



HAL
open science

étude d'agrégats d'oxydes de terres rares

David Nicolas

► **To cite this version:**

David Nicolas. étude d'agrégats d'oxydes de terres rares. Physique [physics]. Université Claude Bernard - Lyon I, 2007. Français. NNT: . tel-00170447

HAL Id: tel-00170447

<https://theses.hal.science/tel-00170447>

Submitted on 7 Sep 2007

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

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

UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD - LYON 1
Laboratoire de Physique de la Matière Condensée et Nanostructures

Mémoire de thèse

pour l'obtention du grade de

Docteur de l'Université Claude Bernard - Lyon 1
Spécialité : Physique de la Matière Condensée

présentée et soutenue publiquement le 14 juin 2007
par

M. David NICOLAS

Étude d'agrégats d'oxydes de terres rares.

Devant la commission d'examen formée de :

M. Christophe DUJARDIN
M. Patrice MÉLINON (directeur de thèse)
M. Bruno MASENELLI
M. André MONTEIL (rapporteur)
M. Pierre LABASTIE (rapporteur)
M. Thierry GACOIN

Numéro d'ordre 83-2007

Table des matières

Remerciements	5
Introduction	7
1 Définition de la problématique.	11
1.1 Les agrégats ioniques.	12
1.1.1 La problématique des matériaux iono-covalents.	12
1.1.2 Études précédentes sur les agrégats ioniques.	15
1.2 Les oxydes de terres rares, un système intéressant.	18
1.2.1 Présentation des terres rares.	18
1.2.2 Structure cristalline des sesquioxydes de terres rares.	21
1.2.3 Spectroscopie des ions terres rares.	23
1.3 État de l'art.	31
1.3.1 Méthodes de synthèse.	31
1.3.2 Effets structuraux.	32
1.3.3 Effets de confinements.	38
2 Synthèse et moyens d'étude des agrégats.	43
2.1 La méthode de synthèse.	44
2.1.1 Source à vaporisation laser.	44
2.1.2 Dépôt d'agrégats.	46
2.2 Distribution de taille et cristallographie.	48
2.2.1 Microscopie électronique.	49
2.2.2 Diffraction de rayons X.	50
2.3 Composition des films minces.	52
2.3.1 Analyse RBS.	52
2.3.2 Spectroscopie XPS.	54
2.4 Luminescence.	59
2.4.1 Principes de spectroscopie.	59
2.4.2 Dispositifs expérimentaux.	61
2.4.3 Calcul des spectres de luminescence.	63

3	Caractérisation des échantillons.	67
3.1	Composition chimique.	67
3.1.1	Stœchiométrie.	67
3.1.2	Réactivité.	74
3.2	Cristallinité.	84
3.3	Morphologie des agrégats.	90
3.3.1	Éléments de théorie.	90
3.3.2	Observation en microscopie électronique.	92
4	Propriétés structurales.	97
4.1	Transition structurale.	98
4.1.1	Transitions de phase dans les matériaux ioniques.	98
4.1.2	Evaluation du diamètre de transition.	104
4.2	Evolution de la taille moyenne des agrégats.	106
4.2.1	Modifications chimiques engendrées par un recuit.	106
4.2.2	Agrégats dilués.	107
4.2.3	Couches épaisses.	108
4.3	Simulation de l'élargissement inhomogène.	111
4.3.1	Élargissement inhomogène dans les agrégats de terres rares	111
4.3.2	Test sur le massif cubique.	113
4.3.3	Simulation de la luminescence des films minces.	116
4.4	Interaction entre agrégats.	125
4.4.1	Interactions entre agrégats en ultra haut vide.	125
4.4.2	Pollution des agrégats dépendante du substrat.	128
5	Propriétés électroniques.	131
5.1	Changement de valence dans les agrégats.	132
5.2	Confinement.	134
5.2.1	Éléments de théorie.	135
5.2.2	Spectroscopie VUV.	139
5.2.3	Comparaison avec d'autres matériaux et discussion.	142
5.2.4	Généralisation.	147
5.3	Luminescence d' Y_2O_3 dopé cerium.	150
5.3.1	L'idée de départ.	150
5.3.2	Luminescence d'agrégats dopés cerium.	151
5.3.3	Luminescence d'agrégats non dopés.	154
	Conclusion	159

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au Laboratoire de Physique de la Matière Condensée et Nanostructures (LPMCN). Je remercie Alain Perez et Jean-Louis Barrat de m'y avoir accueilli.

Je remercie vivement André Monteil (Professeur à l'Université d'Angers) et Pierre Labastie (Professeur à l'Université Paul Sabatier de Toulouse) pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'être les rapporteurs de mon travail. Je suis également reconnaissant à Christophe Dujardin (Professeur à l'Université Lyon 1) qui a bien voulu présider ce jury de thèse et Thierry Gacoin (Chargé de recherche au CNRS) qui a accepté de juger ce travail.

Je voudrais exprimer à Patrice Mélinon, mon directeur de thèse, toute ma gratitude pour la confiance et la sympathie dont il a fait preuve à mon égard pendant ces trois années. Je tiens également à témoigner ici toute ma reconnaissance à Bruno Masenelli qui a été d'un soutien constant tout au long de cette thèse. Son grand dynamisme et sa constante disponibilité ont permis l'aboutissement de ce travail.

La synthèse d'agrégats n'aurait pu se faire sans le travail d'Olivier Boisron et Gérard Guiraud. Je remercie plus particulièrement Olivier avec qui j'ai eu le plaisir de partager un bureau et qui a été d'une aide déterminante pour les spectres XPS et pour beaucoup d'autres choses.

Pour ce qui est des études de luminescence, je voudrais remercier Gilles Ledoux, Christophe Dujardin, David Amans et Bruno Mercier. Ils ont su me faire partager leurs connaissances tout en gardant leur bonne humeur ce qui a rendu les nuits sur DESY moins longues.

Je tiens à associer à ces remerciements tous les membres de l'équipe agrégats et plus généralement tout les membres du laboratoire pour leur sympathie.

Je tiens à remercier aussi les thésards du laboratoire avec qui j'ai eu le plaisir de partager les pauses café pendant trois ans. Merci en particulier à Micho, Thomas, Pad, Manu et Michel pour avoir eu la patience de m'enseigner les rudiments de la programmation.

Tous les grimpeurs avec qui j'ai pu partager une longueur ou plusieurs,

Pete, Rudy, Daniel, Nico, Iana, Lucille, Christophe, David ... Tous les amis avec qui j'ai pu partager un verre ou plusieurs, Pierre, Mat, Yoann, Nico, Barth, Vanessa, Franck, Guillaume, H, Bruch, Adeline, Nikki, Fanny, Cecile, Marie, Marie-Aude, Jean, j'en oublie et des meilleurs...

Introduction

«Il y a plein de place en bas», lançait Richard Feynman lors d'une conférence en 1959. C'est avec cette citation que le physicien américain suggérait à la communauté scientifique d'explorer la matière à l'échelle atomique. Depuis lors, les scientifiques, fascinés par les propriétés particulières et prometteuses de ce nano-monde, se sont attachés à développer les outils adaptés à l'observation et à la manipulation dans ce domaine de taille. Au delà de l'intérêt scientifique, les enjeux sont d'importance. Les lois de Moore qui rythment l'évolution de l'industrie microélectronique ont conduit son développement jusqu'à ce domaine¹ où les approches classiques sont dans l'impasse. L'immense potentialité qui réside à ces dimensions ne se limite pas au domaine de la microélectronique. Toutes les disciplines scientifiques sont aujourd'hui concernées par les nanosciences et les nanotechnologies. Tous les types de matériaux sont étudiés : métaux, semi-conducteurs et isolants. C'est à cette dernière catégorie que nous nous sommes intéressés.

Les applications des nano-matériaux isolants à base d'oxydes ioniques sont nombreuses et variées. En électronique ils sont par exemple envisagés pour le stockage magnétique. Dans le domaine de l'énergétique, ils sont utilisés dans les cellules solaires ou les pots catalytiques. En ingénierie, leur dureté est mise à profit dans les revêtements. Plus surprenant, ils sont aussi utilisés en médecine, comme traceurs optiques ou dans le traitement du cancer par molécules cibles, et dans l'environnement pour le traitement des eaux ou les verres auto-nettoyants. Les potentialités sont nombreuses car les propriétés sont elles-mêmes nombreuses (mécaniques, optiques, électroniques, magnétiques,...), ce qui justifie l'étude approfondie de leurs propriétés fondamentales.

Les résultats présentés dans cette thèse représentent l'aboutissement de trois années de recherches au Laboratoire de Physique de la Matière Condensée et Nanostructures (LPMCN) sur les nanoparticules d'oxyde de terres rares. Bien que ce type de matériaux soit déjà envisagé pour des applications, dans le marquage biologique notamment, cette étude est principalement fon-

¹Les transistors des Pentium 4 ont une taille de 130 nm.

damentale. L'objectif principal de ces travaux est d'enrichir les connaissances concernant les nanostructures iono-covalentes. En effet, alors que les travaux sur les nanoparticules métalliques ou covalentes sont très nombreux, les nanomatériaux iono-covalents forment un domaine vaste où beaucoup reste à défricher. De surcroît, les nanoparticules iono-covalentes offrent des potentialités pour de multiples applications comme nous l'avons évoqué. Une description générique de leur propriétés fondamentales à l'échelle nanométrique n'en est donc que plus importante.

Cette étude porte sur l'évolution en fonction de la taille des propriétés fondamentales de nanoparticules d'oxyde de terres rares. Ces derniers sont généralement utilisés pour leur luminescence très intense et très stable qui est mise à contribution dans les écran de téléviseur par exemple. Dans le cadre de cette thèse la luminescence de ce matériau a été utilisée pour en étudier les propriétés structurales et électroniques.

Le premier chapitre de ce manuscrit a pour but de présenter le sujet d'étude de cette thèse, c'est à dire l'évolution des propriétés fondamentales de nanoparticules iono-covalentes. Dans un premier temps, à partir d'un rappel des différentes modélisations de la liaison ionique, nous montrerons la problématique engendrée par la diminution de la taille jusqu'au domaine nanométrique des matériaux iono-covalents. Ensuite, nous présenterons le matériau modèle choisi Gd_2O_3 dopé europium, on s'attachera en particulier à décrire sa structure cristallographique complexe ainsi que sa spectroscopie. Enfin on exposera les premières études réalisées concernant la synthèse et l'étude de ce type de matériaux à l'échelle nanométrique.

Le deuxième chapitre permettra de se familiariser avec les moyens d'étude utilisés pour cette thèse. En particulier, nous présenterons la méthode de synthèse des agrégats ainsi que les différentes techniques de caractérisation utilisées (microscopie électronique, diffraction de rayons X, Rutherford Back Scattering, spectroscopie de photo-électron X). Ce chapitre détaille aussi les dispositifs expérimentaux utilisés pour l'analyse des propriétés de luminescence ainsi que quelques éléments de théorie nécessaire à la compréhension du modèle utilisé pour le calcul des spectres de luminescence de l'ion europium.

Les résultats concernant la caractérisation des agrégats synthétisés sont rassemblés dans le troisième chapitre. Nous commençons par présenter les propriétés chimiques des films d'agrégats, leur composition ainsi que les réactions possibles avec leur environnement. Dans un second temps, les résultats de l'étude par microscopie électronique à transmission concernant les propriétés morphologiques des agrégats produits sont exposés, et démontrent que les particules sont cristallisées ce qui nous renseigne sur le rôle de la liaison ionique dans les édifices nanométriques.

Dans le quatrième chapitre, les modifications structurales engendrées par

la diminution de taille sont explorées par l'intermédiaire de la luminescence de l'ion europium. On démontre premièrement l'existence d'une transition structurale pour les plus petites nanoparticules. En second lieu, la modélisation de la luminescence de l'ion europium permet de justifier les modifications des spectres de luminescence observées même dans le cas de nanoparticules parfaitement cristallisées. Enfin, les interactions entre agrégats au sein d'un film sont abordées.

Le cinquième et dernier chapitre présente les modifications des propriétés électroniques des agrégats de Gd_2O_3 . La luminescence de l'ion europium constitue une méthode indirecte de mesure de la largeur de la bande interdite. On présente ici l'élargissement de la bande interdite des agrégats en corrélation avec la réduction de taille. Un modèle de confinement quantique des porteurs de charge est proposé pour en rendre compte. Enfin, nous exposons les premiers résultats concernant un phénomène spectaculaire : l'apparition de luminescence dans des nanoparticules d' Y_2O_3 et son exaltation par un dopage aux ions Ce^{3+} .

Chapitre 1

Définition de la problématique.

Sommaire

1.1 Les agrégats ioniques.	12
1.1.1 La problématique des matériaux iono-covalents.	12
1.1.2 Études précédentes sur les agrégats ioniques.	15
1.2 Les oxydes de terres rares, un système intéressant.	18
1.2.1 Présentation des terres rares.	18
1.2.2 Structure cristalline des sesquioxydes de terres rares.	21
1.2.3 Spectroscopie des ions terres rares.	23
1.3 État de l'art.	31
1.3.1 Méthodes de synthèse.	31
1.3.2 Effets structuraux.	32
1.3.3 Effets de confinements.	38

Ce chapitre a pour but de présenter la problématique générale de ce travail de thèse, c'est-à-dire l'évolution des propriétés fondamentales de nanoparticules iono-covalentes en fonction de leur taille. Dans un premier temps, à partir des différentes modélisations de la liaison ionique, on expose les problématiques soulevées par la diminution de taille. Un rappel de l'état de l'art concernant l'étude de ces matériaux permet de montrer les difficultés de mener à bien une étude expérimentale sur ce type de composé et de justifier le choix des oxydes de terre rares comme matériau test. Dans un deuxième temps, on présente les oxydes de terres rares. Ceci permet d'explicitier leur structure cristallographique complexe ainsi que leur spectroscopie. Enfin, on rappelle les premiers résultats obtenus par d'autres groupes, principalement sur les modifications des propriétés optiques avec la diminution de taille de ces matériaux.

1.1 Les agrégats ioniques.

1.1.1 La problématique des matériaux iono-covalents.

La façon la plus simple de décrire un solide ionique est de considérer les ions comme des sphères dures chargées avec un rayon fixé, même si la mécanique quantique indique que les atomes et les ions n'ont pas un rayon précisément défini. La description structurale des composés ioniques montre que les ions s'empilent de façon parfaitement régulière dans les cristaux et que leurs positions, en l'occurrence les distances interatomiques, peuvent être mesurées très précisément. Considérer les ions comme des sphères dures avec un rayon fixé est donc un concept très utile puisqu'il permet de décrire de façon simple des structures cristallines ioniques.

Examinons les concepts qui soutiennent ce modèle. Dans un solide comportant des éléments de natures différentes, il y a un transfert partiel de charge de l'élément le moins électronégatif (qui devient chargé positivement) vers le plus électronégatif (qui devient chargé négativement). Il y a alors deux aspects dans la liaison : la mise en commun d'électrons, classique pour les liaisons covalentes, et une interaction électrostatique qui renforce la liaison. Ces liaisons, comprenant des entités partiellement chargées, sont qualifiées de liaisons polaires. On fait alors l'hypothèse simplifiée qui consiste à considérer qu'un nombre entier de charges électroniques est transféré et que chaque élément devient soit un anion, soit un cation. Le rayon ionique d'un élément est relié à la distance entre les noyaux des anions et des cations plus proches voisins. Cependant, il faut pouvoir définir où se trouve la limite entre les densités électroniques propres à chacun des deux atomes. Beaucoup de suggestions ont été faites pour évaluer les rayons ioniques individuels, et différents ensembles de valeurs portent le nom du ou des auteurs de la méthode de détermination des rayons¹.

Une fois définis les rayons ioniques, on utilise alors leur rapport pour prévoir la structure cristalline probable d'une substance en considérant les sphères jointives et de pures interactions coulombiennes entre elles. Ce modèle simple n'est malheureusement efficace que dans la moitié des cas. Une des raisons fondamentales est qu'une liaison est rarement purement ionique. Une partie de la densité de charge électronique est localisée sur une ligne joignant le centre des deux atomes ce qui correspond à un caractère covalent de la liaison. Il est cependant difficile de quantifier le degré de la covalence partielle dans une structure quelconque et différents modèles ont été envisagés. À partir de données thermo-chimiques, Pauling a proposé en 1939 [4] une

¹Méthode de Landé (1920) [1], Pauling (1927) [2], Shannon et Previt (1969-1976) [3]

relation pour estimer la fraction du caractère ionique $f_i(M-X)$ d'une liaison $M-X$. Il admet que $f_i(M-X)$ est indépendante de la longueur de la liaison r_{M-X} mais est fonction de la différence d'électronégativité $\chi_M - \chi_X$, de la valence A du cation et de sa coordination B dans la structure cristalline, selon l'expression :

$$f_i(M-X) = 1 - \frac{A}{B} \exp\left[\frac{(\chi_M - \chi_X)^2}{4}\right]. \quad (1.1)$$

Il a été constaté que les valeurs de ce coefficient ionique partiel ont un lien direct avec la structure des composés binaires. Si $f_i < 0,785$, la différence d'électronégativité est faible, ainsi que le caractère ionique. Le comportement covalent l'emporte, entraînant une coordination 4. Si $f_i > 0,785$, le caractère ionique prédomine, induisant une coordination 6. La coordination 4 correspond à une faible différence énergétique entre les orbitales des deux atomes, d'où un fort degré de covalence tandis que la coordination 6 correspond à une plus grande différence d'énergie entre les orbitales et à un plus grand pourcentage ionique.

Interprétation de Phillips et Van-Vechten.

Les travaux de Phillips et Van-Vechten [5] permettent de préciser un peu ces considérations en ne raisonnant plus sur des données thermochimiques mais sur des données spectroscopiques. Soit une molécule hypothétique MX , comme représentée sur la figure 1.1, qui peut être formée à partir de l'orbitale atomique ϕ_M d'énergie E_M de l'atome M et de l'orbitale atomique ϕ_X d'énergie E_X de l'atome X . On obtient une molécule présentant une orbitale moléculaire liante d'énergie E_L et une orbitale moléculaire antiliante d'énergie E_{AL} . On appelle ΔE la différence d'énergie entre les orbitales moléculaires liante et antiliante, et $E_i = E_M - E_X$, la différence d'énergie entre les orbitales atomiques impliquées dans la liaison $M-X$. Phillips et Van Vechten ont montré que ΔE se décompose en la somme d'une contribution ionique E_i et d'une contribution covalente E_c telle que :

$$\Delta E = \sqrt{E_i^2 + E_c^2}. \quad (1.2)$$

La contribution covalente, E_c , dépend de l'énergie d'interaction V_{MX} entre les atomes M et X , résultant du recouvrement de leurs orbitales : $E_c = 2V_{MX}$. L'énergie E_i s'interprète comme la différence d'électronégativité entre les deux éléments M et X : $E_i = \chi_M - \chi_X$. Cette différence d'électronégativités correspond en réalité à l'écart énergétique entre les orbitales atomiques de

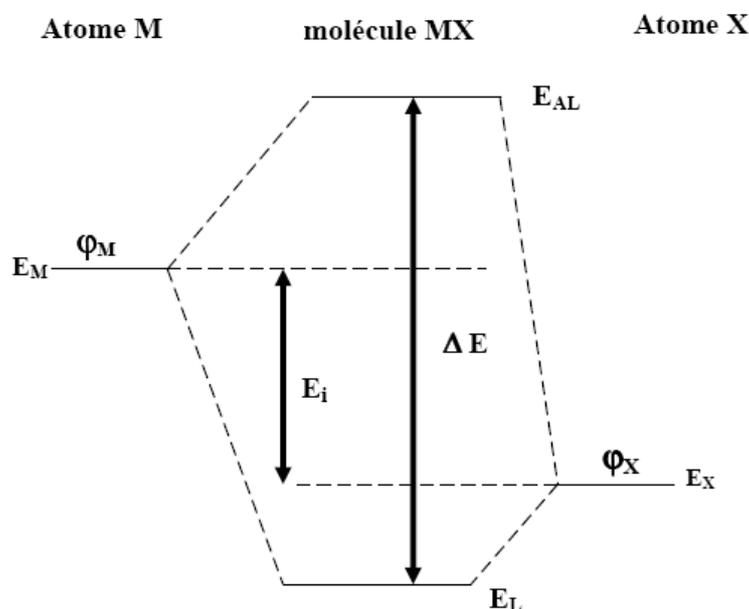


FIG. 1.1 — Diagramme des niveaux d'énergie d'une molécule MX .

valence qui contribuent à la liaison chimique. Phillips a introduit un caractère ionique partiel f_{ip} défini par :

$$f_{ip} = \frac{E_i}{\Delta E} = \frac{\chi_X - \chi_M}{\Delta E}. \quad (1.3)$$

Sur la figure 1.2 sont représentées graphiquement, pour près de 60 composés, les valeurs de E_i en fonction de E_c issues d'analyses de données spectroscopiques. On constate que la droite de pente 0,785 passant par l'origine sépare exactement les composés présentant des sites octaédriques de ceux ayant des sites tétraédriques, conformément aux travaux de Pauling.

Ces différentes considérations montrent que la description d'un matériau ionique devient complexe dès que l'on s'éloigne du cas idéal. En fonction de l'ionocité du matériau étudié, la partie covalente de la liaison peut jouer un rôle plus ou moins important sur les propriétés du matériau en question. Lorsque l'on diminue la taille des structures étudiées, il n'est pas évident de savoir comment vont évoluer les deux aspects de la liaison, c'est pourquoi l'étude de nanomatériaux iono-covalents est intéressante.

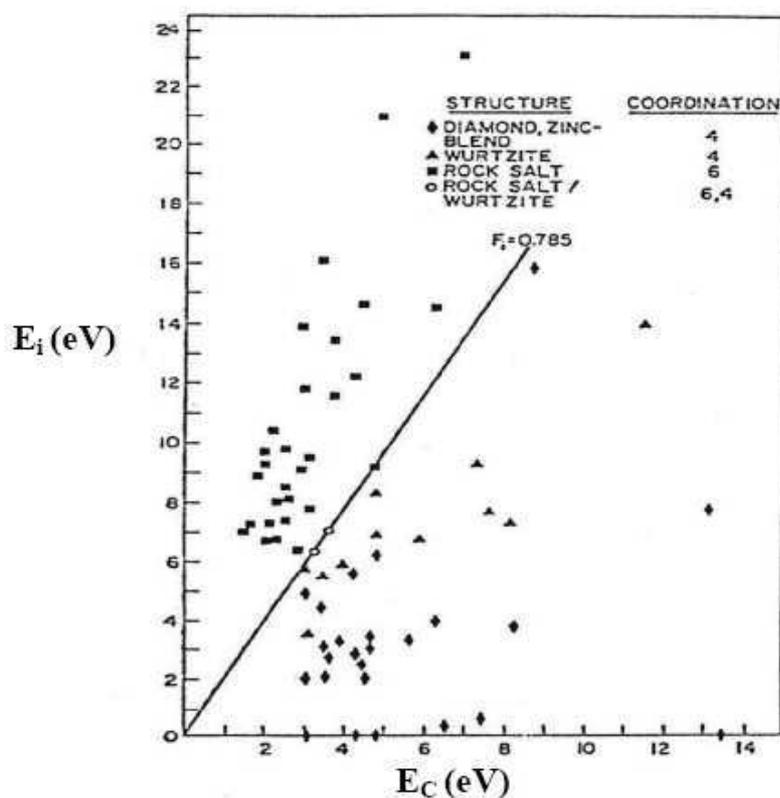


FIG. 1.2 — Séparation entre les composés à sites octaédriques et ceux à sites tétraédriques, en utilisant les données spectroscopiques relatives à leur caractère covalent et ionique [5].

1.1.2 Études précédentes sur les agrégats ioniques.

Depuis une vingtaine d'années le nanomonde a envahi les laboratoires et les études concernant les propriétés de nanoparticules synthétisées par différentes méthodes sont légions. Historiquement, les premiers matériaux à avoir été étudiés ont été les agrégats métalliques et les agrégats covalents. La littérature concernant ces deux types de matériaux est donc extrêmement riche. En revanche, curieusement, très peu de travaux ont été consacrés aux matériaux ioniques. Il y a plusieurs raisons permettant d'expliquer cela. Les matériaux ioniques sont par définition des matériaux mixtes, leur synthèse nécessite de conserver la bonne stœchiométrie, ce qui n'est pas forcément évident. Ces problèmes de stœchiométrie ont pu, dans un premier temps, être négligés dans les études sur les matériaux covalents et métalliques, où on a la possibilité de travailler sur un matériau monoatomique pur. Par ailleurs,

la synthèse et la conservation de nano-matériaux ioniques types, à savoir les halogénures d'alcalins, sont rendues délicates en raison de leur grande réactivité à l'eau. Elles nécessitent l'utilisation d'environnements extrêmement contrôlés et même en ultra haut vide la couche s'hydroxyde très vite ce qui interdit toute étude après dépôt sur substrat.

Les principaux travaux expérimentaux concernant les matériaux ioniques correspondent à des études en vol [7, 8]. Ces études ont mis en évidence, à travers l'apparition de nombres magiques dans les spectres de masses, la conservation d'une structure cristalline bien définie, même pour les plus petites tailles [7, 8]. Cette conservation de la structure cristalline conduit dans le cas de NaCl à la stabilité particulière des agrégats ayant une structure cuboïdale complète (voir figure 1.3).

Pour d'autres systèmes, on a pu identifier la coexistence de différentes phases cristallines. Les travaux de Krückeberg *et. al.* [9] sur $(\text{CsI})_n\text{Cs}^+$ montrent la coexistence des structures cristallines NaCl et CsCl autour de $n=32$ (voir figure 1.4).

Toutes les études sur les halogénures d'alcalins présentent de nombreuses difficultés expérimentales qui constituent une limite forte à l'utilisation de ces matériaux. De nombreuses études sur les halogénures d'alcalins correspondent à l'utilisation de simulation numérique où les interactions entre ions sont modélisées par des potentiels de type Huggins-Born-Mayer² [8], c'est à dire une interaction coulombienne où des effets de polarisation sont ajoutés. Globalement pour les halogénures d'alcalins, cette modélisation de la liaison permet une description correcte des phénomènes.

Pour élargir les perspectives de recherche, il nous a semblé intéressant de travailler sur des oxydes métalliques. Cette grande famille correspond à un vaste domaine d'étude où beaucoup reste à défricher en particulier en ce qui concerne les propriétés structurales et électroniques fondamentales. Outre leur caractère iono-covalent, les nano-agrégats d'oxyde sont intéressants en raison de leur fort potentiel d'application dans des domaines aussi variés que la catalyse chimique [10], les nanocomposites [11], les matériaux à fort indice pour les barrières fines de nanoélectronique [12], les nanosources de lumière [13], etc.

Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes concentrés sur les oxydes de terres rares. Ces derniers possèdent une ionicité importante, ce qui les rapproche des halogénures d'alcalins, mais leur moindre sensibilité à la contamination permet d'envisager des études expérimentales plus approfondies. Ces matériaux sous forme de nanoparticules font déjà l'objet d'études en raison de leurs propriétés spectroscopiques, mais en raison des méthodes de

²Le potentiel interatomique est donné par $V_{ij}(r) = A_{ij} \exp(-\rho_{ij}r) - \frac{C_{ij}}{r^6} - \frac{D_{ij}}{r^8}$.

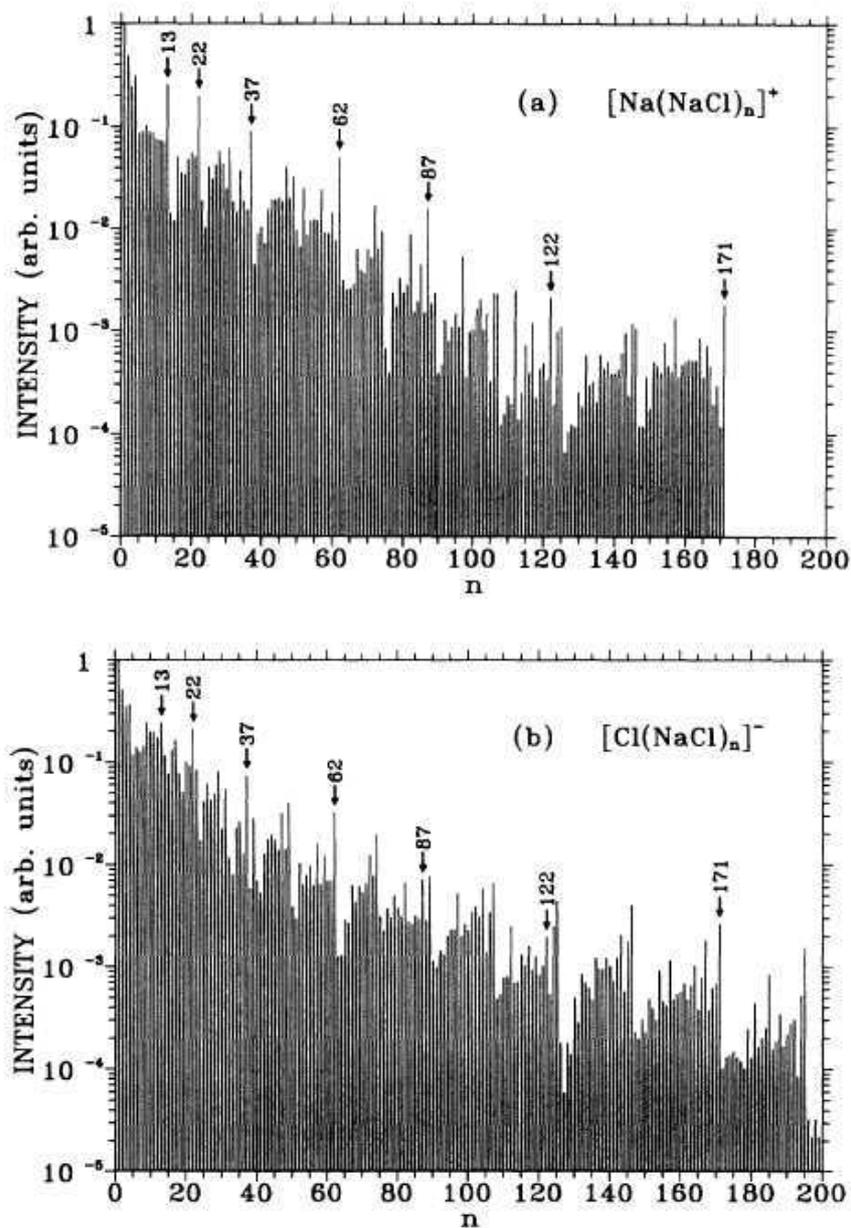


FIG. 1.3 – Spectre de masse d'agrégats de NaCl chargés positivement et négativement. Les ions à $n=13$, 22, 37, 62, 87, 122 et 171, particulièrement abondants correspondent aux édifices cuboïdaux stables $3 \times 3 \times 3$, $3 \times 3 \times 5$, $3 \times 5 \times 5$, $5 \times 5 \times 5$, $7 \times 5 \times 5$, $7 \times 7 \times 5$, et $7 \times 7 \times 7$ respectivement [6].

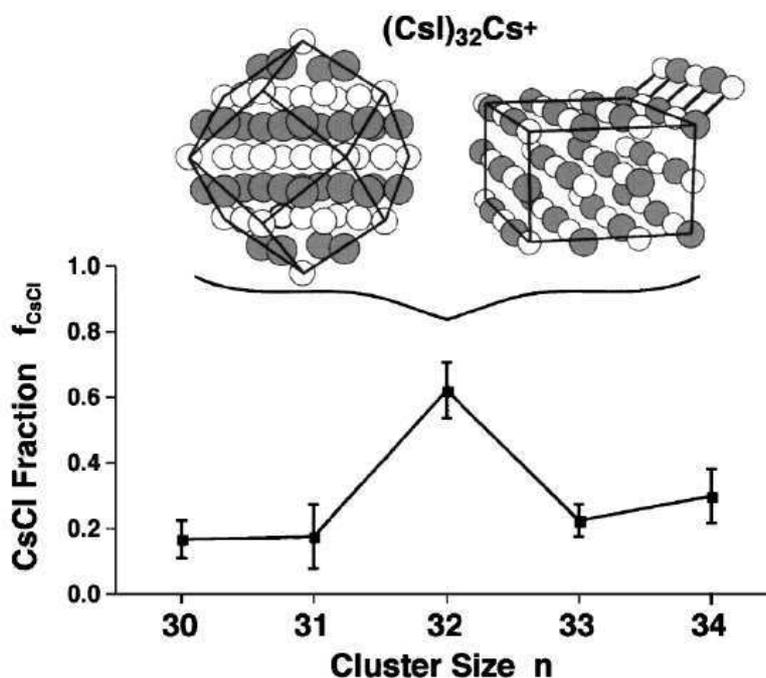


FIG. 1.4 — Graphique représentant la proportion de phase CsCl dans des agrégats de $(CsI)_nCs^+$. Pour la plupart des agrégats, on observe une structure NaCl. Pour $n=32$, la possibilité de former un dodécaèdre fermé favorise la phase CsCl.

synthèses employées, principalement chimiques, où la contamination est importante, peu d'études fondamentales poussées ont été réalisées. Ces différentes caractéristiques font des oxydes de terre rares des matériaux d'étude particulièrement intéressants.

1.2 Les oxydes de terres rares, un système intéressant.

1.2.1 Présentation des terres rares.

Les terres rares représentent le groupe des lanthanides (noté de façon générique Ln par la suite) constitué de quinze éléments dont le numéro atomique varie de $Z=57$ (lanthane) au $Z=71$ (lutécium), situés tous dans une même ligne du tableau périodique, auquel on ajoute, du fait de propriétés chimiques voisines, l'yttrium (Y) et le scandium (Sc). L'yttrium (colonne

IIIb, 5ème période) se trouve dans le tableau périodique immédiatement au dessus des lanthanides. Ayant la même valence, le même rayon ionique (figure 1.5), et la même électronégativité que le dysprosium, l'holmium et l'erbium [14, 15] ; il possédera les mêmes propriétés chimiques que ces derniers³.

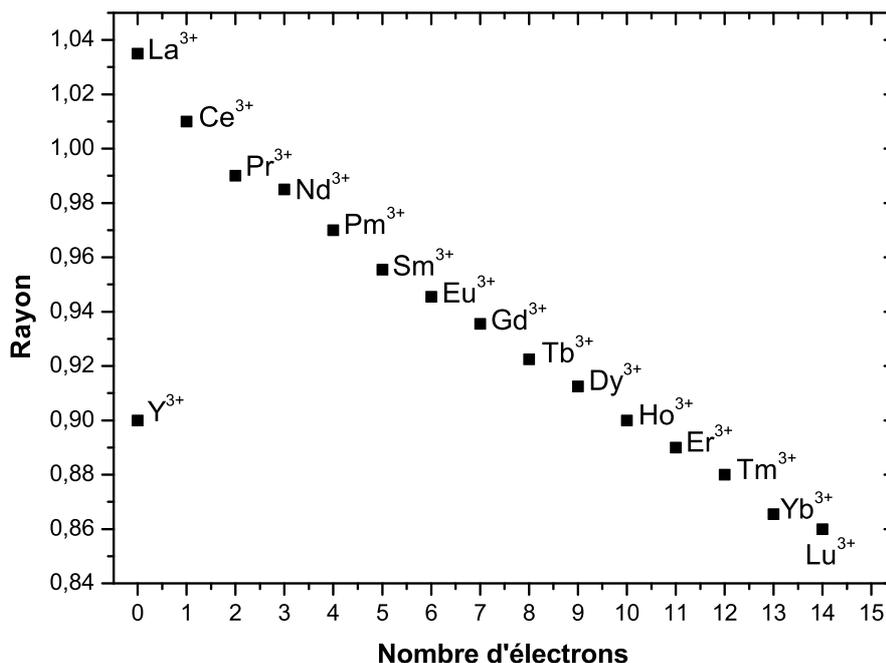


FIG. 1.5 — Rayons ioniques (coordinence 6) des ions Y^{3+} et Ln^{3+} [3].

La configuration électronique des lanthanides pourra s'écrire, en désignant par (Xe) celle du xénon : (Xe) $6s^2 5d^1 4f^n$ où n varie de 0 pour le lanthane à 14 pour le lutécium. Tous les lanthanides possèdent trois électrons sur les deux orbitales $6s$ et $5d$ de volumes relativement grands. Ces trois électrons seront donc très sollicités par les influences extérieures, et participeront toujours aux liaisons chimiques formées avec les atomes voisins. Ainsi s'explique le fait que la valence 3 soit l'état normal des lanthanides dans leurs combinaisons (exceptés quelques cas particuliers). L'yttrium sera exclusivement trivalent dans ses combinaisons, par intervention des trois électrons $5s^2 4d^1$ dans les liaisons chimiques. D'une façon générale, la combinaison des terres

³Il faut noter aussi que l'yttrium est beaucoup plus abondant que les terres rares, il est par conséquent beaucoup moins cher ce qui en fait un remplaçant de choix pour toutes les applications.

rares avec l'oxygène conduit à des sesquioxydes Ln_2O_3 . Ces oxydes sont très réfractaires : leurs points de fusion sont compris entre 2300 et 2500°C. Ceux des éléments lourds sont supérieurs à ceux des éléments légers. En terme de stabilité chimique et de résistance aux sollicitations thermiques et mécaniques, ils sont d'excellents candidats. Il nous reste à signaler que d'autres valences peuvent également être observées pour quelques éléments des lanthanides. Leur existence est une conséquence du remplissage du niveau 4f suivant la règle de Hund, et tient au fait que les trois configurations électroniques correspondant aux orbitales 4f inoccupées (La), ou demi remplies par les sept électrons célibataires (Gd), ou totalement occupées par sept paires d'électrons (Lu), ont des niveaux d'énergie inférieurs à ceux des configurations voisines, et seront donc particulièrement stables (voir figure 1.6).

