évolution de l'aire $A(t)$ de la bande d'intérêt permet de remonter au taux de conversion du monomère (Éq. (2)) :

$$t(\%) = 1 - \frac{A(t)}{A_0} \quad (2)$$

2/2. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman, complémentaire à la spectroscopie IR, repose non pas sur l'absorption de la lumière mais sur sa diffusion. À l'échelle moléculaire, les photons absorbés modifient la polarisation du nuage électronique, promouvant la molécule dans un état temporaire d'énergie virtuelle plus élevée, avant qu'elle ne retourne à son état fondamental avec émission de lumière diffusée. Typiquement, la majorité des photons interagissant avec la matière sont diffusés sans changement de fréquence (diffusion Rayleigh ou élastique). Une infime quantité peut aussi être diffusée à une fréquence différente (positive ou négative) : un phénomène appelé diffusion Raman ou inélastique. Une perte ou un gain d'énergie par rapport à celle du photon incident est qualifiée de diffusion de Stokes et anti-Stokes, respectivement (Fig. A5). Les modes de vibration deviennent alors « actifs » en Raman si les mouvements de rotation/vibration induisent un changement de polarisabilité moléculaire, suivant les règles de sélections établies par la théorie de groupe.

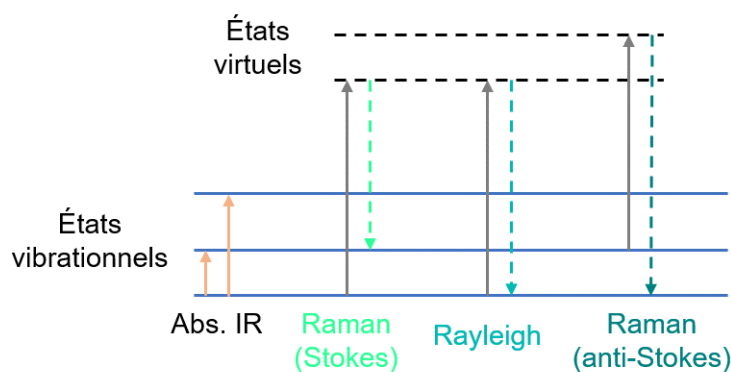


FIGURE A5 – Illustration des processus de diffusion Raman.

À l'échelle macroscopique, le nombre de modes actifs d'un matériau cristallin dépend de la symétrie de son groupe d'espace. La vibration hors phase des atomes constituant le réseau périodique engendre la propagation de vibrations appelées « phonons ». Les phonons s'apparentent à des ondes vibratoires dans la mesure où ils possèdent une vitesse de propagation et un vecteur d'onde. La diffusion Raman résulte alors de la propagation de phonons suite à l'interaction avec les photons incidents. En considérant une maille cristalline de N atomes, il existe $3N$ degrés de liberté, dont trois correspondent à des déplacements d'atomes en phase et de même amplitude,

selon les trois directions de l'espace (phonons acoustiques). Les $3N-3$ autres degrés de liberté correspondent aux phonons optiques, qui se décomposent en $2N-2$ modes transverses (TO) et $N - 1$ modes longitudinaux (LO), où les atomes oscillent en opposition de phase. Comme les énergies de diffusion des phonons sont très faibles, les vecteurs d'onde associés sont quasiment nuls. Expérimentalement, la spectroscopie Raman se limite donc à l'étude des phonons optiques au centre de la zone de Brillouin (Γ).

Un spectromètre Renishaw InVia Qontor a notamment permis de confirmer la structure hybride des QDs AIZS sous forme de poudre, via l'identification des modes de vibration du réseau cristallin et de certaines liaisons chimiques, puis l'impact des processus d'oxydation. Quelle que soit la longueur d'onde d'excitation (355 à 633 nm), la fluorescence des QDs a fortement détérioré la qualité du signal enregistré. Seules des acquisitions à 355 et 405 nm ont produit des résultats exploitables, en réduisant la puissance du laser à 1 % et 0,5 % de sa valeur à la source (20 et 40 mW), respectivement. Déposés sous forme de couches minces sur des substrats de MgO (matériau optiquement inactif en Raman), des acquisitions de 5 min à travers un réseau holographique de 3600 lignes/mm ont permis la détection des QDs, présentant des bandes de faible intensité entre 200 et 900 cm^{-1} .

2/3. Spectrométrie photo-électronique X

En complément des analyses Raman et FTIR, la spectrométrie photoélectronique X (XPS) permet de déterminer la composition élémentaire et la nature des liaisons chimiques d'un échantillon sur une profondeur de 10 nm, via la mesure des énergies de liaison des noyaux atomiques. Basé sur l'effet photoélectrique, le principe de l'XPS repose sur l'interaction entre un photon incident de haute énergie (autrement dit des rayons X) et un électron de cœur d'un atome constituant le matériau analysé. Si l'énergie $h\nu$ du rayon X est supérieure à l'énergie de liaison E_L retenant l'électron, alors ce dernier peut être éjecté avec une énergie cinétique E_c selon l'équation fondamentale :

$$E_c = h\nu - E_L \quad (3)$$

Sachant que chaque atome du tableau périodique possède des énergies de liaison uniques, la mesure de l'énergie cinétique du photoélectron généré permet de remonter à l'atome en question ou à la nature de la liaison chimique. L'analyse d'un spectre XPS repose tout d'abord sur l'identification des éléments chimiques, chaque pic correspondant à un niveau d'énergie caractéristique

d'un atome spécifique ($O1s$, $C1s$, $S2p$, etc.). Après soustraction du fond continu, une analyse quantitative des concentrations atomiques est réalisée en mesurant l'aire sous chacun des pics observés. Enfin, les énergies de liaison des électrons de cœur étant influencées par l'état de valence des atomes, la mesure des déplacements chimiques renseigne sur l'environnement chimique de l'atome (Fig. A6).

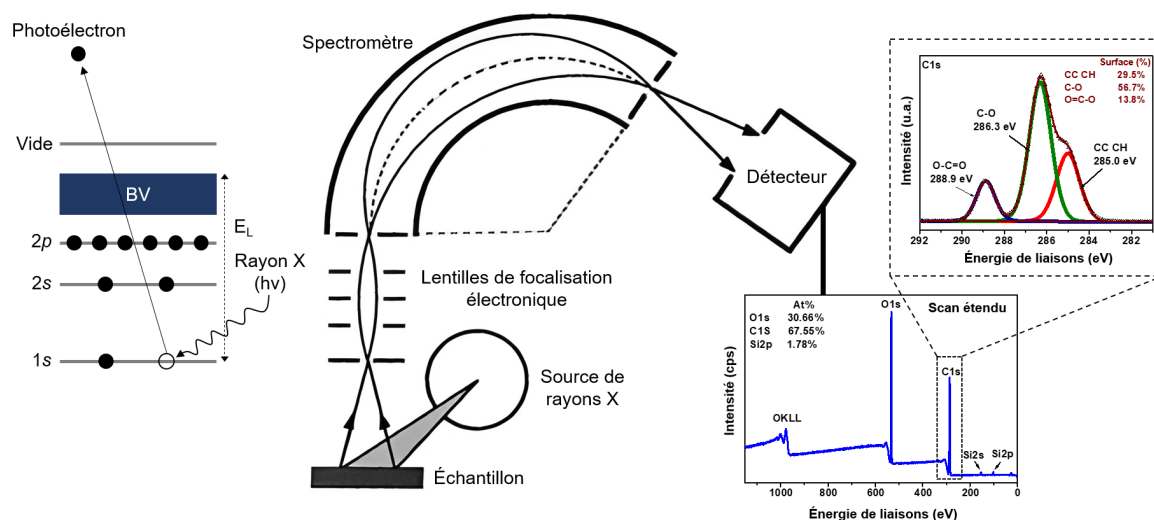


FIGURE A6 – Représentation schématisée du fonctionnement d'un spectromètre XPS (adaptée de [263]).

Un spectromètre VG scienta SES 200-2 équipé d'une source monochromatique de rayons X $Al-K\alpha$ a permis l'analyse XPS de poudres de QDs ayant subi un photovieillissement sous LED. Tous les spectres ont été enregistrés en incidence normale, correspondant à une profondeur d'analyse de 8 nm. Les spectres haute résolution et les temps de vols ont été mesurés avec des énergies de passage de 100 et 500 eV, respectivement. Les liaisons chimiques ont pu être identifiées par déconvolution des bandes selon des gaussiennes-lorentziennes, à l'aide du logiciel CasaXPS après soustraction du fond continu de type Shirley.

3/ Caractérisations structurales

3/1. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une méthode non destructive permettant à la fois d'accéder à la composition chimique des phases d'un matériau mais aussi à sa structure cristalline, la taille des cristallites et l'orientation privilégiée des plans atomiques. Un matériau cristallin est perçu comme un réseau infini se propageant périodiquement dans les trois directions de l'espace. Le réseau est

alors caractérisé par une maille cristalline, soit un trièdre formé de trois vecteurs de base $\vec{a}$, $\vec{b}$ et $\vec{c}$ et d'angles α , β , γ . La combinaison de ces vecteurs forme alors des nœuds dans l'espace tridimensionnel, reliés entre eux par des plans atomiques qualifiés de plans « réticulaires ». Le phénomène de diffraction résulte de l'interaction constructive entre ces plans et un rayon X incident, dont les conditions sont données par la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (4)$$

Cette équation fondamentale relie la distance interplanare (d_{hkl}) et le demi-angle de déviation θ à un multiple entier de la longueur d'onde du rayonnement incident. En ce qui concerne les QDs, la taille nanométrique des particules se traduit par des pics larges mais permet l'application de la formule de Debye-Scherrer, reliant la taille moyenne des cristallites (D) à la largeur à mi-hauteur d'un pic (β en radian) pour un angle de diffraction donné :

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (5)$$

Toutefois, la dispersion des QDs dans les divers polymères a provoqué la disparition des pics de diffraction, au profit d'une bande étendue correspondant à la matrice amorphe. Les phosphores inorganiques sont quant à eux hautement cristallins et l'indexation s'est faite sans difficultés en utilisant la base de données ICSD, avant et après photopolymérisation.

Les mesures de DRX ont été réalisées avec un diffractomètre Panalytical X'Pert pro MPD ou Bruker D8 Advance (rayonnement Cu $K\alpha_{1,2}$), équipé d'un détecteur LynxEye XE dans la géométrie Bragg-Brentano. Les diffractogrammes ont été enregistrés à température ambiante entre 15 ° et 70 ° (2θ) avec un pas de 0,01 °. Les poudres de phosphores ont été préalablement dispersées dans de l'éthanol et déposées sur des supports en silicium, tandis que les composites polymères déposés sur verre ont été analysés tels quels.

3/2. Microscopie électronique en transmission et à balayage

Contrairement au microscope optique, dont le pouvoir de résolution ne dépasse pas les 0,2 μm , un microscope électronique en transmission (MET, Fig. A7a) permet de descendre à des résolutions de l'ordre de 0,2 nm. Des grossissements $\times 300\,000$ sont possibles grâce à un faisceau d'électrons accélérés, en appliquant un potentiel électrostatique entre 20 et 300 kV. Des lentilles électromagnétiques focalisent le faisceau électronique sur l'échantillon, dont l'épaisseur ne doit pas dépasser 100 nm. De plus, l'instrument est maintenu sous un vide de l'ordre de 10^{-6} torr pour

optimiser le déplacement des charges. En traversant le matériau, ces derniers interagissent avec la matière selon différents processus (diffusion inélastique, diffraction) à l'origine d'une image contrastée, obtenue par projection sur un écran fluorescent ou un détecteur électronique.

Par ailleurs, la diffraction des électrons en aire sélectionnée (SAED pour « Selected Area Electron Diffraction ») renseigne sur le caractère ordonné de l'échantillon. Si l'échantillon est amorphe, la figure SAED ne montre qu'un halo diffus, tandis qu'un motif de points lumineux est obtenu en analysant un ou plusieurs monocristaux. Considéré comme une projection 2D du réseau réciproque, la mesure des distances et des angles permet alors de remonter aux paramètres de maille et d'identifier l'orientation cristalline. Une dispersion de nanoparticules peut se caractériser par un certain degré de mise en ordre, se traduisant par l'apparition d'un ensemble d'anneaux concentriques plus ou moins diffus, où chaque diamètre correspond à une distance interplanarie spécifique.

Les QDs ont été analysés avec un MET haute résolution JEOL ARM200CF, équipé d'un canon à émission de champ, en appliquant un potentiel de 200 kV. Les images MET et SAED ont été traitées à l'aide du logiciel DigitalMicrograph (Gatan Microscopy suite) pour accéder à la distribution en taille et aux distances interplanaires des nanocristaux. L'ensemble des échantillons ont été déposés sur une grille MET en or, revêtue d'un film de carbone. Le dépôt des QDs AIZS a été effectué en les dispersant dans du toluène, alors que les CQDs sous forme de formulation monomère et de composite polymère (préalablement broyé) ont été dilués dans de l'éthanol.

La caractérisation de particules plus grandes comme les phosphores inorganiques ($> 10 \mu\text{m}$) a été réalisée avec un microscope électronique à balayage (MEB, Fig. A7b) JEOL IT800SHL. De configuration semblable au MET, un MEB sonde les électrons diffusés (et non transmis) par l'échantillon. L'analyse de la surface fournit alors des images topographiques ou de contraste chimique par détection d'électrons secondaires ou rétrodiffusés, respectivement. Avant analyse, les échantillons sont revêtus d'une couche conductrice de carbone afin d'inhiber l'accumulation de charges, réduire l'échauffement et améliorer le signal électronique.

De plus, l'analyse et la cartographie élémentaire sont rendues possibles par spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS). Directement intégré au microscope (MET ou MEB), un détecteur EDS analyse les rayons X générés par le faisceau d'électrons au contact de l'échantillon, dont les énergies sont caractéristiques des éléments chimiques présents. Le manque de matière à l'échelle nanométrique limite toutefois l'intensité du signal collecté.

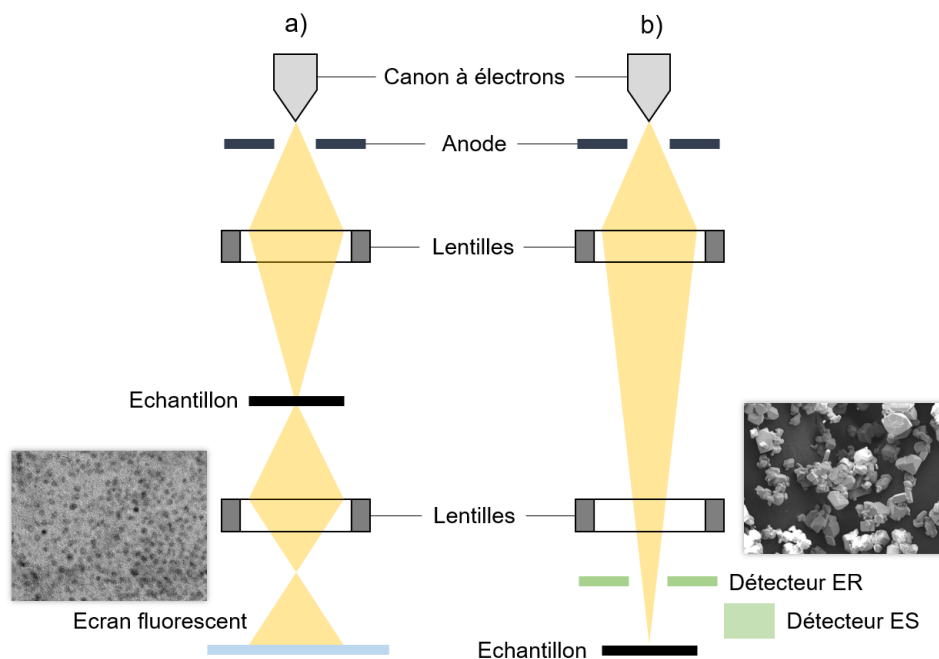


FIGURE A7 – Représentation schématique d'un a) MET et b) MEB.

3/3. Analyses par thermogravimétrie

L'analyse thermogravimétrique (ATG) consiste à mesurer la variation de la masse d'un échantillon en fonction du temps et de la température. Ces mesures peuvent être réalisées en présence d'oxygène ou sous atmosphère inerte. Les courbes obtenues permettent alors de déterminer les températures de dégradation, d'identifier les phénomènes de désorption ou encore d'estimer les cinétiques d'oxydation/réduction. La superposition de la dérivée première met en évidence les variations de masse les plus significatives et aide à la différenciation de courbes similaires. Cette méthode a été employée pour déterminer les étapes de dégradation thermique des composites phosphores@polymère. Les courbes d'ATG ont été obtenues avec un appareil SETARAM SETSYS EVO 2400, sous un flux d'air de 20 mL/min. Les échantillons, récupérés par raclage et placés dans une nacelle en platine, ont été chauffés de 25 à 900 °C à 10 °C/min.

4/ Caractérisations mécaniques

Les propriétés mécaniques des textiles composites ont été évaluées en termes de flexibilité visuelle et de résistance à la traction.

Expérimentalement, l'essai de traction consiste à soumettre une éprouvette de section constante S_0 à une force de traction et mesurer l'allongement correspondant. La charge imposée au ma-

tériau et l'allongement sont respectivement quantifiés par un dynamomètre et un extensomètre, permettant d'obtenir la courbe brute de traction $F = f(\Delta l)$. La forme renseigne alors sur le comportement mécanique de l'échantillon, à savoir fragile, ductile ou élastique non linéaire (Fig. A8a). Un comportement fragile se caractérise par l'absence de domaine plastique et une rupture se produisant pour des déformations purement élastiques. Pour un matériau ductile, la déformation élastique est suivie d'une déformation plastique permanente, au cours de laquelle le matériau se durcit avant de rompre. Enfin, le comportement élastique non linéaire signifie que la déformation élastique n'est pas proportionnelle à la charge qui la provoque.

Dans le cas d'une traction simple (Fig. A8b), la contrainte de traction exercée se calcule en divisant la force de traction appliquée par la section initiale du matériau : $\sigma = F/S$. La déformation ε s'exprime alors comme le rapport de l'allongement à la longueur initiale de l'échantillon : $\varepsilon = (l - l_0)/l_0$. En prenant l'exemple d'un matériau ductile, la déformation élastique est suivie d'une déformation plastique, avant d'entrer dans la zone de striction. Ce phénomène apparaît lorsque l'allongement augmente au delà de celui associé à la charge maximale atteinte. La déformation devient inhomogène jusqu'à atteindre la rupture du matériau.

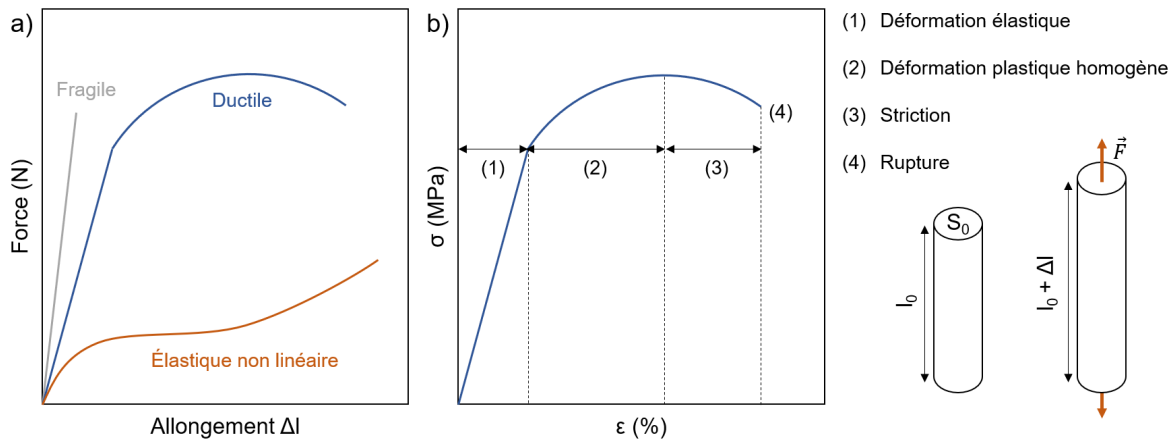


FIGURE A8 – a) Comportements caractéristiques en traction et b) représentation d'une courbe de traction d'un matériau ductile (adaptés de [264]).

Les résistances à la traction des textiles composites ($2,5 \times 5$ cm) ont été mesurées en duplicata sur une machine d'essai universelle Instron 3367. Un capteur de force de 5000 N est monté sur la traverse mobile, se déplaçant à une vitesse de 2 mm/min. Le substrat à l'étude étant le textile, seules les courbes de traction brutes ont été analysées du fait de l'imprécision sur la mesure de la section initiale.

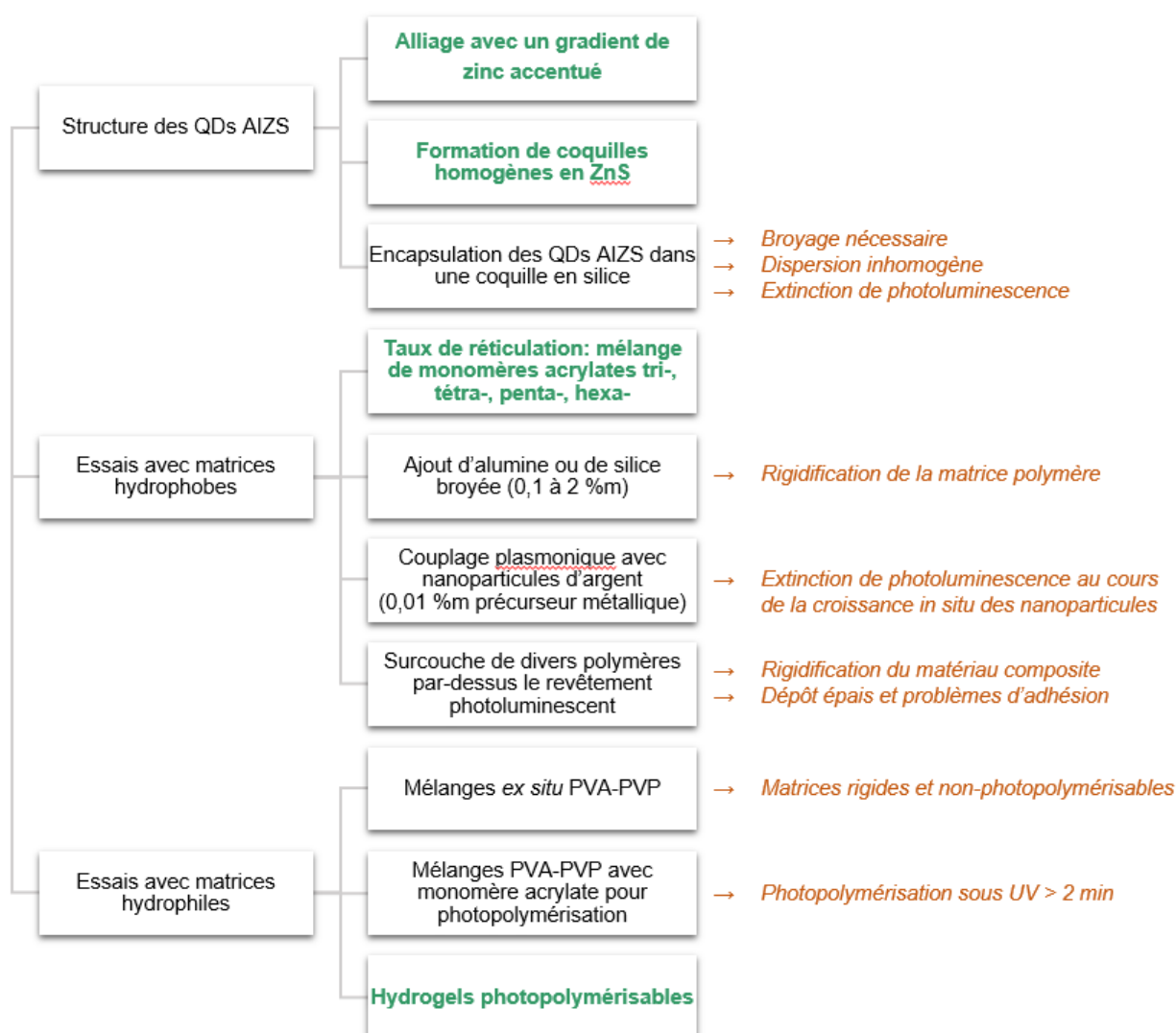
5/ Photo/thermo stabilité

La photo/thermo stabilité des textiles composites a été étudiée au CEMHTI dans le cas des QDs et à l'ICCF pour les phosphores. Au CEMHTI, les échantillons (poudre ou matériaux composites) ont été placés dans une enceinte fermée, sous une LED émettant à 405 nm et délivrant une densité de puissance d'environ 145 mW/cm². Des spectres d'émission ont ensuite été enregistrés à intervalles de temps régulier avec le spectromètre JASCO FP-8550 pour évaluer la photostabilité à température ambiante.

À l'ICCF, les mesures ont été réalisées *in situ* à l'aide d'un dispositif maison, comprenant une LED bleue émettant à 465 nm (filtrée à 458 nm à l'aide d'un filtre passe-bande de 10 nm) comme source d'excitation et un spectrofluorimètre haute résolution HR4000 (Ocean Optics). La densité de puissance, mesurée avec un capteur Coherent PowerMax USB PS19Q (ouverture de 19 mm), a été estimée à environ 7300 W/m², puis réduite à 3080 W/m² après application d'un filtre passe-bande. Les spectres d'émission des textiles enduits ont été enregistrés toutes les 10 minutes pendant 10 jours, à différentes températures en utilisant une plaque chauffante (ambiante ou 100 °C). L'intensité d'émission totale a ensuite été déterminée en calculant l'aire sous la courbe par intégration.

Annexe B – Stratégies de stabilisation

Cette annexe présente l'ensemble des voies de stabilisation envisagées pour améliorer la photostabilité des matériaux photoluminescents. Ceux en vert ont fait l'objet d'une étude approfondie dans le Chapitre III, tandis que les autres ont été abandonnés suite aux raisons détaillés en orange.



Bibliographie

- [1] Michele Wehrwein Albion. *The Quotable Edison*. University Press of Florida, (2011).
- [2] Georges Zissis and Laurent Canale. Éclairage à base de LEDs - Conception des systèmes. *Optique Photonique*, 2019.
- [3] STANDARD PRODUCTS INC. The advent of the light bulb – Let there be light !, (2017). <https://www.standardpro.com/advent-of-the-light-bulb/> [Consulté le 12/12/2024].
- [4] Yuan-Chih Lin, Maths Karlsson, and Marco Bettinelli. Inorganic Phosphor Materials for Lighting. *Topics in Current Chemistry*, 374(2) :21, (2016).
- [5] Mu-Huai Fang, Zhen Bao, Wen-Tse Huang, and Ru-Shi Liu. Evolutionary Generation of Phosphor Materials and Their Progress in Future Applications for Light-Emitting Diodes. *Chemical Reviews*, 122(13) :11474–11513, (2022).
- [6] Georges Zissis and Laurent Canale. Éclairage à base de LEDs - Composants LED. *Optique Photonique*, (2019).
- [7] Tae-Yeon Seong, Jung Han, Hiroshi Amano, and Hadis Morkoc. *III-Nitride Based Light Emitting Diodes and Applications Preface*, volume 133 of *Topics in Applied Physics*. Springer edition, (2017).
- [8] Thomas W. Murphy, Jr. Maximum spectral luminous efficacy of white light. *Journal of Applied Physics*, 111(10) :104909, (2012).
- [9] Maxime Van der Ham. Indice de rendu des couleurs en éclairage : IRC, TM 30 et CQS, (2019). <https://www.lightzoomlumiere.fr/definition/indice-rendu-des-couleurs-eclairage-cie-irc-ies-tm-30-nist-cqs/> [Consulté le 25/11/2024].
- [10] Bruno Charnay. IRC : Indice de Rendu des Couleurs, (2014). <https://leclairage.fr/irc/> [Consulté le 25/11/2024].