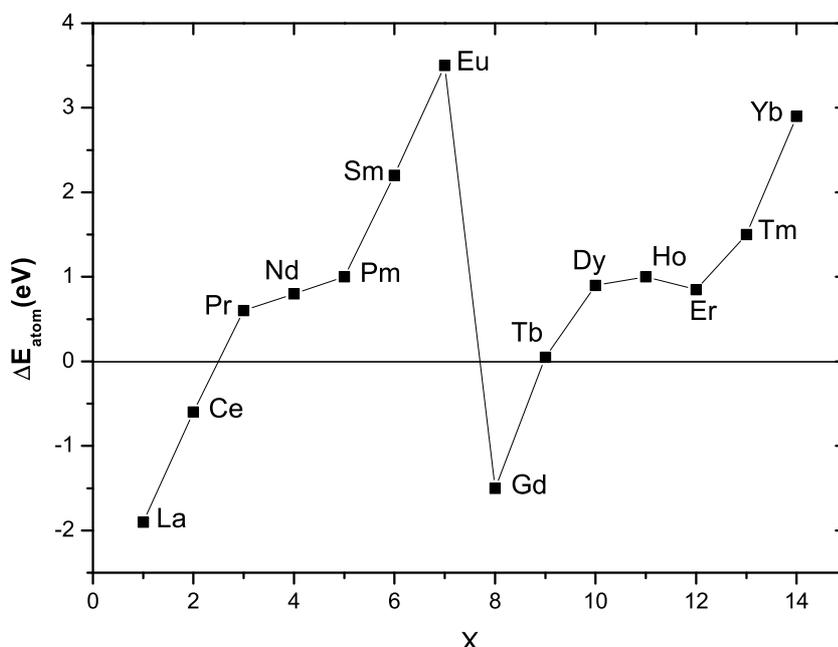


FIG. 1.6 — Différence d'énergie $\Delta E_{\text{atom}} = E[4f^{x-1}5d6s^2] - E[4f^x6s^2]$ entre les configurations atomiques $4f^x6s^2$ et $4f^{x-1}5d6s^2$.

Les éléments qui, à l'état d'ions Ln^{3+} , ont des configurations électroniques immédiatement voisines de ces structures stables, vont avoir tendance à échanger un électron avec l'extérieur de façon à réaliser cette structure. Ce mécanisme explique la formation des ions Eu^{2+} et Tb^{4+} isoélectroniques de Gd^{3+} , les ions Ce^{4+} isoélectroniques de La^{3+} et Yb^{2+} isoélectroniques des ions Lu^{3+} , et par conséquent, la formation dans certaines conditions de LnO_2 et Ln_3O_4 .

1.2.2 Structure cristalline des sesquioxydes de terres rares.

Les sesquioxydes de terres rares présentent plusieurs phases solides, comme le montre le diagramme de la figure 1.7, issu de Foëx *et. al.* [16].

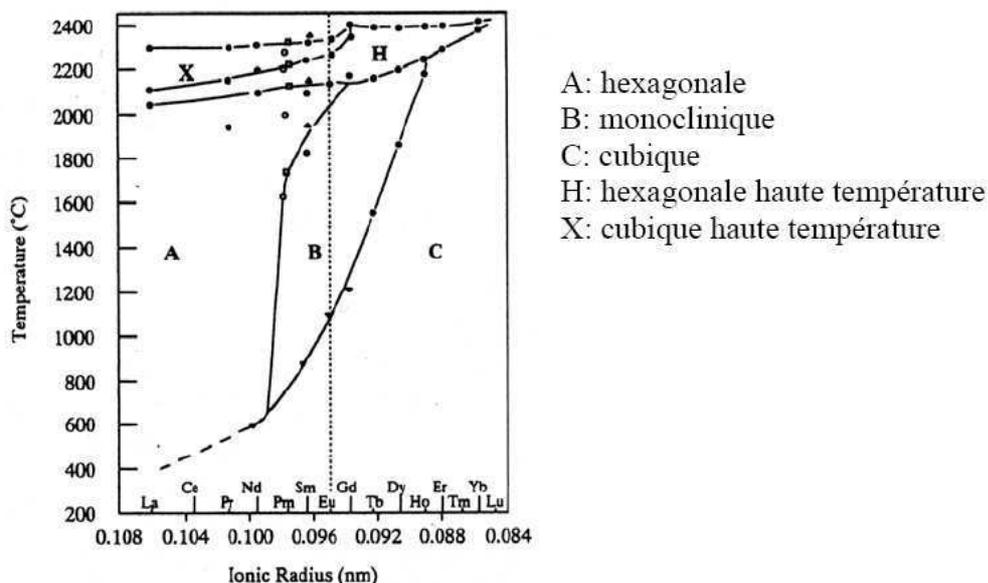


FIG. 1.7 – Polymorphisme des sesquioxydes de terres rares.

Les matériaux que nous avons étudiés, Gd_2O_3 et Y_2O_3 existent à température ambiante sous la forme cristallographique cubique de groupe d'espace $Ia\bar{3}^4$. Même si la forme cubique est la forme la plus stable, il est possible de conserver, à température ambiante, la structure haute température monoclinique de groupe d'espace $C2/m$. Cette dernière structure est donc métastable à température ambiante.

Description de la structure cubique.

Cette structure dérive de la structure fluorine MO_2 où un quart des anions sont manquants et les lacunes anioniques se répartissent suivant les directions $[111]$ comme représenté en figure 1.8. Cette structure est relativement complexe puisqu'elle conduit à avoir 80 atomes par maille. Le paramètre de maille est donc grand, par exemple de 10,812 Å pour Gd_2O_3 . Plus intéressant

⁴Structure C dans le diagramme de la figure 1.7.

pour les propriétés de luminescence, cette structure fait apparaître deux sites inéquivalents pour les ions Ln^{3+} .

- 1/4 des sites correspondent à un cube présentant deux lacunes anioniques sur la diagonale centrale créant un site cationique S_6 présentant un centre d'inversion de symétrie.
- 3/4 des sites correspondent à un cube unitaire présentant deux lacunes anioniques sur une diagonale faciale créant un site cationique C_2 .

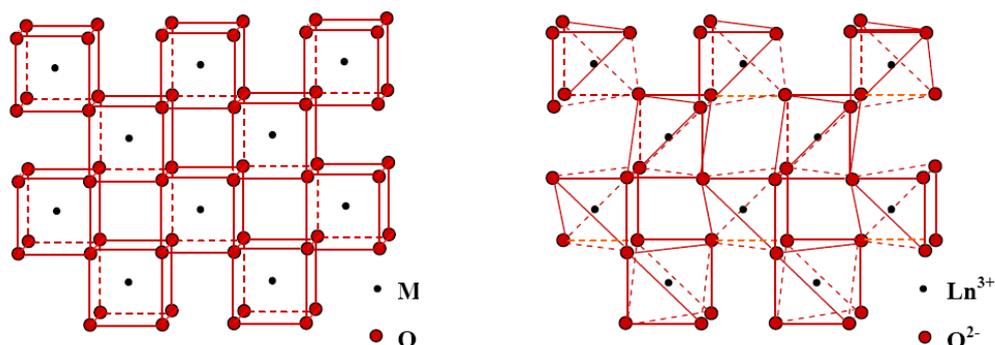


FIG. 1.8 – Présentation des structures fluorine, MO_2 à gauche et Ln_2O_3 à droite [17].

Les cations Ln^{3+} sont, dans la structure cubique, coordonnés à six atomes d'oxygène. La figure 1.9 donne une représentation des deux types de sites cationiques. La maille contient 80 atomes, dont 24 ions Ln^{3+} en symétrie C_2 et 8 en sites de symétrie S_6 .

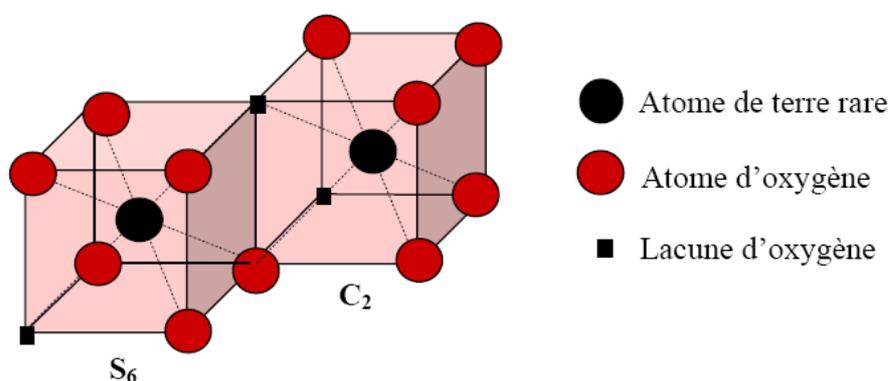


FIG. 1.9 – Présentation schématique des deux sites de coordination des ions Ln^{3+} dans la structure cubique [17].

Les positions des différents atomes sont quelque peu modifiées dans la structure cristalline réelle par rapport à la représentation schématique de la figure 1.9 mais la symétrie des différents sites reste la même comme le montre la figure 1.10.

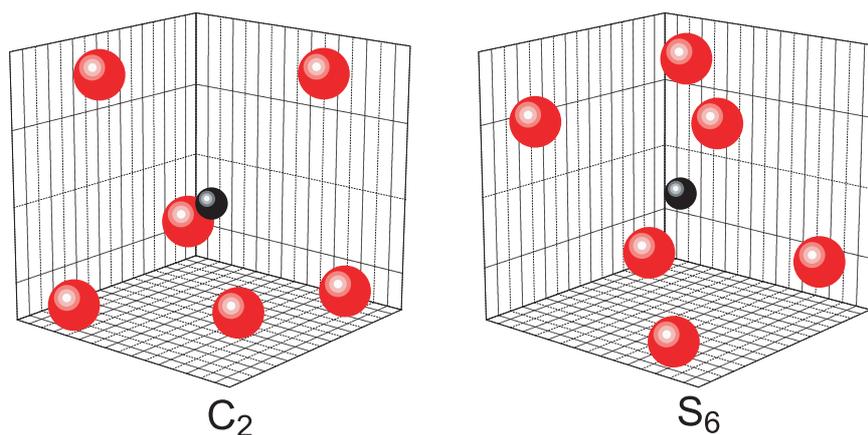


FIG. 1.10 — Position réelle des atomes des deux sites de coordination des ions Ln^{3+} dans la structure cubique montrant la déviation des positions atomiques par rapport aux positions idéales de la figure 1.9.

Description de la structure monoclinique.

La structure monoclinique correspond à une distorsion de la structure cubique. On obtient suite à cette distorsion, dans le cas de Gd_2O_3 , une maille monoclinique de paramètres $a=14,08 \text{ \AA}$, $b=3,567 \text{ \AA}$, $c=8,743 \text{ \AA}$, et $\alpha=90^\circ$, $\beta=100,1^\circ$, $\gamma=90^\circ$, constituée de 30 atomes. Cette structure fait apparaître trois sites différents de coordination 7. Tous ces sites ont une symétrie C_1 , comme le montre la figure 1.11.

1.2.3 Spectroscopie des ions terres rares.

L'étude de la luminescence des ions de terres rares constitue une part importante de ce travail de thèse. Il est nécessaire d'introduire quelques notions théoriques qui permettront de comprendre non seulement l'origine de la luminescence des ions de terres rares mais aussi dans quelle mesure cette émission nous renseigne sur les propriétés fondamentales des agrégats d'oxyde de terres rares. Ainsi, dans un premier temps, nous rappelons l'origine des

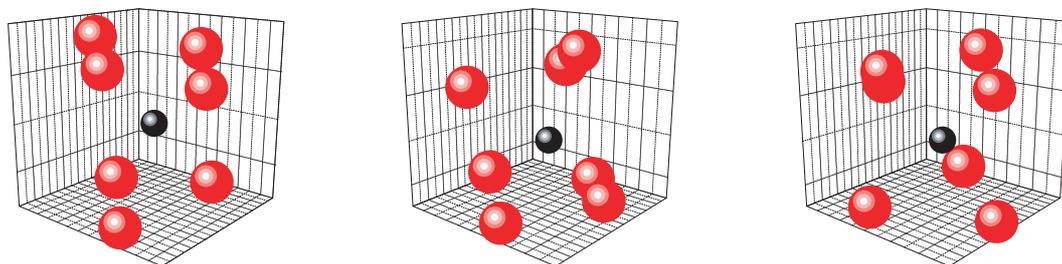


FIG. 1.11 – Position des atomes des trois sites de coordination des ions Ln^{3+} dans la structure monoclinique.

niveaux d'énergie des ions terres rares dans un milieu solide. Ensuite, nous présenterons les différents mécanismes d'interaction du rayonnement électromagnétique avec les ions terres rares.

Niveaux d'énergie.

Les propriétés optiques des ions lanthanides trivalents proviennent de leur structure électronique de type : $(Kr) 4d^{10} 4f^n 5s^2 5p^6$.

Les structures électroniques de ces ions lanthanides ne diffèrent donc que par le nombre d'électrons 4f, ce qui leur confère des propriétés physico-chimiques communes. Ce sont les électrons 4f qui jouent le rôle primordial dans les propriétés optiques de ces éléments. Les couches pleines $5s^2$ et $5p^6$ entourent la couche 4f qui sera donc une couche interne relativement abritée (voir figure 1.12). Elles lui font écran par rapport aux différentes perturbations venant de l'environnement extérieur ce qui permet de traiter le champ cristallin comme une perturbation [18].

Lorsqu'un ion Ln^{3+} est incorporé dans une matrice cristalline, il est soumis à l'influence des ions qui l'entourent. Ces derniers créent un champ électrique appelé champ cristallin qui vient perturber les niveaux énergétiques de l'ion libre. Ceci se traduit par l'hamiltonien H_c qui vient s'ajouter à l'hamiltonien de l'ion libre H_{libre} :

$$H = H_{libre} + H_c = H_0 + H_e + H_{SO} + H_c. \quad (1.4)$$

H_0 est l'hamiltonien de configuration. Il se rapporte à l'énergie potentielle de tous les électrons dans le champ du noyau ainsi qu'à leur énergie cinétique et sépare le niveau de la configuration $4f^n 5d^0$ de celui de la configuration $4f^{n-1} 5d^1$. H_e représente les interactions coulombiennes entre les électrons. Il conduit à la dégénérescence des niveaux 4f en différents termes ^{2S+1}L . H_{SO} traduit les interactions entre le spin et le moment orbital de chaque électron,

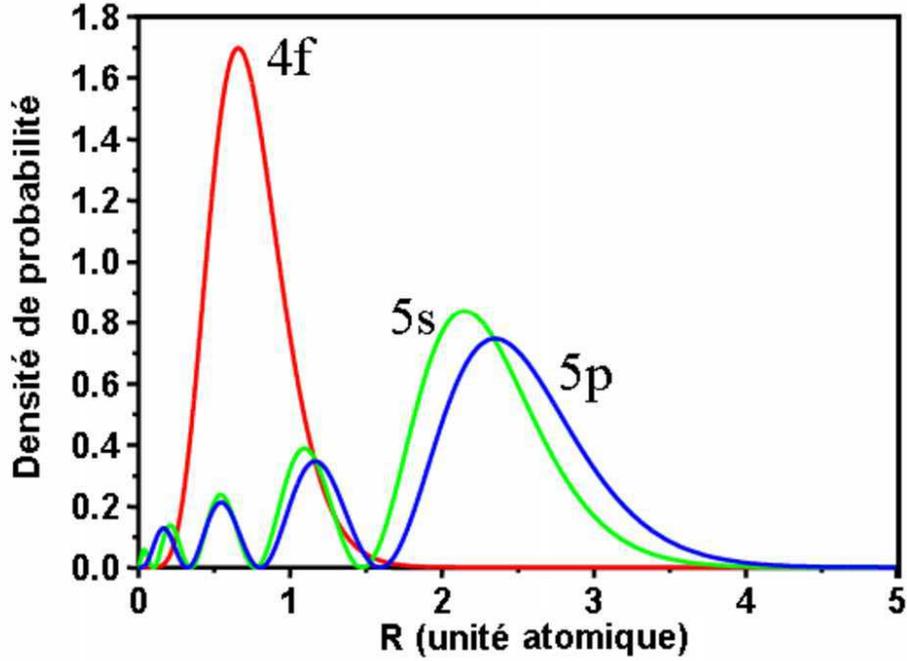


FIG. 1.12 — *Dépendance radiale de la densité de probabilité de présence des électrons externes de l'ion libre Eu^{3+} dans le modèle de Slater. On remarque que l'état $4f$ est bien séparé des états $5s$ et $5p$ ce qui justifie l'utilisation du modèle des perturbations.*

couplage spin-orbite. Il décompose chaque terme en sous niveau notés $^{2S+1}L_J$ (voir figure 1.13).

Le terme correspondant au champ cristallin H_c s'écrit sous la forme :

$$H_c = \sum_{i=1}^N -e \int \frac{\rho(\vec{R})}{|\vec{R} - \vec{r}_i|} d\vec{R}, \quad (1.5)$$

où la somme porte sur les électrons $4f$ de l'ion, $\rho(\vec{R})$ est la distribution de charge de l'environnement et \vec{r}_i est la position de l'électron i .

Généralement, on décompose cet hamiltonien en harmoniques sphériques :

$$H_c = \sum_{n,m} A_{nm} \sum_i r_i^n C_m^n(\vec{r}_i), \quad (1.6)$$

où les composantes du champ cristallin s'écrivent alors :

$$A_{nm} = -e \int (-1)^m \rho(\vec{R}) \frac{C_{-m}^n(\vec{R})}{R^{n+1}} d\vec{R}. \quad (1.7)$$

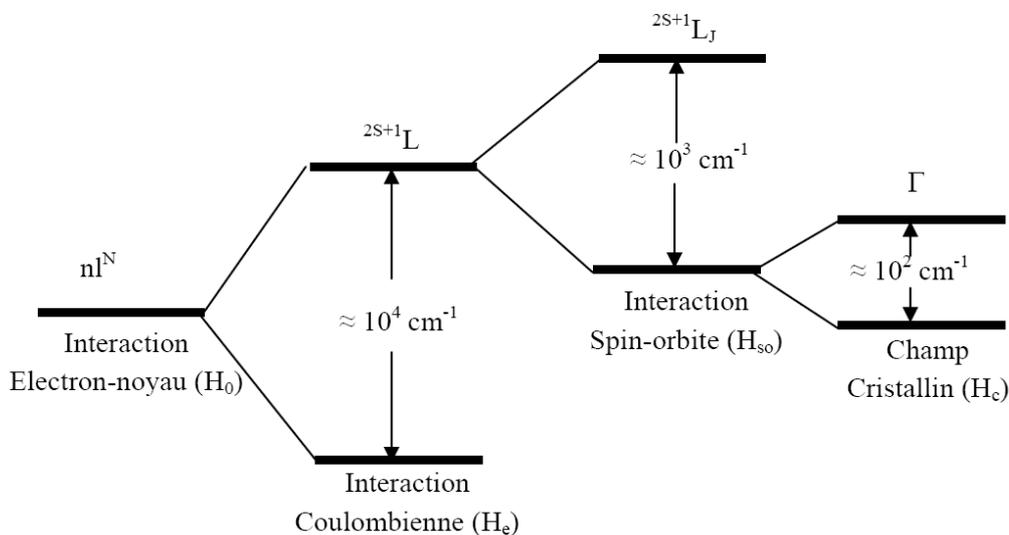


FIG. 1.13 – *Ordre de grandeur des principaux hamiltoniens responsables de l'éclatement de la configuration $4f^n$ de l'ion Ln^{3+} .*

Cette décomposition permet de séparer cet hamiltonien en une composante fonction des électrons $4f$, et une autre dépendant seulement de l'environnement.

L'hamiltonien de champ cristallin possède les mêmes symétries que le site cristallographique occupé par l'ion Ln^{3+} . Par conséquent, il réduit la symétrie sphérique de la fonction d'onde de l'ion libre et lève la dégénérescence des multiplets qui se décomposent en sous-niveaux Stark⁵. La position des sous-niveaux Stark est ainsi directement liée à la position des atomes entourant l'ion luminescent. On peut par exemple différencier facilement les spectres de luminescence de l'ion Eu^{3+} dans les phases cubique et monoclinique de Gd_2O_3 comme le montre la figure 1.14. Il est même possible de distinguer la luminescence d'ions en sites S_6 de celle d'ions en site C_2 . Dans cette étude nous avons ainsi utilisé l'ion Eu^{3+} comme sonde locale de la structure cristallographique.

Processus d'émission.

Lorsqu'un ion se retrouve dans un état excité, d'énergie E_2 supérieure à celle de son état fondamental E_1 , il peut retourner spontanément dans son

⁵La levée de dégénérescence peut être totale ou partielle suivant le taux d'abaissement de la symétrie. Pour plus de détails le lecteur pourra se reporter à [19].

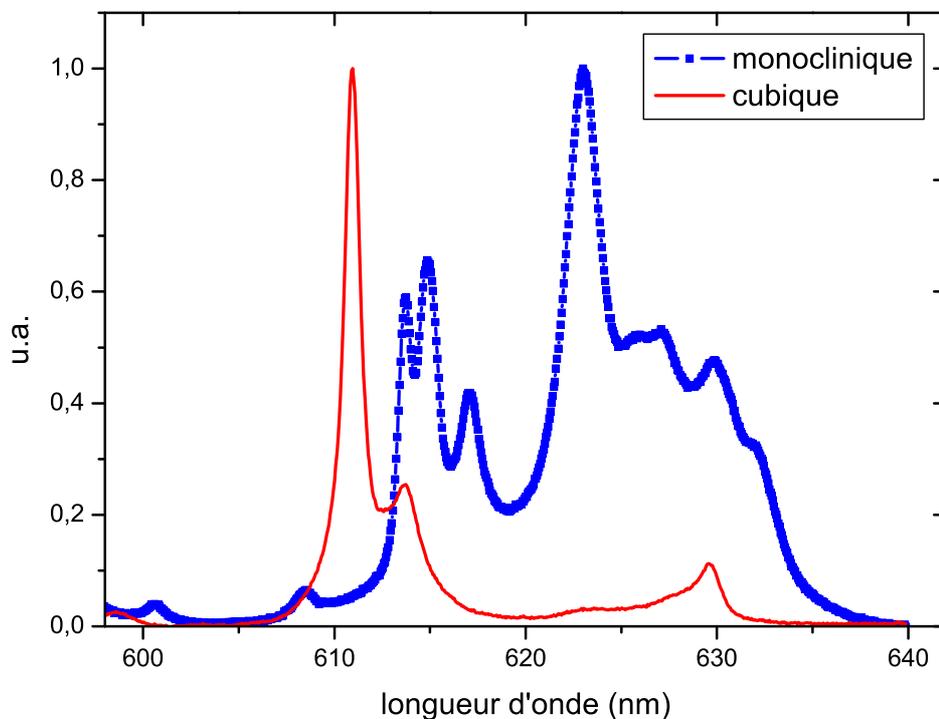


FIG. 1.14 — Spectres de luminescence du multiplet ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ de l'ion Eu^{3+} dans Gd_2O_3 massif en phases cubique et monoclinique enregistrés à température ambiante après excitation dans la bande de transfert de charge .

état fondamental en émettant un photon d'énergie $h\nu = E_2 - E_1$. Ce rayonnement est donc caractéristique de l'ion émetteur. Les transitions radiatives entre niveaux sont dues à l'interaction avec un champ électromagnétique; l'opérateur qui lui est associé se décompose en première approximation en un opérateur dipolaire électrique et un opérateur dipolaire magnétique. Dans le cas d'un ion libre, les transitions dipolaires électriques sont interdites entre niveaux de la même configuration (4f par exemple), par contre les transitions dipolaires magnétiques sont permises. Entre les niveaux f et d, les transitions dipolaires électriques sont permises alors que les transitions dipolaires magnétiques ne le sont pas.

Lorsque l'ion est inséré dans un cristal, l'action d'un champ cristallin non-centrosymétrique provoque un mélange entre les configurations $4f^n$ et $4f^{n-1} 5d$ et les transitions dipolaires électriques ne sont plus dans ce cas strictement interdites. On parle de transitions dipolaires électriques forcées.

Ces transitions restent peu probables. Ceci explique en partie la durée de vie importante, de l'ordre de la milliseconde, des niveaux 4f excités des ions de terres rares.

Processus d'absorption.

Dans le cas des oxydes ou des fluorures de terres rares dopés en substitution par un autre ion terre rare, l'absorption d'une énergie excitatrice peut se faire par différents processus que nous détaillons ici. En premier lieu, il y a l'absorption directe par l'ion dopant. Cette absorption suit les mêmes contraintes (différence d'énergie, règles de Laporte) que l'émission. L'émission d'un photon peut s'en suivre directement ou après relaxation non radiative vers un niveau de plus basse énergie. Une deuxième possibilité, la bande de transfert de charge, est une bande d'absorption qui se situe généralement dans l'UV ou le VUV pour des sesquioxydes dopés. Elle correspond à un transfert de charge entre la matrice et l'ion dopant. C'est une transition électronique d'un état ayant essentiellement un caractère de la matrice (orbitale 2p dans les oxydes et les fluorures qui forme le haut de la bande de valence) vers un état quasi atomique sur le dopant. Pour un lanthanide donné, la bande de transfert de charge se situe à d'autant plus haute énergie que le ligand est électronégatif. La position de la bande de transfert de charge dépend également des distances ion-ligands, du nombre de ligands et du caractère ionique des liaisons. Plus les liaisons sont ioniques, plus le transfert se fait à haute énergie.

Enfin, les mécanismes d'excitation dans la matrice sont différents lorsque l'énergie des photons devient supérieure à celle de l'absorption fondamentale de la matrice, c'est-à-dire la bande interdite (BI)⁶. Le modèle théorique permettant de comprendre et d'interpréter ces mécanismes repose essentiellement sur la théorie des bandes. La bande interdite séparant la bande de valence et la bande de conduction correspond à l'énergie nécessaire pour promouvoir un électron appartenant au ligand formant la bande de valence dans les orbitales du cation formant la bande de conduction (voir figure 1.15).

En général, plus l'interaction électrostatique entre les ions de charges opposées est importante, plus la largeur de la bande interdite est élevée. En comparaison avec l'absorption directe par l'ion dopant, l'absorption intrinsèque du réseau est généralement supérieure en intensité. L'excitation du dopant est alors provoquée via la création d'un exciton libre⁷ se relaxant et transférant son énergie sur les niveaux du dopant. Généralement, les états

⁶Band gap en anglais.

⁷Paire électron-trou, se référer à [20] pour plus de détails.

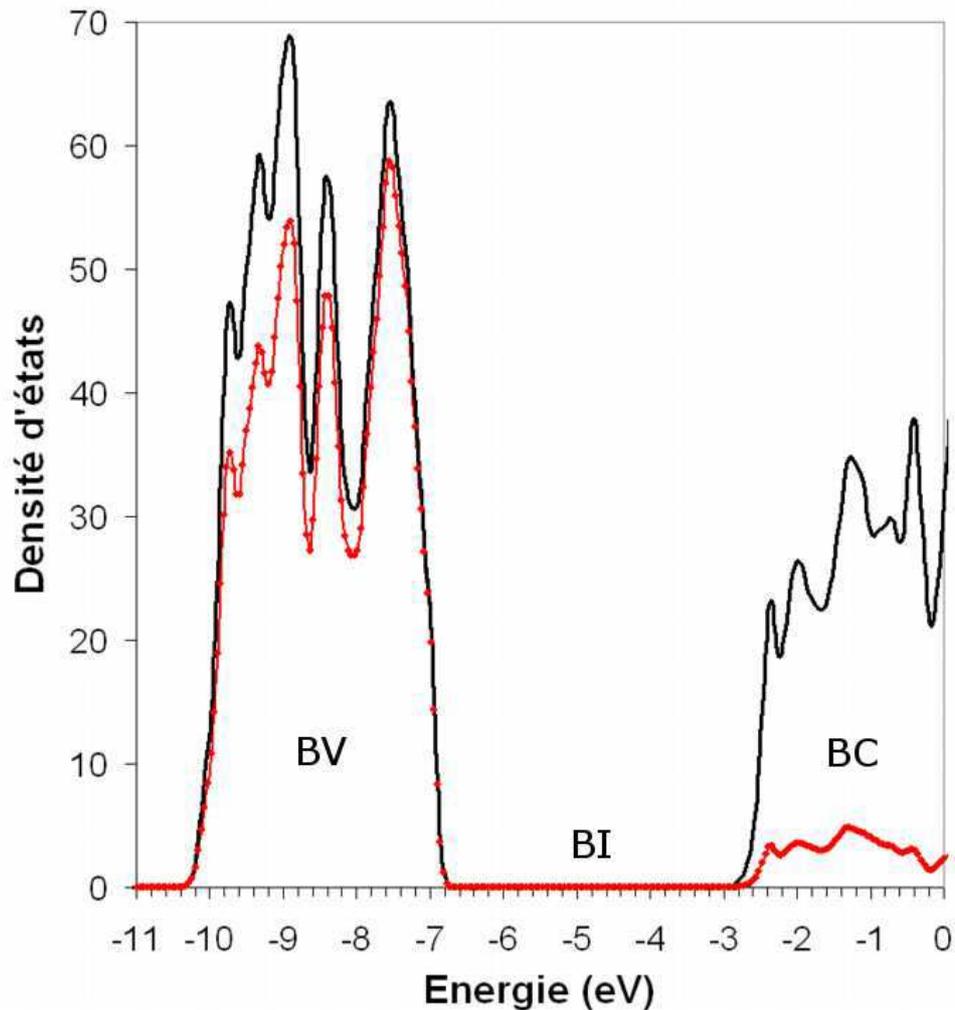


FIG. 1.15 — Densité d'état totale d' Y_2O_3 (ligne pleine) et densité d'état projetée sur les niveaux de l'oxygène (ligne pleine et points). La position de la référence à 0 eV est arbitraire. Ce calcul a été effectué au laboratoire. On remarque que la largeur calculée ici ne correspond pas à la largeur expérimentale (5,5 eV), c'est une caractéristique de la DFT dans l'approximation LDA que de sous estimer les valeurs de bande interdite.

énergétiques de l'exciton et ceux du dopant se recouvrent, entraînant le transfert de l'énergie de l'exciton sur le centre luminescent. Quand l'énergie des photons incidents devient supérieure à celle nécessaire à la formation d'un exciton, la probabilité de création de l'exciton diminue en faveur de la formation de porteurs libres et les mécanismes d'excitation des centres luminescents

dépendent d'une capture séquentielle des charges libres.

Largeur des transitions optiques

Plusieurs processus vont contribuer à l'élargissement en énergie d'une transition optique. Des processus dits homogènes⁸ qui dans le cas d'un ion de terre rare peuvent se décomposer suivant deux contributions principales : tout d'abord les largeurs naturelles des niveaux initial et final de la transition considérée, qui sont directement liées à la durée de vie des niveaux par le principe d'incertitude d'Heisenberg et qui conduisent à des profils lorentziens ; ensuite, le couplage entre les ions terres rares et les vibrations de la matrice hôte par l'intermédiaire des phonons⁹. Ainsi, outre les variations des populations des niveaux, un spectre enregistré à basse température est plus fin qu'un spectre enregistré à température ambiante.

La seconde cause de cet élargissement est le fait que les ions terre rare occupent dans la matrice hôte, verre ou cristal, des sites différents. Compte tenu de l'influence que la symétrie locale a sur les propriétés spectroscopiques de la terre rare, cela implique un comportement spécifique pour chaque ion de la matrice, par rapport à ses congénères. Ce type d'élargissement est connu sous le nom d'élargissement inhomogène et, dans les cristaux, il peut être lié à différents phénomènes (variation locale du paramètre de maille, présence d'impuretés, etc). Dans les matériaux amorphes, le désordre intrinsèque de la matrice place chaque ion dans un environnement unique. Ceci explique le fait que les terres rares placées dans une matrice amorphe présentent des largeurs inhomogènes très supérieures à celles dans un environnement cristallin. Dans le cas de nanoparticules, tous les phénomènes décrits ici sont susceptibles d'être présents du fait de la proximité des différents site avec la surface. Les ions proches de la surface possèdent des environnement différents de ceux du massif ce qui leur confère un comportement similaire à une proximité avec un défaut.

Transfert d'énergie non radiatif et durée de vie.

La durée de vie d'un électron dans un niveau d'énergie est directement liée aux différentes possibilités de désexcitation de cet électron. Ainsi, les relaxations non radiatives entraînent une diminution de la durée de vie observée de l'émission d'un niveau :

$$\frac{1}{\tau_{obs}} = W_r + W_{nr}, \quad (1.8)$$

⁸Ils sont dits homogènes parce qu'ils affectent tous les ions de manière identique.

⁹Différents mécanismes faisant intervenir un ou plusieurs phonons sont observables. Pour plus de précisions se reporter à [21].

où W_r et W_{nr} désignent les probabilités par unité de temps des relaxations radiative et non radiative du niveau considéré. Dans le cas des matériaux à base de terres rares, les transferts d'énergie jouent un rôle important. La migration d'une excitation, de proche en proche, d'un site à l'autre peut conduire en fin de chaîne au piégage de cette énergie sur un défaut ou une impureté. Ils permettent aussi d'expliquer l'existence d'un optimum de concentration pour les ions dopants¹⁰.

1.3 État de l'art.

Les ions de terres rares en matrices isolantes sont utilisés dans de nombreuses applications, principalement en raison de leur propriétés optiques. Outre leur utilisation comme phosphores dans les tubes cathodiques ou les écrans, on les retrouve comme scintillateurs dans l'imagerie médicale [22, 23], dans les lasers [24], comme amplificateurs pour la communication par fibres optiques [25], comme marqueur biologiques [26], ou comme signature infalsifiable sur les billets euros. La plupart des études concernant les nanostructures à base de terres rares concernent les modifications de leurs propriétés spectrales et dynamiques lorsque la diminution de taille affecte les propriétés physiques et chimiques du matériau hôte. Cet état de l'art n'as pas la prétention d'être exhaustif à ce sujet, mais il permet de décrire les résultats les plus intéressants en relation avec notre travail, relatifs aux méthodes de synthèses, aux effets structuraux et de confinement électronique.

1.3.1 Méthodes de synthèse.

Différentes méthodes de synthèse sont employées pour synthétiser des nanoparticules d'oxyde de terres rares. Il ne s'agit pas de dresser la liste de toutes les méthodes de production existantes, mais plutôt de montrer la richesse et la diversité des méthodes employées et des résultats obtenus.

Méthodes Chimiques.

Les procédures chimiques permettent d'obtenir des nanoparticules d'oxyde de façon simple et en grande quantité. On peut citer la synthèse par voie colloïdale utilisée par R. Bazzi *et al* [27] qui conduit à des particules de 2 à 6

¹⁰En augmentant la concentration en dopant, on favorise les possibilités de migration de l'énergie vers un piège de luminescence. À partir d'un certain taux de dopage, ces phénomènes deviennent prédominants et entraînent une diminution du rendement de luminescence.

nm cristallisées dans la structure cubique. Dans cette synthèse les nanoparticules de Gd_2O_3 sont obtenues par précipitation en milieu poly-alcoolique d'un précurseur chloré (GdCl_3). Un autre exemple intéressant est la méthode par sol-lyophilization utilisée par C. Louis *et al* [28]. La précipitation en milieu acide de $\text{Gd}(\text{OH})_3$ à partir de $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ conduit après lyophilisation à la formation d'une poudre d'hydroxyde de gadolinium. Un traitement thermique approprié conduit à l'obtention de nanoparticules de sesquioxydes dans la phase cubique de tailles dispersées entre 6 et 100 nm. Ces procédures de synthèse, bien qu'efficaces nécessitent l'utilisation de précurseurs et de ligands organiques qui restent à la surface des particules, modifiant leurs propriétés. Par ailleurs, les dispersions en tailles obtenues sont larges de plusieurs nanomètres ce qui limite la précision des études en fonction de la taille.

Méthodes Physiques.

Les méthodes physiques correspondent généralement à la formation d'un plasma suivie d'un refroidissement rapide. On peut citer la méthode de pyrolyse laser utilisée au CEA Saclay [29], où des précurseurs gazeux ou liquides, injectés à débit ajustable croisent un laser CO_2 . Les nanoparticules créées sont recueillies dans des filtres. La pyrolyse de flamme utilisée à l'université du Michigan [30] est une autre alternative possible. Ces deux techniques présentent l'avantage de permettre la production de grandes quantités de matière par une méthode physique, donc *a priori* plus propre que par les voies chimiques. La contrepartie de cette grande production est que les distributions de tailles obtenues sont larges de plusieurs nanomètres. Dans le chapitre suivant nous présenterons en détails notre propre méthode de synthèse qui permet d'obtenir des distributions de tailles beaucoup plus fines mais pour de très faibles quantités de matière.

1.3.2 Effets structuraux.

Quel que soit le matériau étudié, la diminution de taille engendre une augmentation importante du rapport surface sur volume. Ceci conduit la surface à jouer un rôle primordiale dans l'évolution des propriétés du nanomatériau. Dans cette section, nous présentons le rôle de la surface dans les propriétés optiques des nanomatériaux d'oxyde de terres rares luminescent. Nous montrons aussi comment les contraintes engendrées par la surface peuvent conduire à des désordre de la structure cristalline et modifier les processus optiques d'absorption et d'émission.

Proximité avec la surface.

L'effet le plus direct et le plus évident de la diminution de taille des nanostructures est l'augmentation de la quantité de matière directement à la surface. Dans le cas des matériaux usuels, où la taille des cristallites est généralement de l'ordre du micromètre, la lumière émise par les ions luminescents sensibles à la surface est noyée par le signal provenant du cœur des cristallites. Dans un matériau nanostructuré, la proportion de matière à la surface devient non-négligeable. La lumière émise par les ions émetteurs sensibles à la surface prend alors une importance considérable. Pour illustrer ce propos, on peut se référer aux résultats de Huignard *et al* sur $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ présentés en figure 1.16. Cette figure montre que dans le cas de nanoparticules, la surface joue un rôle majeur sur la luminescence. Dans ce cas particulier, le rendement quantique est fortement dépendant de l'état de la surface des nanoparticules. On met ici en évidence le fait que des terminaisons V-O-Si ou V-O-D sont des centres d'extinctions moins actifs que V-O-H ou V-O.

Pour des applications potentielles, le rendement quantique est un paramètre important. Ces résultats montrent la nécessité de porter une attention particulière aux propriétés chimiques de la surface des nanomatériaux d'oxyde de terre rare.

Déformation et désordre.

La diminution de taille des cristallites et l'augmentation de matière à la surface en résultant conduisent à l'apparition de contraintes importantes au sein des nanoparticules. Ces contraintes sont susceptibles de se relaxer par différents moyens, principalement par des déformations du réseau cristallin conduisant à une modification de la structure cristalline ou à un changement de phase. Dans le cas des nanoparticules de terres rares, de tels désordres dans la structure ont été mis en évidence.

En figure 1.17 sont présentés les résultats obtenus par EXAFS¹¹ sur des nanoparticules de Y_2O_3 . Ces résultats montrent une dispersion des longueurs de liaisons Y-O d'autant plus importante que les particules sont petites. Cette dispersion des longueurs de liaisons est une conséquence directe d'un désordre dans la maille cristalline.

Dans l'ensemble des études menées sur les nanoparticules dopées par des terres rares, il a été rapporté un élargissement des transitions optiques entre les différents niveaux de configuration $4f^n$. La figure 1.18, qui présente les spectres d'excitation de la transition ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_0$ de nanoparticules d' Eu_2O_3

¹¹Extended X-Ray Absorption Fine Structure, pour une explication détaillée de ce type d'analyse, le lecteur peut se reporter à [32].

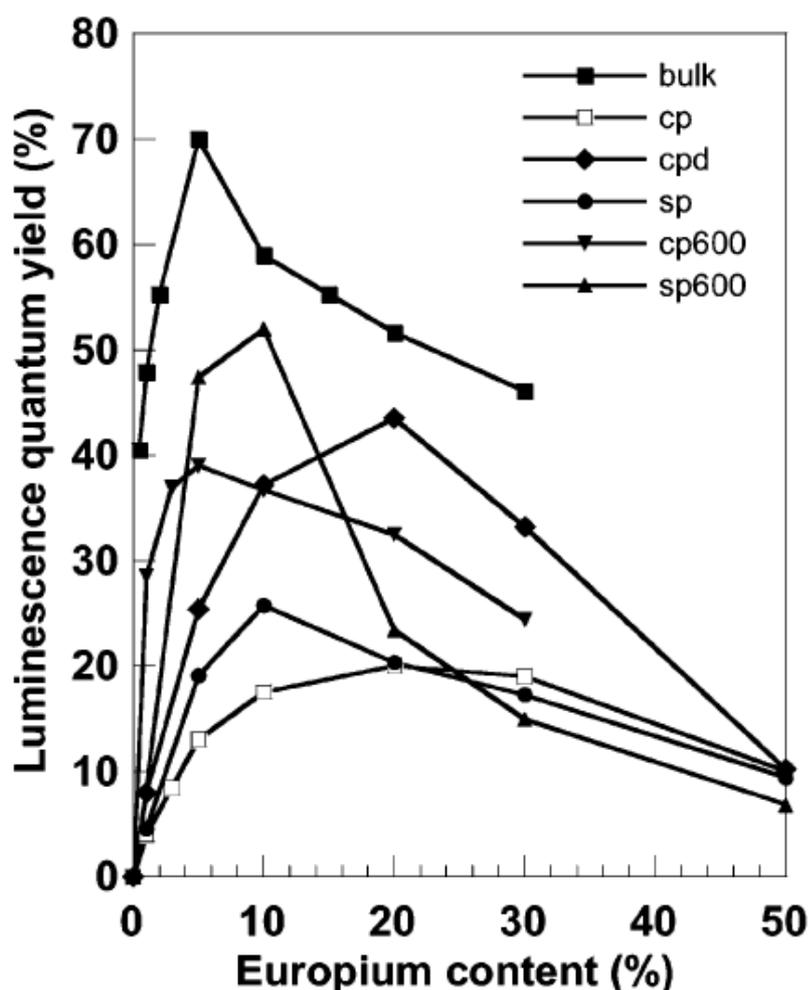


FIG. 1.16 — Évolution du rendement quantique de nanoparticules d' YVO_4 dopé Eu^{3+} passivées par différents produits : bulk correspond au matériau massif, cp aux nanoparticules sans traitement, cpd aux particules dispersées dans de l'eau deutérée, sp à des particules encapsulées dans de la silice, cp600 aux particules sans traitement recuites à 600°C et sp600 aux particules recuites à 600°C et recouvertes de silice [31].

de différentes tailles est l'illustration parfaite de ce phénomène.

Cet élargissement semble être dû essentiellement à l'effet inhomogène au sein des nanocristaux. La distribution statistique des valeurs du champ cristallin autour de chaque ions terres rares engendre un élargissement Gaussien des raies de transition. La valeur du champ cristallin ressenti par un ion émet-

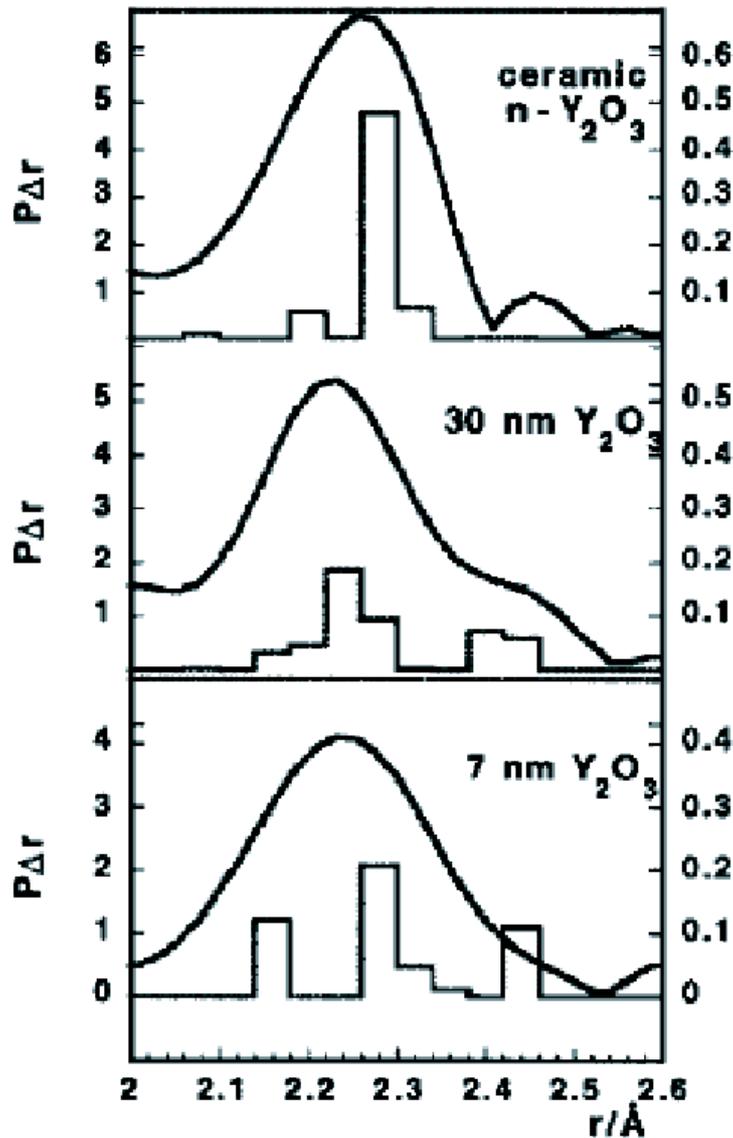


FIG. 1.17 — Distributions radiales de paire Y-O, obtenues par EXAFS, dans des agrégats de Y_2O_3 de différentes tailles, 7 et 30 nm, comparées à une référence massive. Les histogrammes et les courbes correspondent aux résultats obtenus par deux méthodes différentes de traitement des données expérimentales. On observe, pour les deux méthodes, une perturbation de la distance Y-O pour les nanoparticules [33].

teur est directement reliée à la position des ions environnant cet ion. Une dispersion des valeurs de champ cristallin semble donc être la conséquence

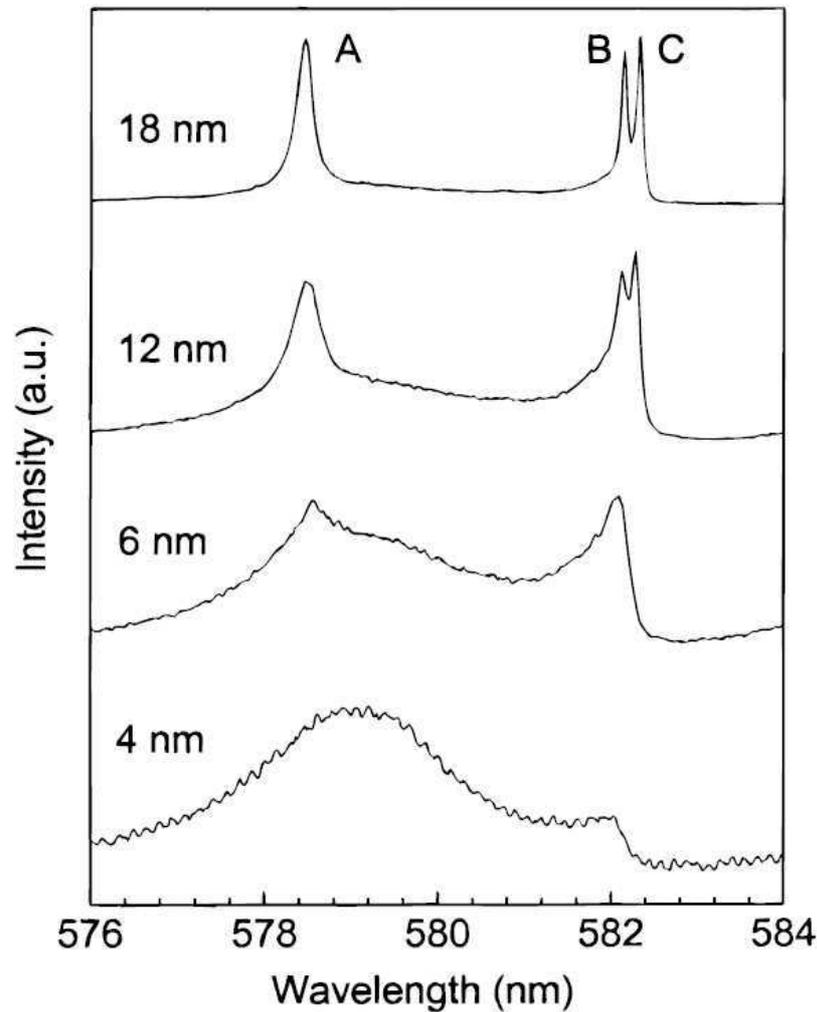


FIG. 1.18 — Spectre d'excitation de la transition ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ de nanoparticules d' Eu_2O_3 de différentes tailles [34].

directe d'un désordre dans la structure des nanoparticules. Ceci conduit B. Tissue à parler d'une structure cristalline cubique désordonnée [34].

Transfert d'énergie et optimum de concentration.

Cette dispersion des environnements cristallins qui conduit à une dispersion des niveaux énergétiques des ions dopants a une conséquence intéressante concernant l'optimum de concentration. Cette dispersion des niveaux d'énergie empêche la migration d'une excitation entre ions dopants. Ainsi,

on modifie les temps de déclin de luminescence et l'optimum de concentration dans les nanostructures correspond à une quantité d'ions dopants plus importante.

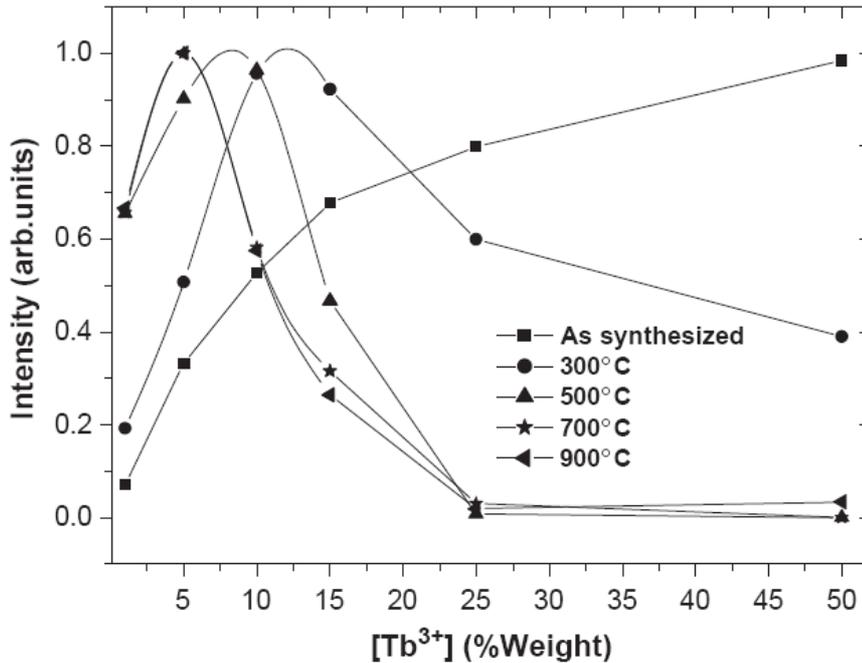


FIG. 1.19 — Évolution de la luminescence d'agrégats de Y_2O_3 dopés Tb^{3+} en fonction de la concentration en terbium pour différentes tailles de cristallite [35].

Cette modification de l'optimum de concentration a été mise en évidence par Flores *et al.* sur des agrégats de Y_2O_3 dopé Tb^{3+} synthétisés par voie colloïdale. Sur la figure 1.19, on observe que l'optimum de concentration diminue avec la température de recuit. Plus la température de recuit est importante plus les nanoparticules sont grandes et plus la proportion d'ions émetteurs dans un environnement de type massif est importante. Les possibilités de transfert entre ions sont facilitées et l'extinction¹² de concentration apparaît plus tôt. On observe le même phénomène sur les résultats de Hui-gnard (figure 1.16) où l'optimum de concentration pour YVO_4 dopé Eu^{3+} est d'environ 10% pour le massif et de 25% pour les nanoparticules.

¹²Quenching en anglais.

1.3.3 Effets de confinements.

Lorsque l'on diminue suffisamment la taille d'une nanostructure, le confinement spatial des porteurs de charges conduit à l'augmentation de la largeur de la bande interdite. Ce phénomène, étudié abondamment de façon théorique [36] et expérimentale [37] sur les semiconducteurs, est connu sous le nom de confinement quantique. Dans cette section, nous présentons comment le confinement spatial des porteurs conduit à l'extension de la bande interdite dans les nanostructures semiconductrices. Puis nous montrerons la difficulté d'étendre *a priori*, ces résultats aux matériaux à large bande interdite comme les oxydes de terres rares. On présentera en particulier les résultats déjà obtenus par d'autres groupes sur ce problème.

Confinement quantique dans les semiconducteurs.

D'un point de vue pratique, le confinement quantique induit un décalage aussi bien de l'absorption que de l'émission vers les hautes énergies lorsque la taille des particules diminue (voir figure 1.20). La possibilité d'ajuster à loisir la longueur d'onde d'émission de nanocristaux a de nombreuses applications. Dans les luminaires, cela permet d'obtenir plusieurs couleurs avec une seule longueur d'onde excitatrice d'où la possibilité d'émettre une lumière blanche. Dans le marquage biologique, des particules de tailles différentes, fonctionnalisées différemment, vont permettre de séparer les différents tissus¹³.

Différents modèles, plus ou moins élaborés, permettent d'expliquer l'élargissement de la bande interdite avec le confinement spatiale des électrons. Le plus simple correspond à considérer le modèle du puit quantique infini. Dans ce modèle, les vecteurs d'onde sont donnés par la formule $k = 2\pi/L$, où L est la largeur du puits. Pour une structure de taille nanométrique la diminution de L induit une discrétisation des vecteurs d'ondes possibles pour une particule (électron, trou ou exciton). L'énergie associée à la particule étant reliée au vecteur d'onde par $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$, on obtient une discrétisation des valeurs possibles pour l'énergie qui conduit à un élargissement de la bande interdite. La figure 1.21 présente la situation dans le cas du silicium. La densité d'états électroniques calculée pour une nanoparticule de silicium met en évidence la discrétisation des niveaux électroniques et l'élargissement de la bande interdite associée.

Ces considérations simples permettent de comprendre en quelques mots le phénomène. On peut développer ce modèle en étudiant plus en détail le processus d'absorption d'un photon par un solide. Dans un solide, l'absorp-

¹³Voir le site de la société Evident (<http://www.evidenttech.com>) pour des détails sur les nombreuses applications potentielles des nanoparticules semiconductrices.

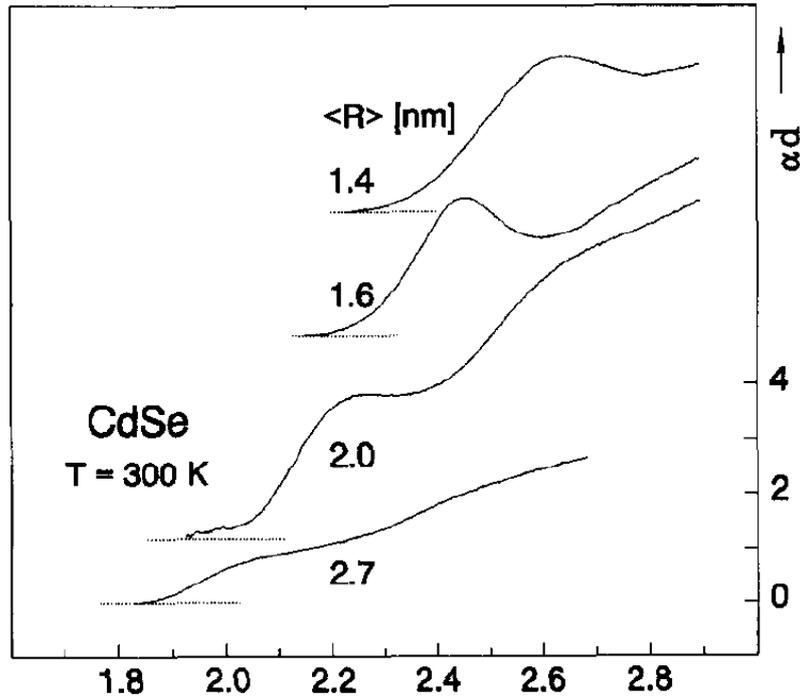


FIG. 1.20 — Spectres d'absorption de nanocristaux de CdSe de différentes tailles enregistrés à température ambiante [38].

tion des photons du proche infrarouge jusqu'à l'ultraviolet est conditionnée par les niveaux d'énergie des électrons dans le matériau. Un photon d'énergie $h\nu$ ne sera absorbé par le matériau que si il existe un niveau d'énergie vide d'électron à une distance $h\nu$ d'un niveau d'énergie plein d'électrons¹⁴. Après absorption, la paire de porteurs créée, électron+trou, peut être assimilée à une particule unique appelée un exciton. Cette particule est caractérisée par son rayon de Bohr qui est la distance moyenne entre l'électron et le trou. Si on diminue la taille de la particule jusqu'à une taille inférieure à ce rayon, on contraint l'exciton à diminuer son rayon, or dans le modèle des excitons de Wannier, modèle utilisé pour décrire les excitons dans ce type de matériaux, les niveaux d'énergie de l'exciton sont inversement proportionnelles au carré de celui-ci [36, 40]. La taille de l'exciton dans un solide particulier permet ainsi de déterminer un ordre de grandeur des tailles à atteindre pour observer le phénomène de confinement quantique. Cette taille est principalement contrôlée par la constante diélectrique du matériau elle-même liée à

¹⁴On se place ici dans un modèle adiabatique sans phonons.

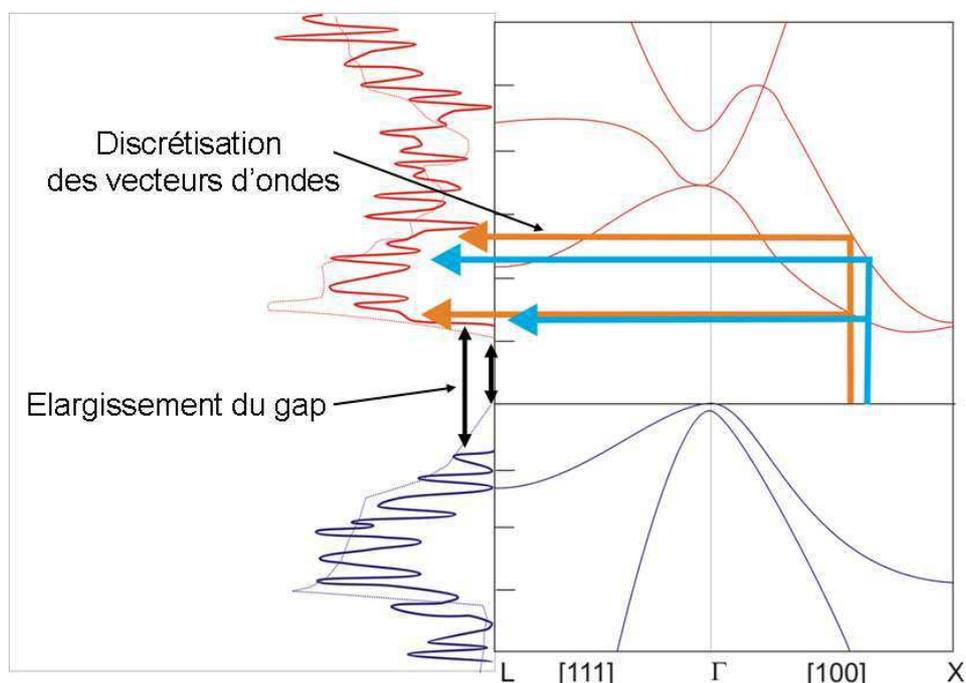


FIG. 1.21 — À gauche, densité d'états du silicium massif en clair et du silicium nanocristallin en foncé. À droite, diagramme de bande du silicium massif [39]. La discrétisation des vecteurs d'onde, bien illustré par les modifications de la densité d'états, conduit à un élargissement de la bande interdite.

la largeur de la bande interdite. Ainsi pour les matériaux semiconducteurs, le rayon de Bohr est de l'ordre de plusieurs nanomètres¹⁵ mais pour les matériaux à plus large bande interdite, ce rayon est beaucoup plus faible et inférieur au nanomètre.

Dans la limite où un exciton est localisé au voisinage d'un seul atome, c'est-à-dire pour un exciton très fortement liés, le modèle de Wannier n'est plus valide et on parle alors d'exciton de Frenkel [20]. Dans ce cas, qui correspond à ce qui est observé dans les halogénure d'alcalins [45], l'exciton est peu délocalisé et il ne ressent pas l'influence de la surface, on n'observe pas de confinement quantique.

L'observation du confinement quantique dans les oxydes de terres rare soulève différentes questions. Ces matériaux se placent entre les deux situations décrites précédemment et aucun des deux modèles utilisés ne cor-

¹⁵4,3 nm pour Si [41], 3 nm pour CdS [42], 2 nm pour CdS [43] et 1,8 nm pour ZnO [44].

respond *a priori*. Cependant, si on conserve pour un temps le modèle de Wannier, celui-ci, par l'intermédiaire du rayon de Bohr, nous indique que le domaine de taille à atteindre est très faible ce qui engendre des difficultés expérimentales.

Études préliminaire sur les matériaux à large bande interdite.

La partie précédente vient de montrer la difficulté d'observer le confinement quantique dans des matériaux à large bande interdite. D'une part le domaine de taille à atteindre est très petit ce qui introduit de nombreuses difficultés expérimentales. D'autre part, le modèle généralement utilisé pour décrire ce phénomène ne s'applique plus.

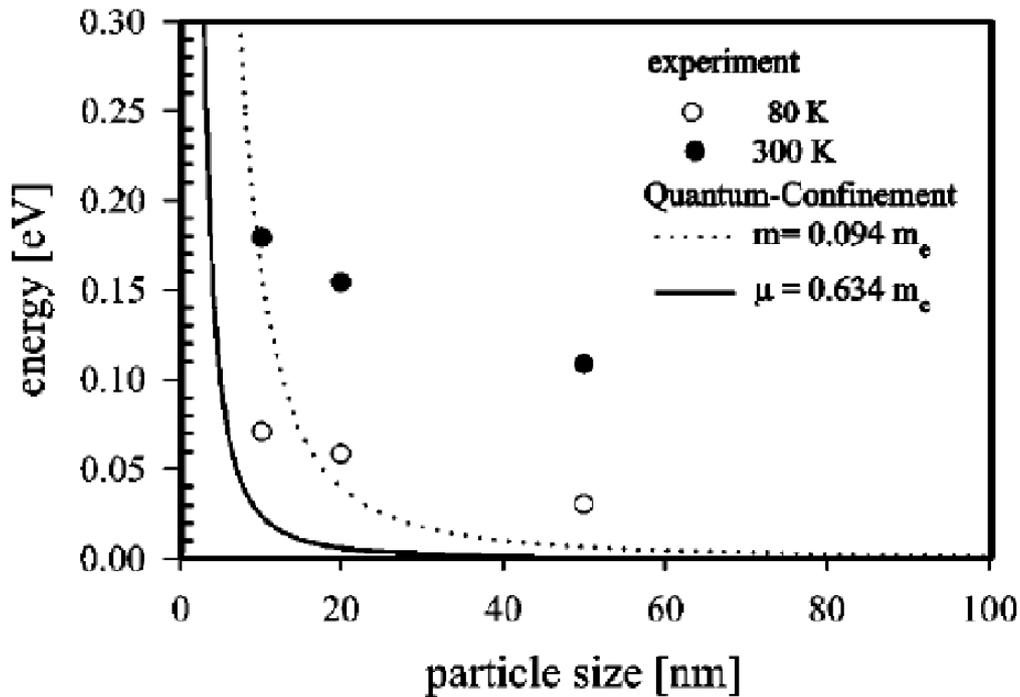


FIG. 1.22 — Spectre de réflexion diffuse de particules de 10, 20, 50 nm et 50 μm à la température de l'azote liquide [46].

En raison de ces difficultés, de rares groupes se sont intéressés au confinement quantique dans les matériaux à large bande interdite. On peut citer les travaux de Konrad *et al* sur des nanoparticules d' Y_2O_3 [46], où les auteurs ont mis en évidence un élargissement de la bande interdite pour des nanoparticules de l'ordre d'une dizaine de nanomètre. Néanmoins, comme le montre

la figure 1.22, les divergences entre leur modèle théorique et leurs résultats les conduits à penser à un phénomène différent du confinement quantique.

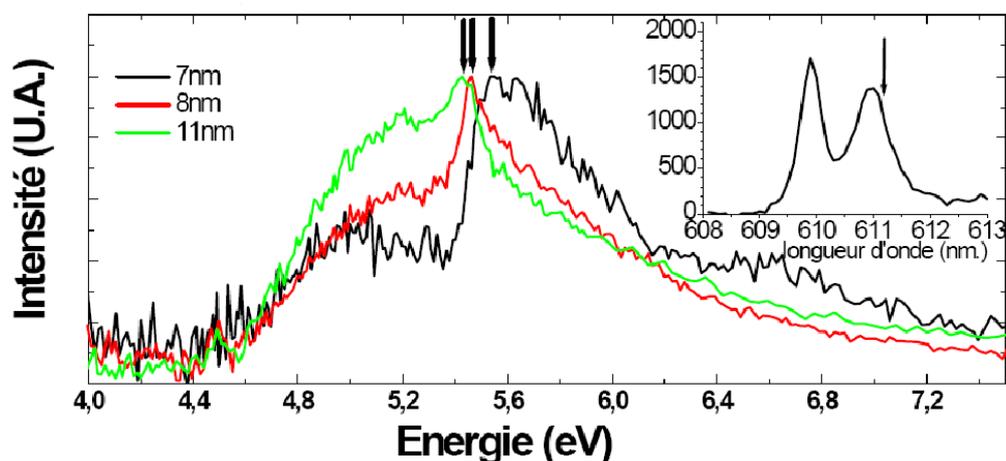


FIG. 1.23 — Spectres d'excitations de nanocristallites de $Gd_2O_3 : 2,5\% Eu^{3+}$ (Sol-Lyophilisation) pour différentes tailles de cristallites monitorés sur la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ à $611,2 \text{ nm}$ ($T=10 \text{ K}$). La figure en encart montre un spectre d'émission de nanocristaux de $20,6 \text{ nm}$, avec une flèche pointant la longueur d'onde exacte pour laquelle le spectre d'excitation a été mesuré [47].

Un autre travail a été initié par C. Dujardin, sur des nanoparticules de Gd_2O_3 dopées à $2,5\%$ en Eu^{3+} et synthétisées par sol-lyophilisation. Ces travaux ont clairement mis en évidence l'élargissement de la bande interdite (voir figure 1.23), malgré des difficultés expérimentales pour déterminer de façon précise sa position réelle [48]. Dans le cadre de cette thèse, en collaboration avec cette équipe, l'utilisation de la méthode LECBD¹⁶ pour la synthèse des agrégats a permis de préciser ces résultats. Les détails de cette étude sont reportés en chapitre 5.

Cette partie nous a permis de mettre en place les concepts nécessaires à la compréhension des enjeux de ce travail de thèse. La dualité de comportement observé pour les oxydes de terres rares engendre des questions intéressantes quant aux modifications de leurs propriétés fondamentales avec la diminution de taille.

¹⁶Low Energy Cluster Beam Deposition.

Chapitre 2

Synthèse et moyens d'étude des agrégats.

Sommaire

2.1	La méthode de synthèse.	44
2.1.1	Source à vaporisation laser.	44
2.1.2	Dépôt d'agrégats.	46
2.2	Distribution de taille et cristallographie.	48
2.2.1	Microscopie électronique.	49
2.2.2	Diffraction de rayons X.	50
2.3	Composition des films minces.	52
2.3.1	Analyse RBS.	52
2.3.2	Spectroscopie XPS.	54
2.4	Luminescence.	59
2.4.1	Principes de spectroscopie.	59
2.4.2	Dispositifs expérimentaux.	61
2.4.3	Calcul des spectres de luminescence.	63

Ce chapitre présente les différents moyens utilisés pour l'élaboration des agrégats ainsi que leur analyse. Nous nous attachons en premier lieu à décrire l'ensemble du dispositif expérimental utilisé pour le dépôt d'agrégats d'oxyde de terres rares. Celui-ci doit répondre à la fois aux contraintes de contrôle du jet d'agrégats libres (distribution de tailles, taille moyenne, composition chimique), ainsi qu'à celles propres du dépôt sur une surface (énergie d'impact ou flux par exemple). Une bonne maîtrise de l'ensemble de ces contraintes est essentielle pour assurer un maximum de reproductibilité dans l'élaboration des échantillons. En second lieu, nous décrivons les outils spécifiques dédiés à

l'analyse des agrégats déposés. Ces différents outils vont nous permettre d'extraire les informations pertinentes, à la fois morphologiques et structurales pour la compréhension des propriétés fondamentales des agrégats ionocovallents.

2.1 La méthode de synthèse.

Comme nous l'avons brièvement évoqué au chapitre 1, il existe différentes méthodes de production d'agrégats. On peut les classer principalement en deux catégories, les méthodes chimiques, et les méthodes physiques. Les méthodes physiques sont particulièrement adaptées pour des études fondamentales. Leurs avantages sont la possibilité de contrôler de façon fine les propriétés des agrégats produits (taille et dispersion par exemple). D'autre part, ces méthodes permettent généralement de créer des particules d'une très haute pureté, ce qui est difficile par des méthodes chimiques. En revanche, ces dernières permettent de synthétiser de grandes quantités de matières simplement. Leur principal désavantage est la présence des composés chimiques nécessaires à l'élaboration des nanoparticules (ligands, surfactants, etc) qui modifient leur état de surface ou leurs propriétés. Dans le cadre d'études attachées à décrire les propriétés fondamentales intrinsèques des particules, cela peut être un obstacle.

Dans le cadre de ces travaux, la technique utilisée est celle mise au point par R. E. Smalley qui lui a permis d'obtenir les fameux agrégats de C_{60} qui lui ont valu le prix Nobel [49]. Cette technique de vaporisation laser suivie d'une détente adiabatique permet, en raison de la forte puissance délivrée, d'obtenir des agrégats de tout type de matériaux, même les plus réfractaires, tels que les oxydes que nous avons étudiés. Les tailles obtenues correspondent typiquement à un domaine variant de quelques atomes à quelques milliers d'atomes.

2.1.1 Source à vaporisation laser.

Un schéma de la source à vaporisation laser développée par P. Milani et W. de Heer [50] est représenté dans la figure 2.1. Nous allons brièvement décrire son mode de fonctionnement ainsi que ses avantages et ses inconvénients. Le faisceau d'un laser Nd :YAG doublé en fréquence à 532 nm (vert), fonctionnant en mode impulsif à une fréquence de dix hertz, est focalisé sur un disque constitué du matériau à vaporiser¹. L'énergie du laser de l'ordre

¹Ici il s'agit de poudre du matériau compactée et frittée.

de 20 mJ par impulsion, correspond à une très grande densité d'énergie rassemblée sur un temps très court, de l'ordre de 10 ns, et sur une zone peu étendue, environs 1 mm^2 . Cette énorme puissance est suffisante pour arracher des atomes et des ions de la surface du matériau et ainsi créer un plasma haute température dans la chambre de nucléation. Ce plasma est constitué par les atomes de la cible et possède donc la même stoechiométrie.

Synchronisée avec le tir laser, une vanne pulsée permet d'injecter un gaz rare, de l'hélium dans notre cas, sous une pression de 2 à 3 bars et à température ambiante dans la chambre de nucléation. Ce gaz refroidit le plasma, ce qui induit un phénomène d'accrétion conduisant à la production d'agrégats. Ce processus d'accrétion conduit naturellement à une distribution de taille en log-normale.

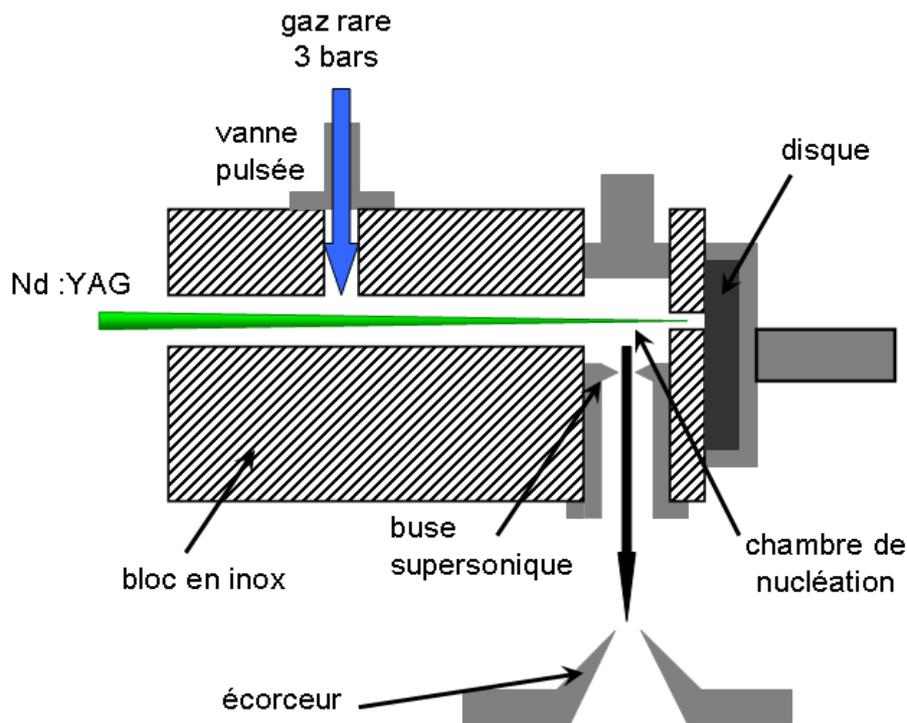


FIG. 2.1 – Représentation schématique de la source à vaporisation laser utilisée.

Les agrégats sont ensuite entraînés hors de la chambre de nucléation par le gaz porteur. Le mélange gaz/agrégats subit une détente adiabatique dans

le vide à travers la buse de sortie de la source. Durant cette détente supersonique, le processus de nucléation se poursuit et les agrégats se thermalisent en raison des collisions avec les atomes du gaz porteur. Cette phase correspond à une trempe d'une vitesse de l'ordre de 10^8 à 10^{10} K/s². Dans ces conditions, des structures métastables, hors équilibre thermodynamique, peuvent se former. Lorsque la densité du gaz devient trop faible, le processus d'agrégation s'arrête. Un écorceur est placé à proximité de la sortie de la source afin de réaliser la collimation du faisceau d'agrégats et d'éliminer la majeure partie du gaz porteur. On obtient alors un jet moléculaire d'agrégats qui peuvent être soit étudiés en vol, soit déposés sur un substrat quelconque.

La source que l'on vient de décrire, malgré ses excellentes performances, possède quelques limitations. Il est difficile de modifier la taille des agrégats produits. Il y a de nombreux paramètres différents modifiables pour un dépôt d'agrégats et l'influence de chacun d'entre eux n'est pas triviale.

- La focalisation et l'intensité du laser, la température du plasma formé ou la quantité de matière arrachée à la cible peuvent éventuellement modifier la taille des agrégats produits.
- La pression et la durée de l'injection de gaz qui contrôlent la quantité d'hélium introduite, modifient le processus de nucléation.
- Le retard entre l'impulsion laser et l'ouverture de la vanne pulsée. Ce paramètre est critique en ce qui concerne la quantité d'agrégats produits.
- La géométrie de la source (volume de la chambre, forme de la buse).

Pour des contraintes de temps évidentes, il n'a pas été possible d'explorer de façon exhaustive ces différentes possibilités. Lors des différents dépôts, suivant les résultats escomptés, nous avons défini quelques ensembles de paramètres auxquels nous nous sommes tenus. Ceci a assuré la reproductibilité de nos synthèses.

2.1.2 Dépôt d'agrégats.

La figure 2.2 donne un schéma d'ensemble du dispositif de production de films minces par dépôt d'agrégats. Le taux de dépôt, qui permet d'évaluer la quantité d'agrégats déposée, peut être mesuré grâce à une micro-balance à quartz placée dans l'axe du faisceau. Les épaisseurs³ déposées varient depuis des échantillons d'agrégats dilués jusqu'à des épaisseurs de 150 nm, ce

²On parle d'hypertrempe.

³Cette épaisseur, dite épaisseur équivalente, correspond à l'épaisseur qu'aurait un film homogène et continu de même composition, même phase et contenant autant d'atomes par unité de surface.