- [11] Philippe F. Smet, Anthony B. Parmentier, and Dirk Poelman. Selecting Conversion Phosphors for White Light-Emitting Diodes. *Journal of The Electrochemical Society*, 158(6) :R37, (2011).
- [12] Arnaldo Leal-Junior, Leticia Avellar, Anselmo Frizera, and Carlos Marques. Smart textiles for multimodal wearable sensing using highly stretchable multiplexed optical fiber system. *Scientific Reports*, 10(1) :13867, (2020).
- [13] Hyung Woo Choi, Dong-Wook Shin, Jiajie Yang, Sanghyo Lee, Cátia Figueiredo, Stefano Sinopoli, Kay Ullrich, Petar Jovančić, Alessio Marrani, Roberto Momentè, João Gomes, Rita Branquinho, Umberto Emanuele, Hanleem Lee, Sang Yun Bang, Sung-Min Jung, Soo Deok Han, Shijie Zhan, William Harden-Chaters, Yo-Han Suh, Xiang-Bing Fan, Tae Hoon Lee, Mohamed Chowdhury, Youngjin Choi, Salvatore Nicotera, Andrea Torchia, Francesc Mañosa Moncunill, Virginia Garcia Candel, Nelson Durães, Kiseok Chang, Sunghee Cho, Chul-Hong Kim, Marcel Lucassen, Ahmed Nejim, David Jiménez, Martijn Springer, Young-Woo Lee, SeungNam Cha, Jung Inn Sohn, Rui Igreja, Kyungmin Song, Pedro Barquinha, Rodrigo Martins, Gehan A. J. Amaratunga, Luigi G. Occhipinti, Manish Chhowalla, and Jong Min Kim. Smart textile lighting/display system with multifunctional fibre devices for large scale smart home and IoT applications. *Nature Communications*, 13(1) :814, (2022).
- [14] Soon Moon Jeong, Seongkyu Song, Hye-Jin Seo, Won Mi Choi, Sung-Ho Hwang, Se Geun Lee, and Sang Kyoo Lim. Battery-Free, Human-Motion-Powered Light-Emitting Fabric : Mechanoluminescent Textile. *Advanced Sustainable Systems*, 1(12) :1700126, (2017).
- [15] J. B. Tylcz, C. Vicentini, and S. Mordon. Chapter 4 - Light emitting textiles for a photodynamic therapy. In Vladan Koncar, editor, *Smart Textiles and their Applications*, Woodhead Publishing Series in Textiles, pages 71–87. Woodhead Publishing, Oxford, (2016).
- [16] Changming Qu, Yun Xu, Yu Xiao, Shaochun Zhang, Hanyun Liu, and Guofeng Song. Multifunctional Displays and Sensing Platforms for the Future : A Review on Flexible Alternating Current Electroluminescence Devices. *ACS Applied Electronic Materials*, 3(12) :5188–5210, (2021).
- [17] Shihong Wu, Ronghui Zhou, Hanjiao Chen, Jinyi Zhang, and Peng Wu. Highly efficient oxygen photosensitization of carbon dots : the role of nitrogen doping. *Nanoscale*, 12(9) :5543–5553, (2020).

-
- [18] Feixiang Ma, Yong Lin, Wei Yuan, Chen Ding, Wenming Su, Xiuqing Meng, and Zheng Cui. Fully Printed, Large-Size Alternating Current Electroluminescent Device on Fabric for Wearable Textile Display. *ACS Applied Electronic Materials*, 3(4) :1747–1757, (2021).
- [19] Han Eol Lee, Daewon Lee, Tae-Ik Lee, Jung Ho Shin, Gwang-Mun Choi, Cheolgyu Kim, Seung Hyung Lee, Jae Hee Lee, Yong Ho Kim, Seung-Mo Kang, Sang Hyun Park, Il-Suk Kang, Taek-Soo Kim, Byeong-Soo Bae, and Keon Jae Lee. Wireless powered wearable micro light-emitting diodes. *Nano Energy*, 55 :454–462, (2019).
- [20] Mohamad-Nour Nashed, Dorothy Anne Hardy, Theodore Hughes-Riley, and Tilak Dias. A Novel Method for Embedding Semiconductor Dies within Textile Yarn to Create Electronic Textiles. *Fibers*, 7(2) :12, (2019).
- [21] Hayoung Song, Young Jin Song, Jinwook Hong, Ki Suk Kang, Sera Yu, Ha-Eun Cho, Jae-Hun Kim, and Sung-Min Lee. Water stable and matrix addressable OLED fiber textiles for wearable displays with large emission area. *npj Flexible Electronics*, 6(1) :1–8, (2022).
- [22] Seungyeop Choi, Yongmin Jeon, Jeong Hyun Kwon, Chunhwa Ihm, Seung Yeon Kim, and Kyung Cheol Choi. Wearable Photomedicine for Neonatal Jaundice Treatment Using Blue Organic Light-Emitting Diodes (OLEDs) : Toward Textile-Based Wearable Phototherapeutics. *Advanced Science*, 9(35) :2204622, (2022).
- [23] Sunyoung Sohn, Seongju Kim, Jae Won Shim, Sang Kooun Jung, and Sungjune Jung. Printed Organic Light-Emitting Diodes on Fabric with Roll-to-Roll Sputtered ITO Anode and Poly(vinyl alcohol) Planarization Layer. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 13(24) :28521–28528, (2021).
- [24] Marco Cinquino, Carmela Tania Prontera, Marco Pugliese, Roberto Giannuzzi, Daniela Taurino, Giuseppe Gigli, and Vincenzo Maiorano. Light-Emitting Textiles : Device Architectures, Working Principles, and Applications. *Micromachines*, 12(6) :652, (2021).
- [25] Yongmin Jeon, Hyeongjun Lee, Hyeunwoo Kim, and Jeong-Hyun Kwon. A Review of Various Attempts on Multi-Functional Encapsulation Technologies for the Reliability of OLEDs. *Micromachines*, 13(9) :1478, (2022).
- [26] Seungse Cho, Taehoo Chang, Tianhao Yu, Sunland L. Gong, and Chi Hwan Lee. Machine embroidery of light-emitting textiles with multicolor electroluminescent threads. *Science Advances*, 10(1) :eadk4295, (2024).

- [27] Leticia Avellar, Anselmo Frizera, and Arnaldo Leal-Junior. POF Smart Pants : a fully portable optical fiber-integrated smart textile for remote monitoring of lower limb biomechanics. *Biomedical Optics Express*, 14(7) :3689–3704, (2023).
- [28] Gustav Gerster GmbH & Co. KG. Gerster Techtex. <https://gerster-techtex.com/en/technical-textiles/282-2/> [Consulté le 11/04/2024].
- [29] DREAMLUX. <https://www.dreamlux.it/en/> [Consulté le 11/04/2024].
- [30] James Barber. Philips Lumalive. <https://jfmbarber.myportfolio.com/philips-lumalive> [Consulté le 11/04/2024].
- [31] Islam S. Marae, Walid Sharmoukh, Etify A. Bakhite, Osama Sh. Moustafa, Mohamed S. Abbady, and Hossam E. Emam. Durable fluorescent cotton textile by immobilization of unique tetrahydrothienoisoquinoline derivatives. *Cellulose*, 28(9) :5937–5956, (2021).
- [32] Sweta Narayanan Iyer, Nemeshwaree Behary, Vincent Nierstrasz, Jinping Guan, and Guoqiang Chen. Study of photoluminescence property on cellulosic fabric using multifunctional biomaterials riboflavin and its derivative Flavin mononucleotide. *Scientific Reports*, 9(1) :8696, (2019).
- [33] Ying He, Enhui Du, Xu Zhou, Ji Zhou, Yu He, Yong Ye, Jinfeng Wang, Bin Tang, and Xungai Wang. Wet-spinning of fluorescent fibers based on gold nanoclusters-loaded alginate for sensing of heavy metal ions and anti-counterfeiting. *Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 230 :118031, (2020).
- [34] D. M. Lewis, P. J. Broadbent, M. L. A. Rigout, C. M. Carr, C. C. Seaton, and T. Swift. Investigation into the development of novel lanthanide-based luminescent colorants for application to textiles and paper materials. *Coloration Technology*, 139(5) :610–620, (2023).
- [35] Roba M. S. Attar, Mubark Alshareef, Razan M. Snari, Omaymah Alaysuy, Afrah M. Aldawari, Sraa Abu-Melha, and Nashwa M. El-Metwaly. Development of novel photoluminescent fibers from recycled polyester waste using plasma-assisted dyeing toward ultraviolet sensing and protective textiles. *Journal of Materials Research and Technology*, 21 :1630–1642, (2022).
- [36] Hun Park, Sung Hyun Noh, Ji Hye Lee, Won Jun Lee, Jae Yun Jaung, Seung Geol Lee, and Tae Hee Han. Large Scale Synthesis and Light Emitting Fibers of Tailor-Made Graphene Quantum Dots. *Scientific Reports*, 5(1) :14163, (2015).

-
- [37] Shulin Cai, Shuaishuai Hu, Jianming Wu, An Huang, Lihong Geng, and Xiangfang Peng. Interfacial Polyelectrolyte Complexation Spinning of Cellulose Nanofibers/CdTe Quantum Dots for Anti-counterfeiting Fluorescent Textiles. *Fibers and Polymers*, 23(5) :1235–1243, (2022).
- [38] Anne C. Berends, Marie Anne Van De Haar, and Michael R. Krames. YAG :Ce³⁺ Phosphor : From Micron-Sized Workhorse for General Lighting to a Bright Future on the Nanoscale. *Chemical Reviews*, 120(24) :13461–13479, (2020).
- [39] R. A. Osborne, N. J. Cherepy, Z. M. Seeley, S. A. Payne, A. D. Drobshoff, A. M. Srivastava, W. W. Beers, W. W. Cohen, and D. L. Schlagel. New red phosphor ceramic K₂SiF₆ :Mn⁴⁺. *Optical Materials*, 107 :110140, (2020).
- [40] Mu-Huai Fang, Carl Osby M. Mariano, Kuan-Chun Chen, Jia-Cheng Lin, Zhen Bao, Sebastian Mahlik, Tadeusz Lesniewski, Kuang-Mao Lu, Ying-Rui Lu, Yu-Jong Wu, Hwo-Shuenn Sheu, Jyh-Fu Lee, Shu-Fen Hu, Ru-Shi Liu, and J. Paul Attfield. High-Performance NaK₂Li[Li₃SiO₄]₄ :Eu Green Phosphor for Backlighting Light-Emitting Diodes. *Chemistry of Materials*, 33(5) :1893–1899, (2021).
- [41] Jia Liang, Liangling Sun, Shaoying Wang, Qi Sun, Balaji Devakumar, and Xiaoyong Huang. Filling the cyan gap toward full-visible-spectrum LED lighting with Ca₂LaHf₂Al₃O₁₂ :Ce³⁺ broadband green phosphor. *Journal of Alloys and Compounds*, 836 :155469, (2020).
- [42] Xiaoyong Huang, Jia Liang, Sami Rtimi, Balaji Devakumar, and Zongjie Zhang. Ultra-high color rendering warm-white light-emitting diodes based on an efficient green-emitting garnet phosphor for solid-state lighting. *Chemical Engineering Journal*, 405 :126950, (2021).
- [43] Zhi Zhou, Haifeng Zhu, Xu Huang, Yalan She, Yuan Zhong, Jing Wang, Min Liu, Wei Li, and Mao Xia. Anti-thermal-quenching, color-tunable and ultra-narrow-band cyan green-emitting phosphor for w-LEDs with enhanced color rendering. *Chemical Engineering Journal*, 433 :134079, (2022).
- [44] Pu Fan, Zefeng Xu, Qi Luo, Zongjie He, Yuhui Chen, Qiqi Miao, Cong Huang, Xiaoguang Liu, and Ling Li. A near UV-excited abnormal broad yellow emission phosphor Ba₂CaB₂Si₄O₁₄ :Eu²⁺ for white-light LEDs. *Journal of Alloys and Compounds*, 885 :160958, (2021).

- [45] Wei Li, Nan Ma, Balaji Devakumar, and Xiaoyong Huang. Blue-light-excitable broadband yellow-emitting $\text{CaGd}_2\text{HfSc}(\text{AlO}_4)_3:\text{Ce}^{3+}$ garnet phosphors for white light-emitting diode devices with improved color rendering index. *Materials Today Chemistry*, 23 :100638, (2022).
- [46] Dongjie Liu, Xiaohan Yun, Peipei Dang, Hongzhou Lian, Mengmeng Shang, Guogang Li, and Jun Lin. Yellow/Orange-Emitting $\text{ABZn}_2\text{Ga}_2\text{O}_7:\text{Bi}^{3+}$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}$; $\text{B} = \text{Ba}, \text{Sr}$) Phosphors : Optical Temperature Sensing and White Light-Emitting Diode Applications. *Chemistry of Materials*, 32(7) :3065–3077, (2020).
- [47] Zhengqiang Liu, Zebin Li, Takatoshi Seto, and Yuhua Wang. An Ultra-Broadband Yellow-Emitting Phosphor $\text{KRbCa}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{PO}_4\text{F}:\text{Eu}^{2+}$ for White Light-Emitting Diodes with High Color Rendering Index. *Advanced Optical Materials*, 11(22) :2300845, (2023).
- [48] Marikumar Rajendran and Sivakumar Vaidyanathan. High performance red/deep-red emitting phosphors for white LEDs. *New Journal of Chemistry*, 44(14) :5354–5365, (2020).
- [49] Guodong Fan, Luping Wang, Rongling Hu, and Di Fan. A white LED with orange-red phosphors $\text{KBaBP}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{3+}$. *Inorganic Chemistry Communications*, 127 :108527, (2021).
- [50] Zhiyu Yang, Gaochao Liu, Yifei Zhao, Yayun Zhou, Jianwei Qiao, Maxim S. Molokeev, Hendrik C. Swart, and Zhiguo Xia. Competitive Site Occupation toward Improved Quantum Efficiency of $\text{SrLaScO}_4:\text{Eu}$ Red Phosphors for Warm White LEDs. *Advanced Optical Materials*, 10(6) :2102373, (2022).
- [51] Ka Ding, Siru A, Shuo Pang, Leyan Shan, Yaqi Zhang, Pengfei Sun, Bin Deng, and Ruijin Yu. A potential red-emitting phosphor $\text{Ca}_2\text{YTao}_6:\text{Eu}^{3+}$: Luminescence properties, thermal stability and applications for white LEDs. *Journal of Rare Earths*, 39(7) :749–756, (2021).
- [52] Govind B. Nair, H.C. Swart, and S.J. Dhoble. A review on the advancements in phosphor-converted light emitting diodes (pc-LEDs) : Phosphor synthesis, device fabrication and characterization. *Progress in Materials Science*, 109 :100622, (2020).
- [53] P. Ranjith, S. Sreevalsa, Jyoti Tyagi, K. Jayanthi, G. Jagannath, Pritha Patra, Shahzad Ahmad, K. Annapurna, Amarnath R. Allu, and Subrata Das. Elucidating the structure and optimising the photoluminescence properties of $\text{Sr}_2\text{Al}_3\text{O}_6\text{F}:\text{Eu}^{3+}$ oxyfluorides for cool white-LEDs. *Journal of Alloys and Compounds*, 826 :154015, (2020).