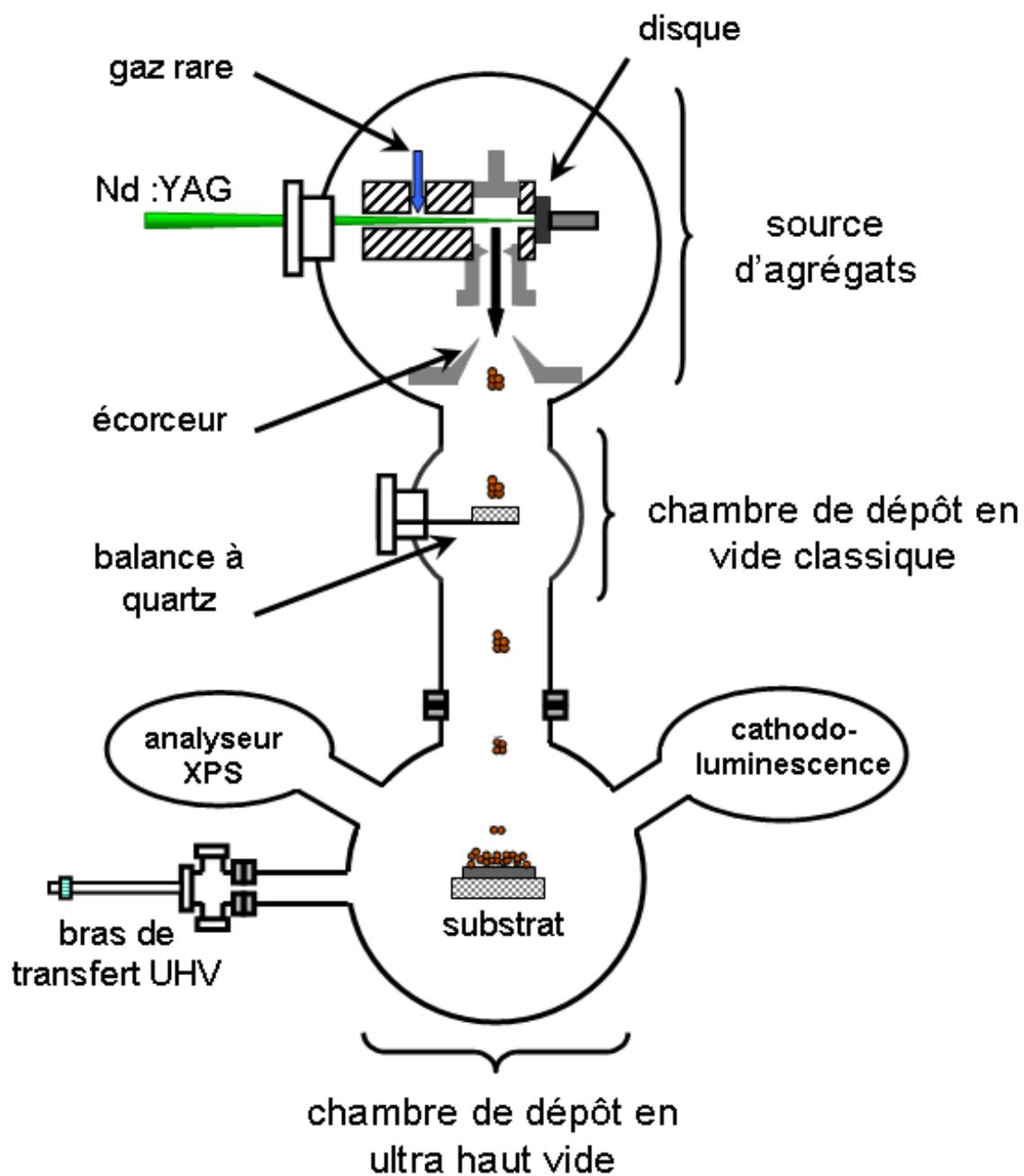


FIG. 2.2 – Schéma d'ensemble du dispositif de dépôt d'agrégats.

qui correspond à des temps de dépôt pouvant aller jusqu'à plusieurs journées. La technique LECBD développée au Centre Agrégats⁴ permet le dépôt des agrégats à basse énergie. Les agrégats ne se fragmentent pas lorsqu'ils atteignent le substrat. Leur énergie cinétique est faible, inférieur à 1 eV⁵, devant leur énergie de cohésion. Le choc avec le substrat ne conduit donc pas à un réarrangement structural significatif : les agrégats conservent les propriétés cristallines et morphologiques qu'ils possédaient en vol⁶. Précisons qu'après dépôt, en fonction de la nature du substrat et des interactions entre agrégats, on peut éventuellement assister à des phénomènes de reconstruction, de diffusion ou de coalescence [51].

Il existe deux chambres de dépôt successives. La première, où règne un vide de l'ordre de 10^{-7} à 10^{-6} Torr, peut être utilisée pour des échantillons peu sensibles à la pollution. La seconde chambre est maintenue dans des conditions d'ultra-vide (UHV : Ultra High Vacuum), la pression étant maintenue à environ 10^{-9} Torr. Dans cet environnement, la contamination est réduite à son minimum, ce qui permet de travailler dans des conditions de propreté excellentes⁷.

2.2 Distribution de taille et cristallographie.

La distribution de taille des agrégats produits constitue une des propriétés essentielles du générateur d'agrégats. En effet, quelle que soit l'analyse effectuée ou l'expérience réalisée, cette distribution de taille correspond à la limite ultime de la précision que l'on peut espérer obtenir sur les effets de taille. En outre, la cristallographie des agrégats est un des paramètres importants contrôlant les propriétés des agrégats, notamment de luminescence. Ces deux caractéristiques peuvent paraître différentes, mais les sections suivantes montrent que les mêmes techniques permettent d'obtenir ces informations complémentaires.

⁴Centre inter-laboratoires (CIRA, <http://lpmcn.univ-lyon1.fr/cira/>) regroupant le LPMCN, le laboratoire de spectroscopie ionique et moléculaire (LASIM) et l'Institut de recherche sur la catalyse (IRC).

⁵Ce qui correspond à une vitesse de l'ordre de 600 m.s^{-1} .

⁶On parle d'effet mémoire.

⁷On rappelle qu'à 10^{-6} Torr, il se dépose sur une surface l'équivalent d'une monocouche de polluant par seconde.

2.2.1 Microscopie électronique.

Les caractérisations en taille des agrégats déposés ont été effectuées par microscopie électronique⁸. Les observations ont été effectuées au Laboratoire de Physique de la Matière Condensée et Nanostructures en collaboration avec E. Bernstein et F. Tournus, sur un microscope électronique TOPCON 002B, ainsi qu'avec C. Esnouf du Groupe d'Étude MATEIS⁹ de l'INSA de Lyon, sur le microscope JEOL 2010 F à émission de champ du CLYME¹⁰. Les tensions accélératrices utilisées dans ce travail sont 120 kV pour les images conventionnelles (grossissement 110 k \times) et 200 kV à Haute Résolution (490 k \times).

L'imagerie par microscopie électronique à transmission¹¹ repose sur les interactions élastiques entre le faisceau électronique incident, produit par un canon à électrons, et les atomes observés. Ces phénomènes de diffusion élastique dépendent de plusieurs paramètres dont la section efficace différentielle de diffusion des noyaux des atomes irradiés. Or, d'après le modèle de Rutherford, la section efficace différentielle de diffusion d'un atome est proportionnelle au carré de son nombre atomique Z . En conséquence, dans des conditions d'observation équivalentes, les phénomènes liés aux atomes lourds sont beaucoup plus marqués que ceux dus à des atomes légers dans des conditions dites cinématiques, liées notamment à « l'épaisseur » des objets observés. Compte-tenu de la taille nanométrique des agrégats étudiés ici, et de la faible densité atomique du film mince de support (carbone amorphe), ces conditions peuvent être considérées comme respectées. À titre d'exemple, le contraste est plus important lorsque qu'on étudie des agrégats de platine (de numéro atomique $Z=78$) plutôt que de Gd_2O_3 ($Z_{moyen}=30$). De la même façon, il est plus difficile d'observer un agrégat de petite taille plutôt qu'un de grande taille. Vu le faible Z_{moyen} de Gd_2O_3 , en dessous de 2 nm, on n'observe que très rarement les agrégats dans de bonnes conditions.

Les distributions de tailles sont calculées à partir d'images obtenues en mode conventionnel en champ clair, *i.e.* en sélectionnant le faisceau direct dans le plan focal, à l'aide du diaphragme objectif. Les images des agrégats individuels sont obtenues en mode haute résolution¹² en sélectionnant le faisceau direct et plusieurs faisceaux diffractés à l'aide du diaphragme objectif.

⁸Un essai de caractérisation par microscopie AFM a montré la difficulté d'utiliser cette seconde technique.

⁹Matériaux Ingénierie et Science

¹⁰Consortium Lyonnais de Microscopie Électronique.

¹¹TEM Transmission Electronic Microscopy.

¹²HRTEM High Resolution Transmission electron Microscopy.

On recueille alors sur l'écran d'observation une figure d'interférences entre ces faisceaux qui image les plans atomiques des cristallites jusqu'à une résolution définie par les caractéristiques du microscope. L'observation des plans atomiques permet ensuite de déterminer la structure cristallographique de l'agrégat observé et de définir sa taille.

Pour plus de précision sur les différents modes d'observation, le lecteur pourra se reporter à des ouvrages généraux sur le microscope électronique à transmission tel celui de T. Goringe [52].

2.2.2 Diffraction de rayons X.

La diffraction de rayons X permet d'obtenir des informations sur la structure cristalline d'un matériau. En effet, lorsqu'on envoie un faisceau de rayons X sur un cristal, il y a diffraction par les atomes du réseau et on obtient un diagramme de diffraction présentant des pics, nous renseignant sur la structure de l'échantillon.

À l'aide d'une théorie très simple [53, 20] (théorie statique), on obtient la loi de Bragg, donnant les conditions d'interférences constructives (*i.e.* un pic dans le diagramme de diffraction) :

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda, \quad (2.1)$$

où d_{hkl} est la distance entre deux plans cristallins d'indices de Miller (hkl), θ est l'angle que fait le faisceau incident de rayons X avec les plans (hkl) (cf. figure 2.3), λ est la longueur d'onde des rayons X¹³ et n un entier relatif.

Pour une énergie fixée, on peut obtenir un diagramme de diffraction en collectant les rayons X diffractés à différents angles θ . Par exemple, la méthode des poudres permet d'obtenir les différents d_{hkl} d'un cristal, à partir des angles θ_{hkl} donnant des pics sur le diagramme de dispersion angulaire et de remonter ainsi à sa structure cristalline.

Nous avons effectué les expériences de diffraction sur des films minces d'agrégats de quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur en collaboration avec G. Bergeret, de l'Institut de Recherche sur la Catalyse. Un diffractomètre Panalytical X-Pert Pro MPD en configuration Bragg Brentano a été utilisé. L'analyse de films minces d'agrégats est similaire à la diffraction de poudre où chaque agrégat correspond à un cristallite de taille nanométrique. Devant le peu de matière disponible sur nos échantillons et vue la taille des

¹³Ceci correspond au cas où le faisceau de rayons X incident est monochromatique. La même formule s'applique dans le cas d'un faisceau polychromatique.

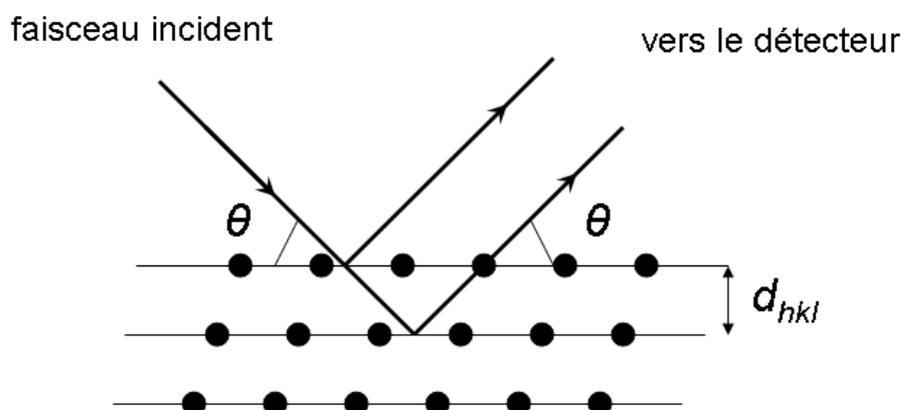


FIG. 2.3 — Schéma illustrant une réflexion de Bragg sur une famille de plans cristallins (hkl).

agrégats il est très difficile d'obtenir un spectre de diffraction exploitable. En particulier, la diffraction X sur un échantillon d'agrégats déposés non recuits ne permet pas d'obtenir un signal utilisable, d'où la complémentarité avec l'utilisation de la microscopie électronique. Nous avons donc réservé l'utilisation de la microscopie électronique aux films non recuits, et utilisé la diffraction X pour des échantillons recuits pour lesquels la taille moyenne des agrégats a été augmentée, comme nous le verrons au chapitre 4.

Par ailleurs, dans le cadre de cette étude, il n'a jamais été possible d'envisager une étude approfondie des spectres selon la procédure d'affinement de Rietveld. Néanmoins, on peut relier la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction à la taille caractéristique des domaines diffractants, ce qui dans notre cas correspond à la taille caractéristique des agrégats¹⁴. L'élargissement des raies de diffraction résulte de la taille finie des domaines diffractant de façon cohérente à l'intérieur des grains. Pour des petites cristallites, le réseau ne peut plus être supposé infini, et les taches de diffraction s'élargissent uniformément. L'élargissement lié à la taille des cristallites s'exprime à partir de la formule de Scherrer qui lie la largeur à mi-hauteur Δ à la taille D des domaines diffractant dans la direction du vecteur de diffusion,

$$\Delta = \lambda / (D * \cos(\theta)). \quad (2.2)$$

Ainsi la diffraction de rayons X permet de déterminer la structure cristalline des agrégats de taille supérieure à 5 nm, mais aussi d'associer une taille

¹⁴Ce point sera développé plus en détail en partie 3.

caractéristique aux films minces¹⁵.

2.3 Composition des films minces.

Outre la structure cristalline des agrégats, leur composition chimique est un paramètre essentiel à quantifier. On a utilisé deux techniques différentes pour mesurer la composition atomique moyenne des couches, la RBS¹⁶ et l'XPS¹⁷. Toutes deux permettent de déterminer la nature des atomes présents dans la couche ainsi que leur proportion. La première méthode est plus précise pour déterminer la quantité d'oxygène dans la couche, mais elle ne permet pas de discriminer l'oxygène provenant des agrégats de l'oxygène provenant de la pollution. Au contraire, la technique de l'XPS permet de séparer ces différentes contributions. Par ailleurs, l'utilisation de la RBS nécessite le passage des agrégats à l'air libre tandis que l'analyse XPS peut se faire *in situ* directement après dépôt.

2.3.1 Analyse RBS.

La rétrodiffusion Rutherford (Rutherford Back Scattering-RBS) est très utilisée en science des matériaux. Cette méthode d'analyse par faisceau d'ions repose sur la diffusion élastique de l'ion incident (interaction coulombienne électrostatique) sur l'atome cible avec conservation de l'énergie cinétique et de la quantité de mouvement du système projectile - cible. On détermine le nombre et l'énergie des ions rétrodiffusés après interaction avec l'échantillon. On peut ainsi remonter aux masses atomiques et aux concentrations élémentaires en fonction de la profondeur de l'échantillon sondé [54]. Le modèle considère l'interaction de deux particules chargées projetées l'une contre l'autre. Dans notre cas, les particules chargées sont :

- des particules α (noyaux d'Hélium) incidentes, d'énergie de 1,5 MeV, délivrées par un accélérateur de type Van de Graaf ;
- les noyaux des atomes constitutifs de l'échantillon analysé, supposés immobiles.

Dans le modèle de Rutherford, la trajectoire d'une particule α en interaction avec un noyau est une hyperbole. L'énergie de la particule rétrodiffusée

¹⁵Cette taille caractéristique correspond à la taille des domaines diffractant de façon cohérente au sein du film, on assimile cette taille à la taille caractéristique d'une nanoparticule dans le film.

¹⁶Rutherford Back Scattering.

¹⁷X-Ray Photoelectron Spectroscopy.

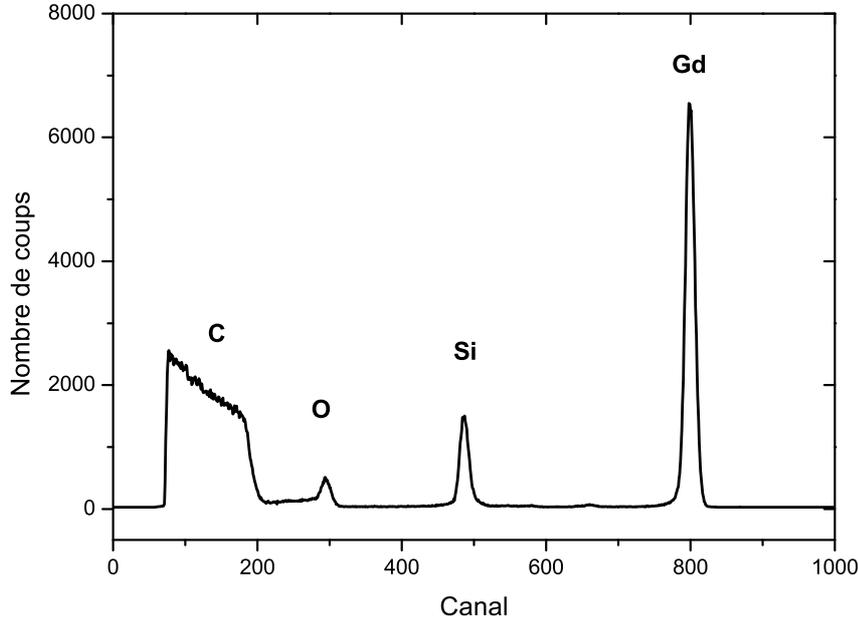


FIG. 2.4 — Exemple de spectre obtenu en RBS, ici sur un film mince d'agrégats de Gd_2O_3 déposé sur carbone amorphe et recouvert d'un film de silicium.

E_d est liée à la nature du noyau diffuseur par la relation :

$$E_d = k^2 E_i, \quad (2.3)$$

où k est le facteur cinématique et E_i l'énergie de la particule incidente. k est fonction de la masse du noyau, de la masse de la particule incidente et de θ , angle entre les deux asymptotes de l'hyperbole.

En plus de ce modèle, il faut tenir compte d'autres phénomènes inélastiques que subissent les particules α à l'intérieur de l'échantillon. Pour un matériau analysé d'épaisseur e , si l'interaction particule-noyau a lieu à une profondeur x ($0 < x < e$), la particule connaîtra une perte d'énergie ΔE_d :

$$\Delta E_d(x) = [S].x, \quad (2.4)$$

où $[S]$ est le facteur de perte d'énergie de Bethe, fonction de la densité du matériau, du pouvoir d'arrêt des particules, du facteur cinématique et de θ . On obtient ainsi un spectre en énergie des particules rétrodiffusées dépendant à la fois de la nature et de la quantité des éléments présents mais aussi de leur profondeur dans l'échantillon. En figure 2.4 est représenté un spectre typique

d'analyse RBS. On trouve en abscisse le canal d'enregistrement, directement proportionnel à l'énergie des particules rétrodiffusées et en ordonnée leur quantité.

À partir d'un tel spectre, on peut alors déterminer la nature et la quantité des éléments chimiques composant l'échantillon. Soit λ l'un des éléments, on montre alors que [54] :

$$\frac{S_\lambda}{H_{sub}} = \frac{N_{\lambda/cm^2}}{N_{Sub/cm^3}} \cdot \frac{\sigma_\lambda}{\sigma_{Sub}} [S]_{sub}, \quad (2.5)$$

où :

- S_λ est l'aire du pic correspondant à l'élément λ ;
- H_{sub} est l'intensité du front de montée dû au substrat ;
- N_{λ/cm^2} est le nombre d'atomes λ par centimètre carré ;
- N_{Sub/cm^3} est le nombre d'atomes du substrat par centimètre cube ;
- σ_λ et σ_{Sub} sont les sections efficaces différentielles de l'élément λ et du substrat respectivement ;
- $[S]_{sub}$ est le facteur de perte du substrat.

On déduit de façon évidente à l'aide de cette formule, dans le cas où les pics des différents éléments constituant le film sont bien séparés, le rapport des concentrations entre différents éléments :

$$\frac{N_{\lambda_1}}{N_{\lambda_2}} = \frac{S_{\lambda_1}}{S_{\lambda_2}} \cdot \frac{\sigma_{\lambda_2}}{\sigma_{\lambda_1}}. \quad (2.6)$$

Dans le cas plus général, où les pics des différents éléments se superposent, la formule précédente n'est plus utilisable. On peut alors simuler le spectre RBS en fonction des caractéristiques de l'échantillon à l'aide du logiciel SIMNRA. On ajuste les paramètres de structure, nombre de couches, épaisseur et composition de l'échantillon modèle pour interpoler la mesure.

2.3.2 Spectroscopie XPS.

Principe de l'XPS

L'XPS, X-ray Photoelectron Spectroscopy, ou ESCA, Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, mesure l'énergie cinétique E_c des électrons émis par un échantillon soumis à un rayonnement X. La figure 2.5 illustre le processus. On peut relier cette énergie à l'énergie de liaison de l'état électronique initial E_b (voir figure 2.7) :

$$E_b = h\nu - E_c - \Phi_A, \quad (2.7)$$

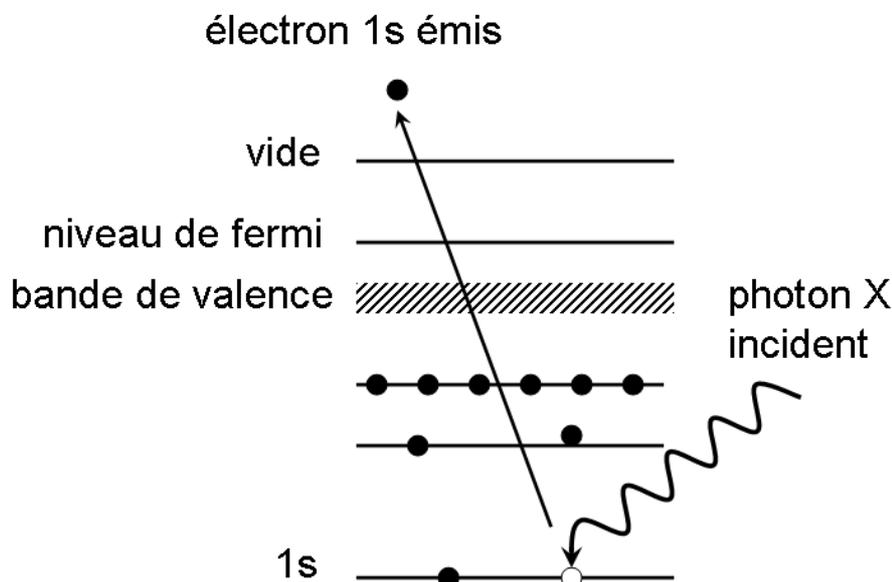


FIG. 2.5 — Diagramme schématique d'un processus XPS

où $h\nu$ est l'énergie des photons incidents, et Φ_A la fonction de travail de l'analyseur.

Les valeurs d' E_b sont caractéristiques de chaque élément et dépendent très souvent des liaisons chimiques formées entre l'élément photoionisé et ses voisins. Un spectre XPS correspond ainsi à l'acquisition de la quantité d'électrons émis en fonction de leurs énergies cinétiques. Connaissant l'énergie des photons incidents, on peut tracer directement la quantité d'électrons émis en fonction de leurs énergies de liaisons comme sur le spectre de la figure 2.6.

L'XPS est donc utilisé pour étudier la composition d'un échantillon ainsi que l'état chimique de ces différents constituants.

Composition chimique : La configuration électronique unique de chaque élément conduit à différents niveaux d'énergie d'ionisation formant différents pics qui sont spécifiques de chaque élément. Les mesures XPS permettent ainsi l'identification des éléments présents en identifiant leurs niveaux de cœur. En connaissant d'autres données telles que la section efficace de photoionisation du niveau électronique, le libre parcours moyen des électrons et l'efficacité de l'analyseur, il est possible de faire une évaluation quantitative de la stœchiométrie [55]. Le principe de cette analyse quantitative est exposé plus loin.

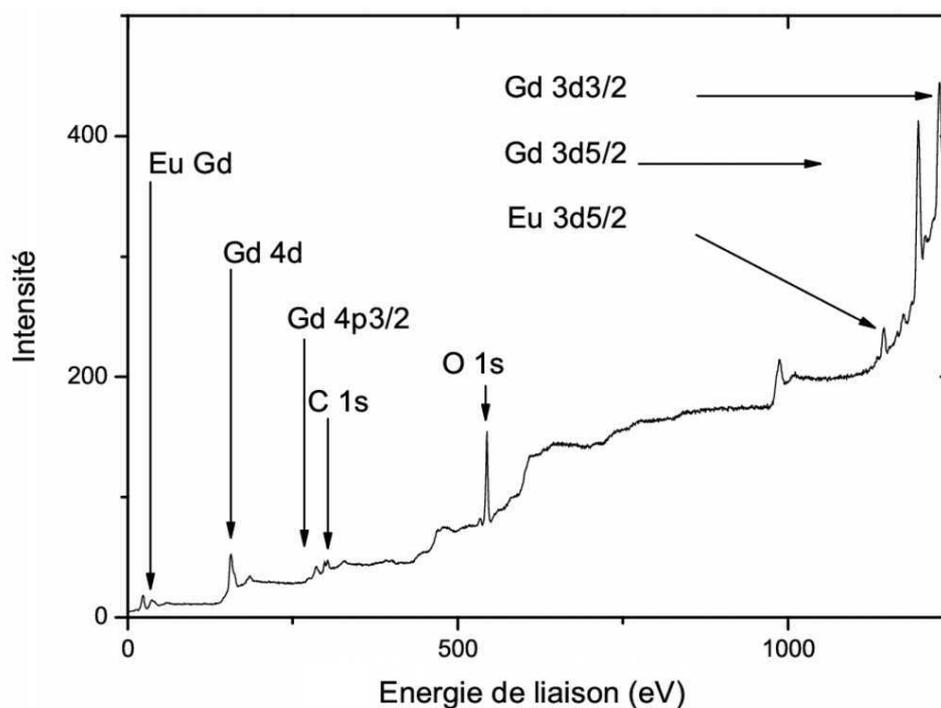


FIG. 2.6 — Exemple de spectre obtenu en XPS, ici sur un film mince d'agrégats de Gd_2O_3 dopé Eu^{3+} déposé sur silicium.

Etat chimique : La position exacte des niveaux d'émission dans un spectre XPS est gouvernée par l'état d'oxydation de l'atome émetteur [56]. Généralement, en cas de liaison avec des ligands plus électronégatifs, les positions des niveaux de cœur de l'atome central sont décalés vers des énergie de liaisons plus hautes. Le transfert de charge vers les ligands rend l'atome central plus chargé positivement. Il est donc plus difficile pour un électron d'être émis. Ce décalage chimique peut influencer l'énergie de liaison d'un électron émis jusqu'à 10 eV [55] et ceci permet de déterminer l'état chimique de l'atome émetteur.

En plus de l'émission par photoionisation, des électrons Auger peuvent aussi être émis. Ces derniers sont issus de la relaxation de l'ion qui est dans un état excité après émission. Ce processus Auger apparaît environ 10^{-14} s après l'émission photoélectrique. Un électron des couches externes descend sur l'orbitale profonde vacante et un second électron est émis simultanément

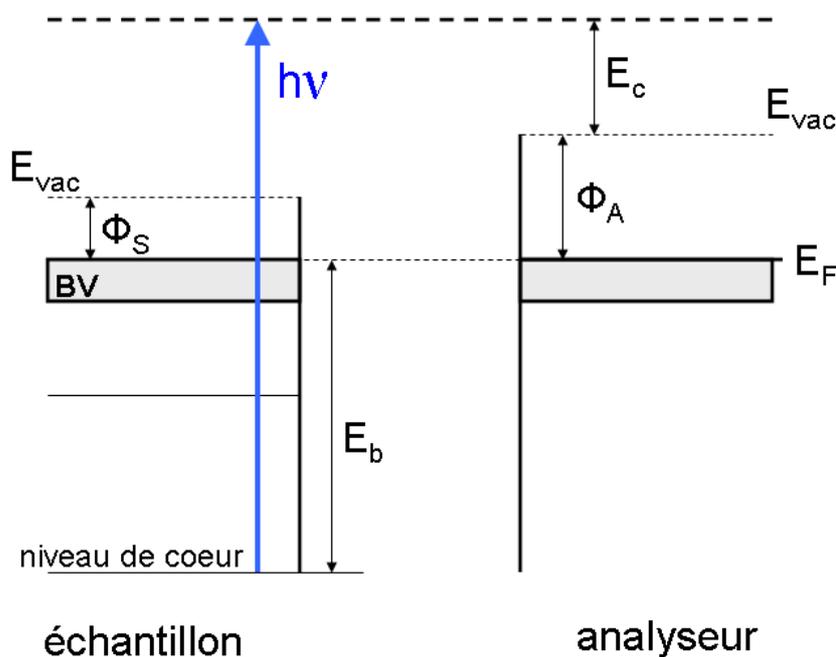


FIG. 2.7 – Diagramme schématique du bilan énergétique d'un processus XPS

portant l'excès d'énergie¹⁸.

L'XPS est généralement utilisée comme une technique d'analyse de surface en raison de la distance finie au delà de laquelle les électrons ne peuvent pas ressortir du matériau. On considère que la profondeur de pénétration se situe aux environs de 3 nm. Dans le cas des films minces d'agrégats que nous étudions, qui sont très poreux, et où les agrégats ont un diamètre de 3 nm environ, on peut admettre que l'intégralité d'une monocouche d'agrégats est analysée.

Dans le cadre de notre étude, l'état électronique des constituants des échantillons a été étudié avec un analyseur XPS CLAM 4 VG d'une résolution moyenne de 0,2 eV, au LPMCN en collaboration avec O. Boisron. La raie Al-K à 1486,6 eV a été utilisée et la calibration a été réalisée avec les raies Au 4f^{7/2} (84,0 eV), Ag 3d^{5/2} (368,3 eV), Cu 2p^{3/2} (932,6 eV) and Si 2p (99,8 eV). Tous les spectres ont été corrigés du fond continu par la méthode de Shirley.

¹⁸On n'a pas cherché à utiliser cette seconde information sur nos échantillons.

Principe de l'analyse quantitative.

L'analyse quantitative à l'aide d'un spectre XPS n'est pas une chose aisée. Beaucoup d'inconnues et d'approximations rentrent dans les calculs et il ne faut pas espérer obtenir des résultats avec une précision supérieure à 10% [55]. Néanmoins, on peut estimer les rapports de concentration en différents éléments :

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{I_A \sigma_B T_B \lambda_B}{I_B \sigma_A T_A \lambda_A}. \quad (2.8)$$

I_A et I_B sont les aires mesurées des pics des éléments A et B , σ la section efficace de photoionisation de l'orbitale, T , le facteur de transmission de l'analyseur à l'énergie cinétique E_c et λ , le libre parcours moyen des électrons dans la matière. Les facteurs de transmission ne sont en général pas bien connus et dépendent de l'analyseur utilisé (dans notre cas on considère qu'il est proportionnel à $E_c^{-0,5}$).

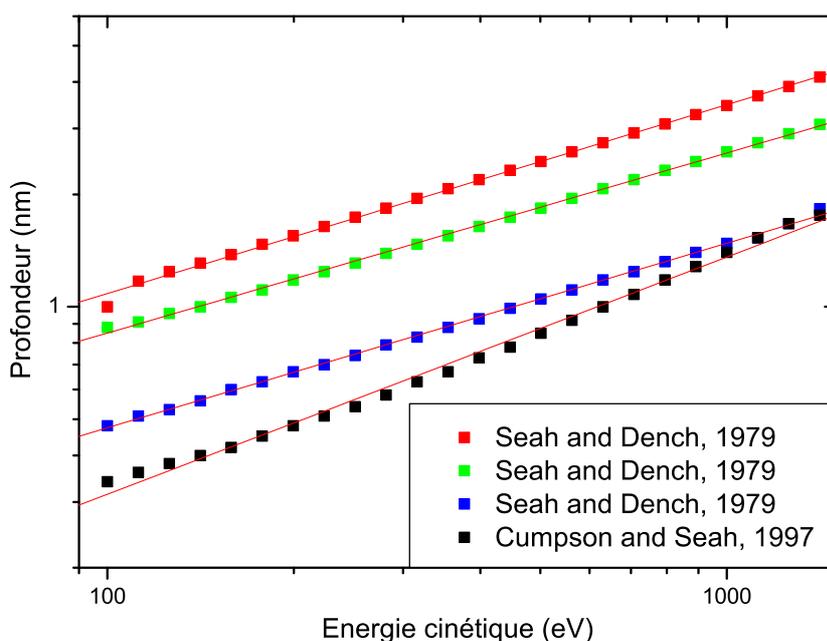


FIG. 2.8 — Profondeur de pénétration en fonction de l'énergie cinétique des électrons dans une matrice de Gd_2O_3 selon différents modèles développés par Seah and Dench en 1979 [57] et Cumpson et Seah en 1997 [58].

Le libre parcours moyen augmente avec l'énergie cinétique E_c ; plusieurs modèles ont été proposés pour déterminer ces valeurs. La figure 2.8 présente

ces différents modèles dans le cas de Gd_2O_3 . Quel que soit le modèle, on peut considérer qu'entre 100 et 1000 eV le libre parcours moyen varie proportionnellement à $E_c^{0.5}$. Dans le cas qui nous intéresse, on peut donc considérer que λ et T se compensent. Le rapport des concentrations en différents éléments correspond au rapport de l'aire de chacun des pics, pondéré par le facteur de sensibilité atomique correspondant :

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{I_A \sigma_B}{I_B \sigma_A}. \quad (2.9)$$

2.4 Luminescence.

2.4.1 Principes de spectroscopie.

La spectroscopie de luminescence est une technique puissante et généralement relativement simple à mettre en oeuvre pour analyser des matériaux émetteur de lumière. Elle exploite le fait qu'un matériau, une fois excité électroniquement, se désexcite en plusieurs étapes, dont certaines donnent lieu à des émissions optiques. Il existe diverses méthodes pour induire une excitation électronique dans un matériau, par exemple en l'irradiant avec des électrons (cathodoluminescence), ou des photons (photoluminescence). Trois types de données sont exploités pour obtenir des informations sur le matériau :

- le spectre d'émission, c'est-à-dire la mesure des émissions optiques se produisant au cours de la désexcitation du matériau.
- le spectre d'excitation, c'est-à-dire la mesure de la quantité de lumière émise à une longueur d'onde donnée en fonction de l'énergie des photons incidents.
- l'atténuation temporelle des différentes émissions.

Ces différentes données fournissent des informations complémentaires sur la structure électronique du matériau luminescent ainsi que sur les différents processus mis en jeu lors de la conversion d'une excitation en émission lumineuse.

Spectre d'émission.

Un spectre de luminescence est la mesure des émissions optiques se produisant au cours de la désexcitation du matériau en fonction de la longueur d'onde de la lumière émise. L'excitation du matériau correspond à la transition d'un électron depuis la bande de valence jusqu'à un niveau énergétiquement supérieur. Cet électron se désexcite ensuite par voie non radiative jusqu'à un niveau susceptible de conduire à une transition radiative (voir

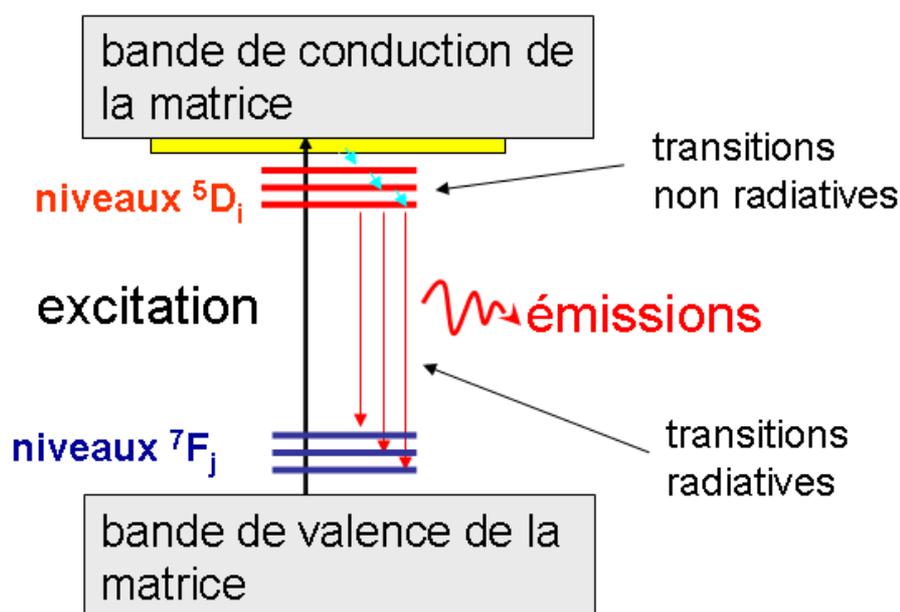


FIG. 2.9 – Diagramme schématique de la spectroscopie d'émission de l'ion europium en matrice.

figure 2.9). Dans le cas de l'europium en matrice, on va ainsi pouvoir mesurer l'énergie de transition entre les niveaux 7F_J et 5D_I . La modification de la longueur d'onde d'excitation permet dans certains cas de différencier les sites émetteurs. Puisque les niveaux 5D_I sont propres à un site cristallographique donné, la transition électronique excitatrice vers un de ces niveaux conduit à une émission préférentielle du site en question [59]. On parle alors d'excitation sélective.

Spectre d'excitation.

Un spectre d'excitation est la mesure de la quantité de lumière émise à une longueur d'onde donnée en fonction de l'énergie des photons de la lumière excitatrice. Ce processus permet de déterminer la position des niveaux susceptibles d'accueillir un électron et de conduire à une transition radiative particulière (voir figure 2.10). De la même façon que pour les spectres d'émission, il est possible ici de se concentrer sur un site particulier en choisissant une transition qui lui est propre.

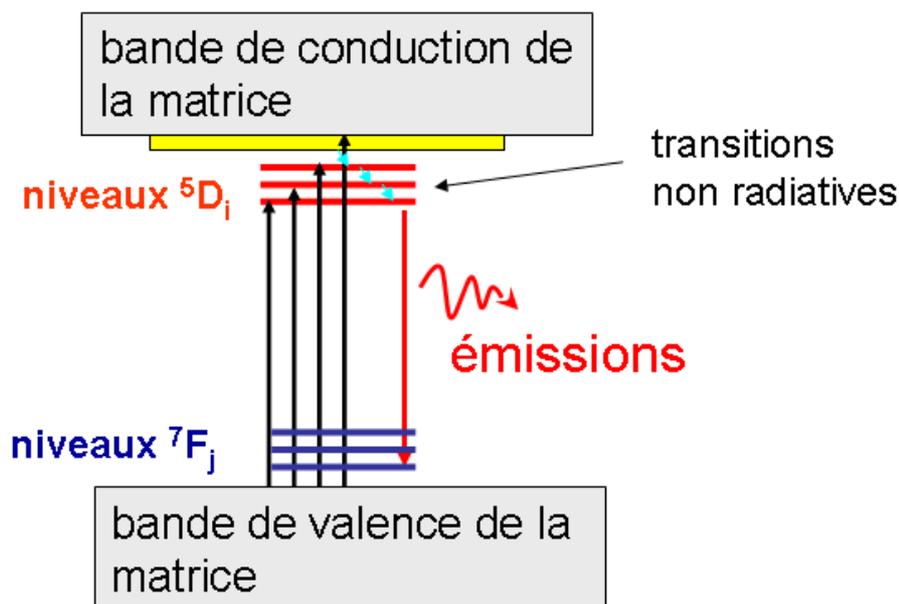


FIG. 2.10 – Diagramme schématisique de la spectroscopie d'excitation de l'ion europium en matrice.