-
- [54] M. Misevicius, J. Pinkas, and V. Balevicius. Solid-state synthesis and luminescence of europium doped and co-doped with dysprosium SrAl_4O_7 . *Journal of Alloys and Compounds*, 820 :153110, (2020).
- [55] Xin Ding, Zhihua Li, Yurong Shi, and HongTao Cao. Luminescence properties of $\text{Ca}_2\text{Sn}_2\text{Al}_2\text{O}_9 : \text{Mn}$ as a long afterglow and field-emission displays material with high yellow color purity. *Journal of Alloys and Compounds*, 824 :153931, (2020).
- [56] Vijay Singh, G. Lakshminarayana, and Akshatha Wagh. Sol-gel synthesis and fluorescence features of $\text{SrAl}_4\text{O}_7 : \text{Sm}^{3+}$ phosphors. *Optik*, 204 :163908, (2020).
- [57] Li-Na Wang, Ya-Nan Li, Yu-Zhen Cheng, and Pei-Yun Jia. Sol-gel synthesis of $\text{CaYAlO}_4 : \text{Tb}$ phosphors and their application in detecting nitroaromatic compounds. *Inorganic Chemistry Communications*, 143 :109666, (2022).
- [58] P. Diana, S. Sebastian, S. Saravanakumar, M. Charles Robert, and Mohd Shkir. Sol-gel synthesized rare earth La^{3+} ions doped Zn_2SiO_4 phosphors for lighting applications. *Ceramics International*, 49(16) :26469–26478, (2023).
- [59] Yujia Lin, Haoyi Wu, Chuanlong Wang, Junming Zhang, Qing Yao, Sijian Wu, and Yihua Hu. Co-precipitation synthesis of $\text{ZnAl}_2\text{O}_4 : \text{Cr}^{3+}$ phosphor for better light penetration in pc-LED. *Journal of Materials Science : Materials in Electronics*, 33(25) :19871–19883, (2022).
- [60] Cheng Yue, Yong Pu, Dachuan Zhu, and Qun Yan. A novel green-emitting $\text{SrLaAlO}_4 : \text{Er}^{3+}$ phosphor synthesized by co-precipitation method for w-LEDs and optical thermometry. *Journal of Materials Science : Materials in Electronics*, 32(4) :4228–4238, (2021).
- [61] Vasilica Țucureanu, Cosmin Romanițan, Ioan Albert Tudor, Cătălin Țucureanu, Melania Ana Popescu, and Alina Matei. Effect of process parameters on YAG :Ce phosphor properties obtained by co-precipitation method. *Ceramics International*, 46(15) :23802–23812, (2020).
- [62] Rajashree Panda, Mitrabhanu Behera, R. Arun Kumar, and Dhananjay Joshi. Review on efficient calcium aluminate-based phosphors prepared by combustion synthesis technique. *Materials Science and Engineering : B*, 299 :117006, (2024).
- [63] José Miranda de Carvalho, Cássio Cardoso Santos Pedroso, Matheus Salgado de Nichile Saula, Maria Claudia França Cunha Felinto, and Hermi Felinto de Brito. Microwave-

- Assisted Preparation of Luminescent Inorganic Materials : A Fast Route to Light Conversion and Storage Phosphors. *Molecules*, 26(10) :2882, (2021).
- [64] F. Femila Komahal, H. Nagabhushana, G. P. Darshan, and B. Daruka Prasad. Hierarchical zinc aluminate 3D nanostructures, synthesized by bio-inspired ultrasound assisted sonochemical route : Display and dosimetry applications. *Arabian Journal of Chemistry*, 13(1) :580–594, (2020).
- [65] Norman Bardsley, Stephen Bland, Monica Hansen, Lisa Pattison, Morgan Pattison, Kelsey Stober, and Mary Yamada. Solid-State Lighting R&D Plan - 2015. Technical Report DOE/EE-1228, EERE Publication and Product Library, Washington, D.C. (United States), (2015).
- [66] Saptarshi Mandal. Elucidating carbon dot research coupled with bibliometric analysis. *Next Research*, 1(2) :100051, (2024).
- [67] Thomas Scheidsteger, Robin Haunschild, Lutz Bornmann, and Christoph Ettl. Bibliometric Analysis in the Field of Quantum Technology. *Quantum Reports*, 3(3) :549–575, (2021).
- [68] W. Russ Algar, Melissa Massey, and Ulrich J. Krull. Semiconductor Quantum Dots and FRET. In *FRET – Förster Resonance Energy Transfer*, pages 475–605. John Wiley & Sons, Ltd, (2013).
- [69] Louis Brus. Electronic wave functions in semiconductor clusters : experiment and theory. *The Journal of Physical Chemistry*, 90(12) :2555–2560, (1986).
- [70] Frank W. Wise. Lead Salt Quantum Dots : the Limit of Strong Quantum Confinement. *Accounts of Chemical Research*, 33(11) :773–780, (2000).
- [71] B. Ludolph and M. A. Malik. Novel single molecule precursor routes for the direct synthesis of highly monodispersed quantum dots of cadmium or zinc sulfide or selenide. *Chemical Communications*, (17) :1849–1850, (1998).
- [72] Grzegorz Gabka, Piotr Bujak, Kamil Kotwica, Andrzej Ostrowski, Wojciech Lisowski, Janusz W. Sobczak, and Adam Pron. Luminophores of tunable colors from ternary Ag–In–S and quaternary Ag–In–Zn–S nanocrystals covering the visible to near-infrared spectral range. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19(2) :1217–1228, (2017).

-
- [73] Lijin Wang, Zhongyuan Guan, and Aiwei Tang. Multinary copper-based chalcogenide semiconductor nanocrystals : synthesis and applications in light-emitting diodes and bioimaging. *Journal of Nanoparticle Research*, 22(1) :28, (2020).
- [74] Haizheng Zhong, Zelong Bai, and Bingsuo Zou. Tuning the Luminescence Properties of Colloidal I–III–VI Semiconductor Nanocrystals for Optoelectronics and Biotechnology Applications. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 3(21) :3167–3175, (2012).
- [75] Cécile Philippot and Peter Reiss. Chapter 3 - Synthesis of Inorganic Nanocrystals for Biological Fluorescence Imaging. In Jesus M. de la Fuente and V. Grazu, editors, *Frontiers of Nanoscience*, volume 4 of *Nanobiotechnology*, pages 81–114. Elsevier, (2012).
- [76] Liang Li, Anshu Pandey, Donald J. Werder, Bishnu P. Khanal, Jeffrey M. Pietryga, and Victor I. Klimov. Efficient Synthesis of Highly Luminescent Copper Indium Sulfide-Based Core/Shell Nanocrystals with Surprisingly Long-Lived Emission. *Journal of the American Chemical Society*, 133(5) :1176–1179, (2011).
- [77] Jiahui Wei, Feng Li, Chun Chang, and Qin Zhang. Synthesis of emission tunable AgInS₂/ZnS quantum dots and application for light emitting diodes. *Journal of Physics Communications*, 4(4) :045016, (2020).
- [78] João L.M. Santos, José X. Soares, S. Sofia M. Rodrigues, and David S.M. Ribeiro. Semiconductor Quantum Dots in Chemical Analysis. In *Handbook of Smart Materials in Analytical Chemistry*, pages 309–343. John Wiley & Sons, Ltd, (2019).
- [79] Piotr Bujak. Core and surface engineering in binary, ternary and quaternary semiconductor nanocrystals—A critical review. *Synthetic Metals*, 222 :93–114, (2016).
- [80] Aumber Abbas, Tanveer A. Tabish, Steve J. Bull, Tuti Mariana Lim, and Anh N. Phan. High yield synthesis of graphene quantum dots from biomass waste as a highly selective probe for Fe³⁺ sensing. *Scientific Reports*, 10(1) :21262, (2020).
- [81] Ahmadreza Ghaffarkhah, Ehsan Hosseini, Milad Kamkar, Ali Akbari Sehat, Sara Dordani-haghighi, Ahmad Allahbakhsh, Colin van der Kuur, and Mohammad Arjmand. Synthesis, Applications, and Prospects of Graphene Quantum Dots : A Comprehensive Review. *Small*, 18(2) :2102683, (2022).
- [82] Meng Xiao, Zhonggang Liu, Ningxia Xu, Lelun Jiang, Mengsu Yang, and Changqing Yi. A Smartphone-Based Sensing System for On-Site Quantitation of Multiple Heavy Metal

- Ions Using Fluorescent Carbon Nanodots-Based Microarrays. *ACS Sensors*, 5(3) :870–878, (2020).
- [83] Chunyuan Kang, Songyuan Tao, Fan Yang, and Bai Yang. Aggregation and luminescence in carbonized polymer dots. *Aggregate*, 3(2) :e169, (2022).
- [84] Bo Zhi, Xiaoxiao Yao, Meng Wu, Arielle Mensch, Yi Cui, Jiahua Deng, Juan J. Duchimaza-Heredia, Kasidet Jing Trerayapiwat, Thomas Niehaus, Yoshio Nishimoto, Benjamin P. Frank, Yongqian Zhang, Riley E. Lewis, Elaine A. Kappel, Robert J. Hamers, Howard D. Fairbrother, Galya Orr, Catherine J. Murphy, Qiang Cui, and Christy L. Haynes. Multicolor polymeric carbon dots : synthesis, separation and polyamide-supported molecular fluorescence. *Chemical Science*, 12(7) :2441–2455, (2021).
- [85] Junjun Liu, Rui Li, and Bai Yang. Carbon Dots : A New Type of Carbon-Based Nanomaterial with Wide Applications. *ACS Central Science*, 6(12) :2179–2195, (2020).
- [86] Chaodan Pu, Haiyan Qin, Yuan Gao, Jianhai Zhou, Peng Wang, and Xiaogang Peng. Synthetic Control of Exciton Behavior in Colloidal Quantum Dots. *Journal of the American Chemical Society*, 139(9) :3302–3311, (2017).
- [87] Freddy T. Rabouw and Celso de Mello Donega. Excited-State Dynamics in Colloidal Semiconductor Nanocrystals. *Topics in Current Chemistry*, 374(5) :58, (2016).
- [88] Anvar S. Baimuratov, Irina V. Martynenko, Alexander V. Baranov, Anatoly V. Fedorov, Ivan D. Rukhlenko, and Stanislav Yu. Kruchinin. Giant Stokes Shifts in AgInS₂ Nanocrystals with Trapped Charge Carriers. *The Journal of Physical Chemistry C*, 123(26) :16430–16438, (2019).
- [89] Maksim Miropoltsev, Vera Kuznetsova, Anton Tkach, Sergei Cherevko, Anastasiia Sokolova, Viktoria Osipova, Yulia Gromova, Mikhail Baranov, Anatoly Fedorov, Yurii Gun'ko, and Alexander Baranov. FRET-Based Analysis of AgInS₂/ZnAgInS/ZnS Quantum Dot Recombination Dynamics. *Nanomaterials*, 10(12) :2455, (2020).
- [90] Hongda Lu, Shi-Yang Tang, Guolin Yun, Haiyue Li, Yuxin Zhang, Ruirui Qiao, and Weihua Li. Modular and Integrated Systems for Nanoparticle and Microparticle Synthesis—A Review. *Biosensors*, 10 :165, (2020).

- [91] Natalie Tarasenko, Aleksandr Stupak, Nikolai Tarasenko, Supriya Chakrabarti, and Davide Mariotti. Structure and Optical Properties of Carbon Nanoparticles Generated by Laser Treatment of Graphite in Liquids. *ChemPhysChem*, 18(9) :1074–1083, (2017).
- [92] F. J. Chao-Mujica, L. Garcia-Hernández, S. Camacho-López, M. Camacho-López, M. A. Camacho-López, D. Reyes Contreras, A. Pérez-Rodríguez, J. P. Peña-Caravaca, A. Páez-Rodríguez, J. G. Darías-Gonzalez, L. Hernandez-Tabares, O. Arias de Fuentes, E. Prokhorov, N. Torres-Figueredo, E. Reguera, and L. F. Desdin-García. Carbon quantum dots by submerged arc discharge in water : Synthesis, characterization, and mechanism of formation. *Journal of Applied Physics*, 129(16) :163301, (2021).
- [93] Jiajia Zhu, Mengyue Zhu, Zhongyi He, Liping Xiong, Renhui Zhang, and Lei Guo. Chemical Oxidation Synthesized High-yield Carbon Dots for Acid Corrosion Inhibition of Q235 Steel. *ChemistrySelect*, 8(7) :e202204621, (2023).
- [94] Qingxiao An, Qinlu Lin, Xiaohui Huang, Rongju Zhou, Xin Guo, Weizhen Xu, Suyan Wang, Dong Xu, and Huan-Tsung Chang. Electrochemical synthesis of carbon dots with a Stokes shift of 309 nm for sensing of Fe^{3+} and ascorbic acid. *Dyes and Pigments*, 185 :108878, (2021).
- [95] Shubham Shishodia, Bilel Chouchene, Thomas Gries, and Raphaël Schneider. Selected I-III-VI₂ Semiconductors : Synthesis, Properties and Applications in Photovoltaic Cells. *Nanomaterials*, 13(21) :2889, (2023).
- [96] Maroua Mrad, Tahar Ben Chaabane, Hervé Rinnert, Balan Lavinia, Jordane Jasnowski, Ghouti Medjahdi, and Raphaël Schneider. Aqueous Synthesis for Highly Emissive 3-Mercaptopropionic Acid-Capped AIZS Quantum Dots. *Inorganic Chemistry*, 59(9) :6220–6231, (2020).
- [97] José X. Soares, K. David Wegner, David S. M. Ribeiro, Armindo Melo, Ines Häusler, João L. M. Santos, and Ute Resch-Genger. Rationally designed synthesis of bright $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$ quantum dots with emission control. *Nano Research*, 13(9) :2438–2450, (2020).
- [98] Y. M. Azhniuk, O. V. Selyshchev, Ye O. Havryliuk, B. V. Lopushanska, A. Ehm, V. V. Lopushansky, A. V. Gomonnai, I. P. Studenyak, and D. R. T. Zahn. Glutathione-Capped Quaternary Ag–(In,Ga)–S Quantum Dots Obtained by Colloidal Synthesis in Aqueous Solutions. *Ukrainian Journal of Physics*, 69(4) :278–278, (2024).

- [99] Nozikumbuzo Anati Vitshima, Bongiwe Silwana, Ncediwe Tsolekile, and Mangaka C. Mattoetoe. Effect of ZnS coating on the optoelectronic properties of aqueous glutathione capped AgInS quantum dots. *Journal of Alloys and Compounds*, 900 :163386, (2022).
- [100] Binxia Yuan, Xiaodong Cai, XinYi Fang, Daolei Wang, Sheng Cao, Rui Zhu, and Jianfeng Liu. One-Step Synthesis of Water-Soluble Quantum Dots from Ag₂S and AgInS₂ QDs. *Crystal Growth & Design*, 20(7) :4204–4211, (2020).
- [101] Yushan Li, Jiao Men, Guangyan Zhou, Yanhong Qiao, and Jingbo Zhang. Performance improvement tactics of sensitized solar cells based on CuInS₂ quantum dots prepared by high temperature hot injection. *Solid State Ionics*, 418 :116731, (2024).
- [102] Zhiyan Piao, Dan Yang, Zizhao Fu, Haiyang He, Zhongjie Cui, Hanxu Lu, Yuanyuan Chen, Shiliang Mei, Wanlu Zhang, and Ruiqian Guo. Aqueous synthesis of photoluminescence enhanced CuInS₂/ZnS quantum dots via the facile hot injection growth of AgInS₂ interlayer. *Journal of Alloys and Compounds*, 987 :174125, (2024).
- [103] Anh T. Nguyen, Feng Gao, Dustin Baucom, and Colin D. Heyes. CuInS₂-Doped ZnS Quantum Dots Obtained via Non-Injection Cation Exchange Show Reduced but Heterogeneous Blinking and Provide Insights into Their Structure–Optical Property Relationships. *The Journal of Physical Chemistry C*, 124(19) :10744–10754, (2020).
- [104] Perizat Galiyeva, Hervé Rinnert, Lavinia Balan, Halima Alem, Ghouti Medjahdi, Bolat Uralbekov, and Raphaël Schneider. Single-source precursor synthesis of quinary AgInGaZnS QDs with tunable photoluminescence emission. *Applied Surface Science*, 562 :150143, (2021).
- [105] Jie Wu, Jinhua Li, Mingming Cheng, Li Li, Ruhong Yan, and Juan Yue. Water-soluble near-infrared AgInS₂ quantum dots for Ca²⁺ detection and bioimaging. *Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 322 :124859, (2024).
- [106] Huimin Li, Xiaohong Jiang, Anzhen Wang, Xiaotian Chu, and Zuliang Du. Simple Synthesis of CuInS₂/ZnS Core/Shell Quantum Dots for White Light-Emitting Diodes. *Frontiers in Chemistry*, 8, (2020).
- [107] Annette Delices, Davina Moodelly, Charlotte Hurot, Yanxia Hou, Wai Li Ling, Christine Saint-Pierre, Didier Gasparutto, Gilles Nogues, Peter Reiss, and Kuntheak Kheng. Aqueous

- Synthesis of DNA-Functionalized Near-Infrared AgInS₂/ZnS Core/Shell Quantum Dots. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 12(39) :44026–44038, (2020).
- [108] Yuanhong Chen, Ting Chen, Zhe Qin, Zhixiang Xie, Mengbiao Liang, Youpeng Li, and Jian Lin. Rapid synthesis of AgInS₂ quantum dots by microwave assisted-hydrothermal method and its application in white light emitting diodes. *Journal of Alloys and Compounds*, 930 :167389, (2023).
- [109] Yasushi Hamanaka, Kento Watanabe, and Toshihiro Kuzuya. Luminescence enhancement mechanisms of AgInS₂/ZnS core/shell nanoparticles fabricated by suppressing quaternary alloying. *Journal of Luminescence*, 217 :116794, (2020).
- [110] Guy J. J. Draaisma, Damien Reardon, Albertus P. H. J. Schenning, Stefan C. J. Meskers, and Cees W. M. Bastiaansen. Ligand exchange as a tool to improve quantum dot miscibility in polymer composite layers used as luminescent down-shifting layers for photovoltaic applications. *Journal of Materials Chemistry C*, 4(24) :5747–5754, (2016).
- [111] Cheolsang Yoon, Taewoo Kim, Min-Ho Shin, Young-Geon Song, Kyusoon Shin, Young-Joo Kim, and Kangtaek Lee. Highly luminescent and stable white light-emitting diodes created by direct incorporation of Cd-free quantum dots in silicone resins using the thiol group. *Journal of Materials Chemistry C*, 3(26) :6908–6915, (2015).
- [112] Sascha Ehlert, Corinna Stegelmeier, Daniela Pirner, and Stephan Förster. A General Route to Optically Transparent Highly Filled Polymer Nanocomposites. *Macromolecules*, 48(15) :5323–5327, (2015).
- [113] Kangning Liu, Zhendong Liu, Shuangquan Yao, Shaolong Sun, Jiliang Ma, and Runcang Sun. CuInS₂ quantum dots anchored onto the three-dimensional flexible self-supporting graphene oxide array with regulatable crystallinity and defect density for efficient photocatalytic synthesis of xylonic acid. *Applied Catalysis B : Environmental*, 316 :121573, (2022).
- [114] Zixin Fang, Yan Huang, Sunhuizi Cheng, Quanshui Zhu, Weiwei Zhang, Feng Zhao, Gaoxiang Huang, Guangyu Jiang, and Feng Li. Quaternary alloyed quantum dots with a wide-ranging tunable emission for high color-rendering white light-emitting diodes. *Journal of Alloys and Compounds*, 932 :167608, (2023).

- [115] Mohsen Akbarian, Mohammad Gholinejad, Soliman Mohammadi-Samani, and Fatemeh Farjadian. Theranostic mesoporous silica nanoparticles made of multi-nuclear gold or carbon quantum dots particles serving as pH responsive drug delivery system. *Microporous and Mesoporous Materials*, 329 :111512, (2022).
- [116] Meng Liu, Ge Tang, Yi Liu, and Feng-Lei Jiang. Ligand Exchange of Quantum Dots : A Thermodynamic Perspective. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 15(7) :1975–1984, (2024).
- [117] Marcus J. Smith, Chun Hao Lin, Shengtao Yu, and Vladimir V. Tsukruk. Composite Structures with Emissive Quantum Dots for Light Enhancement. *Advanced Optical Materials*, 7(4) :1801072, (2019).
- [118] Lorena Dharmo, Francesco Carulli, Philip Nickl, Karl David Wegner, Vasile-Dan Hodoroaba, Christian Würth, Sergio Brovelli, and Ute Resch-Genger. Efficient Luminescent Solar Concentrators Based on Environmentally Friendly Cd-Free Ternary AIS/ZnS Quantum Dots. *Advanced Optical Materials*, 9(17) :2100587, (2021).
- [119] Hasan Shabbir, Edit Csapó, and Marek Wojnicki. Carbon Quantum Dots : The Role of Surface Functional Groups and Proposed Mechanisms for Metal Ion Sensing. *Inorganics*, 11(6) :262, (2023).
- [120] Julien Loste, José-Marie Lopez-Cuesta, Laurent Billon, Hélène Garay, and Maud Save. Transparent polymer nanocomposites : An overview on their synthesis and advanced properties. *Progress in Polymer Science*, 89 :133–158, (2019).
- [121] Muhammad Zulfajri, Sri Sudewi, Sri Ismulyati, Akhtar Rasool, Muhammad Adlim, and Genin Gary Huang. Carbon Dot/Polymer Composites with Various Precursors and Their Sensing Applications : A Review. *Coatings*, 11(9) :1100, (2021).
- [122] Meiling Wan, Xiao Jiang, Jianliang Nie, Qingyun Cao, Wenxu Zheng, Xianming Dong, Z. Hugh Fan, and Wuyi Zhou. Phosphor powders-incorporated polylactic acid polymeric composite used as 3D printing filaments with green luminescence properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 137(18) :48644, (2020).
- [123] Maria Luisa Saladino, Francesco Armetta, Motshabi A. Sibeko, Adriaan S. Luyt, Delia F. Chillura Martino, and Eugenio Caponetti. Preparation and characterisation of Ce :YAG -

- polycarbonate composites for white LED. *Journal of Alloys and Compounds*, 664 :726–731, (2016).
- [124] Jiurong Li, Jiancang Chen, Xiujian Zhao, Alberto Vomiero, and Xiao Gong. High-loading of organosilane-grafted carbon dots in high-performance luminescent solar concentrators with ultrahigh transparency. *Nano Energy*, 115 :108674, (2023).
- [125] Rinki Kumari, Ashok Kumar, Neeraj Kumar Mishra, and Sumanta Kumar Sahu. Polymer-Induced Emission-Active Fluorine-Embedded Carbon Dots for the Preparation of Warm WLEDs with a High Color Rendering Index. *Langmuir*, 38(30) :9389–9399, (2022).
- [126] Shenjie Li, Tianyong Zha, Xiaoyu Gong, Qi Hu, Minghui Yu, Jinyu Wu, Ruolan Li, Jiaming Wang, and Yanyan Chen. Cu–Cd–Zn–S/ZnS core/shell quantum dot/polyvinyl alcohol flexible films for white light-emitting diodes. *RSC Advances*, 10(41) :24425–24433, (2020).
- [127] Swati Mukherjee, Joicy Selvaraj, and Thangadurai Paramasivam. Ag-Doped ZnInS/ZnS Core/Shell Quantum Dots for Display Applications. *ACS Applied Nano Materials*, 4(10) :10228–10243, (2021).
- [128] Ho Kyung Lee, Ji Hyeon Kim, Il Tae Kim, Dal Ho Lee, and Chan Ho Park. Insight into the Synthetic Mechanism of Cadmium-Free Blue-Emissive Quantum Dots for Eco Light-Converting System. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 12(7) :2588–2597, (2024).
- [129] Qingchao Zhou and Zhongyi Shang. CuInS₂ Nanocrystals Embedded PMMA Composite Films : Adjustment of Polymer Molecule Weights and Application in Remote-Type White LEDs. *Nanomaterials*, 13(6) :1085, (2023).
- [130] Mohammed Salah Eddine Hamroun, Khaldoun Bachari, Lahcene Mechernene, Lakhdar Guerbous, Redouane Chebout, Ahmed Guenanou, and Allaoua Boukerika. Optical and structural properties of composites films based on Ce³⁺-doped yttrium aluminium garnet nanoparticles embedded in polystyrene. *Luminescence*, 37(7) :1208–1214, (2022).
- [131] Lili Liu, Di Wu, Shengan He, Zejian Ouyang, Junfei Zhang, Fu Du, Jiaqing Peng, Fengli Yang, and Xinyu Ye. A Reverse Strategy to Restore the Moisture-deteriorated Luminescence Properties and Improve the Humidity Resistance of Mn⁴⁺-doped Fluoride Phosphors. *Chemistry – An Asian Journal*, 15(20) :3326–3337, (2020).
- [132] Hüsniğül Yılmaz Atay. Fabrication Methods for Polymer Coatings. In *Polymer Coatings*, pages 1–20. John Wiley & Sons, Ltd, (2020).

- [133] Priscila Gonçalves Vasconcelos Sampaio, Mario Orestes Aguirre González, Paula de Oliveira Ferreira, Priscila da Cunha Jácome Vidal, Jonathan Paulo Pinheiro Pereira, Helder Rodrigues Ferreira, and Pedro Carlos Oprime. Overview of printing and coating techniques in the production of organic photovoltaic cells. *International Journal of Energy Research*, 44(13) :9912–9931, (2020).
- [134] Susu Zhang, Li Yuan, Guozheng Liang, and Aijuan Gu. Preparation of multicolor-emissive carbon dots with high quantum yields and their epoxy composites for fluorescence anti-counterfeiting and light-emitting devices. *Journal of Materials Chemistry C*, 10(21) :8441–8458, (2022).
- [135] Vasilica Țucureanu, Alina Matei, and Andrei Avram. The effect of the polymeric matrix on the emission properties of YAG-based phosphors. *Journal of Alloys and Compounds*, 844 :156136, (2020).
- [136] Qiu-Hong Zhang, Yu Tian, Cai-Feng Wang, and Su Chen. Construction of Ag-doped Zn–In–S quantum dots toward white LEDs and 3D luminescent patterning. *RSC Advances*, 6(53) :47616–47622, (2016).
- [137] Chen Li, Wei Chen, Dan Wu, Dunhang Quan, Ziming Zhou, Junjie Hao, Jing Qin, Yiwen Li, Zhubing He, and Kai Wang. Large Stokes Shift and High Efficiency Luminescent Solar Concentrator Incorporated with CuInS₂/ZnS Quantum Dots. *Scientific Reports*, 5(1) :17777, (2015).
- [138] Balamurugan Devadas and Toyoko Imae. Effect of Carbon Dots on Conducting Polymers for Energy Storage Applications. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 6(1) :127–134, (2018).
- [139] Mami Furukawa, Takuya Yamane, Tatsuya Miyazaki, Ryo Sakai, Masashi Fukawa, and Seiichi Furumi. Photoluminescence Films by Hybridization of CuInS₂ Nanocrystals and Polyacrylates. *Journal of Photopolymer Science and Technology*, 32(4) :657–660, (2019).
- [140] Francesco Meinardi, Hunter McDaniel, Francesco Carulli, Annalisa Colombo, Kirill A. Velizhanin, Nikolay S. Makarov, Roberto Simonutti, Victor I. Klimov, and Sergio Brovelli. Highly efficient large-area colourless luminescent solar concentrators using heavy-metal-free colloidal quantum dots. *Nature Nanotechnology*, 10(10) :878–885, (2015).