Résolution en temps.

Les processus qui conduisent à l'émission d'un photon possèdent une composante temporelle qui nous renseigne sur les processus mis en jeu, les différentes étapes conduisant à l'émission proprement dite (transfert non radiatifs, etc) se produisant chacune sur un temps caractéristique, plus ou moins long¹⁹. Ceci conduit à des temps de déclin d'émission différents et permet aussi de discriminer les divers mécanismes en jeu. Ceci peut permettre aussi de discriminer différentes émissions à une même longueur d'onde.

2.4.2 Dispositifs expérimentaux.

Les différentes techniques d'analyse dont nous venons de parler nécessitent des équipements différents en raison des contraintes propres à chacune d'entre elles. Différents bancs d'analyse ont donc été utilisés pour répondre à ces différentes contraintes. Les particularités des échantillons étudiés, faible

¹⁹Dans le cas de l'ion europium où les transitions interconfigurationnelles sont partiellement interdites, le temps de décroissance est long, de l'ordre de la milliseconde, tandis que dans le cas du cerium par exemple, où les transitions sont autorisées, celui-ci est beaucoup plus court, de l'ordre de la dizaine de nanosecondes.

quantité de matière et bandes interdites supérieurs à 5 eV, rendent l'étude plus délicate car les excitations nécessitent l'utilisation de rayonnement ultra violet de forte intensité. Nous présentons ici les différents appareillages utilisés.

Les spectres de photoluminescence ainsi que les études sur le synchrotron allemand DESY²⁰ ont été réalisés en collaboration avec B. Mercier, D. Amans, G. Ledoux et C. Dujardin du Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescent.

Photoluminescence.

L'ensemble des spectres d'émission et d'excitation dans le domaine d'énergie UV-Visible a été réalisé à l'aide d'une lampe Xenon de 450 W couplée à un monochromateur HD10 Jobin-Yvon comme source d'excitation de 200 nm à 800 nm (dispersion de 4 nm/mm). L'excitation est focalisée sur l'échantillon à l'aide d'une lentille. Ensuite, une fibre optique collecte la fluorescence et la conduit jusqu'à un monochromateur Triax 320 Jobin-Yvon associé soit à une caméra CCD 3000 refroidie pour les spectres d'émission, soit à un Photomultiplicateur EMI 9789, (tension = 1200 V) pour les spectres d'excitation. Deux réseaux ont été utilisés l'un de 1200 traits/mm, soit une dispersion de 2,64 nm/mm et l'autre à 300 traits/mm, soit une dispersion de 10,56 nm/mm. Ce dispositif expérimental permet d'effectuer des spectres d'émission rapidement grâce à la caméra CCD. Il est à noter l'association d'un cryostat à hélium pour les mesures à basse température.

Les spectres d'excitation dans le visible, entre 575 et 595 nm, ainsi que les spectres d'émission sous excitation sélective ont été réalisés à l'aide du montage composé d'un laser à colorant Lumonics 300 pompé par un laser excimère (XeCl, $\lambda = 308$ nm) Lumonics 500. Le colorant utilisé est un mélange de Rhodamine 6G et Rhodamine 560. Un monochromateur Hilger et Watt de 1 m de focale, d'une dispersion de 0,8 nm/mm de fente, collecte la fluorescence perpendiculairement au faisceau excitateur. Un photomultiplicateur AsGa refroidi couplé à un amplificateur/discriminant Ortec 9304 et un compteur Ortec 974 assure l'acquisition. Enfin, un analyseur multicanal Canberra permet les mesures de déclin de fluorescence. Ce dispositif peut être couplé à un cryostat pour les mesures à basse température.

Rayonnement synchrotron.

Vu les faibles quantités de matière à analyser, nos expériences nécessitent une grande intensité d'excitation même pour les plus faibles longueur

²⁰Deutsches Elektronen Synchrotron.

d'onde. Les spectres d'excitation dans le VUV-UV²¹ ont été réalisés à l'aide d'un rayonnement synchrotron, DESY à Hambourg (Allemagne), sur la station de travail SuperLumi. Ce dispositif permet des mesures spectrales et temporelles résolues, dans le VUV sous ultraviole à très basse température²². L'excitation des échantillons est assurée par une lumière monochromatique variant de 50 à 330 nm. La fluorescence des échantillons est divisée spectralement par différents monochromateurs secondaires. Le rayonnement synchrotron est composé d'impulsions de 130 ps espacées de 200 ns. Pour les spectres d'excitation, la sélection de l'émission a été assurée par un monochromateur ARC avec un réseau 1200 traits/mm et 0,1 mm pour les fentes d'entrée et de sortie lesquelles assurent une résolution spectrale de 0,24 nm.

Cathodoluminescence.

Pour les expériences d'optiques réalisées *in situ*, un appareillage de cathodoluminescence a été développé au laboratoire. Celui-ci est constitué d'un canon à électrons Specs EQ22 qui permet d'exciter le matériau par un flux de quelques dixièmes de micro-Ampère possédant une énergie variable de 500 à 5000 eV. L'émission de l'échantillon est alors collectée par une fibre optique qui transporte cette émission jusqu'à un monochromateur Triax 320 Jobin-Yvon associé à une caméra CCD 3000. Cet appareillage ne permet pas de faire d'excitation sélective, ni d'étude temporelle, mais il permet d'étudier la luminescence des agrégats sitôt après synthèse, en préservant la pureté de l'environnement.

2.4.3 Calcul des spectres de luminescence.

Observer la luminescence d'un matériau permet généralement d'obtenir des informations précieuses sur celui-ci. Dans la plupart des cas, ces informations conduisent à une compréhension précise de propriétés particulières de l'échantillon observé. Dans certains cas, il n'est pas possible d'identifier le rôle de chaque paramètre impliqué dans la luminescence à l'aide des seules informations empiriques. L'utilisation de la simulation constitue alors une aide pertinente. Cette section présente les approximations et méthodes qui ont été utilisées pour le calcul de la luminescence de l'ion europium trivalent dans une matrice.

²¹Ultra Violet du Vide-Ultra Violet. On désigne par ce terme le rayonnement ultra violet de haute énergie qui est absorbé par l'air et qui nécessite donc de travailler sous vide.

²²Un dispositif de refroidissement à l'hélium permet de descendre jusqu'à 4K.

Le modèle théorique.

Il y a différents modèles qui peuvent être utilisés pour le calcul des niveaux d'énergie d'un ion de terre rare dans une matrice : le modèle électrostatique [60], le modèle du recouvrement angulaire [61] et le calcul des orbitales moléculaires [62]. Dans ce travail, les niveaux d'énergie ainsi que les intensités de transition sont calculés en utilisant une procédure numérique développée par Stéphane Chaussédent dans le cadre de sa thèse qui est décrite en détails par ailleurs [63, 64]. Brièvement, les caractéristiques spectrales ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J=0-7$) de l'ion Eu^{3+} dans une matrice de Gd_2O_3 sont calculées en utilisant un traitement complet du champ cristallin dans le cadre d'un modèle de charges ponctuelles. Le modèle de charges ponctuelles néglige à la fois l'extension spatiale de la densité de charge des ions alentours, ainsi que le recouvrement entre les fonctions d'onde électronique 4f actives optiquement et celles des ions. Cette méthode a été développée par Leavitt, Morrison *et al.* [65, 66, 67, 68] et elle a déjà prouvé son efficacité sur de très nombreuses études [63, 64, 69, 70]. Ce modèle semble bien adapté à l'étude de notre matériau en raison de sa grande ionicité.

Calcul des paramètres de champ cristallin.

La méthode consiste à prendre l'ion luminescent comme origine d'un repère dans lequel chaque ion environnant est considéré comme une charge ponctuelle. Le potentiel électrostatique à l'origine (i.e. vu par l'ion luminescent) peut alors être développé sous la forme d'un ensemble de paramètres complexes (voir chapitre 1) :

$$A_{nm} = -e^2 \sum \frac{q_j}{R_j^{n+1}} (-1)^m C_{-m}^{(n)}(\vec{R}_j). \quad (2.10)$$

où la somme porte sur tous les ions environnants (d'un point de vue pratique, il faut définir un rayon de coupure), dont les positions sont repérées par \vec{R}_j et auxquels sont affectées des charges effectives (paramètre ajustable) q_j . Les paramètres de champ cristallin B_{nm} , définis par :

$$B_{nm} = A_{nm} \langle r^n \rangle, \quad (2.11)$$

où $\langle r^n \rangle$ est la valeur moyenne de r^n dans l'état Hartree-Fock de l'électron considéré, permettent d'écrire le hamiltonien de champ cristallin sous la forme :

$$H_c = \sum_{n,m} B_{nm} \sum_i C_m^n(\vec{r}_i). \quad (2.12)$$

Pour plus de précision sur le calcul des coefficients B_{nm} le lecteur se reportera à [65].

Ces paramètres sont utilisés dans le calcul de la levée de dégénérescence des niveaux J et dans le calcul des probabilités de transitions entre chaque sous niveau.

Calcul des levées de dégénérescence et des probabilités de transitions.

La démarche consiste à utiliser une base de fonctions d'onde de l'ion libre et à faire agir le champ cristallin en tant que terme perturbatif de l'hamiltonien de l'ion libre. La base utilisée contient 78 fonctions d'ondes du type $^{2S+1}L_{J,MJ}$. Les niveaux pris en compte vont du 7F_0 au 5L_6 . Les énergies des barycentres ainsi que les éléments de matrices sont tabulés. La diagonalisation de la matrice 78x78, incluant les paramètres de champ cristallin B_{nm} précédemment calculés, permet d'obtenir l'énergie Stark de chaque sous-niveau ainsi que sa fonction d'onde associée qui résulte d'un mélange des niveaux non perturbés.

Les intensités de transition radiative dipolaire magnétique sont ensuite calculées en faisant agir l'opérateur dipolaire magnétique entre les niveaux Stark. Les éléments de matrices associés sont tabulés et les intensités obtenues ne dépendent donc que du mélange effectif des fonctions d'onde dû à l'action des B_{nm} . Les intensités de transition radiative dipolaire électrique sont calculées en utilisant la théorie de Judd-Ofelt [71, 72]. Les intensités obtenues résultent ainsi des paramètres B_{nm} et A_{nm} . Après exécution, le programme génère un fichier de résultats comportant, pour chaque site, les 49 énergies Stark correspondant aux transitions $^5D_0 \rightarrow ^7F_{J,MJ}$ ainsi que les intensités de transitions radiatives dipolaires électriques et magnétiques associées.

Calcul du spectre d'émission.

Ce calcul utilise les données issues du calcul des levées de dégénérescence et des probabilités de transitions afin de construire un spectre d'émission $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ directement comparable à un spectre expérimental. Pour un ion luminescent k , on connaît l'énergie de transition σ_{ab} entre le niveau émetteur $^5D_0 = |a\rangle$ et chacun des niveaux récepteurs $^7F_{J,MJ} = |b\rangle$. La probabilité de transition associée se calcule comme :

$$A_{ab} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{32\pi^3 \sigma_{ab}^3}{3\hbar} \left[\frac{n(n^2 + 2)^2}{9} S_{ab}^{DE} + n^3 S^{DM_{ab}} \right], \quad (2.13)$$

où n est l'indice de réfraction du matériau et, S_{ab}^{DE} et S_{ab}^{DM} sont respectivement les intensités de transitions dipolaires électrique et magnétique. On évalue alors l'intensité de la transition entre les deux niveaux Stark $|a\rangle$ et $|b\rangle$ de l'ion k comme :

$$I_{k,ab} = \beta_{k,ab} A_{k,ab}, \quad (2.14)$$

où le rapport de branchement se calcule comme :

$$\beta_{k,ab} = A_{k,ab} \setminus \sum_b A_{k,ab}. \quad (2.15)$$

On dispose donc d'un ensemble de 49 transitions pour chacun des ions luminescents. A chacune de ces transitions est affectée une courbe d'allure Lorentzienne centrée sur l'énergie $\sigma_{k,ab}$ et dont l'intensité vaut $I_{k,ab}$. On reconstruit alors une enveloppe spectrale globale en effectuant la somme suivante :

$$\Xi = \frac{w^2}{N} \sum_{k=1}^N \beta(k) \sum_{a,b} \frac{I_{k,ab}}{w^2 + 4(\sigma - \sigma_{k,ab}^2)}. \quad (2.16)$$

La première somme porte sur les N ions luminescents pris en compte. Dans nos simulations, comme il n'y a pas d'interaction entre les ions émetteurs²³, tous les sites de substitution possible pour les atomes d'euporium sont utilisés. Le terme $\beta(k)$ correspond à un facteur de correction pour les ions euporium qui ont leur première sphere de coordination non complète. Ces sites ont de nombreuses possibilités de recombinaisons non-radiatives dues, par exemple, à leur proximité avec la surface. La seconde somme porte sur les 49 transitions possibles entre les différents sous-niveaux.

En résumé, dans cette simulation, les paramètres ajustables pour le calcul de la position des niveaux électroniques de l'euporium en matrice sont la position des différents ions et la charge portée par ces ions. Les autres paramètres nécessaires à la simulation précise d'un spectre expérimental seront discutés au chapitre suivant sur l'exemple de Gd_2O_3 dopé Eu^{3+} .

²³Les propriétés physicochimiques de l'euporium et du gadolinium sont suffisamment proches pour considérer qu'ils portent la même charge partielle. En conséquence, la présence d'un autre atome d'euporium dans l'environnement d'un ion émetteur est similaire à la présence de gadolinium uniquement.

Chapitre 3

Caractérisation des échantillons.

Sommaire

3.1	Composition chimique.	67
3.1.1	Stœchiométrie.	67
3.1.2	Réactivité.	74
3.2	Cristallinité.	84
3.3	Morphologie des agrégats.	90
3.3.1	Éléments de théorie.	90
3.3.2	Observation en microscopie électronique.	92

Cette partie correspond à l'étude des agrégats synthétisés par le générateur à une taille moyenne caractéristique de 3nm environ. Avant d'envisager une étude approfondie des effets de taille, il est nécessaire de vérifier la composition chimique des agrégats synthétisés ainsi que les caractéristiques des dépôts réalisés. Dans un premier temps, nous présentons les résultats obtenus concernant la composition chimique des films minces réalisés ainsi que les modifications de ces films minces engendrées par un passage à l'air. Dans un second temps, nous détaillons les propriétés cristallines et morphologiques des agrégats synthétisés par LECBD.

3.1 Composition chimique.

3.1.1 Stœchiométrie.

Nous avons utilisé deux techniques différentes pour étudier la composition des agrégats synthétisés. La première est la spectroscopie RBS (Rutherford Back Scattering) et la seconde est l'XPS (X-Ray Photoelectron Spec-

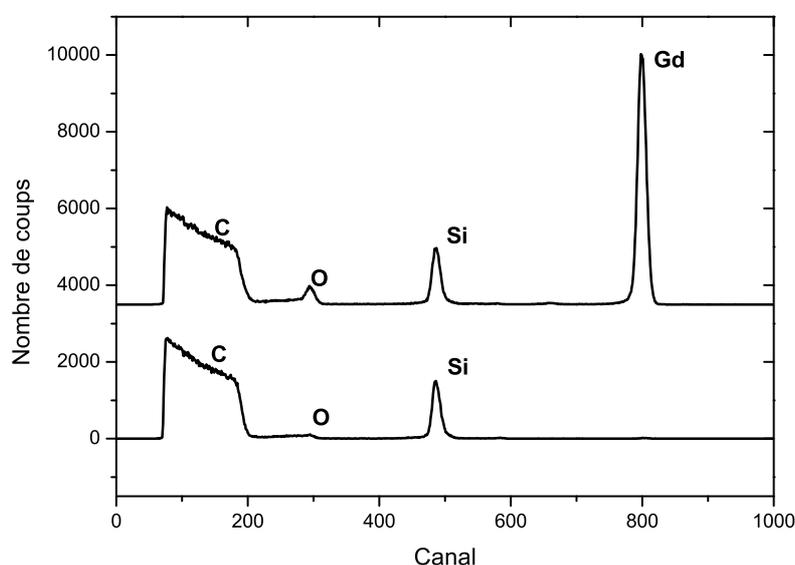


FIG. 3.1 — Spectre d'analyse RBS d'une couche de 10 nm d'agrégats de Gd_2O_3 dopé à 10% en Eu^{3+} (haut) déposée sur carbone vitrifié et recouvert de 10 nm de silicium. En bas, spectre de référence du même échantillon sans agrégats.

troscopy). Ces deux techniques de caractérisation sont présentées en détail dans le chapitre 2.

Analyse RBS

Le support pour analyse est constitué d'un disque de carbone vitrifié, abrasé sous un jet d'ions argon. Cette abrasion est nécessaire pour enlever toutes les pollutions susceptibles de s'être déposées sur le substrat. Malgré l'abrasion ionique, une analyse XPS du substrat a mis en évidence la pollution de ce disque par de l'oxygène, même en profondeur. Ceci est très gênant pour une expérience où on veut déterminer la quantité d'oxygène dans les agrégats.

Sur une partie de ce disque, définie par le diaphragme d'entrée de la chambre de dépôt (d'environ 6 mm de diamètre), on a déposé en UHV un film mince de 10 nm équivalents d'agrégats de Gd_2O_3 dopé à 10% en europium. L'ensemble de l'échantillon a ensuite été recouvert d'une couche de silicium d'environ 10 nm. Cette dernière couche est nécessaire pour empêcher toute interaction des agrégats avec l'air ambiant lors du transfert de la chambre de dépôt vers la chambre d'analyse RBS. L'utilisation du silicium conduit lui aussi à une nouvelle introduction d'oxygène car celui-ci s'oxyde en surface pour former de la silice.

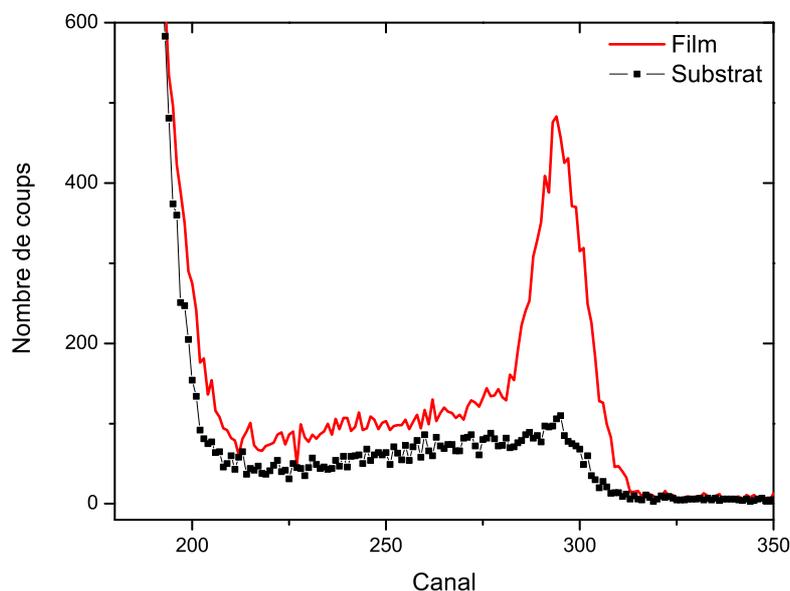


FIG. 3.2 — Spectres d'analyse RBS d'une couche d'agrégats de Gd_2O_3 dopé à 10% en Eu^{3+} : zoom sur la zone correspondant à l'oxygène.

Pour s'affranchir de l'oxygène présent à la fois dans le substrat de départ, mais aussi dans la couche protectrice, on a simplement analysé le substrat sur le dépôt et à côté du dépôt. La comparaison des deux doit ainsi nous donner la composition de la couche d'agrégats. En figure 3.1 sont présentés les deux spectres obtenus, avec et sans dépôt. On observe très clairement dans le spectre sans dépôt la présence d'oxygène comme le confirme la figure 3.2 qui correspond aux détails de la zone du spectre correspondant à l'oxygène. De surcroît, dans le spectre avec dépôt, on ne peut pas séparer les contributions de l'euprimum et du gadolinium en raison de la proximité de leur masse.

Pour déterminer la quantité d'oxygène réellement présente dans la couche d'agrégats, on soustrait l'oxygène présent à l'origine dans le substrat. En utilisant la formule 2.6, on obtient une couche formée de plus de 70% d'oxygène au lieu des 60% attendus. Ceci laisse penser que les agrégats obtenus ne sont pas stœchiométriques. Cependant, cette technique ne permet pas de déterminer l'édifice chimique dans lequel sont contenus les éléments en question. L'analyse XPS va nous permettre d'obtenir cette information. Par ailleurs, la présence d'oxygène dans le substrat utilisé, ainsi que l'oxydation du Si de protection sont deux problèmes qui limitent très fortement la précision de cette méthode. L'oxygène présent dans le substrat est susceptible de polluer le film mince d'agrégats. Même sans pollution, la méthode de soustraction

de l'oxygène utilisée n'est pas parfaite et introduit une imprécision de l'ordre de 8%.

Analyse XPS

La figure 3.3 présente l'intégralité du spectre XPS d'un film mince d'agrégats de Gd_2O_3 dopé à 10% en europium, déposés sous ultra haut vide sur un substrat de silicium desoxydé et passivé par un bain d'acide fluorhydrique. L'état électronique des constituants de la couche a été étudié par la procédure décrite au chapitre 2. En plus des éléments attendus, c'est-à-dire l'oxygène, le gadolinium et l'europium contenus dans les agrégats, ainsi que le silicium du substrat, on observe du carbone. Une acquisition plus précise permet de mesurer l'aire de chacun des pics représentatifs de ces différents éléments.

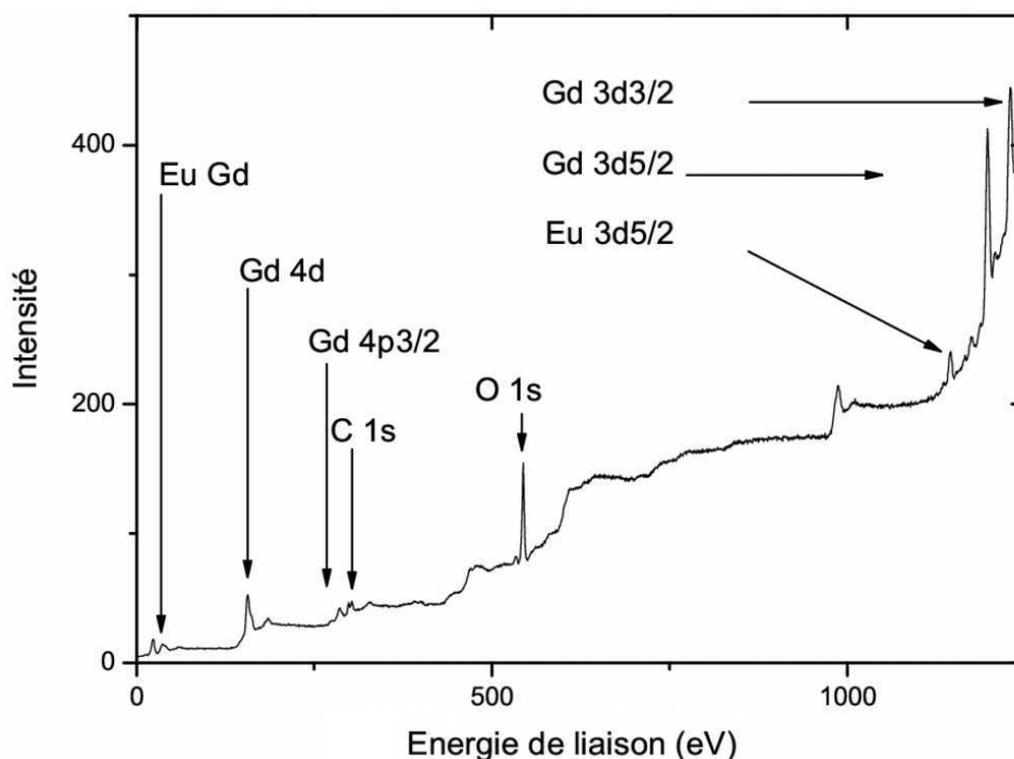


FIG. 3.3 — Spectre XPS d'un film mince de 10 nm équivalent d'agrégats de Gd_2O_3 dopé à 10% en europium déposés en UHV sur Si passivé par HF.

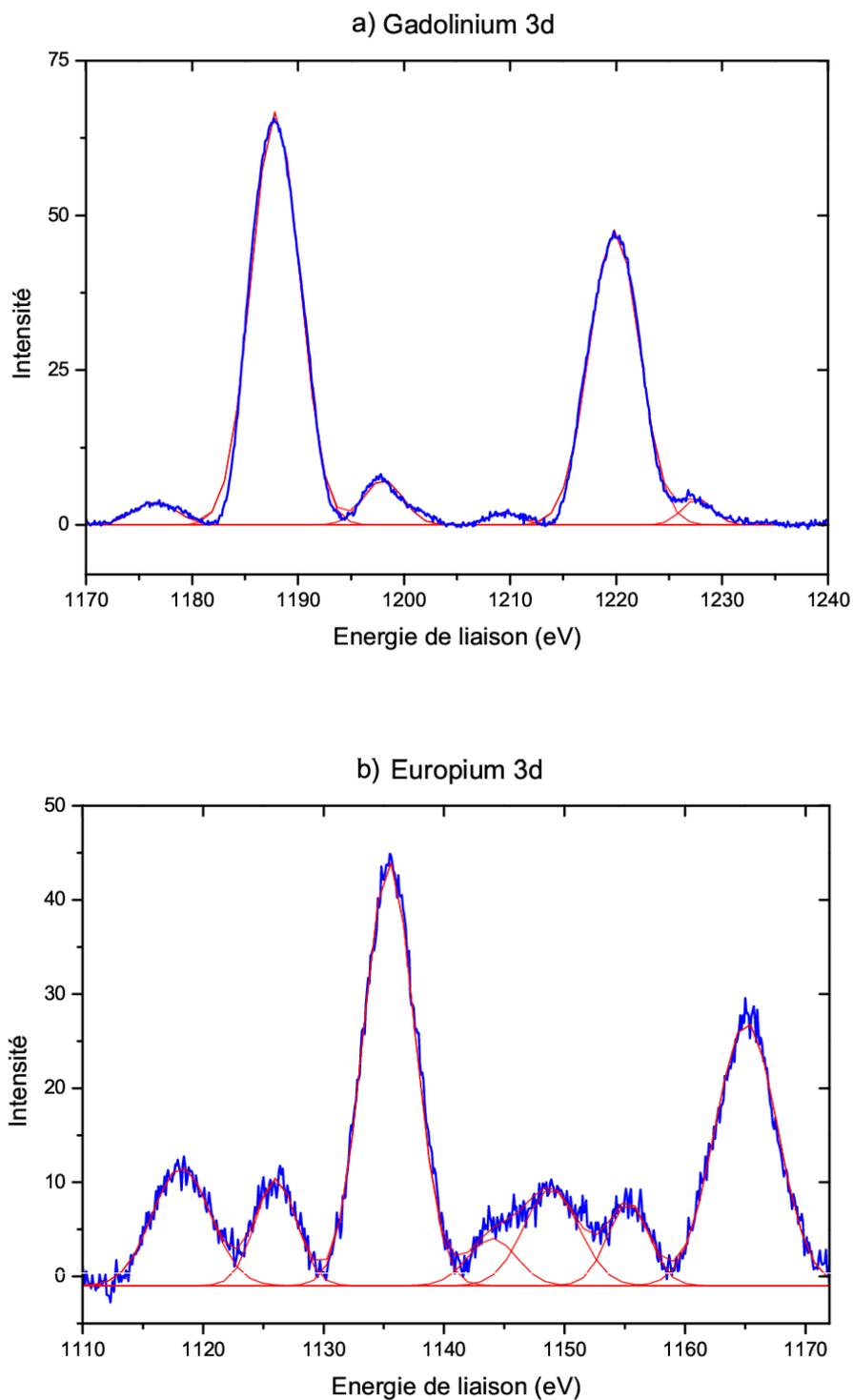


FIG. 3.4 — Énergie de liaison de : a) Gadolinium 3d; b) Europium 3d pour un film mince de 10 nm équivalents d'agrégats de Gd_2O_3 dopé à 10% en europium déposés en UHV sur Si passivé par HF. Les traits fins sont issus de la déconvolution des diverses contributions.

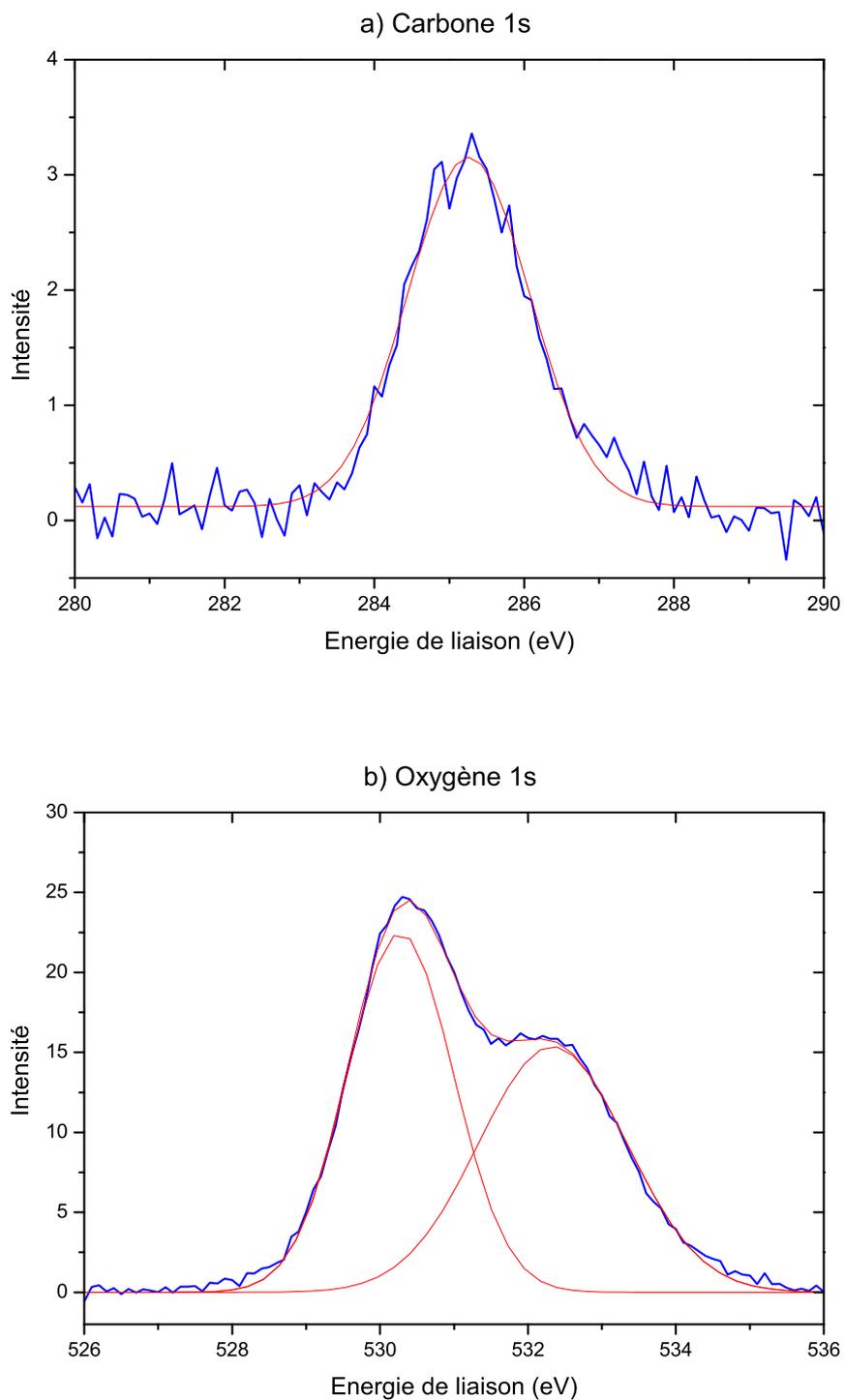


FIG. 3.5 — Énergie de liaison de : a) Carbone 1s ; b) Oxygène 1s d'agrégats de Gd_2O_3 dopé à 10% en europium déposés en UHV sur Si passivé par HF.

Spectre du gadolinium et de l'euporium.

Le spectre du Gadolinium, reproduit en figure 3.4.a, présente le multiplet $3d^{5/2}$ (1189 eV) et $3d^{3/2}$ (1219 eV)[73] ainsi que des pics satellites correspondant au phénomène de shake up et shake down [74], ainsi qu'à la raie non monochromatisée de la source X à aluminium¹. Le même phénomène de shake down est observée pour l'euporium dans une proportion plus importante (cf figure 3.4.b). Ce point sera détaillé dans le chapitre 5. On remarque que les pics de ces deux éléments sont particulièrement larges. Ceci n'est pas caractéristique d'une variation de leur état chimique mais une caractéristique propre à la famille des lanthanides [74]. Le pourcentage d'euporium, calculé par la méthode exposée au chapitre 2, donne une concentration de 13%. Cette valeur, supérieure à la valeur de 10% attendue², est raisonnable compte tenu de l'incertitude sur la quantification par XPS.

Spectre du carbone.

La quantité de carbone est assez importante malgré l'utilisation de l'UHV. On a un rapport C/Gd=0,42. Comme nous le verrons plus loin, il est probable que le carbone présent dans la cible se retrouve dans le plasma et parvienne à polluer l'échantillon. La position de ce pic (285,0 eV) est représentatif des liaisons C-C, C-H ou C-O [73].

Spectre de l'oxygène.

Le spectre de l'oxygène peut être séparé en plusieurs contributions. Le pic à basse énergie (530,2 eV) correspond à Gd_2O_3 . Le second pic, à plus haute énergie (532,3), peut correspondre à la fois à l'oxygène présent dans les divers polluants, CO_2 , CO , mais aussi H_2O ou même $Gd(OH)_3$ ³. Ce dernier provient soit de résidu dans la cible⁴, soit d'une réaction avec les traces de vapeur d'eau présentes dans l'enceinte.

Dans la situation la plus défavorable, l'intégralité du pic à haute énergie dans le spectre XPS de l'oxygène peut être attribué à $Gd(OH)_3$. On peut donc déterminer la quantité de gadolinium présent dans chaque état chimique. Il

¹Notre source produit deux rayonnement à 1486,6 eV et 1476.0 eV, L'intensité de la seconde émission est un dixième de celle à 1486,6 eV.

²La cible est préparée avec une proportion de 10% en euporium.

³Un spectre XPS de $Gd(OH)_3$ a permis de vérifier la position du pic caractéristique de l'oxygène dans cet édifice.

⁴ Gd_2O_3 est naturellement très sensible à l'hydratation. Celle-ci est donc importante dans une cible constituée du matériau pulvérulent compressé.

faut noter qu'en procédant de cette façon, on retrouve parfaitement la quantité de gadolinium totale déterminée à l'aide des pics 3d de celui-ci. Pour cet échantillon, on trouve 32% de gadolinium sous forme hydroxyde. Ceci peut paraître élevé, mais il faut penser au large rapport surface sur volume pour des agrégats de si petite taille⁵. Ainsi, ce ratio de 32% est parfaitement cohérent avec l'image d'un agrégat dont la première monocouche serait passivée, par de l'hydroxyde.

Les deux analyses indiquent que les agrégats déposés correspondent bien au matériau massif de la cible. Il faut noter cependant que ces deux analyses traduisent la stœchiométrie de la totalité du film et pas de chaque agrégat individuel. La meilleure garantie d'obtenir une stœchiométrie correspondant au matériau massif pour chaque agrégat provient du processus d'accrétion. Il n'y a pas d'ablation préférentielle d'un des composants. Ensuite, le processus d'accrétion conduit à une recombinaison statistique des espèces en présence et l'hypertrempe prévient toute ségrégation. Dès lors que le nombre d'atomes formant un agrégat est suffisamment grand, les écarts à la stœchiométrie qui varient selon une loi de poisson, deviennent très peu probables. Il faut noter aussi que les agrégats présentent une quantité non négligeable d'hydroxyde. Il paraît donc intéressant de déterminer les sources de cette contamination ainsi que les autres réactions susceptibles de détériorer les agrégats produits.

3.1.2 Réactivité.

Pollution de la cible.

Comme l'a montré l'étude des agrégats déposés en UHV, il subsiste, malgré la qualité du vide, une contamination des agrégats. Une des pistes pour déterminer la provenance de cette pollution pourrait être liée à la cible. On a donc procédé à l'analyse XPS d'un morceau de la cible et étudié le spectre de celle-ci avant et après abrasion ionique. Ici, on a soumis la cible à des ions argon de 2 à 3 keV d'énergie. Les ions argon arrachent des atomes de la cible et on enlève ainsi la matière constituant la surface susceptible d'être polluée. Il faut noter que sur une poudre, l'efficacité de cette technique est bien moindre que sur un monocristal. En effet, la pollution présente aux joints entre les différents grains est présente même en profondeur dans le matériau.

L'intérêt d'analyser les modifications engendrées par l'abrasion ionique est double. D'une part lors de l'ablation laser, après quelques passages de la cible devant le laser, la cible présente des caractéristiques similaires à celles observées par XPS sur la cible abrasée. Ceci nous permet de connaître quels sont les éléments susceptibles d'être présents dans le plasma. D'autre part,

⁵Pour une particule de 3 nm, 40% des atomes sont à la surface.

la pollution observée sur la cible non abrasée ainsi que les modifications chimiques qui en résultent sont similaires à celles qui affectent les agrégats lorsqu'on les expose à l'air ambiant.

Les figures 3.7, 3.6, 3.9 et 3.8 rassemblent les zones du spectre représentatives de l'état chimique des différents éléments, carbone, oxygène, europium et gadolinium. Les pics ont été repositionnés de 10 eV environ vers les basses énergies en raison de l'effet de charge de l'échantillon observé sur les matériaux isolants comme Gd_2O_3 .

Avant et après abrasion, le spectre du carbone présente deux contributions que l'on peut identifier au carbone dans les liaisons C-C, C-H et C-O à basse énergie (285,0 eV) et C dans Gd_2O_3 à plus haute énergie (289,7 eV). Cet effet d'état final est similaire à celui observé par Liao *et al.* dans Al_2O_3 [75]. La présence de ces molécules à la surface de la cible justifie son nettoyage avant chaque dépôt. Les quinze premières minutes d'utilisation du générateur d'agrégats ne sont pas utilisées pour élaborer un échantillon.