-
- [141] Shyam V. Vaidya, Alex Couzis, and Charles Maldarelli. Reduction in Aggregation and Energy Transfer of Quantum Dots Incorporated in Polystyrene Beads by Kinetic Entrapment due to Cross-Linking during Polymerization. *Langmuir*, 31(10) :3167–3179, (2015).
- [142] Anatol Prudnikau, Dmitriy I. Shiman, Evgenii Ksendzov, Jonathon Harwell, Ekaterina A. Bolotina, Pavel A. Nikishau, Sergei V. Kostjuk, Ifor D. W. Samuel, and Vladimir Lesnyak. Design of cross-linked polyisobutylene matrix for efficient encapsulation of quantum dots. *Nanoscale Advances*, 3(5) :1443–1454, (2021).
- [143] Christian Decker. Polymérisation sous rayonnement UV. *Plastiques et composites*, (2000).
- [144] Tawfik A. Khattab, Mohamed Rehan, Yousry Hamdy, and Tharwat I. Shaheen. Facile Development of Photoluminescent Textile Fabric via Spray Coating of Eu(II)-Doped Strontium Aluminate. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 57(34) :11483–11492, (2018).
- [145] Esraa Ahmed, Dalia Maamoun, Meram S. Abdelrahman, Talaat M. Hassan, and Tawfik A. Khattab. Imparting cotton textiles glow-in-the-dark property along with other functional properties : photochromism, flame-retardant, water-repellency, and antimicrobial activity. *Cellulose*, 30(6) :4041–4055, (2023).
- [146] Meram S. Abdelrahman, Shimaa S. M. Elhadad, Mehrez E. El-Naggar, Hatem E. Gaffer, and Tawfik A. Khattab. Ultraviolet-Sensitive Photoluminescent Spray-Coated Textile. *Coatings*, 12(11) :1686, (2022).
- [147] Hossam E. Emam, Mahmoud El-Shahat, Mohamed S. Hasanin, and Hanan B. Ahmed. Potential military cotton textiles composed of carbon quantum dots clustered from 4-(2,4-dichlorophenyl)-6-oxo-2-thioxohexahydropyrimidine-5-carbonitrile. *Cellulose*, 28(15) :9991–10011, (2021).
- [148] Yuan Yu, Jian Wang, Jidong Wang, Jing Li, Yanan Zhu, Xiaoqiang Li, Xiaolei Song, and Mingqiao Ge. Highly fluorescent cotton fiber based on luminescent carbon nanoparticles via a two-step hydrothermal synthesis method. *Cellulose*, 24(4) :1669–1677, (2017).
- [149] Yasmeen A. S. Hameed, Nasser A. Alamrani, Sahar Sallam, Saham F. Ibarhiam, Albandary Almahri, Ali Q. Alorabi, and Nashwa M. El-Metwaly. Development of photoluminescent viscose fibers integrated with polymer containing lanthanide-doped phosphor. *Microscopy Research and Technique*, 87(3) :591–601, (2024).

- [150] Ji Cao, Haixiao Xu, Xiaoming Li, and Yu Gu. Colored Daytime Radiative Cooling Textiles Supported by Semiconductor Quantum Dots. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 15(15) :19480–19489, (2023).
- [151] Jing Zhao, Jiayao Zhu, Yutong Li, Luxiang Wang, Yue Dong, Zimu Jiang, Chengwei Fan, Yali Cao, Rui Sheng, Anjie Liu, Su Zhang, Huaihe Song, Diansheng Jia, and Zhuangjun Fan. Graphene Quantum Dot Reinforced Electrospun Carbon Nanofiber Fabrics with High Surface Area for Ultrahigh Rate Supercapacitors. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 12(10) :11669–11678, (2020).
- [152] Monique Cotrim and Rodrigo Oréfice. Biocompatible and fluorescent polycaprolactone/silk electrospun nanofiber yarns loaded with carbon quantum dots for biotextiles. *Polymers for Advanced Technologies*, 32(1) :87–96, (2021).
- [153] Tian Tian, Meifang Yang, Yuxuan Fang, Shuo Zhang, Yuxin Chen, Lianzhou Wang, and Wu-Qiang Wu. Large-area waterproof and durable perovskite luminescent textiles. *Nature Communications*, 14(1) :234, (2023).
- [154] Jumpei Ueda and Setsuhisa Tanabe. Review of luminescent properties of Ce^{3+} -doped garnet phosphors : New insight into the effect of crystal and electronic structure. *Optical Materials : X*, 1 :100018, (2019).
- [155] Heleen F. Sijbom, Reinert Verstraete, Jonas J. Joos, Dirk Poelman, and Philippe F. Smet. $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ as a red phosphor for displays and warm-white LEDs : a review of properties and perspectives. *Optical Materials Express*, 7(9) :3332, (2017).
- [156] Ziyang Hou, Xueyuan Tang, Xuefang Luo, Tianliang Zhou, Lin Zhang, and Rong-Jun Xie. A green synthetic route to the highly efficient $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ narrow-band red phosphor for warm white light-emitting diodes. *Journal of Materials Chemistry C*, 6(11) :2741–2746, (2018).
- [157] Yang Ding, Chunhua Wang, Lang Pei, Qinan Mao, Sateesh Bandaru, Runtian Zheng, Soumyajit Maitra, Meijiao Liu, Li-Hua Chen, Bao-Lian Su, and Jiasong Zhong. Mn^{4+} activated phosphors in photoelectric and energy conversion devices. *Journal of Energy Chemistry*, 86 :277–299, (2023).
- [158] St Oprea, S Vlad, and A Stanciu. Optimization of the synthesis of polyurethane acrylates with polyester compounds. *European Polymer Journal*, 36(11) :2409–2416, (2000).

-
- [159] Yuanhua Sang, Hong Liu, Yaohui Lv, Jiyang Wang, Ting Chen, Duo Liu, Xiaolin Zhang, Haiming Qin, Xiaoning Wang, and Robert I. Boughton. Yttrium aluminum garnet nanoparticles synthesized by nitrate decomposition and their low temperature densification behavior. *Journal of Alloys and Compounds*, 490(1-2) :459–462, (2010).
- [160] Xin Huang and Lei Zhang. A study of polylactic Acid/ $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ composite luminescent materials : design, preparation, and properties. *Materials Research Express*, 11(1) :015303, (2024).
- [161] Paulraj Arunkumar, Yoon Hwa Kim, Ha Jun Kim, Sanjith Unithrattil, and Won Bin Im. Hydrophobic Organic Skin as a Protective Shield for Moisture-Sensitive Phosphor-Based Optoelectronic Devices. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9(8) :7232–7240, (2017).
- [162] Virginija Jankauskaitė, Algirdas Lazauskas, Egidijus Griškonis, Aistė Lisauskaitė, and Kristina Žukienė. UV-Curable Aliphatic Silicone Acrylate Organic–Inorganic Hybrid Coatings with Antibacterial Activity. *Molecules : A Journal of Synthetic Chemistry and Natural Product Chemistry*, 22(6) :964, (2017).
- [163] Tapan Kanai, T.K. Mahato, and Dharendra Kumar. Synthesis and characterization of novel silicone acrylate–soya alkyd resin as binder for long life exterior coatings. *Progress in Organic Coatings*, 58(4) :259–264, (2007).
- [164] F. Bénard, B. Mailhot, J. Mallégol, and J. L. Gardette. Photoageing of an electron beam cured polyurethane acrylate resin. *Polymer Degradation and Stability*, 93(6) :1122–1130, (2008).
- [165] Greta Inkrataite, Akvile Zabaliute-Karaliune, Justina Aglinskaite, Pranciskus Vitta, Kristina Kristinaityte, Arunas Marsalka, and Ramunas Skaudzius. Study of YAG : Ce and Polymer Composite Properties for Application in LED Devices. *ChemPlusChem*, 85(7) :1504–1510, (2020).
- [166] Leandro Ludueña, Diana Fasce, Vera Alvarez, and Pablo Stefani. Nanocellulose from rice husk following alkaline treatment to remove silica. *Bioresources*, 6, (2011).
- [167] M. K. Mohamad Haafiz, S. J. Eichhorn, Azman Hassan, and M. Jawaid. Isolation and characterization of microcrystalline cellulose from oil palm biomass residue. *Carbohydrate Polymers*, 93(2) :628–634, (2013).

- [168] Wenshuai Chen, Haipeng Yu, Yixing Liu, Yunfei Hai, Mingxin Zhang, and Peng Chen. Isolation and characterization of cellulose nanofibers from four plant cellulose fibers using a chemical-ultrasonic process. *Cellulose*, 18 :433–442, (2011).
- [169] Genny Pastore, Serena Gabrielli, Roberto Giacomantonio, Gabriele Lupidi, Sabrina Capodaglio, Francesca Stella, Ezio Leone, Tommaso Compagnucci, and Enrico Marcantoni. An efficient synthesis of bio-based Poly(urethane-acrylate) by SiO₂-Supported CeCl₃·7H₂O–NaI as recyclable Catalyst. *Results in Materials*, 15 :100294, (2022).
- [170] Xiaoquan Li, Fuping Bian, Jiwen Hu, Shi Li, Xuefeng Gui, and Shudong Lin. One-step synthesis of novel multifunctional silicone acrylate prepolymers for use in UV-curable coatings. *Progress in Organic Coatings*, 163 :106601, (2022).
- [171] Jingfeng Zhang, Guorui Gu, Xiaoxuan Di, Weidong Xiang, and Xiaojuan Liang. Optical characteristics of Ce,Eu :YAG single crystal grown by Czochralski method. *Journal of Rare Earths*, 37(2) :145–150, (2019).
- [172] Denghui Xu, Shijie Wang, Yimin Wang, Yun Liu, Chaohong Dong, Zhiming Jiang, and Ping Zhu. Preparation and Mechanism of Flame-Retardant Cotton Fabric with Phosphoramidate Siloxane Polymer through Multistep Coating. *Polymers*, 12(7) :1538, (2020).
- [173] Zhiwei Long, Wenda Zhang, Junhang Tian, Guantong Chen, Yuanhong Liu, and Ronghui Liu. Recent research on the luminous mechanism, synthetic strategies, and applications of CuInS₂ quantum dots. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 8(4) :880–897, (2021).
- [174] Patrycja Kowalik, Sebastian G. Mucha, Katarzyna Matczyszyn, Piotr Bujak, Leszek M. Mazur, Andrzej Ostrowski, Angelika Kmita, Marta Gajewska, and Adam Pron. Heterogeneity induced dual luminescence properties of AgInS₂ and AgInS₂–ZnS alloyed nanocrystals. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 8(14) :3450–3462, (2021).
- [175] Steven M. Kobosko and Prashant V. Kamat. Indium-Rich AgInS₂–ZnS Quantum Dots - Ag-/Zn-Dependent Photophysics and Photovoltaics. *The Journal of Physical Chemistry C*, 122(26) :14336–14344, (2018).
- [176] Shanna-Kay Ming, Richard A. Taylor, Paul D. McNaughter, David J. Lewis, Marina A. Leontiadou, and Paul O’Brien. Tunable structural and optical properties of CuInS₂ colloidal quantum dots as photovoltaic absorbers. *RSC Advances*, 11(35) :21351–21358, (2021).

-
- [177] Rin Yokoi, Yasushi Hamanaka, and Toshihiro Kuzuya. Size-dependent radiative recombination characteristics of isolated CuInS₂ nanocrystals. *Journal of Luminescence*, 252 :119353, (2022).
- [178] Yasushi Hamanaka, Tetsuya Ogawa, Masakazu Tsuzuki, and Toshihiro Kuzuya. Photoluminescence Properties and Its Origin of AgInS₂ Quantum Dots with Chalcopyrite Structure. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(5) :1786–1792, (2011).
- [179] Kazutaka Iida, Yota Uehigashi, and DaeGwi Kim. Origin of photoluminescence of water-soluble CuInS₂ quantum dots prepared via a hydrothermal method. *RSC Advances*, 11(53) :33186–33191, (2021).
- [180] O. Stroyuk, F. Weigert, A. Raevskaya, F. Spranger, C. Würth, U. Resch-Genger, N. Gaponik, and D. R. T. Zahn. Inherently Broadband Photoluminescence in Ag–In–S/ZnS Quantum Dots Observed in Ensemble and Single-Particle Studies. *The Journal of Physical Chemistry C*, 123(4) :2632–2641, (2019).
- [181] Irina V. Martynenko, Anvar S. Baimuratov, Florian Weigert, José X. Soares, Lorena Dharmo, Philip Nickl, Ilona Doerfel, Jutta Pauli, Ivan D. Rukhlenko, Alexander V. Baranov, and Ute Resch-Genger. Photoluminescence of Ag-In-S/ZnS quantum dots : Excitation energy dependence and low-energy electronic structure. *Nano Research*, 12(7) :1595–1603, (2019).
- [182] Kathryn E. Knowles, Kimberly H. Hartstein, Troy B. Kilburn, Arianna Marchioro, Heidi D. Nelson, Patrick J. Whitham, and Daniel R. Gamelin. Luminescent Colloidal Semiconductor Nanocrystals Containing Copper : Synthesis, Photophysics, and Applications. *Chemical Reviews*, 116(18) :10820–10851, (2016).
- [183] Jianhui Sun, Michio Ikezawa, Xiuying Wang, Pengtao Jing, Haibo Li, Jialong Zhao, and Yasuaki Masumoto. Photocarrier recombination dynamics in ternary chalcogenide CuInS₂ quantum dots. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(18) :11981–11989, (2015).
- [184] Ali Imran Channa, Xin Li, Xin Tong, and Zhiming M. Wang. Core/Shell Quantum-Dot-Based Solar-Driven Photoelectrochemical Cells. In Xin Tong and Zhiming M. Wang, editors, *Core/Shell Quantum Dots : Synthesis, Properties and Devices*, Lecture Notes in Nanoscale Science and Technology, pages 257–286. Springer International Publishing, (2020).