Le spectre de l'oxygène peut être séparé en plusieurs contributions. Le pic à basse énergie correspond à Gd_2O_3 . Le second pic correspond à la fois à l'oxygène présent dans les divers polluants, CO_2 , CO comme on vient de le voir sur le spectre du carbone, mais aussi H_2O et $Gd(OH)_3$.

Pourcentage d'europium. L'analyse des spectres permet de déterminer un pourcentage de 14,5% en europium pour la cible avant abrasion, et 13% pour la cible après abrasion. Ces deux pourcentages sont plus élevés que la proportion d'Europium attendue qui est de 10%, mais ils sont parfaitement en accord avec les résultats obtenus sur les agrégats.

Pourcentage d'oxygène. Avant abrasion, la contribution principale est celle du pic à haute énergie, c'est-à-dire le pic correspondant aux polluants et à l'hydroxyde. Dans ce cas précis, on obtient un rapport total O/Gd de 2,3, ce qui correspond à un fort excès d'oxygène. Cet excès provient de C-O, C=O et aussi de l'hydroxyde. On déduit de cette analyse que la surface du matériau est principalement sous forme d'hydroxyde, ce qui correspond bien à ce qui a été observé par ailleurs [76]. De manière analogue, dès qu'ils seront exposés à l'air, les agrégats eux aussi présenteront une surface hydroxydée. L'abrasion permet de diminuer un peu la contribution de l'hydroxyde sur le spectre, mais on voit clairement que celle-ci reste importante. Si on pousse un peu plus notre analyse, on peut soustraire au signal de l'oxygène à haute énergie la contribution correspondant aux associations avec le carbone. On déduit ainsi la quantité de terre rare sous forme "oxyde" et la quantité de terre rare sous forme "hydroxyde". Avant abrasion, on a ainsi une majorité de gadolinium sous forme hydroxyde (70%), et après abrasion, cette propor-

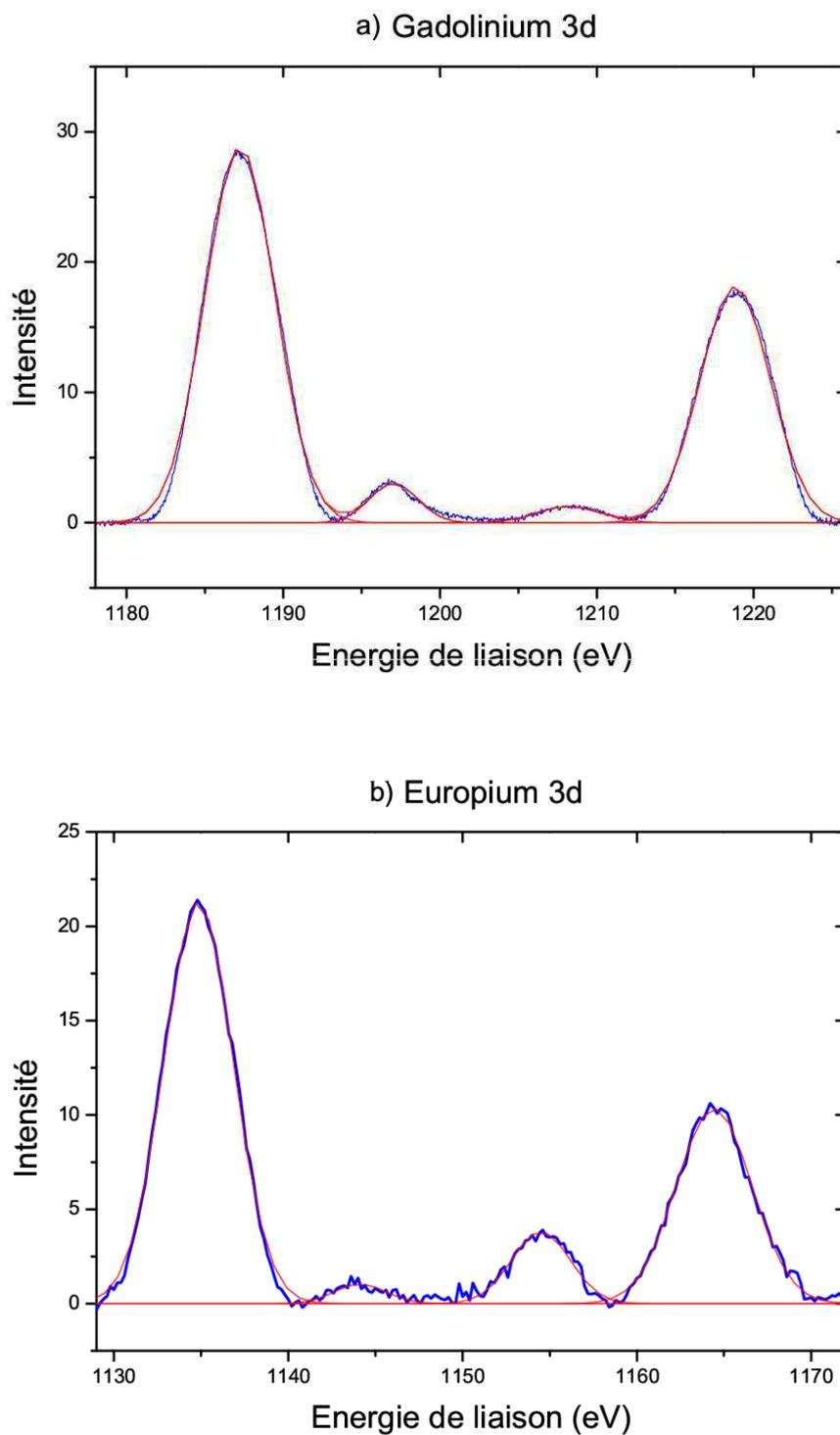


FIG. 3.6 — Énergie de liaison de : a) Gadolinium 3d; b) Europium 3d pour la cible de Gd_2O_3 dopé à 10% en Eu^{3+} avant abrasion.

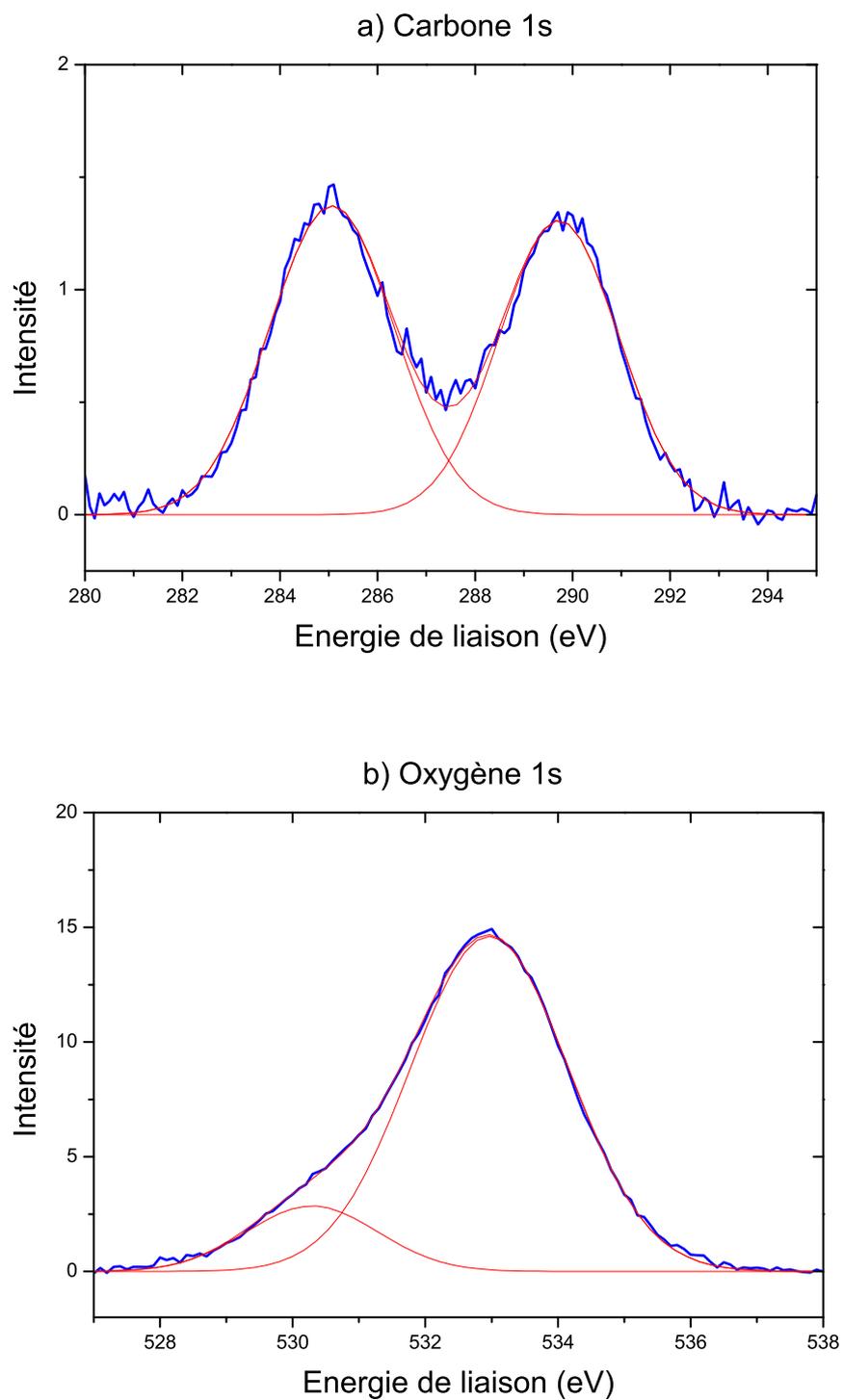


FIG. 3.7 – Énergie de liaison de : a) Carbone 1s ; b) Oxygène 1s pour la cible de Gd_2O_3 dopé à 10% en Eu^{3+} avant abrasion.

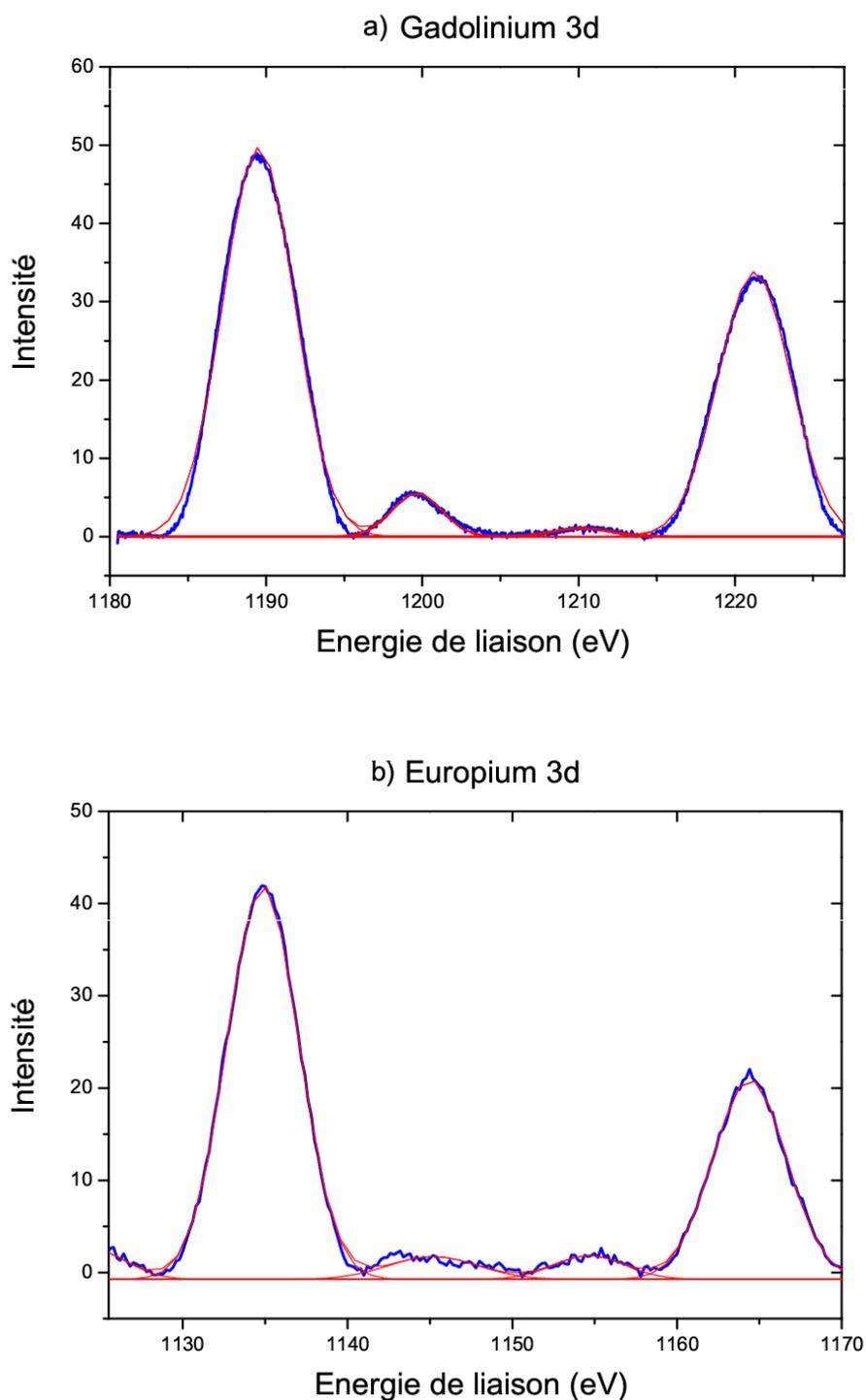


FIG. 3.8 — Énergie de liaison de : a) Gadolinium 3d; b) Europium 3d pour la cible de Gd_2O_3 dopé à 10% en Eu^{3+} après abrasion ionique.

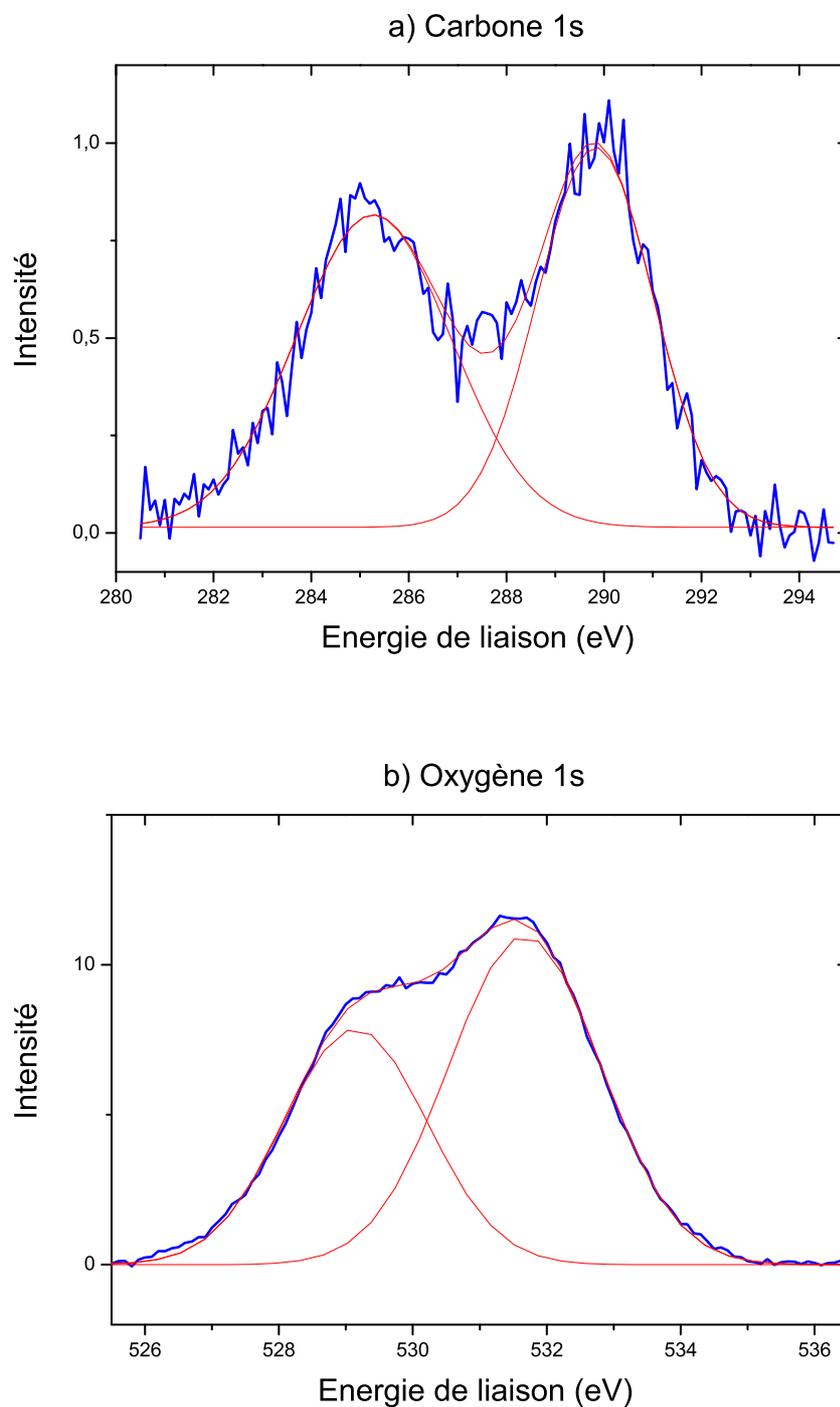


FIG. 3.9 — Énergie de liaison de : a) Carbone 1s ; b) Oxygène 1s pour la cible de Gd_2O_3 dopé à 10% en Eu^{3+} après abrasion ionique.

tion diminue à moins de 35%. L'XPS est une analyse de surface et des études précédentes ont montré à quel point ce matériau est hydrophile. La surface du matériau réagit donc instantanément avec la vapeur d'eau présente dans l'air ambiant [76]. Le fait que cette proportion ne descende pas en dessous de 35% est instructif. Cela montre que même après plusieurs minutes d'ablation laser on conserve de l'hydroxyde dans la cible, probablement en partie en raison de son caractère pulvérulent.

Quantité de carbone. La quantité de carbone est divisée par deux lors de l'abrasion. On passe d'un rapport C/Gd de 2,34 à 0,98. Ici aussi on conserve une quantité de carbone importante, toujours en raison du caractère pulvérulent de l'échantillon.

Exposition à de l'oxygène.

Pour vérifier et confirmer la réactivité des agrégats, nous avons procédé à des tests avec de l'oxygène puis avec de l'eau, les deux composés les plus susceptibles de réagir avec les agrégats. Différents processus sont possibles lorsque l'on expose un film d'agrégats à un gaz. Dans un premier temps on va observer une adsorption des molécules du gaz sur l'échantillon. Ensuite, on peut envisager une réaction chimique de l'agrégat avec ces molécules; principalement l'hydrolyse des agrégats : $\text{Gd}_2\text{O}_3 + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{Gd}(\text{OH})_3$.

Pour mesurer la réactivité des films, le protocole est le suivant. On dépose en UHV un film d'agrégats sur silicium passivé par HF, puis on l'analyse par XPS. Ensuite, on introduit dans la chambre de mesure différentes quantités d'oxygène : 2 L⁶ ; 200 L ; 2000 L. Enfin, on transfère l'échantillon dans le sas où on l'expose 30 s à 10⁻¹ mbar d'air (5).

Comme le montre la figure 3.10, l'oxygène n'a pas une influence très importante sur les agrégats. On observe une faible évolution du spectre de l'oxygène. Le pic à basse énergie reste constant tandis que celui à haute énergie augmente très faiblement. Pour les faibles quantités d'oxygène, la proportion d'oxygène dans Gd₂O₃ reste constante, il n'y a donc que peu d'hydrolyse. L'évolution du pic à haute énergie peut être attribuée à l'adsorption de molécules de dioxygène et autres présentes dans le gaz. Dès que l'on expose la couche à l'air, il se produit une hydrolyse. La quantité d'oxygène formant le composé Gd₂O₃ diminue de 21% (voir figure 3.11).

⁶Un Langmuir correspond à une exposition à 10⁻⁶ torr pendant une seconde.

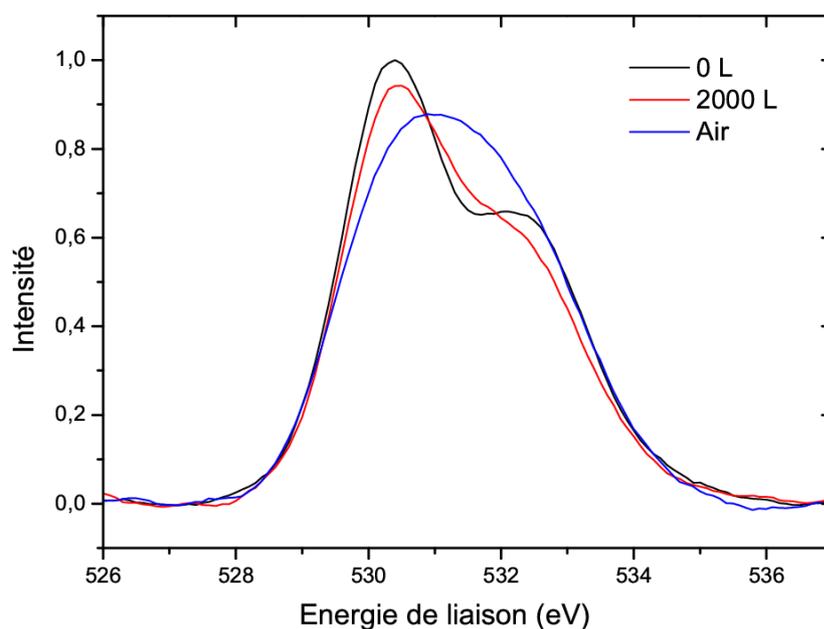


FIG. 3.10 — Spectre de l'oxygène pour des agrégats exposés à différentes quantités d'oxygène puis à de l'air. Les spectres sont normalisés par rapport au gadolinium

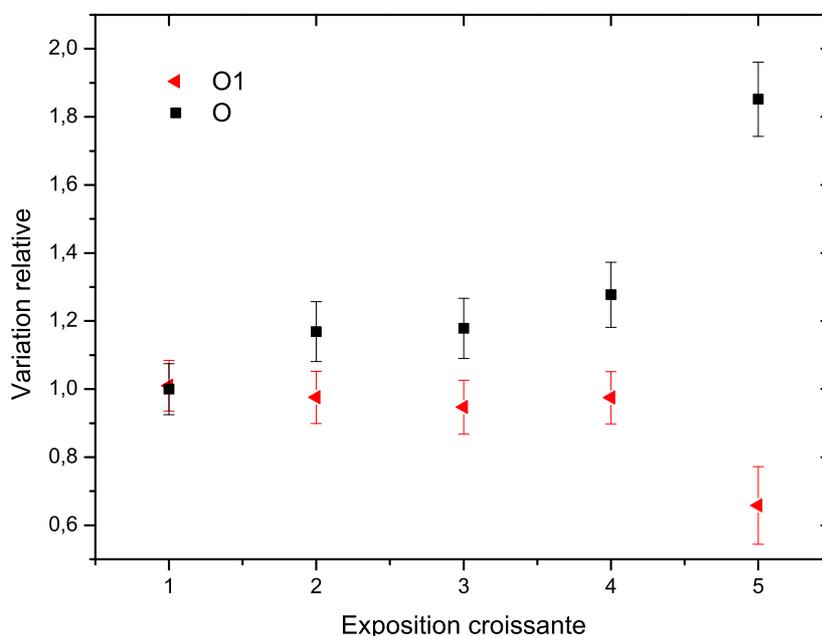


FIG. 3.11 — Variation relative, par rapport aux agrégats natifs, de la quantité d'oxygène totale (O) et dans Gd_2O_3 (O1) pour différentes exposition à de l'oxygène puis à de l'air. En abscisse : (1) natifs, (2) 2 L, (3) 200 L, (4) 2000 L, (5) exposition à l'air.

Exposition à de la vapeur d'eau.

Cette manipulation est dans son principe similaire à la précédente. On commence par déposer un film d'agrégats sur silicium passivé par HF, puis on introduit différentes quantités de vapeur d'eau : 200 L ; 30000 L ; 6 ML puis on l'expose à l'air (1 min à pression atmosphérique).

Il n'est pas évident d'introduire de la vapeur d'eau de manière contrôlée sous ultra vide. Pour ce faire, nous avons relié une cartouche d'eau distillée au sas de la chambre sous ultra haut vide. En refroidissant la cartouche à la température de sublimation à la pression désirée, nous disposons d'un réservoir de vapeur d'eau à la pression voulue.

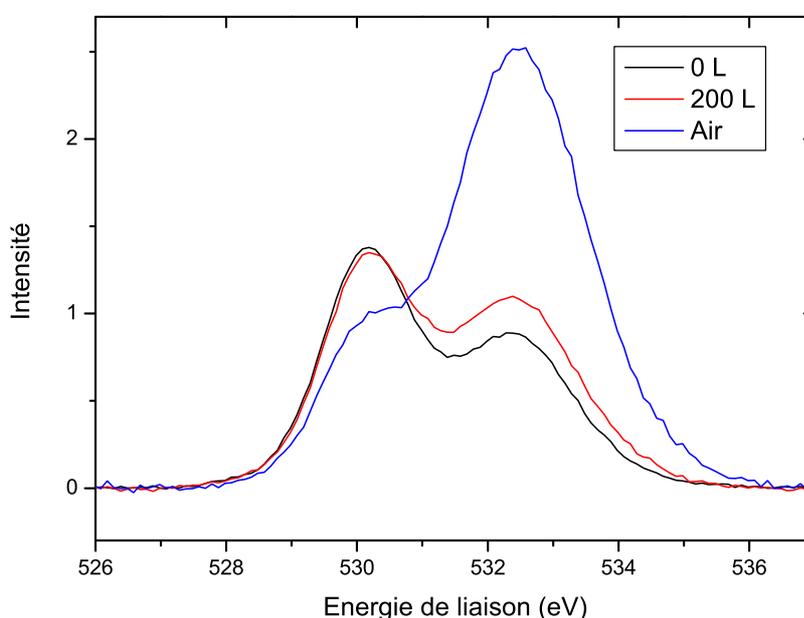


FIG. 3.12 — Spectre de l'oxygène pour des agrégats exposés à différentes quantités de vapeur d'eau. Les spectres sont normalisés par rapport au gadolinium.

Comme le montrent les figures 3.12 et 3.13, l'influence de l'eau sur les agrégats est plus nette. Dès la première exposition, on observe une augmentation de la quantité d'oxygène sous forme autre que Gd_2O_3 . Ceci correspond à l'adsorption de molécules d'eau. Ensuite, celle-ci n'évolue plus jusqu'à la mise à l'air où, à nouveau, on observe une forte hydrolyse des agrégats (diminution de 32% de l'oxygène dans Gd_2O_3). Le spectre après passage à l'air est différent de celui observé précédemment en raison de la différence dans les expositions : plus l'exposition est longue, plus la contamination et l'hydrolyse sont importantes.

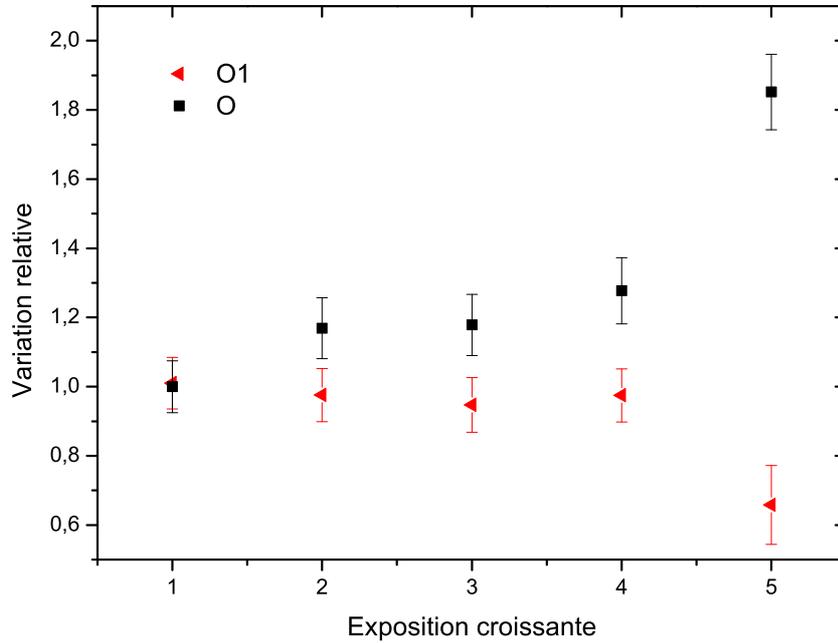


FIG. 3.13 — *Variation relative, par rapport aux agrégats natifs, de la quantité d'oxygène totale (O) et dans Gd_2O_3 (O1) soumis à différentes quantités de vapeur d'eau. En abscisse : (1) natifs, (2) 200 L, (3) 30000 L, (4) 6 ML, (5) exposition à l'air.*

L'exposition à de la vapeur d'eau induit la passivation de la surface de l'agrégat en l'hydrolysant. Cette passivation de la surface conduit à la formation d'une sorte de coquille protectrice d'hydroxyde qui permet de conserver le cœur de l'agrégat sous forme Gd_2O_3 . Ceci permet l'étude des agrégats en dehors de l'ultravide. Cependant, avec le passage à l'air, divers polluants sont susceptibles de venir contaminer la surface, c'est ce qui explique l'augmentation brutale de la quantité d'oxygène dans la couche.

Avec l'utilisation de l'UHV, on dispose d'un système aussi propre que possible. Le saut dans la quantité d'hydroxyde n'apparaît qu'après exposition à l'air et on peut se permettre en UHV plusieurs Langmuir, ce qui permet de conserver les agrégats propres pendant une longue période. Ceci justifie l'utilisation de l'UHV.

3.2 Cristallinité.

À l'état massif, les matériaux ioniques sont généralement bien cristallisés. Comme exposé dans le chapitre 1, l'empilement compact de sphères dures, modèle efficace pour les matériaux les plus ioniques, ne permet pas d'envisager de déformation de la structure. Dans les halogénures alcalins, représentatifs des matériaux les plus ioniques, il y a de nombreux éléments de réponse à la question de la cristallinité des petites particules. Ceux-ci sont connus pour conserver une structure parfaitement cristallisée même soumise à une contrainte importante. L'irradiation de ce type de matériau conduit à la formation de défauts, centre H ou centre F, mais l'ordre cristallin est conservé à grande distance. Ceci laisse penser qu'une diminution de la taille jusqu'au domaine nanométrique ne conduira pas à une perte de cet ordre cristallin. C'est ce qui est observé par exemple dans les nanoparticules de NaCl, qui conservent une structure cubique conduisant à la stabilité particulière d'agrégats de forme cuboïdale [6, 7, 77].

Ceci correspond à un comportement à l'opposé de ce qui est observé pour les agrégats covalents où l'énergie des liaisons pendantes dans les plus petites tailles conduit à de nombreuses reconstructions, voire à l'apparition de phases amorphes. En ce qui concerne les agrégats iono-covalents, qui se placent entre les deux cas limites précédents, la question reste ouverte. Des expériences d'exposition à une irradiation par des ions lourds sur Y_2O_3 cubique massif ont montré la transition vers la phase monoclinique de nanocristaux sans apparition de phase amorphe [78]. Ceci, ainsi que la forte ionicité calculée pour Gd_2O_3 , est un argument en faveur de la conservation d'une structure cristalline. En contradiction apparente avec ces résultats se placent différentes méthodes de synthèses des agrégats qui ont conduit à l'observation de phases cubiques désordonnées ou à des états amorphes [79, 80, 81]. Les sections suivantes exposent les résultats que nous avons obtenus sur les agrégats synthétisés par LECBD. Il s'appuient sur une analyse en microscopie électronique à transmission des particules.

Cette étude a été menée sur plusieurs centaines de particules en mode normal et sur plusieurs dizaines de particules en mode haute résolution. Le problème de toute étude en microscopie électronique est de relier les particules observées aux particules réellement présentes sur la grille et, plus généralement, à l'ensemble des particules synthétisées. En effet, les particules possédant des plans diffractants sont plus facilement repérables que les autres. Ainsi, la question est toujours de savoir dans quelle mesure une particule observée est représentative de l'ensemble. Dans notre cas, le contraste des particules est relativement faible, il est donc d'autant plus difficile d'observer des particules amorphes. De surcroît, pour les plus petites particules,

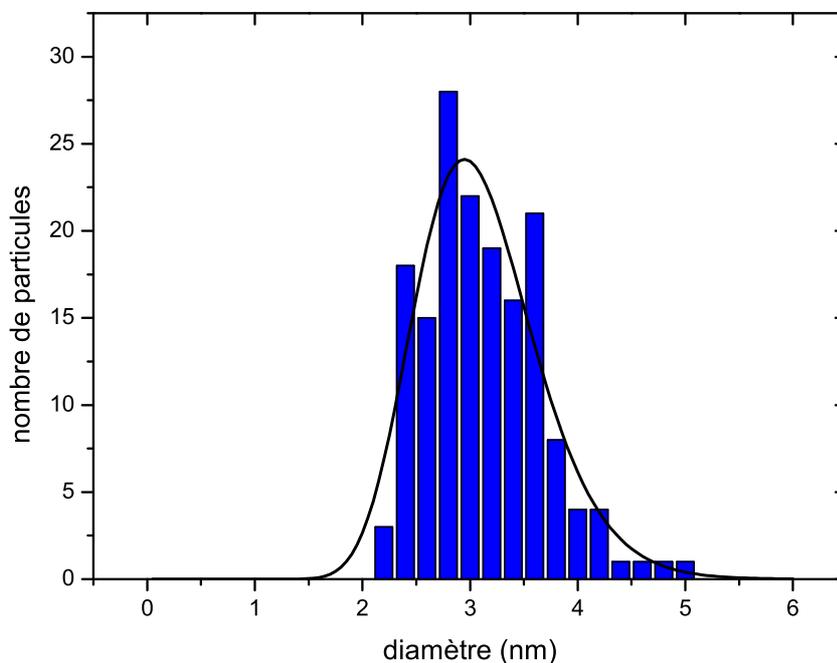


FIG. 3.14 — *Distribution de taille typique d'agrégats de Gd_2O_3 déposés sous ultra haut vide. Le diamètre donné ici est pris comme la moyenne du petit axe et du grand axe des particules, celles-ci étant généralement oblongues. La courbe en trait plein est une fonction log-normal, caractéristique du processus d'acréition qui conduit à la formation d'agrégats. Sa valeur et son écart type sont ceux de la distribution mesurée.*

de tailles inférieures à 2 nm, l'observation est généralement impossible. Pour s'affranchir de ces problèmes, nous avons travaillé sur quelques éléments de statistique concernant les particules observées. Les clichés utilisés dans cette partie correspondent à des dépôts d'agrégats de taille moyenne de 3,2 nm, dont la distribution de taille est présentée en figure 3.14. On peut noter que cette distribution de taille est particulièrement étroite (80% des particules entre 2,5 et 3,7 nm) et ce qui est intéressant pour les études en fonction de la taille. À ce jour, et en attendant les premiers dépôts réalisés avec le dispositif de tri en masse développé au laboratoire, cette distribution est la plus étroite jamais obtenue pour ce type de matériaux. Cette étude par microscopie électronique s'attache à répondre à deux questions importantes. Les agrégats produits par LECBD sont-ils amorphes ou cristallins ? Et dans le dernier cas, est-ce que l'on observe une structure cristallographique similaire à celle du matériau massif à température ambiante, c'est-à-dire la structure

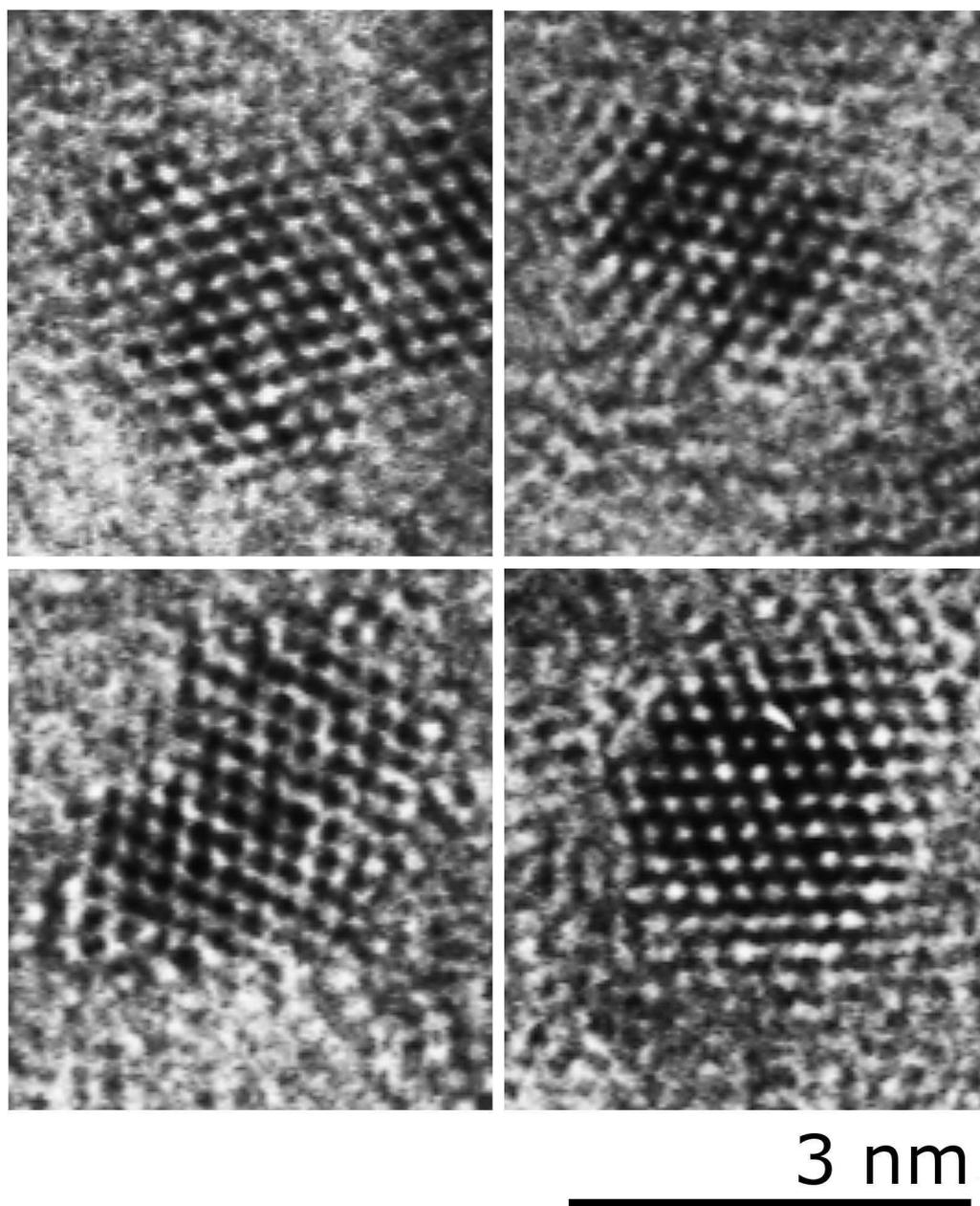


FIG. 3.15 — *Quatres agrégats de Gd_2O_3 dopé à 10% en ions Eu^{3+} , pour lesquelles on distingue les colonnes atomiques.*

cubique ? La figure 3.15 présente des agrégats de Gd_2O_3 dopé à 10% en ions Eu^{3+} . Ils sont représentatifs du type d'observation accessible en haute résolution. Il est surprenant de constater que sur chaque cliché de microscopie

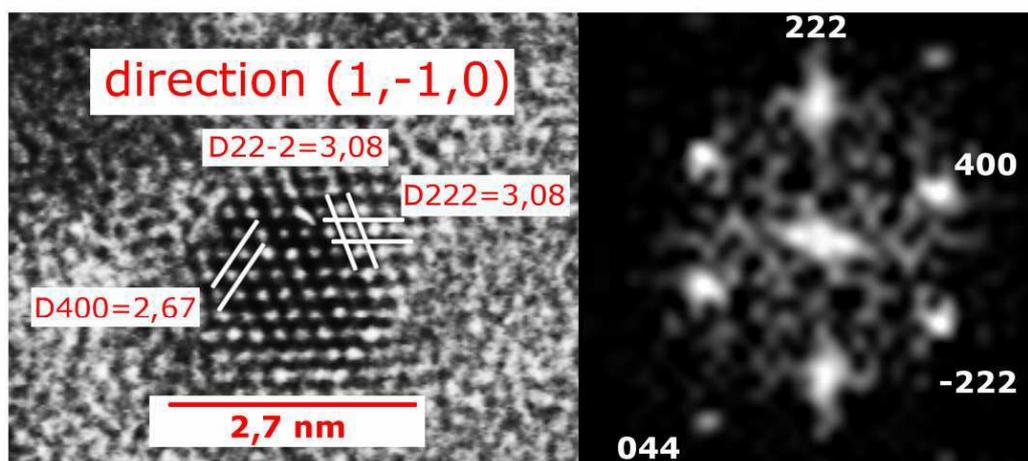


FIG. 3.16 — Un agrégat de Gd_2O_3 dopé à 10% en ions Eu^{3+} , de 2,7 nm de diamètre. Transformée de Fourier correspondante (droite).