- [185] Liwei Liu, Rui Hu, Wing-Chueng Law, Indrajit Roy, Jing Zhu, Ling Ye, Siyi Hu, Xihe Zhang, and Ken-Tye Yong. Optimizing the synthesis of red- and near-infrared CuInS₂ and AgInS₂ semiconductor nanocrystals for bioimaging. *Analyst*, 138(20) :6144–6153, (2013).
- [186] Dmitry Aldakov, Aurélie Lefrançois, and Peter Reiss. Ternary and quaternary metal chalcogenide nanocrystals : synthesis, properties and applications. *Journal of Materials Chemistry C*, 1(24) :3756–3776, (2013).
- [187] Zehao Hu, Ting Chen, Zhixiang Xie, Chunxian Guo, Weihui Jiang, Yuanhong Chen, and Yanqiao Xu. Emission tunable AgInS₂ quantum dots synthesized via microwave method for white light-emitting diodes application. *Optical Materials*, 124 :111975, (2022).
- [188] Behtash Shakeri and Robert W. Meulenbergh. A Closer Look into the Traditional Purification Process of CdSe Semiconductor Quantum Dots. *Langmuir*, 31(49) :13433–13440, (2015).
- [189] Xin Wang, Cuiping Xie, Jiasong Zhong, Xiaojuan Liang, and Weidong Xiang. Synthesis and temporal evolution of Zn-doped AgInS₂ quantum dots. *Journal of Alloys and Compounds*, 648 :127–133, (2015).
- [190] Céline Rivaux, Tugce Akdas, Ranjana Yadav, Omar El-Dahshan, Davina Moodelly, Wai Li Ling, Dmitry Aldakov, and Peter Reiss. Continuous Flow Aqueous Synthesis of Highly Luminescent AgInS₂ and AgInS₂ /ZnS Quantum Dots. *The Journal of Physical Chemistry C*, 126(48) :20524–20534, (2022).
- [191] B. V. Lopushanska, Yu. M. Azhniuk, V. V. Lopushansky, Sh. B. Molnar, I. P. Studeniyak, O. V. Selyshchev, and D. R. T. Zahn. Synthesis from aqueous solutions and optical properties of Ag–In–S quantum dots. *Applied Nanoscience*, 10(12) :4909–4921, (2020).
- [192] Volodymyr Dzhagan, Oleksandr Selyshchev, Oleksandra Raievska, Oleksandr Stroyuk, Lukas Hertling, Nazar Mazur, Mykhailo Ya. Valakh, and Dietrich R. T. Zahn. Phonon Spectra of Strongly Luminescent Nonstoichiometric Ag–In–S, Cu–In–S, and Hg–In–S Nanocrystals of Small Size. *The Journal of Physical Chemistry C*, 124(28) :15511–15522, (2020).
- [193] A. G. Milekhin, N. A. Yeryukov, L. L. Sveshnikova, T. A. Duda, C. Himcinschi, E. I. Zenkevich, and D. R. T. Zahn. Resonant Raman scattering of ZnS, ZnO, and ZnS/ZnO core/shell quantum dots. *Applied Physics A*, 107(2) :275–278, (2012).

-
- [194] Volodymyr Dzhagan, Alexander P Litvinchuk, Mykhailo Ya Valakh, and Dietrich R T Zahn. Phonon Raman spectroscopy of nanocrystalline multinary chalcogenides as a probe of complex lattice structures. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 35(10) :103001, (2023).
- [195] Volodymyr Dzhagan, Björn Kempken, Mykhailo Valakh, Jürgen Parisi, Joanna Kolny-Olesiak, and Dietrich R. T. Zahn. Probing the structure of CuInS₂-ZnS core-shell and similar nanocrystals by Raman spectroscopy. *Applied Surface Science*, 395 :24–28, (2017).
- [196] Eun-Pyo Jang, Woo-Seuk Song, Ki-Heon Lee, and Heesun Yang. Preparation of a photo-degradation- resistant quantum dot–polymer composite plate for use in the fabrication of a high-stability white-light-emitting diode. *Nanotechnology*, 24(4) :045607, (2013).
- [197] Théo Chevallier. *Photoluminescence et couplage plasmonique des nanocristaux d'AgInS₂-ZnS*. PhD thesis, Grenoble Alpes, (2015).
- [198] Davina Moodelly, Patrycja Kowalik, Piotr Bujak, Adam Pron, and Peter Reiss. Synthesis, photophysical properties and surface chemistry of chalcopyrite-type semiconductor nanocrystals. *Journal of Materials Chemistry C*, 7(38) :11665–11709, (2019).
- [199] Théo Chevallier, Gilles Le Blevenec, and Frédéric Chandezon. Photoluminescence properties of AgInS₂ –ZnS nanocrystals : the critical role of the surface. *Nanoscale*, 8(14) :7612–7620, (2016).
- [200] Carolina Carrillo-Carrión, Soledad Cárdenas, Bartolomé M. Simonet, and Miguel Valcárcel. Quantum dots luminescence enhancement due to illumination with UV/Vis light. *Chemical Communications*, (35) :5214, (2009).
- [201] Patrick Frederix, Dave van den Heuvel, Hans Gerritsen, Ageeth Bol, Joost van Lingen, Celso Donegá, and Andries Meijerink. Photooxidation and Photobleaching of Single CdSe/ZnS Quantum Dots Probed by Room-Temperature Time-Resolved Spectroscopy. *Phys. Chem. B*, 105, (2001).
- [202] Hongyu Yang, Lei Zhang, Ying Tang, Wenbin Xiang, Xiaoyong Wang, Min Xiao, Yiping Cui, and Jiayu Zhang. Enhanced Multiexciton Emission Property in Gradient Alloy Core/Shell CdZnSeS/ZnS Quantum Dots : Balance between Surface Passivation and Strain-Induced Lattice Defect. *The Journal of Physical Chemistry C*, 125(19) :10759–10767, (2021).

- [203] Laurence W. McKeen. *Permeability Properties of Plastics and Elastomers*. Elsevier edition, (2011).
- [204] L. M Robeson. Polymer membranes for gas separation. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 4(6) :549–552, (1999).
- [205] Momo Shiraishi, Yoshiki Iso, and Tetsuhiko Isobe. Transparent Nanocomposites Comprising Ligand-Exchanged CuInS₂/ZnS Quantum Dots and UV-Cured Resin for Wavelength Converters. *ACS Omega*, 7, (2022).
- [206] Xuan Yang, Shuling Zhou, Xinfeng Zhang, Linyi Xiang, Bin Xie, and Xiaobing Luo. Enhancing oxygen/moisture resistance of quantum dots by short-chain, densely cross-linked silica glass network. *Nanotechnology*, 33(46) :465202, (2022).
- [207] Anunay Samanta, Satyajit Patra, and Sudipta Seth. Effect of Controlled Deposition of ZnS Shell on the Photo-stability of CdTe Quantum Dots as Studied by Conventional Fluorescence and FCS Techniques. *Chemphyschem : a European journal of chemical physics and physical chemistry*, 16, (2015).
- [208] Fensha Cai, Bing Bai, Qianqian Wu, Rui Xu, Chaoyu Xiang, Xuyong Yang, Guohua Jia, and Zuliang Du. Blue Quantum Dot Light-Emitting Diodes toward Full-Color Displays : Materials, Devices, and Large-Scale Fabrication. *Nano Letters*, 25(1) :1–15, (2025).
- [209] Xiaoyou Xu, Robert Ray, Yunlong Gu, Harry J. Ploehn, Latha Gearheart, Kyle Raker, and Walter A. Scrivens. Electrophoretic Analysis and Purification of Fluorescent Single-Walled Carbon Nanotube Fragments. *Journal of the American Chemical Society*, 126(40) :12736–12737, (2004).
- [210] Sheng-Tao Yang, Xin Wang, Haifang Wang, Fushen Lu, Pengju G. Luo, Li Cao, Mohammed J. Meziani, Jia-Hui Liu, Yuanfang Liu, Min Chen, Yipu Huang, and Ya-Ping Sun. Carbon Dots as Nontoxic and High-Performance Fluorescence Imaging Agents. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(42) :18110–18114, (2009).
- [211] Chih-Yu Chung, Yu-Ju Chen, Chia-Hui Kang, Hung-Yun Lin, Chih-Ching Huang, Pang-Hung Hsu, and Han-Jia Lin. Toxic or Not Toxic, That Is the Carbon Quantum Dot’s Question : A Comprehensive Evaluation with Zebrafish Embryo, Eleutheroembryo, and Adult Models. *Polymers*, 13(10) :1598, (2021).

-
- [212] Fanyong Yan, Yingxia Jiang, Xiaodong Sun, Zhangjun Bai, Yan Zhang, and Xuguang Zhou. Surface modification and chemical functionalization of carbon dots : a review. *Microchimica Acta*, 185(9) :424, (2018).
- [213] Areeba Khayal, Vinars Dawane, Mohammed A. Amin, Vineet Tirth, Virendra Kumar Yadav, Ali Algahtani, Samreen Heena Khan, Saiful Islam, Krishna Kumar Yadav, and Byong-Hun Jeon. Advances in the Methods for the Synthesis of Carbon Dots and Their Emerging Applications. *Polymers*, 13(18) :3190, (2021).
- [214] Jiurong Li, Xiujuan Zhao, and Xiao Gong. The Emerging Star of Carbon Luminescent Materials : Exploring the Mysteries of the Nanolight of Carbon Dots for Optoelectronic Applications. *Small*, 20(31) :2400107, (2024).
- [215] Shuo Li, Lin Li, Hanyu Tu, Hao Zhang, Debbie S. Silvester, Craig E. Banks, Guoqiang Zou, Hongshuai Hou, and Xiaobo Ji. The development of carbon dots : From the perspective of materials chemistry. *Materials Today*, 51 :188–207, (2021).
- [216] Luka Đorđević, Francesca Arcudi, Michele Cacioppo, and Maurizio Prato. A multifunctional chemical toolbox to engineer carbon dots for biomedical and energy applications. *Nature Nanotechnology*, 17(2) :112–130, (2022).
- [217] Robert Ludmerczki, Stefania Mura, Carlo Maria Carbonaro, Istvan M. Mandity, Massimo Carraro, Nina Senes, Sebastiano Garroni, Gaetano Granozzi, Laura Calvillo, Sergio Marras, Luca Malfatti, and Plinio Innocenzi. Carbon Dots from Citric Acid and its Intermediates Formed by Thermal Decomposition. *Chemistry – A European Journal*, 25(51) :11963–11974, (2019).
- [218] Jin Li, Kai Tang, Jianxin Yu, Hanqin Wang, Mingli Tu, and Xiaobo Wang. Nitrogen and chlorine co-doped carbon dots as probe for sensing and imaging in biological samples. *Royal Society Open Science*, 6(1) :181557, (2019).
- [219] Jian-Yong Wei, Qing Lou, Jin-Hao Zang, Zhi-Yu Liu, Yang-Li Ye, Cheng-Long Shen, Wen-Bo Zhao, Lin Dong, and Chong-Xin Shan. Scalable Synthesis of Green Fluorescent Carbon Dot Powders with Unprecedented Efficiency. *Advanced Optical Materials*, 8(7) :1901938, (2020).

- [220] Zitong Wei, Wenyi Lu, Ximin Wang, Jiping Ni, Umme Hani Prova, Chunxia Wang, and Guoyong Huang. Harnessing versatile dynamic carbon precursors for multi-color emissive carbon dots. *Journal of Materials Chemistry C*, 10(6) :1932–1967, (2022).
- [221] Corneliu Sergiu Stan, Petronela Gospei Horlescu, Laura Elena Ursu, Marcel Popa, and Cristina Albu. Facile preparation of highly luminescent composites by polymer embedding of carbon dots derived from N-hydroxyphthalimide. *Journal of Materials Science*, 52(1) :185–196, (2017).
- [222] Loredana Stan, Irina Volf, Corneliu S. Stan, Cristina Albu, Adina Coroaba, Laura E. Ursu, and Marcel Popa. Intense Blue Photo Emissive Carbon Dots Prepared through Pyrolytic Processing of Ligno-Cellulosic Wastes. *Nanomaterials*, 13(1) :131, (2023).
- [223] C. S. Stan, C. Albu, A. Coroaba, M. Popa, and D. Sutiman. One step synthesis of fluorescent carbon dots through pyrolysis of N-hydroxysuccinimide. *Journal of Materials Chemistry C*, 3(4) :789–795, (2015).
- [224] Fanlin Zu, Fanyong Yan, Zhangjun Bai, Jinxia Xu, Yinyin Wang, Yicun Huang, and Xu-guang Zhou. The quenching of the fluorescence of carbon dots : A review on mechanisms and applications. *Microchimica Acta*, 184(7) :1899–1914, (2017).
- [225] Mingxiu Lei, Yanting Xie, Lin Chen, Xinghua Liu, Yongzhen Yang, Jingxia Zheng, and Qiang Li. Surface state modulation of blue-emitting carbon dots with high quantum yield and high product yield. *RSC Advances*, 12(42) :27431–27441, (2022).
- [226] Mei Wen, Li Voon Ng, Jason A Payne, Lorraine F Francis, L E Scriven, and Alon V McCormick. Kinetic Study of Free-Radical Polymerization of Multifunctional Acrylates and Methacrylates. page 6, (1997).
- [227] Ke Sun, Yijun Zhang, Di Zhu, Xiaotong Peng, Jing Zhang, Tao Gong, Ming Ma, and Pu Xiao. Visible-light photopolymerization activated by nanocarbon materials as photocatalysts. *Journal of Photochemistry and Photobiology C : Photochemistry Reviews*, 57 :100637, (2023).
- [228] Wiktoria Tomal, Tomasz Świergosz, Maciej Pilch, Wiktor Kasprzyk, and Joanna Ortyl. New horizons for carbon dots : quantum nano-photoinitiating catalysts for cationic photopolymerization and three-dimensional (3D) printing under visible light. *Polymer Chemistry*, 12(25) :3661–3676, (2021).