(voir figure 3.17 et 3.18) une grande majorité des particules présentent au moins une famille de plans (sans tilter l'échantillon).

La figure 3.16 représente un agrégat de diamètre moyen 2,7 nm et la transformée de Fourier de l'image. On identifie les plans (222), (400) avec des distances réticulaires de $3,08 \pm 0,01 \text{ \AA}$ et $2,67 \pm 0,01 \text{ \AA}$ respectivement et formant un angle de $54^{\circ}7 \pm 0^{\circ}5$ entre eux. Cette valeur d'angle proche des $54^{\circ}74$ du matériau massif ainsi que les distances réticulaires mesurées permettent de conclure à une structure cubique avec un paramètre de maille de $10,7 \pm 0,04 \text{ \AA}$ ⁷. Cette valeur de paramètre de maille est comparable à celle du matériau massif de $10,71 \text{ \AA}$ pour Gd_2O_3 dopé avec 10% d'ions Eu^{3+} ⁸.

Dans les nanostructures, l'augmentation de la pression due à la tension de surface conduit à une contraction du paramètre de maille. On peut faire une évaluation de la contraction attendue. Les calculs de Xu *et al.* sur Y_2O_3 [82] donnent un ordre de grandeur du module d'Young et de la constante de Murnaghan (dérivée du module d'Young par rapport à la pression) pour Gd_2O_3 ⁹. Si on considère un agrégat sphérique de 3 nm de diamètre, avec une tension de surface de $2,25 \text{ N.m}^{-1}$, de l'ordre de ce qui est observé pour les oxydes, on obtient avec la formule de Gibbs, $\Delta P = 2\gamma/R$ une surpression

⁷Pour mémoire, on rappelle que dans une structure cubique la distance réticulaire est donnée par $d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}$

⁸Cette valeur a été obtenu par diffraction de rayon X sur une poudre microscopique de Gd_2O_3 dopé à 10% en ions Eu^{3+} .

⁹On suppose ici que ces constantes sont proches pour les deux matériaux.

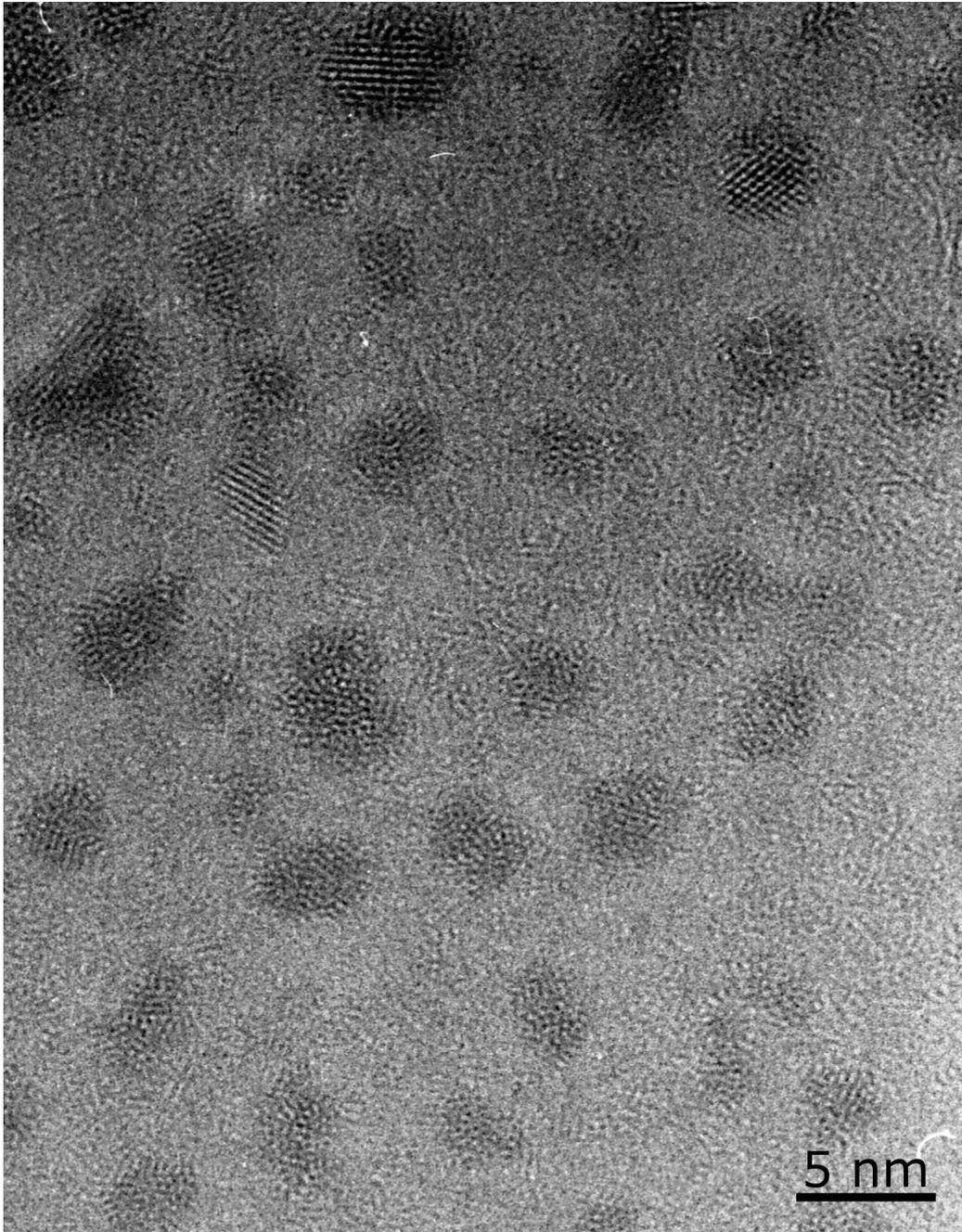


FIG. 3.17 — Vue large d'agrégats de Gd_2O_3 dopé à 10% en ions Eu^{3+} . Les agrégats sont déposés sous ultra vide sur une épaisseur équivalente de $0,6 \text{ \AA}$. On remarque que même à faible grossissement, et sans tilter l'échantillon, une grande partie des particules diffractent spontanément.

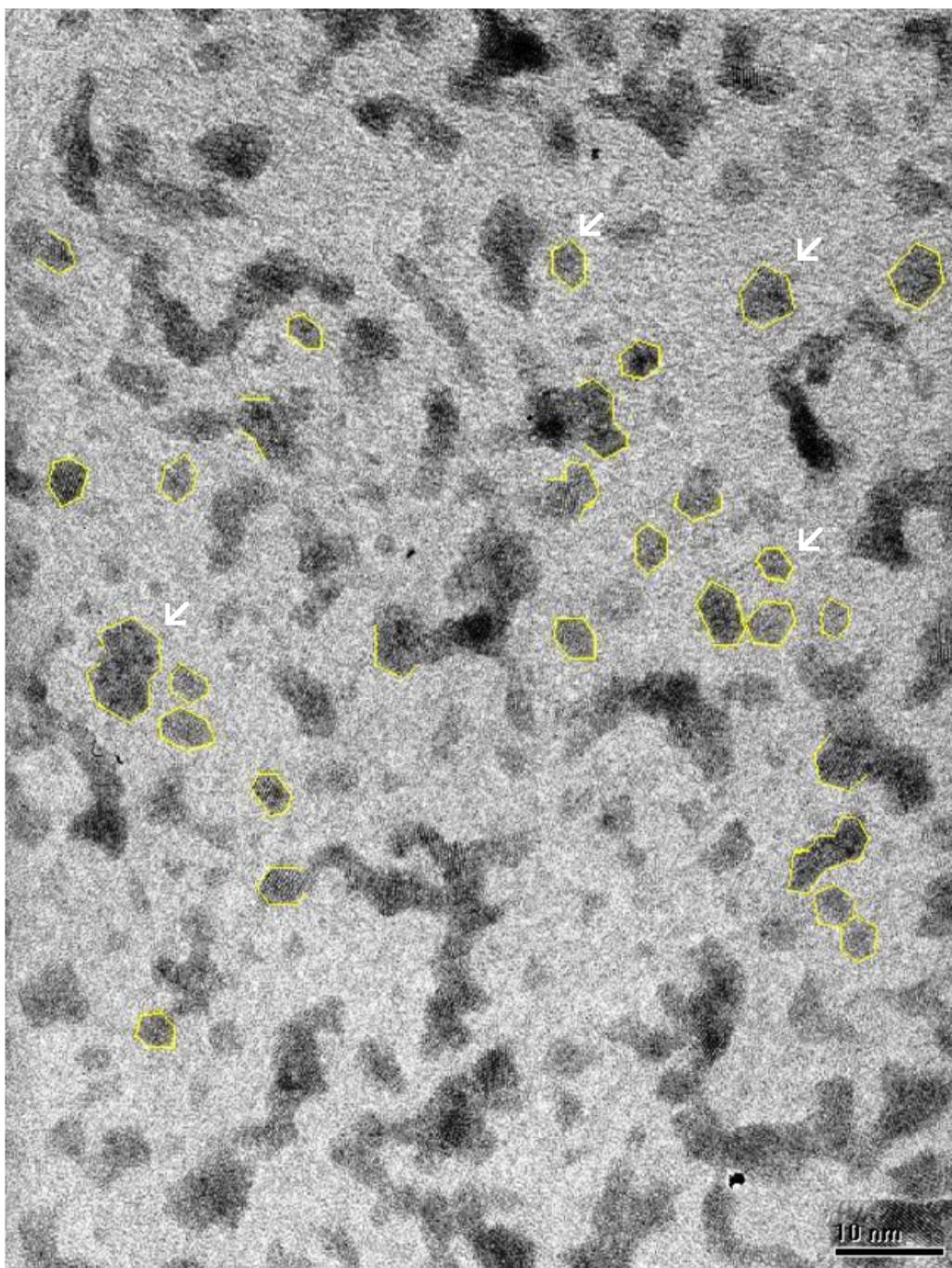


FIG. 3.18 — Vue large d'agrégats de Gd_2O_3 dopé à 10% en ions Eu^{3+} . Les agrégats sont déposés sous ultra vide avec une épaisseur équivalente de 1,2 Å. Sur ce cliché, le taux de couverture est important, on peut néanmoins observer les facettes des agrégats ainsi que leur forme oblongue. Par soucis de lisibilité, certaines facettes ont été surlignées. Comme pour la figure 3.17, on constate qu'à faible grossissement, une majorité de particules diffractent le faisceau d'électrons.

de 3 GPa. En utilisant l'équation d'état de Murnaghan [83],

$$\frac{a(P)}{a_0} = \left(1 + B'_0 \frac{P}{B_0}\right)^{-1/3B'_0} \quad (3.1)$$

où $a(P)$ est le paramètre de maille à la pression P , a_0 est le paramètre de maille à la pression ambiante, B'_0 est la constante de Murnaghan et B_0 le module d'Young, on obtient une contraction du paramètre de maille de l'ordre de 0,5 %, soit 0,05 Å environ. Cette valeur, malgré les nombreuses approximations utilisées pour arriver à ce résultat, montre que le résultat attendu est plus faible que l'incertitude sur nos mesures. Il est donc impossible d'observer cette contraction de maille.

À ce stade de notre analyse, la structure cristallographique des agrégats semble correspondre à celle du massif. Il faut préciser ici quelque peu la situation. Les agrégats que nous avons observés et identifiés de façon très claire et où nous avons pu déterminer de façon exacte la structure cristallographique correspondent à des distributions de taille moyenne ≥ 3 nm. Pour les échantillons où la taille moyenne des agrégats est plus faible, la situation est plus complexe. Dans ces agrégats plus petits, il est généralement délicat d'imager plus d'une famille de plan. Rien ne permet donc d'affirmer que la structure cubique est conservée pour des tailles plus petites. Cela sera d'importance pour la suite de notre étude en fonction de la taille, détaillée au chapitre 4.

3.3 Morphologie des agrégats.

La taille des agrégats joue un rôle prépondérant dans leurs propriétés cristallographiques. Le système doit trouver un compromis entre les différentes énergies mises en jeu pour atteindre un état d'équilibre qui déterminera sa structure cristallographique et sa forme. Dans certains cas, le gain d'énergie correspondant à l'adoption d'une forme particulière conduit à l'apparition de nombres magiques dans les spectres de masses [6, 7, 77]. Afin d'étudier la forme d'équilibre des agrégats, on rappelle dans un premier temps les modèles utilisés généralement pour prédire les structures stables. Dans un second temps, on analyse les résultats obtenus pour les agrégats de Gd_2O_3 dopé Eu^{3+} synthétisés par LECBD.

3.3.1 Éléments de théorie.

Pour un agrégat comportant un nombre N d'atomes, on peut définir son énergie de cohésion comme étant celle du matériau massif diminuée de l'éner-

gie libre de surface en excès :

$$E_{\text{agregat}} = E_{\text{massif}} - S\gamma \quad (3.2)$$

où :

- E_{massif} représente l'énergie de cohésion totale dans le solide massif ;
- S la surface de l'agrégat ;
- γ la tension de surface.

Cette approche, appelée modèle de la goutte sphérique, suppose l'agrégat isotrope et constitué d'un seul type d'atome. Si on exprime S en fonction du nombre d'atomes N et du rayon r_a de ces derniers, on aboutit à :

$$E_{\text{agregat}} = E_{\text{massif}} - N^{2/3}4\pi r_a^2\gamma \quad (3.3)$$

En divisant par N , on se ramène à l'énergie par atome. Soit E_{coh} l'énergie de cohésion par atome dans le massif définie par $E_{\text{coh}} = E_{\text{massif}}/N$, alors :

$$\frac{E_{\text{agregat}}}{N} = E_{\text{coh}} - N^{-1/3}4\pi r_a^2\gamma \quad (3.4)$$

Or $N = (R/r_a)^3$ avec R le rayon de la particule. En notant $v_0 = 4/3\pi r_a^3$ le volume d'un atome :

$$\frac{E_{\text{agregat}}}{N} = E_{\text{coh}} - \frac{3v_0\gamma}{R} \quad (3.5)$$

L'énergie de cohésion par atome au sein d'un agrégat varie donc en $1/R$. Cette propriété est vraie pour beaucoup de grandeurs thermodynamiques qui suivent également une loi d'échelle en $1/R$ par rapport au matériau massif.

Le modèle de la goutte sphérique ne prend pas en compte la structure cristallographique de l'agrégat. Il le considère isotrope, hypothèse qui n'est plus valable lorsque la particule possède un réseau cristallin ordonné. Ce dernier est à l'origine de l'anisotropie responsable du facettage de la particule. Mathématiquement, on détermine l'énergie libre de l'agrégat à partir des familles de plans formant les facettes. Une famille de plan est composée d'atomes possédant un nombre de coordination spécifique. L'énergie libre de surface sera d'autant plus grande que le nombre de liaisons pendantes des atomes en surface est important.

À titre d'exemple, pour un cristal cubique faces centrées (cfc) le nombre de coordination n_c d'un atome dans le volume est de 12. Pour les atomes de surface, ce nombre dépend de la famille de plans auquel il appartient :

- (111), $n_c = 9$;
- (100), $n_c = 8$;
- (110), $n_c = 6$.

Il faut également prendre en compte la densité d'atomes dans chaque face. Ce taux de couverture o_c est aussi fonction de la nature du plan :

- (111), $o_c = \frac{\pi}{2\sqrt{3}}$;
- (100), $o_c = \frac{\pi}{4}$;
- (110), $o_c = \frac{\pi}{4\sqrt{2}}$.

Le calcul montre que la particule va se facetter en respectant les critères de construction de Wulff [84, 85] qui intègrent ces paramètres et se traduit par la relation :

$$\frac{\gamma_{hkl} S_{hkl}}{h_{hkl}} = \text{constante} \quad (3.6)$$

où (hkl) sont les indices de Miller, γ_{hkl} la tension de surface du plan (hkl) , S_{hkl} sa surface et h_{hkl} sa distance par rapport au centre de l'agrégat¹⁰.

La relation de Miller (3.6) permet de déduire les géométries stables pour un type de réseau cristallin donné.

Dans le cas qui nous intéresse, la situation est plus complexe. Le modèle de la goutte sphérique est bien adapté pour les matériaux à bas point de fusion mais ce n'est pas le cas de Gd_2O_3 . La formule de Miller, quand à elle, est inutilisable. En premier lieu, on ne connaît pas la tension de surfaces des différents plans cristallographiques de Gd_2O_3 et il est difficile de spéculer sur leurs valeurs. En second lieu, même si on les connaissait le réseau cristallin est trop complexe pour que la formule puisse être utilisée.

3.3.2 Observation en microscopie électronique.

Les éléments de théorie précédents ont montré qu'il n'est pas si simple de prévoir *a priori* la structure la plus stable pour des agrégats iono-covalents. Aucun des modèles simples ne peut être utilisé directement dans notre cas.

Pour clarifier la situation, on peut considérer deux effets en compétition : le premier correspondant à la nécessité de minimiser le nombre de liaisons pendantes, qui favorise donc la morphologie la plus compacte, c'est-à-dire la sphère, et le second correspondant à une déstabilisation induite par la troncature dans la série de Madelung.

¹⁰On remarquera qu'en faisant l'hypothèse d'un système isotrope :
 $\forall (h, k, l) \in \mathbb{N}^3, \gamma_{hkl} S_{hkl} = \text{constante}$ et $h_{hkl} = \text{constante}$
on retrouve le modèle de la goutte sphérique où $h_{hkl} = R$.

L'observation des agrégats en microscopie électronique apporte une réponse particulièrement satisfaisante à ce problème. La grande majorité des particules observées, telles celles des figures 3.15 et 3.18 présentent des facettes. Celles-ci n'ont jamais été rapportées pour des particules synthétisées ni par voie chimique, ni par dépôt sol-gel [35]. Cette observation est probablement rendue possible par les conditions de dépôt en ultra haut vide. Celles-ci garantissent l'obtention de surfaces propres en comparaison des méthodes chimiques où les nanoparticules sont stabilisées par des ligands à leur surface. Ces ligands modifient les énergies de surface, ce qui modifie donc la structure d'équilibre.

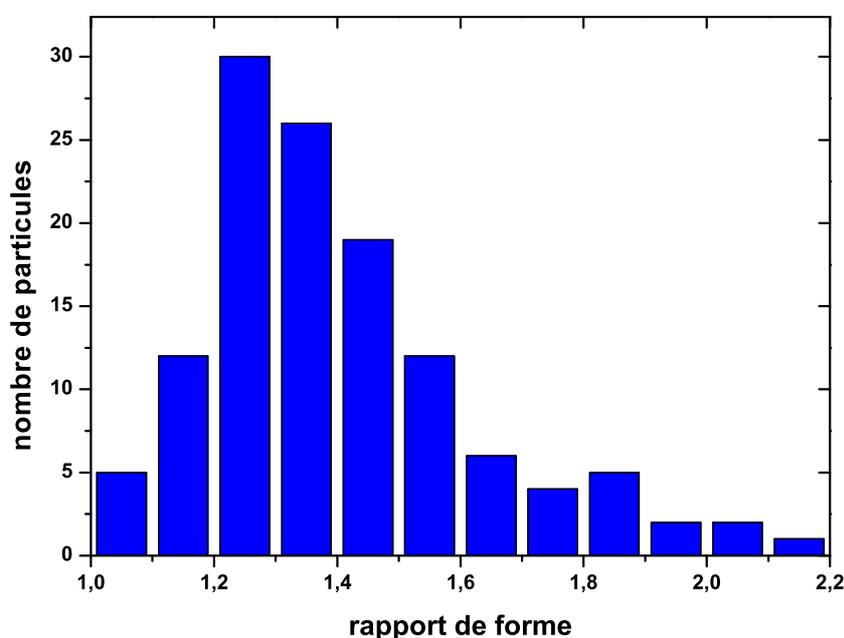


FIG. 3.19 — *Statistique des rapports de forme de 134 agrégats déposés en ultra haut vide.*

Plus intéressant encore, près de 98% des particules présentant au moins deux plans diffractant pointent la direction $\langle 110 \rangle$ vers l'observateur. Cela conduit à penser qu'elles reposent sur une face (110). Un calcul de statistique permet de montrer que cette proportion est supérieure à ce qui serait attendu dans le cas d'une distribution isotrope des axes d'observations. Si la distribution des axes dans les nanoparticules était isotrope, comme il y a six directions $\langle 110 \rangle$ et trois directions $\langle 100 \rangle$, sachant que l'intensité des plans observables quand la particule pointe dans la direction $\langle 110 \rangle$ est trois fois plus forte que dans la situation où elle pointe dans la direction $\langle 100 \rangle$, on

devrait observer 85% des particules seulement pointant leur axe $\langle 110 \rangle$ vers l'observateur. Ceci donne du crédit à l'existence d'une face préférentielle, la face (110), dans ces nanoparticules.

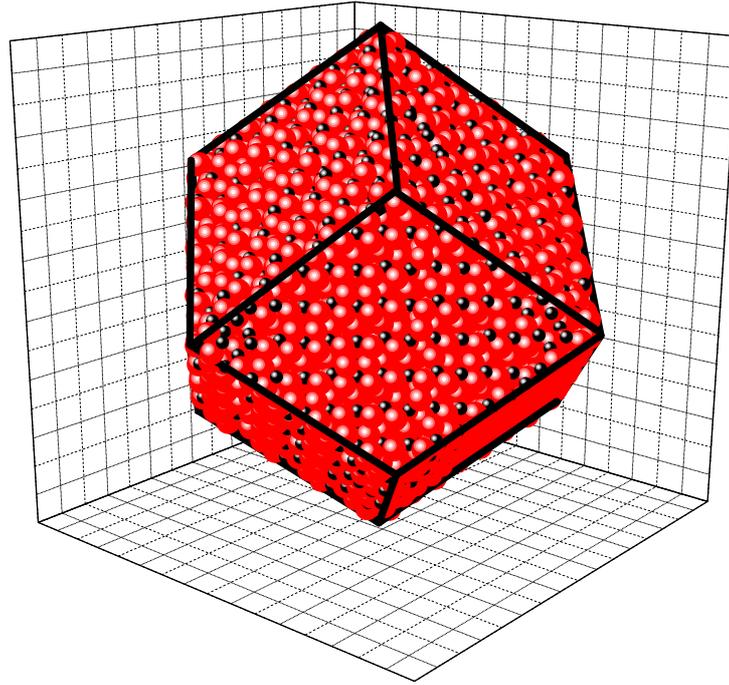


FIG. 3.20 — Agrégat de Gd_2O_3 en forme de dodécaèdre rhombique, en rouge les atomes d'oxygène et en noir les atomes de gadolinium. Toutes les faces sont formées par des plans (110).

Un dernier argument correspond au rapport longueur sur largeur, le rapport de forme, dans les agrégats observés. On observe une valeur moyenne de 1,4, avec une dispersion entre 1 et 2,2 comme montré par la figure 3.19. Pour le polyèdre formé avec 12 faces (110), c'est-à-dire le dodécaèdre rhombique de la figure 3.20, le rapport de forme est de $\sqrt{2}$. Ces différents éléments soutiennent l'hypothèse selon laquelle les agrégats de Gd_2O_3 produits en ultra haut vide tendent à adopter une géométrie particulière, le dodécaèdre rhombique, ou tout au moins à présenter des faces (110).

Comme nous l'avons écrit, deux critères sont à prendre en compte, pour évaluer la stabilité d'une structure particulière, sa compacité et la stabilité des faces. Dans le cas présent, il est intéressant de noter que ce polyèdre correspond à la première zone de Brillouin associée à la maille cubique centrée,

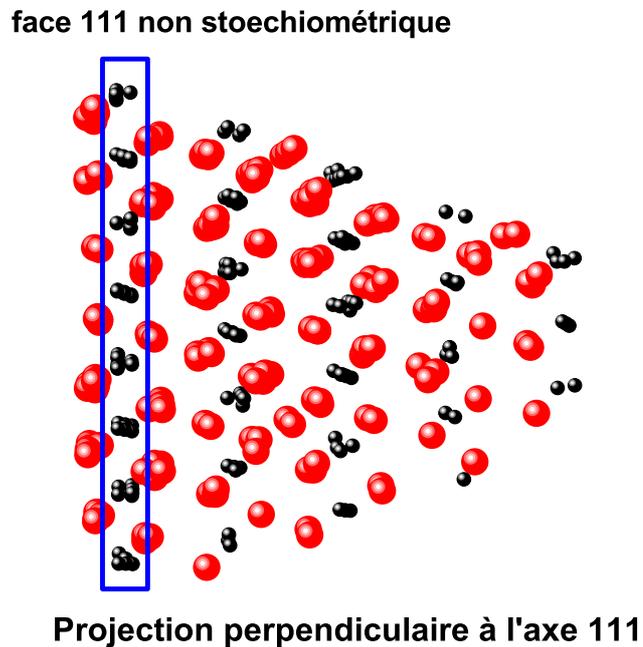
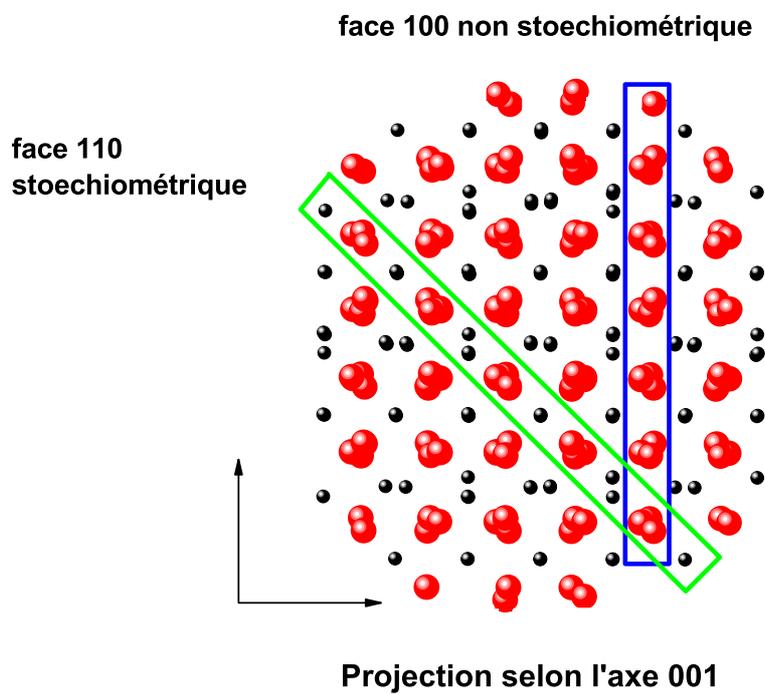


FIG. 3.21 — Projection d'un agrégat de Gd_2O_3 permettant d'observer la stœchiométrie des faces, en rouge les atomes d'oxygène et en noir les atomes de gadolinium. Les faces non stœchiométriques sont instables.

c'est à dire le polyèdre de Wulff. Ce qui correspond donc à la structure présentant la plus grande compacité. Par ailleurs, on notera que contrairement aux faces (100) ou (111), les faces (110) sont neutres. En particulier, les faces (100) ou (111) contiennent uniquement des anions ou des cations comme le montre la figure 3.21. Pour cette raison, les faces (100) et (111) ne peuvent pas être stables comme dans la structure NaCl. Dans NaCl la face (100) est neutre, donc plus stable, ce qui conduit à la formation de structures cuboïdales moins compactes [6].

Bien sûr, on peut aussi envisager des structures plus compactes, faites avec une combinaison de plans à plus haut indices, tels (210) et (110), mais, si elles sont présente, elle doivent être très minoritaires. Ces structures possèdent un rapport de forme plus proche de un, et l'on ne peut pas exclure la présence de ces structure parmi nos agrégats. On peut cependant noter que dans un simple modèle de liaisons rompues, une face (210) à une énergie 1,22 fois plus grande qu'une face (110), ce qui est un argument dans le sens du dodécaèdre rhombique. Cette forme particulière correspond à un objectif pour les particules, mais on se doute que dans la majorité des cas la forme correspond à ce polyèdre adouci.

Chapitre 4

Propriétés structurales.

Sommaire

4.1	Transition structurale.	98
4.1.1	Transitions de phase dans les matériaux ioniques.	98
4.1.2	Evaluation du diamètre de transition.	104
4.2	Evolution de la taille moyenne des agrégats.	106
4.2.1	Modifications chimiques engendrées par un recuit.	106
4.2.2	Agrégats dilués.	107
4.2.3	Couches épaisses.	108
4.3	Simulation de l'élargissement inhomogène.	111
4.3.1	Élargissement inhomogène dans les agrégats de terres rares	111
4.3.2	Test sur le massif cubique.	113
4.3.3	Simulation de la luminescence des films minces.	116
4.4	Interaction entre agrégats.	125
4.4.1	Interactions entre agrégats en ultra haut vide.	125
4.4.2	Pollution des agrégats dépendante du substrat.	128

Comme nous venons de le constater dans le chapitre précédent, le générateur d'agrégats permet de créer des nanoparticules de Gd_2O_3 bien cristallisées, d'une taille moyenne proche de 3 nm. Ce chapitre présente les modifications structurales des agrégats en fonction de leur taille. Il commence par mettre en évidence une transition structurale pour les agrégats de plus petite taille. De surcroît, les études approfondies de l'évolution des propriétés des nanoparticules en fonction de leur taille nécessitent de faire évoluer leur taille moyenne ou, à défaut de faire grossir les particules après dépôt. On présentera la méthode utilisée pour obtenir des films minces d'agrégats de taille

moyenne supérieure, et comment on caractérise les échantillons ainsi créés. Enfin, en relation avec les modifications dues à la taille, on montrera l'importance des interactions qui peuvent se développer entre agrégats lorsqu'ils sont déposés dans des conditions adéquates.

4.1 Transition structurale.

En modifiant les paramètres de dépôt, on peut diminuer la taille moyenne des agrégats produits. En réduisant la taille de la chambre de nucléation et en augmentant l'intensité du laser, on diminue le temps de résidence des agrégats dans cette chambre ce qui conduit à la formation d'agrégats plus petits. Cette diminution de taille correspond à une augmentation de la pression de Gibbs au sein de l'agrégat. On peut donc espérer obtenir des phases exotiques observées à haute pression dans la phase massive.

4.1.1 Transitions de phase dans les matériaux ioniques.

En ce qui concerne les transitions de phases aux petites tailles dans les composés ioniques, peu d'études ont été réalisées. Dans des composés faiblement ioniques comme TiO_2 , il a été rapporté que la réduction de taille peut aider à stabiliser soit la phase rutile soit la phase anatase, ou même parfois conduire à des formes fullerenoïdes [86]. Des transitions structurales ont également été observées dans des agrégats de différentes formes cuboïdales, mais leur symétrie reste cubique comme pour la phase massive. Krückeger *et al.* [9] ont montré une transition de phase dans des agrégats de $(\text{CsI})_n\text{Cs}^+$ avec des structures isomères autour de $n=32$ (figure 1.4). Dans ce cas particulier, la structure NaCl ($\text{Fm}3\text{m}$) domine pour les plus petites tailles, CsCl ($\text{Pm}3\text{m}$) étant la structure de la phase massive (voir figure 1.4). Cependant, une conclusion ultime concernant les relations entre taille et stabilité pour les agrégats ioniques reste manquante pour plusieurs raisons. La plupart des expériences relatées ont été effectuées sur des agrégats très petits et ionisés ; la charge nette y joue un rôle déterminant pour la stabilité. De plus, le faible nombre d'atomes favorise les nombres magiques correspondant à des structures fermées. Dans ce paragraphe, nous établissons l'existence d'une transition structurale dans les nanoparticules de Gd_2O_3 depuis la phase cubique (stable pour le massif aux conditions ambiantes) vers la phase monoclinique (stable à haute pression pour le massif).

L'étude suivante correspond à deux films d'agrégats de tailles moyennes différentes, mesurées par TEM, dont les distributions sont reproduites sur la figure 4.1. Les échantillons 1 et 2 ont une taille moyenne de 2,3 nm et 3,2

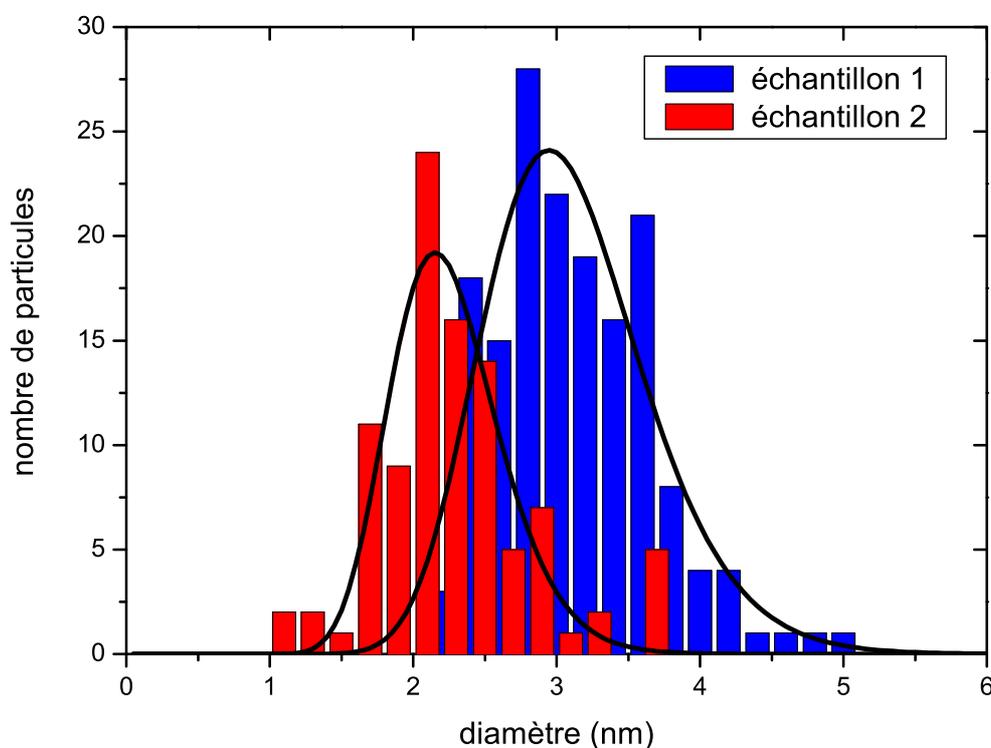


FIG. 4.1 — Distributions de tailles déterminées par microscopie électronique à la transmission pour les deux échantillons de Gd_2O_3 dopé à 10% en Eu^{3+} , déposé en ultra haut vide.

nm respectivement. La structure des agrégats a dans un premier temps été analysée par microscopie électronique sur plusieurs centaines de particules et par microscopie à haute résolution sur plusieurs dizaines d'entre elles. La plus grande part des particules observées (60%) pour l'échantillon de plus grande taille moyenne exhibe au moins une famille de plans diffractants, et ce sans tilter l'échantillon. En revanche, pour l'échantillon avec les agrégats de plus petite taille, on observe très peu de particules présentant des plans diffractants. Les particules présentant des plans diffractants ont été identifiées comme cubiques¹. Ceci est cohérent avec le fait déjà mentionné au chapitre 3 que des particules de taille inférieure à 2 nm diffractent difficilement le faisceau d'électrons. Il y a trois explications possibles à cela : soit il n'y a pas assez de plans diffractants, soit les particules sont mal orientées, soit encore elles possèdent une autre structure, amorphe ou monoclinique².

¹Les détails concernant la structure cristalline des agrégats a déjà été discutée dans le chapitre précédent.

²La structure monoclinique diffracte beaucoup moins que la cubique.