- [229] Ruiping Li, Hongda Guo, Xiongfei Luo, Qunying Wang, Yulian Pang, Shujun Li, Shouxin Liu, Jian Li, Bernd Strehmel, and Zhijun Chen. Type I Photoinitiator Based on Sustainable Carbon Dots. *Angewandte Chemie International Edition*, 63(29) :e202404454, (2024).
- [230] Lin Ai, Yisen Yang, Boyang Wang, Junbiao Chang, Zhiyong Tang, Bai Yang, and Siyu Lu. Insights into photoluminescence mechanisms of carbon dots : advances and perspectives. *Science Bulletin*, 66(8) :839–856, (2021).
- [231] Monoj Kumar Barman and Amitava Patra. Current status and prospects on chemical structure driven photoluminescence behaviour of carbon dots. *Journal of Photochemistry and Photobiology C : Photochemistry Reviews*, 37 :1–22, (2018).
- [232] Nikita V. Tepliakov, Evgeny V. Kundelev, Pavel D. Khavlyuk, Yuan Xiong, Mikhail Yu. Leonov, Weiren Zhu, Alexander V. Baranov, Anatoly V. Fedorov, Andrey L. Rogach, and Ivan D. Rukhlenko. sp²–sp³-Hybridized Atomic Domains Determine Optical Features of Carbon Dots. *ACS Nano*, 13(9) :10737–10744, (2019).
- [233] Boyang Wang, Jingkun Yu, Laizhi Sui, Shoujun Zhu, Zhiyong Tang, Bai Yang, and Siyu Lu. Rational Design of Multi-Color-Emissive Carbon Dots in a Single Reaction System by Hydrothermal. *Advanced Science*, 8(1) :2001453, (2021).
- [234] Hui Luo, Nikolaos Papaioannou, Enrico Salvadori, Maxie M. Roessler, Gereon Ploenes, Ernst R. H. van Eck, Liviu C. Tanase, Jingyu Feng, Yiwei Sun, Yan Yang, Mohsen Danaie, Ana Belen Jorge, Andrei Sapelkin, James Durrant, Stoichko D. Dimitrov, and Maria-Magdalena Titirici. Manipulating the Optical Properties of Carbon Dots by Fine-Tuning their Structural Features. *ChemSusChem*, 12(19) :4432–4441, (2019).
- [235] Yatao Pan, Lulu Qiao, Zhichao Zhu, Xia Ran, Yanmin Kuang, Zhen Chi, Yulu He, Renming Liu, and Lijun Guo. Highly enhanced photoluminescence and suppressed blinking of N-doped carbon dots by targeted passivation of amine group for mechanistic insights and Vis-NIR excitation bioimaging application. *Carbon*, 213 :118212, (2023).
- [236] Rajkumar Sekar, Nagaraj Basavegowda, Saktishree Jena, Santhoshkumar Jayakodi, Pandian Elumalai, Amballa Chaitanyakumar, Prathap Somu, and Kwang-Hyun Baek. Recent Developments in Heteroatom/Metal-Doped Carbon Dot-Based Image-Guided Photodynamic Therapy for Cancer. *Pharmaceutics*, 14(9) :1869, (2022).

- [237] Kai Jiang, Xiangyu Feng, Xiaolu Gao, Yuhui Wang, Congzhong Cai, Zhongjun Li, and Hengwei Lin. Preparation of Multicolor Photoluminescent Carbon Dots by Tuning Surface States. *Nanomaterials*, 9(4) :529, (2019).
- [238] Huy A. Nguyen, Indrajit Srivastava, Dipanjan Pan, and Martin Gruebele. Unraveling the Fluorescence Mechanism of Carbon Dots with Sub-Single-Particle Resolution. *ACS Nano*, 14(5) :6127–6137, (2020).
- [239] Yuxin Zheng, Kamile Arkin, Jiawei Hao, Siyi Zhang, Wei Guan, Lingling Wang, Yingna Guo, and Qingkun Shang. Multicolor Carbon Dots Prepared by Single-Factor Control of Graphitization and Surface Oxidation for High-Quality White Light-Emitting Diodes. *Advanced Optical Materials*, 9(19) :2100688, (2021).
- [240] Sathishkumar Munusamy, Triveni Rajashekhar Mandlimath, Puchakayala Swetha, Abdullah G. Al-Sehemi, Mehboobali Pannipara, Sivasankar Koppala, Paramasivam Shanmugam, Supakorn Boonyuen, Ramyakrishna Pothu, and Rajender Boddula. Nitrogen-doped carbon dots : Recent developments in its fluorescent sensor applications. *Environmental Research*, 231 :116046, (2023).
- [241] Yunyun Wu, Sara S. Mechael, Cecilia Lerma, R. Stephen Carmichael, and Tricia Breen Carmichael. Stretchable Ultrasheer Fabrics as Semitransparent Electrodes for Wearable Light-Emitting e-Textiles with Changeable Display Patterns. *Matter*, 2(4) :882–895, (2020).
- [242] Xin-Wang Yu, Xiaoyang Liu, Yao-Wen Jiang, Yan-Hong Li, Ge Gao, Ya-Xuan Zhu, Fengming Lin, and Fu-Gen Wu. Rose Bengal-Derived Ultrabright Sulfur-Doped Carbon Dots for Fast Discrimination between Live and Dead Cells. *Analytical Chemistry*, 94(10) :4243–4251, (2022).
- [243] Tengfei Li, Chuanguang Wu, Mingsheng Yang, Bowen Li, Xiaorong Yan, Xiaoran Zhu, Haiping Yu, Mingjun Hu, and Jun Yang. Long-Lived Color-Tunable Room-Temperature Phosphorescence of Boron-Doped Carbon Dots. *Langmuir*, 38(7) :2287–2293, (2022).
- [244] Tianze Li, Wei Shi, Quanxing Mao, and Xuwei Chen. Regulating the photoluminescence of carbon dots via a green fluorine-doping-derived surface-state-controlling strategy. *Journal of Materials Chemistry C*, 9(48) :17357–17364, (2021).
- [245] Dineshkumar Sengottuvelu, Abdul Kalam Shaik, Satish Mishra, Humayun Ahmad, Mahsa Abbaszadeh, Nathan I. Hammer, and Santanu Kundu. Multicolor Nitrogen-Doped Carbon

- Quantum Dots for Environment-Dependent Emission Tuning. *ACS Omega*, 7(31) :27742–27754, (2022).
- [246] Sasi Divya, Satya Narayan, Sri Rama Koti Ainavarapu, and Deepa Khushalani. Insight into the Excitation-Dependent Fluorescence of Carbon Dots. *ChemPhysChem*, 20(7) :984–990, (2019).
- [247] Abu Bakar Siddique, Syed Minhaz Hossain, Ashit Kumar Pramanick, and Mallar Ray. Excitation dependence and independence of photoluminescence in carbon dots and graphene quantum dots : insights into the mechanism of emission. *Nanoscale*, 13(39) :16662–16671, (2021).
- [248] Kenta Hagiwara, Satoshi Horikoshi, and Nick Serpone. Photoluminescent Carbon Quantum Dots : Synthetic Approaches and Photophysical Properties. *Chemistry – A European Journal*, 27(37) :9466–9481, (2021).
- [249] Ming Fu, Florian Ehrat, Yu Wang, Karolina Z. Milowska, Claas Reckmeier, Andrey L. Rogach, Jacek K. Stolarczyk, Alexander S. Urban, and Jochen Feldmann. Carbon Dots : A Unique Fluorescent Cocktail of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Nano Letters*, 15(9) :6030–6035, (2015).
- [250] Peilong Liao, Jianbin Huang, Yun Yan, and Ben Zhong Tang. Clusterization-triggered emission (CTE) : one for all, all for one. *Materials Chemistry Frontiers*, 5(18) :6693–6717, (2021).
- [251] Cristina Blasco-Navarro, Carlos Alonso-Moreno, and Iván Bravo. From Traditional Nanoparticles to Cluster-Triggered Emission Polymers for the Generation of Smart Nanotheranostics in Cancer Treatment. *Journal of Nanotheranostics*, 6(1) :3, (2025).
- [252] Oleg Dimitriev, Dmytro Kysil, Alexander Zaderko, Oksana Isaieva, Andrii Vasin, Yuri Piryatinski, Mats Fahlman, and Alexei Nazarov. Photoluminescence quantum yield of carbon dots : emission due to multiple centers versus excitonic emission. *Nanoscale Advances*, 6(8) :2185–2197, (2024).
- [253] Linhong Liao, Junchao Qi, Jie Gao, Xiaowei Qu, Zhiyuan Hu, Boyi Fu, and Fengshou Wu. Nitrogen-Doped Carbon Quantum Dots with Photoactivation Properties for Ultraviolet Ray Detection. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 16(32) :42632–42640, (2024).

- [254] Lei Jiang, Haizhen Ding, Siyu Lu, Ting Geng, Guanjun Xiao, Bo Zou, and Hong Bi. Photoactivated Fluorescence Enhancement in F,N-Doped Carbon Dots with Piezochromic Behavior. *Angewandte Chemie International Edition*, (2019).
- [255] Quan Xu, Yao Liu, Chun Gao, Jianfei Wei, Hongjun Zhou, Yusheng Chen, Chenbo Dong, Theruvakkattil Sreenivasan Sreeprasad, Neng Li, and Zhenhai Xia. Synthesis, mechanistic investigation, and application of photoluminescent sulfur and nitrogen co-doped carbon dots. *Journal of Materials Chemistry C*, 3(38) :9885–9893, (2015).
- [256] Zaheri Mahmud, Aklima Nasrin, Mahbub Hassan, and Vincent G. Gomes. 3D-printed polymer nanocomposites with carbon quantum dots for enhanced properties and in situ monitoring of cardiovascular stents. *Polymers for Advanced Technologies*, 33(3) :980–990, (2022).
- [257] Poushali Das, Sayan Ganguly, Parham Khoshbakht Marvi, Masoomeh Sherazee, Xiaowu (Shirley) Tang, Seshasai Srinivasan, and Amin Reza Rajabzadeh. Carbon Dots Infused 3D Printed Cephalopod Mimetic Bactericidal and Antioxidant Hydrogel for Uniaxial Mechano-Fluorescent Tactile Sensor. *Advanced Materials*, 36(48) :2409819, (2024).
- [258] Weisheng Guo, Na chen, Yu Tu, Chunhong Dong, Bingbo Zhang, Chunhong Hu, and Jin Chang. Synthesis of Zn-Cu-In-S/ZnS Core/Shell Quantum Dots with Inhibited Blue-Shift Photoluminescence and Applications for Tumor Targeted Bioimaging. *Theranostics*, 3(2) :99–108, (2013).
- [259] Aishee Dey and Sudarsan Neogi. Oxygen scavengers for food packaging applications : A review. *Trends in Food Science & Technology*, 90 :26–34, (2019).
- [260] Agilent. UV-Vis Spectroscopy. <https://www.agilent.com/en/support/molecular-spectroscopy/uv-vis-uv-vis-nir-spectroscopy/uv-vis-spectroscopy-spectrophotometer-basics> [Consulté le 23/10/2023].
- [261] Bernard Valeur. *Molecular Fluorescence : Principles and Applications*. Wiley, 1 edition, (2001).
- [262] Photonics Marketplace. Imaging Colorimetry : Accuracy in Display and Light Source Metrology. https://www.photonics.com/Articles/Imaging_Colorimetry_Accuracy_in_Display_and/a32159 [Consulté le 23/10/2023].

- [263] Grzegorz Greczynski, Richard T. Haasch, Niklas Hellgren, Erik Lewin, and Lars Hultman. X-ray photoelectron spectroscopy of thin films. *Nature Reviews Methods Primers*, 3(1) :1–19, (2023).
- [264] Jean-Paul Baillon and Jean-Marie Dorlot. *Des matériaux (3e édition)*. Presses internationales polytechnique edition, (2000).

CONCEPTION ET CARACTÉRISATION DE REVÊTEMENTS COMPOSITES LUMINOPHORE@POLYMÈRES PHOTOLUMINESCENTS : DE LA FONCTIONNALISATION TEXTILE AUX APPLICATIONS D'ÉCLAIRAGE FLEXIBLE

Ce projet de thèse vise à concevoir des textiles fonctionnels photoluminescents pour des applications d'éclairage intérieur. Différents revêtements (nano)composites luminophore@photopolymères ont été développés afin de générer de la lumière blanche via un rétroéclairage LED bleue/proche UV. Pour cela, les luminophores d'émission jaune, verte et rouge ont été confinés dans une matrice acrylate photopolymérisable et flexible. Les monomères sélectionnés ont assuré la dispersion homogène des (nano)particules, ainsi qu'une réaction de polymérisation radicalaire très rapide sous UV (< 30 s). Les propriétés optiques et chimiques des composites ont été évaluées au moyen d'analyses spectroscopiques (UV-vis, fluorescence, FTIR, Raman, XPS) et structurales (DRX, ATG, MEB, MET), notamment suite à diverses contraintes photonique, thermique et mécanique. En intégrant tout d'abord des phosphores inorganiques, les textiles fonctionnalisés ont produit une émission blanche à la fois intense (> 600 cd/m²), très uniforme et stable, avec une température de couleur modulable de 6300 à 3600 K. L'étude s'est ensuite tournée vers les quantum dots (QD) multinaires Ag-In-Zn-S, possédant des propriétés optiques dépendantes de leur taille, leur composition et leur état surfacique. Les nanocomposites se sont montrés hautement luminescents même à faible concentration en QDs (< 1% massique), subissant cependant un photoblanchiment sous exposition LED prolongée. Des études spectroscopiques ont permis d'identifier les mécanismes de photodégradation et plusieurs voies de stabilisation ont été envisagées, en optimisant notamment la structure tridimensionnelle des polymères ou la surface des QDs. De plus, des composites transparents émettant dans le bleu sous lumière UV/proche visible ont été synthétisés par dispersion directe de QDs de carbone dans des matrices acrylates, et ce pour la fonctionnalisation textile et l'impression 2D/3D.

Mots clés : *textiles fonctionnalisés, (nano)particules photoluminescentes, photopolymérisation, lumière blanche.*

DESIGN AND CHARACTERIZATION OF PHOTOLUMINESCENT INORGANIC PARTICLE@PHOTOPOLYMER COMPOSITE COATINGS : FROM TEXTILE FUNCTIONALIZATION TO FLEXIBLE LIGHTING APPLICATIONS

The purpose of this PhD project is to develop functional photoluminescent textiles for indoor lighting applications. Various inorganic particle@photopolymer (nano)composite coatings were synthesized in order to generate white light using blue/near-UV LED backlighting. To this end, yellow-, green- and red-emitting particles were confined in a photopolymerizable and flexible acrylate matrix. The selected monomers ensured the homogenous dispersion of (nano)particles, as well as a very fast polymerization reaction under UV light (< 30 s). Spectroscopic (UV-Vis, fluorescence, FTIR, Raman, XPS) and structural (XRD, TGA, SEM, TEM) analyses were used to evaluate the optical and chemical properties of the composites, especially following various photonic, thermal, and mechanical stresses. By first integrating inorganic phosphors, the functionalized textiles exhibited very intense (> 600 cd/m²), uniform and stable white emission, with tunable color temperatures from 6300 to 3600 K. The project's scope also included multinary Ag-In-Zn-S quantum dots (QD) possessing size, composition and surface-dependent optical properties. The nanocomposites showed intense luminescence even at low nanocrystal concentrations (< 1 weight%) but underwent photobleaching under prolonged LED exposure. A spectroscopy-based investigation revealed the nature of the photodegradation mechanisms and several stabilization routes were attempted by either optimizing the polymer's three-dimensional structure or the QD surface. In addition, transparent blue-emitting composites were synthesized by directly dispersing carbon QDs in acrylate matrices for textile functionalization and 2D/3D printing applications.

Keywords : *functionalized textiles, photoluminescent (nano)particles, photopolymerization, white light.*