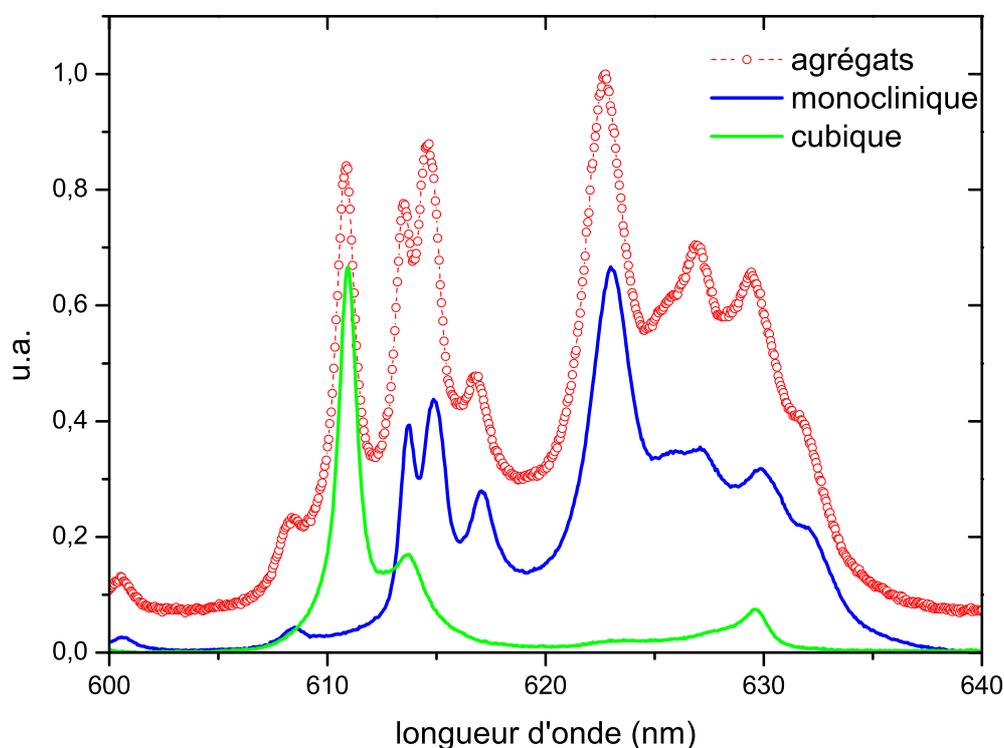


FIG. 4.2 — Spectre de cathodoluminescence de la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ d'agrégats de Gd_2O_3 dopé à 10% en Eu^{3+} , déposé en ultra haut vide sur un substrat de silicium passivé par HF, comparé avec les spectres des matériaux massifs dans les phases cubiques et monocliniques enregistrés dans les mêmes conditions.

L'analyse TEM de la structure des échantillons est complétée par l'étude en cathodoluminescence. La figure 4.2 reproduit le spectre de luminescence de l'ion Eu^{3+} dans un film déposé sous Ultra Haut Vide sur substrat de silicium passivé par HF avec les spectres des phases cubique et monoclinique massives. Comme le montre la figure 4.2, le spectre présente deux contributions, l'une correspondant à l'ion Eu^{3+} dans un environnement cubique avec 6 oxygènes en premiers voisins et le second provenant d'un environnement monoclinique avec 6 ou 7 oxygènes en premiers voisins. Ainsi, on peut ajuster le spectre des agrégats par une somme pondérée des spectres de la phase cubique massive et de la phase monoclinique massive. Les résultats sont représentés en figures 4.3 et 4.4. L'agrément entre les deux courbes est plus qu'acceptable. Les faibles différences observées peuvent s'expliquer par des différences d'occupation entre les trois sites cristallographiques possibles entre le massif et les agrégats. Quoi qu'il en soit, il paraît clair qu'une

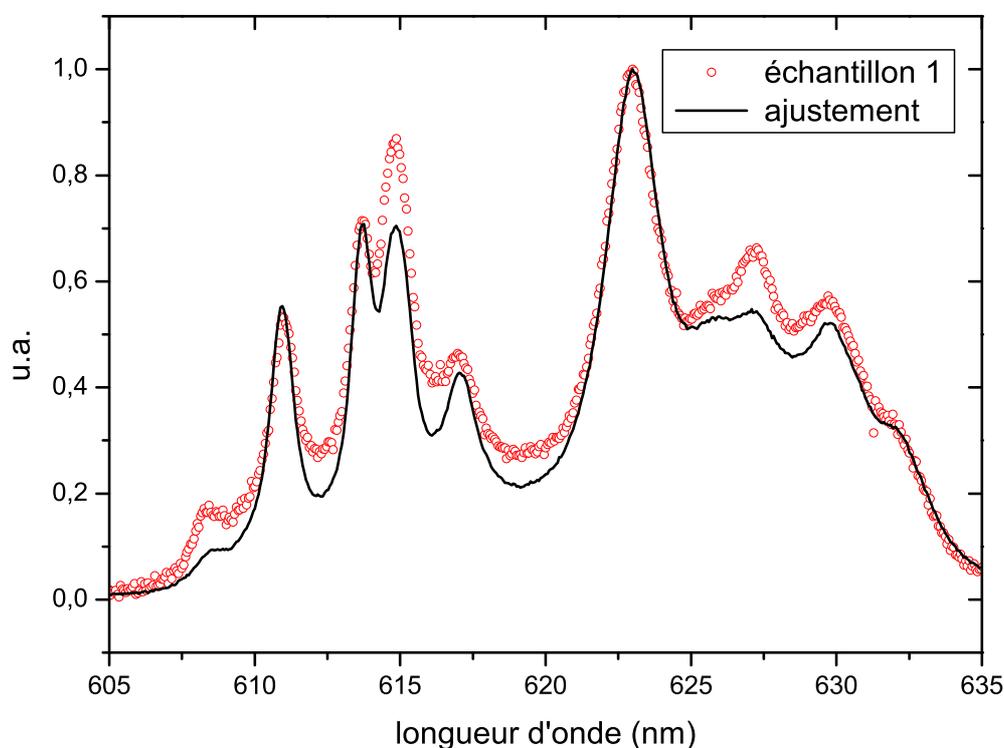


FIG. 4.3 — Spectre de cathodoluminescence de la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ de l'échantillon 1 et ajustement par une somme pondérée des spectres des phases massives cubique et monoclinique enregistrées dans les mêmes conditions.

diminution de la taille moyenne des agrégats favorise l'environnement monoclinique. Pour l'échantillon d'agrégats de plus petite taille, le rapport I_c/I_m des intensités de cathodoluminescence des ions en environnements cubique et monoclinique est de 0,507 alors que ce rapport augmente jusqu'à 3,579 pour les agrégats de plus grande taille. En conclusion, diminuer la taille des agrégats favorise la présence d'un environnement monoclinique pour les ions Eu^{3+} . La question est donc de savoir si ces ions sont dans une particule de structure monoclinique, ou s'ils correspondent à des ions présents à la surface d'un agrégat cubique, avec un excès local d'oxygène reproduisant un environnement monoclinique. La réponse à cette question n'est pas évidente *a priori*. Aucune expérience de diffraction de rayons X ne peut être réalisée de façon satisfaisante sur les films. Le signal est critique en raison de la faible quantité de matière déposée, et même si l'on arrivait à observer des pics de diffraction, leur largeur serait trop importante pour pouvoir les assigner de façon non ambiguë à une structure donnée. On pourrait envisager d'utiliser la spectroscopie Raman pour déterminer la proportion de chaque phase,

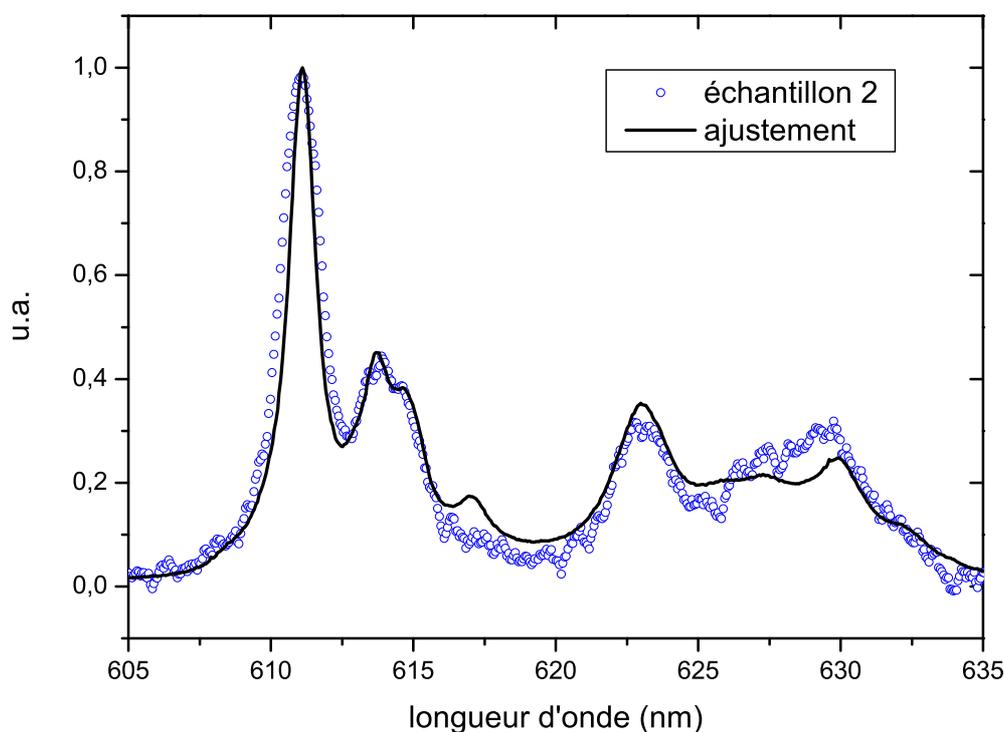


FIG. 4.4 — Spectre de cathodoluminescence de la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ de l'échantillon 1 et ajustement par une somme pondérée des spectres des phases massives cubique et monoclinique enregistrés dans les mêmes conditions.

mais la section efficace de Gd_2O_3 est là aussi trop faible. L'HRTEM est donc l'unique moyen de pousser plus en avant l'analyse.

De la même façon que pour la diffraction de rayons X, certains des pics les plus intenses pour les structures cubiques et monocliniques sont proches. Les plans (222) du cubique et les plans (111) ou ($1\bar{1}1$) de la structure monoclinique ont une différence de 3% dans leurs distances réticulaires. Par ailleurs, la précision de l'analyse HRTEM est de $\pm 1\%$ sur les distances réticulaires ce qui nous permet de discriminer la structure monoclinique de la cubique dans les particules ne présentant qu'une famille de plans diffractants. Nous avons ainsi observé l'existence de particules entièrement monocliniques. Cependant, l'observation d'un agrégat monoclinique dans l'échantillon de plus petite taille moyenne, et présentant deux familles de plans diffractants (en figure 4.5) est encore plus convaincante. La structure monoclinique de cet agrégat peut être identifiée de façon indiscutable. L'angle de $97^\circ 8'$ entre les points de diffraction de la figure 4.5 est la signature de la structure monoclinique (l'angle entre les plans (222) et ($2\bar{2}2$) dans la structure cubique est de

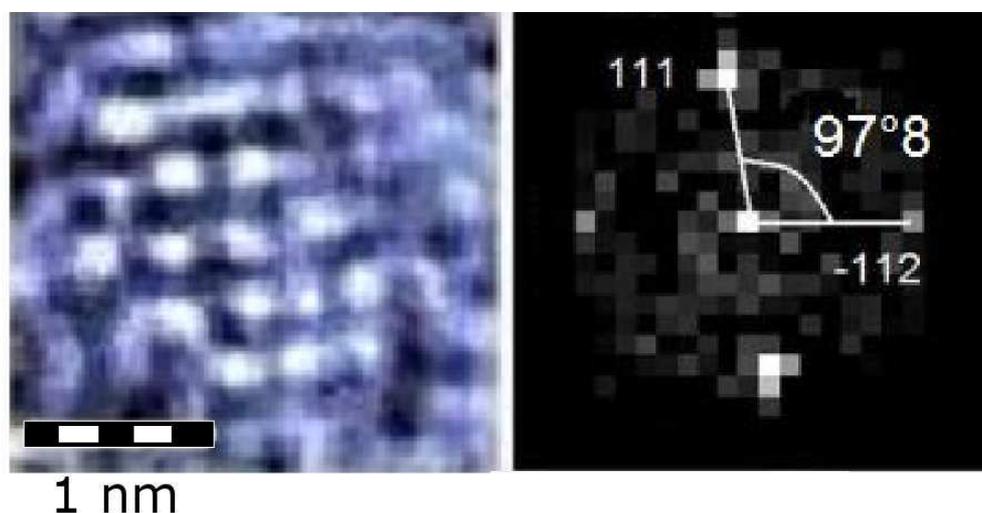


FIG. 4.5 — Image en microscopie à haute résolution d'une particule de structure monoclinique. Transformée de Fourier de l'image (droite). L'angle de 97.8° entre les points de diffraction est la signature de la structure monoclinique.

70.53°). Ainsi, la présence d'agrégats complètement monocliniques est établie. Il reste néanmoins la possibilité d'avoir des ions Eu^{3+} dans des environnements surfaciques monocliniques au sein d'un agrégat de cœur cubique. Cela est peu probable si l'on se réfère aux calculs théoriques de U. Landman *et al.* [87]. Ceux-ci ont montré que la coexistence dans les agrégats ioniques de type NaCl des phases haute et basse températures est difficile au sein d'un même agrégat. Par analogie, il semble peu vraisemblable que, pour Gd_2O_3 qui est de même ionicité que NaCl, la phase ambiante (cubique) coexiste avec la phase haute pression, ou haute température (monoclinique). Ceci, ainsi que les observations de microscopie électronique, sont des éléments forts qui tendent à prouver que la luminescence de type monoclinique provient bien d'agrégats de structure monoclinique et pas de sites de surface.

L'augmentation du signal monoclinique avec la diminution de taille révèle l'apparition d'une transition du cubique vers le monoclinique. Des transitions semblables ont été observées pour les agrégats métalliques [88], pour les halogénures alcalins [9], ainsi que pour les oxydes ioniques comme TiO_2 [86] et ZnO [89] pour des dimensions de l'ordre du nanomètre. De telles transitions de structure sont généralement expliquées comme une conséquence de la pression de Gibbs engendrée par la surface. À pression ambiante, la température de transition pour Gd_2O_3 de la structure cubique vers la structure monoclinique est de 1450°C . À température ambiante, cette transition nécessite une

pression de 3 GPa [90]. Pour un diamètre de l'ordre de 3 nm, ceci conduit à une tension de surface γ de 2,25 N.m⁻¹. Elle est typiquement de l'ordre de grandeur de ce qui a été rapporté par ailleurs pour les oxydes [91, 92]. L'existence de cette transition est d'importance car elle semble généraliser celle observée sur des agrégats d'halogénures alcalins ioniques plus simples. Ce type de transition doit en outre, être générale pour tous les sesquioxydes cubiques. Elle a depuis été observée par C. Martinet *et al.* [93] qui ont montré l'apparition de Lu₂O₃ monoclinique à température et pression ambiante pour des nanoparticules synthétisées par ablation laser.

Malheureusement, comme la valeur exacte de γ n'est pas connue pour les faces (110)³, il n'est pas possible de donner une valeur exacte pour le diamètre de transition à température ambiante par cette méthode. Malgré tout une bonne estimation peut être obtenue.

4.1.2 Evaluation du diamètre de transition.

Le rapport I_c/I_m dépend à la fois du rapport des masses dans les deux phases m_c/m_m et du ratio α_c/α_m des sections efficaces de cathodo-luminescence des deux phases cristallines : $\alpha_c/\alpha_m = I_c/I_m \times m_m/m_c$. Pour plus de précision, nous avons mesuré ce ratio à partir d'un mélange des deux phases massives en quantités égales. La constitution du mélange a été analysée par diffraction de rayons X. Le ratio obtenu pour une tension d'accélération de 4 kV du faisceau d'électrons est $\alpha_c/\alpha_m=6,53$. Cette valeur est en accord avec la seule valeur précédemment publiée [94]. En supposant que ce rapport ne varie pas lorsque la taille des cristallites diminue jusqu'à des tailles nanométriques, on déduit un rapport des masses m_m/m_c de 93 % pour les agrégats de diamètre moyen de 2,3 nm et 36 % pour les agrégats de diamètre moyen de 3,2 nm.

On considère que la distribution de taille suit une loi lognormal du type,

$$f(D) = \frac{1}{D} \times \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \times \exp\left(\frac{-\ln^2\left(\frac{D}{D_0}\right)}{2\sigma^2}\right), \quad (4.1)$$

caractéristique d'un processus d'accrétion.

Dans ce modèle, on considère que pour un diamètre donné, il n'y a pas coexistence des phases. On note Dt le diamètre de transition entre les particules de structure monoclinique ($D < Dt$) et les particules de structure cubique ($D > Dt$). Le rapport des quantités de matière dans chacune des phases m_m/m_c est donc, en fonction du diamètre de transition Dt :

³On rappelle que la structure la plus représentative pour les agrégats correspond à un dodécaèdre rhombique où toutes les faces sont des faces (110).

$$\frac{m_m}{m_c}(Dt) = \frac{\int_0^{Dt} D^3 f(D) dD}{\int_{Dt}^{\infty} D^3 f(D) dD} \text{ soit, } \frac{m_m}{m_c}(Dt) = \frac{\int_0^{Dt} D^2 \exp\left(\frac{-\ln^2\left(\frac{D}{D_0}\right)}{2\sigma^2}\right) dD}{\int_{Dt}^{\infty} D^2 \exp\left(\frac{-\ln^2\left(\frac{D}{D_0}\right)}{2\sigma^2}\right) dD}.$$

On pose $I = \int_0^{Dt} D^2 \exp\left(\frac{-\ln^2\left(\frac{D}{D_0}\right)}{2\sigma^2}\right) dD$ et $J = \int_{Dt}^{\infty} D^2 \exp\left(\frac{-\ln^2\left(\frac{D}{D_0}\right)}{2\sigma^2}\right) dD$.

On effectue le changement de variable $u = \frac{1}{\sigma} \ln\left(\frac{D}{D_0}\right)$, donc $du = \frac{1}{\sigma} \frac{dD}{D}$ et l'intégrale s'écrit :

$$I = \sigma D_0^3 \int_{-\infty}^{\frac{1}{\sigma} \ln\left(\frac{Dt}{D_0}\right)} \exp(3\sigma u - 0.5u^2) du$$

$$I = \sigma D_0^3 \int_{-\infty}^{\frac{1}{\sigma} \ln\left(\frac{Dt}{D_0}\right)} \exp\left[-\left(\frac{u}{\sqrt{2}}\right)^2 - 2\left(\frac{3}{2}\sigma\sqrt{2}\right)\frac{u}{\sqrt{2}} + \left(\frac{3}{2}\sigma\sqrt{2}\right)^2\right] \exp\left(\frac{3}{2}\sigma\sqrt{2}\right)^2 du.$$

On effectue le changement de variable $v = \frac{u}{\sqrt{2}} - \frac{3}{2}\sigma\sqrt{2}$, donc $dv = \frac{du}{\sqrt{2}}$ et l'intégrale s'écrit :

$$I = \sigma D_0^3 \sqrt{2} \exp\left(\frac{3}{2}\sigma\sqrt{2}\right)^2 \int_{-\infty}^{vt} \exp(-v^2) dv \text{ et}$$

$$J = \sigma D_0^3 \sqrt{2} \exp\left(\frac{3}{2}\sigma\sqrt{2}\right)^2 \int_{vt}^{\infty} \exp(-v^2) dv \text{ où } vt = \frac{\ln\left(\frac{Dt}{D_0}\right)}{\sigma\sqrt{2}} - \frac{3}{2}\sigma\sqrt{2}.$$

On en déduit, en utilisant la fonction $erf(x) = \int_0^x \frac{1}{\sqrt{\pi}} \exp(-v^2) dv$ que le rapport de la quantité de matière dans la phase monoclinique sur la quantité de matière dans la phase cubique est donné par la formule :

$$\frac{m_m}{m_c}(Dt) = \frac{1 + erf\left(\frac{\ln\left(\frac{Dt}{D_0}\right)}{\sigma\sqrt{2}} - \frac{3}{2}\sigma\sqrt{2}\right)}{1 - erf\left(\frac{\ln\left(\frac{Dt}{D_0}\right)}{\sigma\sqrt{2}} - \frac{3}{2}\sigma\sqrt{2}\right)} \quad (4.2)$$

Dans ce contexte, avec les paramètres issus des deux échantillons précédemment évoqués, on obtient un diamètre critique de 2,8 nm pour les deux distributions. Il faut relativiser ce résultat en raison de l'hypothèse d'une transition abrupte. En réalité, comme le diamètre et le nombre d'atomes sont faibles, les fluctuations sont plus importantes et on a une coexistence

des phases pour une taille donnée⁴. Ceci se traduit par le fait que l'on observe en TEM des particules de diamètre inférieur à 2,8 nm de structure cubique.

4.2 Evolution de la taille moyenne des agrégats.

La méthode de synthèse des agrégats ne permet pas de générer directement des agrégats de plus grosse taille. Le domaine de taille entre 5 et 10 nm est inaccessible. La méthode utilisée pour obtenir des échantillons où la taille moyenne des agrégats est plus importante est un simple frittage par recuit. Cette méthode a été utilisée dans de nombreuses études [95, 46, 96] où elle a prouvé, d'une part son efficacité pour augmenter la taille des particules, d'autre part une amélioration de la cristallinité des agrégats dans la phase cubique.

4.2.1 Modifications chimiques engendrées par un recuit.

Effectuer un recuit sur une couche d'agrégats n'est pas quelque chose d'anodin, à plus forte raison lorsque ceux-ci ont été exposés à l'air ambiant. On peut envisager une modification de l'état chimique du film et il est donc nécessaire de vérifier que le recuit ne va pas conduire à de telles modifications. L'analyse XPS a permis de vérifier quel est l'impact d'un recuit sur la composition chimique des films. L'échantillon déjà utilisé au chapitre 3, c'est à dire déposé en ultra haut vide sur un substrat de silicium, est donc analysé après son exposition à l'air, puis après recuit (figure 4.6). On observe que la contamination consécutive à une longue exposition à l'air est similaire pour les agrégats à celle observée sur la cible. Un recuit provoque une augmentation spectaculaire du rapport (liaison Gd-O)/(liaison Gd-OH). Ceci est totalement cohérent avec ce qui est connu par ailleurs⁵. D'un point de vue chimique, rien ne s'oppose à l'utilisation de recuits. Ceux-ci sont même bénéfiques quant à la composition de la couche car ils diminuent la quantité d'hydroxyde. Il reste à analyser l'effet d'un recuit sur la cristallinité des agrégats.

⁴Deux agrégats de mêmes tailles peuvent être de phase différentes, mais on n'a pas de coexistence des phases au sein d'un seul agrégat.

⁵On rappelle que la poudre de Gd_2O_3 utilisée pour la fabrication de la cible est obtenue en chauffant l'hydroxyde.

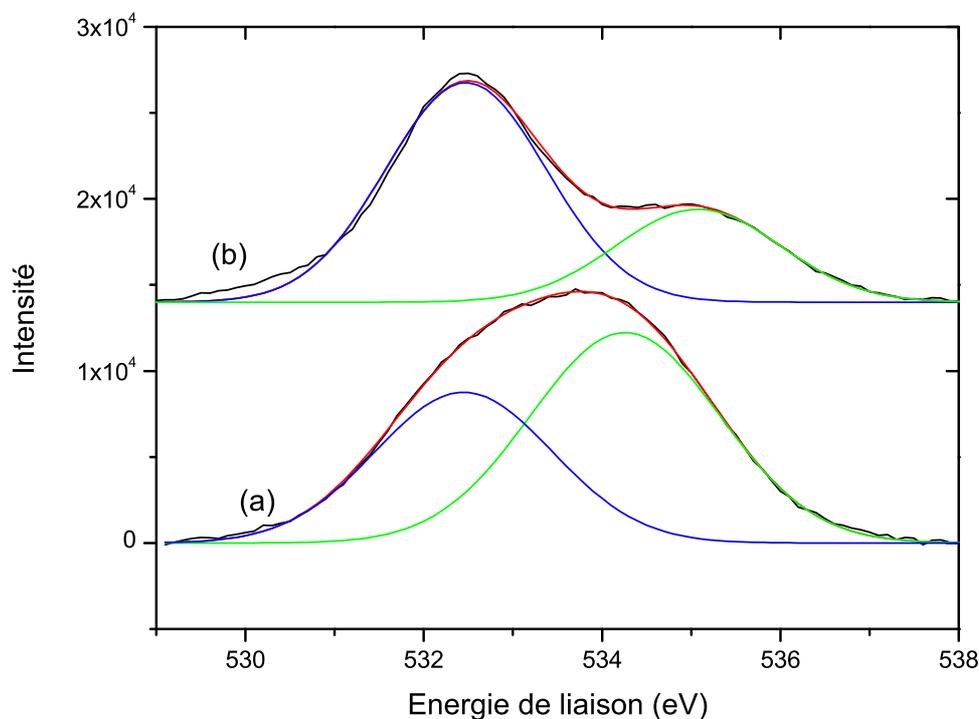


FIG. 4.6 — Spectre de l'oxygène pour des agrégats passés à l'air (a), puis recuits 30 mn à 300°C (b).

4.2.2 Agrégats dilués.

Pour ce faire, la première étude a été effectuée sur une couche diluée. On a déposé en ultra vide sur deux grilles carbonées, une épaisseur équivalente de 0,6 Å d'agrégats. On a ensuite procédé à un recuit à 450°C sous vide d'une des deux grilles⁶. Les deux grilles ont ensuite été analysées par microscopie électronique à transmission. La grille non recuite a montré une distribution de taille typique, centrée sur 3 nm, pour les agrégats produits par notre générateur. Comme le montre la figure 4.7 pour la seconde grille, le recuit a provoqué des modifications. Les agrégats sont beaucoup moins denses. Ils ont diffusé sur le film de carbone, se regroupant en amas. Dans certains cas, on peut observer une coalescence en nanocrystallites de plus grande taille.

Cette première approche montre qu'un recuit des agrégats peut conduire à leur coalescence même si on observe une inhomogénéité de cristallinité.

⁶Le recuit sous vide permet d'éviter l'oxydation et la destruction de la grille carbonée.

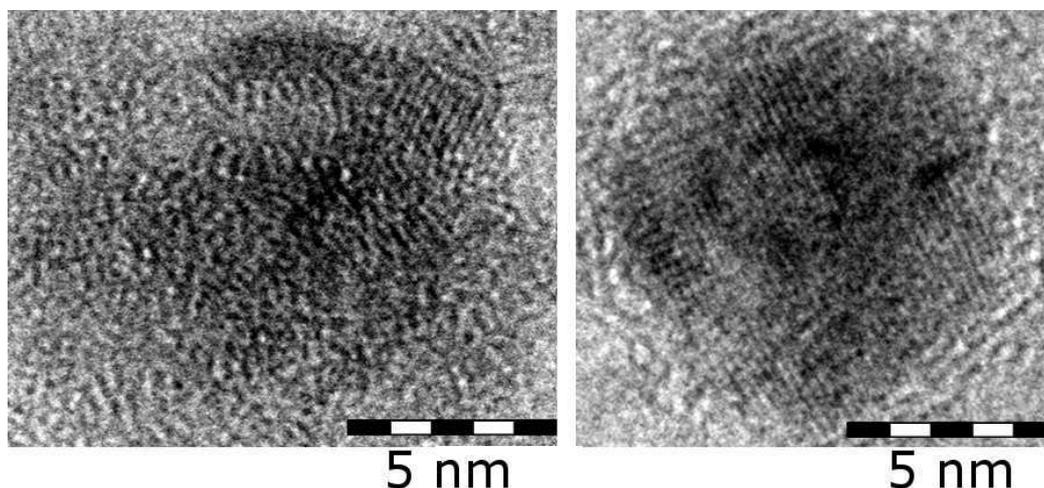


FIG. 4.7 — Observation HRTEM de deux particules sur une grille recuite à 450°C sous vide. À gauche, agglomération de différents agrégats avec des plans atomiques dans différentes directions et une coalescence partielle. À droite, un agrégat de 10 nm parfaitement recrystallisé.

4.2.3 Couches épaisses.

Les processus de croissance qui gouvernent l'augmentation de la taille moyenne des agrégats dans un film où ils sont directement en contact sont totalement différents de ceux observés lors du recuit d'une couche diluée. En particulier, aucun phénomène de diffusion sur la surface du substrat n'est nécessaire. En conséquence, la correspondance entre les tailles observées pour un recuit d'agrégats isolés en couche diluée et un recuit de film mince nanostructuré n'a pas de réalité physique. Pour déterminer la taille moyenne des agrégats d'un film mince recuit, on ne peut qu'étudier le film mince lui-même. La technique de caractérisation la plus simple et la plus efficace pour obtenir cette information est la diffraction de rayons X (XRD). Les films ont été déposés sur des substrats de LiF avec une épaisseur équivalente de 150 nm, puis recuits à différentes températures pendant trente minutes (300°C, 400°C, 450°C, 475°C, 500°C, 525°C, 600°C). On a pu obtenir un signal pour les deux pics de diffraction les plus intenses, (2,2,2) et (4,0,0) pour les quatre températures de recuits les plus hautes (voir figure 4.8) et un pic supplémentaire, moins intense, (6,2,2), pour les recuits à 525 et 600°C (voir figure 4.9). Pour les températures plus faibles, on n'a pas réussi à obtenir de signal. Il faut noter ici que l'on cherche à observer des nano-cristaux très petits, de l'ordre de 3 nm comportant très peu de matière.

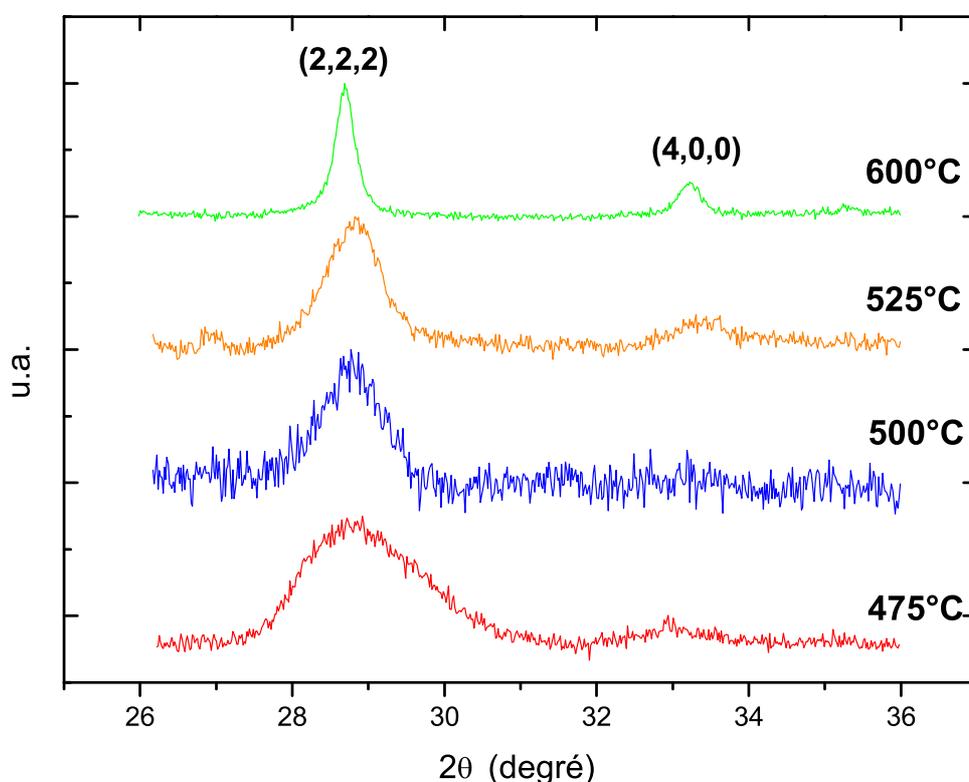


FIG. 4.8 — Spectres XRD d'échantillons d'agrégats de Gd_2O_3 dopé Eu recuits à différentes températures ; zoom sur les pics 222 et 400. Le spectre à $500^\circ C$ est plus bruité en raison d'une plus faible dimension latérale de la couche conduisant à une plus faible quantité de matière.

Pour les échantillons où l'on a pu obtenir un signal, la phase des échantillons est pure : on n'observe pas de pics correspondants à une structure monoclinique. Les tailles caractéristiques de chaque échantillon ont été déduites de la largeur à mi-hauteur des pics par la formule de Scherrer (equation 2.2). En raison du faible rapport signal sur bruit, il est impossible d'utiliser un affinement de Rietveld de façon satisfaisante. Pour les différents pics, (2,2,2), (4,0,0) et (6,2,2), on trouve des tailles moyennes similaires, ce qui démontre la croissance isotrope des nanoparticules.

Par ailleurs, on n'observe pas de décalage homogène dans la position des pics de diffraction. Par exemple, la ligne (222) présente une déviation de $1/10$ de degré, ce qui conduit à une variation du paramètre de maille de $0,1\%$. Ceci indique que l'on ne peut pas conclure à une contraction de la maille comme déjà exprimé pour l'étude HRTEM.

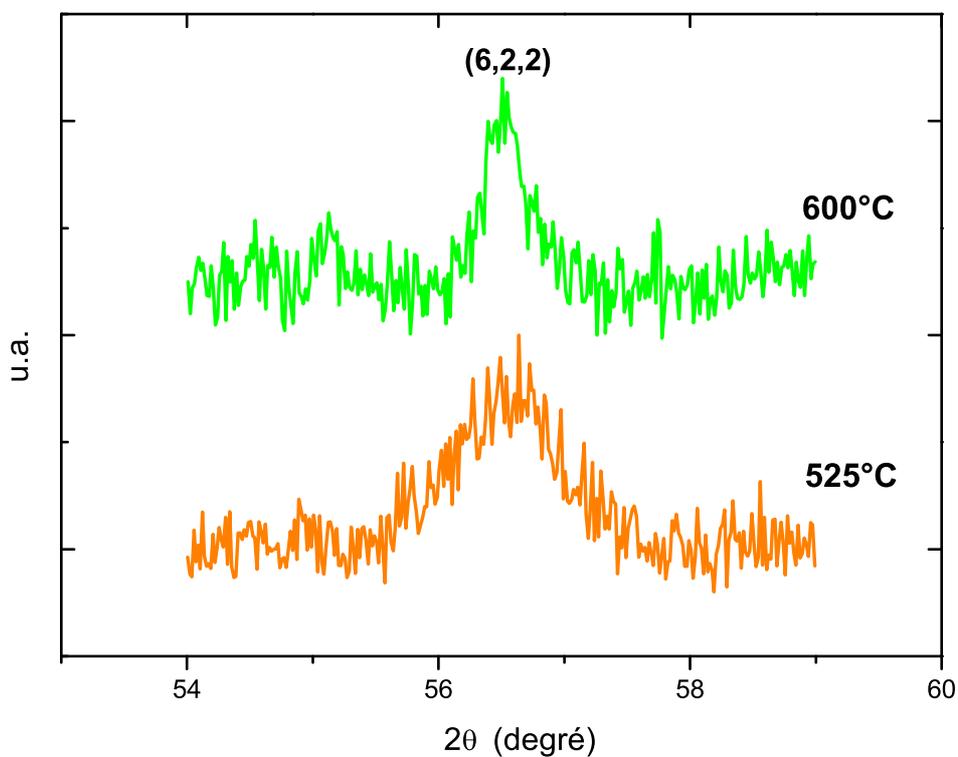


FIG. 4.9 – Spectres XRD d'échantillons d'agrégats de Gd_2O_3 dopé Eu recuits à différentes températures; zoom sur le pic 622.

Température	Pic	$2\theta(^{\circ})$	Diamètre équivalent
600°C	222	28,69	31,2 nm
600°C	400	33,22	26,4 nm
600°C	622	56,52	26 nm
525°C	222	28,81	10,4 nm
525°C	400	33,42	11,0 nm
525°C	622	56,5	11 nm
500°C	222	28,76	9,1 nm
475°C	222	28,91	5,3 nm

TAB. 4.1 – Diamètres moyens des agrégats constituant les films minces, recuits à différentes températures, estimés à partir des largeurs à mi-hauteur des spectres de diffraction en utilisant la formule de Debye-Scherrer.

Les résultats obtenus pour les différents pics et les différentes températures sont rassemblés dans le tableau 4.1. Il faut noter ici que, vue la taille des cristallites de nos échantillons, les autres facteurs susceptibles de provoquer un élargissement des raies (contribution instrumentale, microcontraintes) sont totalement négligeables. Pour étudier les effets de tailles, la méthode de dépôt LECBD couplée à des recuits est une solution pertinente. Elle permet d'avoir accès à des échantillons de films minces d'agrégats, de tailles différentes dans une gamme assez large. Il ne faut cependant pas négliger la difficulté pour obtenir ce type d'échantillons et pour les caractériser de façon correcte.

4.3 Simulation de l'élargissement inhomogène.

4.3.1 Élargissement inhomogène dans les agrégats de terres rares

Les études sur la luminescence de l'ion europium dans des particules de tailles nanométriques sont très nombreuses [34, 95, ?]. Comme nous l'avons déjà expliqué précédemment, l'ion europium est une sonde structurale très efficace. Il permet donc de déterminer dans une certaine mesure l'état cristallin de la matrice qui l'entoure. Dans toutes les études, dès lors que la taille des particules est inférieur à 7 nm, on retrouve ce que les auteurs nomment un élargissement inhomogène. Les spectres de luminescence des particules s'élargissent avec la diminution de taille. Les spectres de luminescence effectués sur les film minces d'agrégats recuits à différentes températures, donc de différentes tailles, ont eux aussi mis en évidence cet élargissement (voir figure 4.10). Cet élargissement inhomogène est interprété dans certains cas par l'apparition d'une phase amorphe [97] et pour d'autres par un désordre dans le réseau cristallin [95]⁷.

Cependant, l'étude précédente des clichés de microscopie électronique montre que les agrégats sont parfaitement cristallisés et qu'il n'y a pas de désordre dans la maille cristalline. Il est toujours possible d'argumenter que les particules observées, cristallisées, ne sont pas représentatives de l'ensemble de la couche. Il est très difficile d'observer une particule amorphe et on peut imaginer que nos conclusions sont biaisées par ce problème. Le but de cette étude par simulation numérique est de montrer qu'il n'est pas nécessaire d'introduire du désordre dans le réseau cristallin pour obtenir un élargissement des spectres. La proximité d'une surface dans un édifice de quelques

⁷Voir le chapitre 1 pour plus de détails.

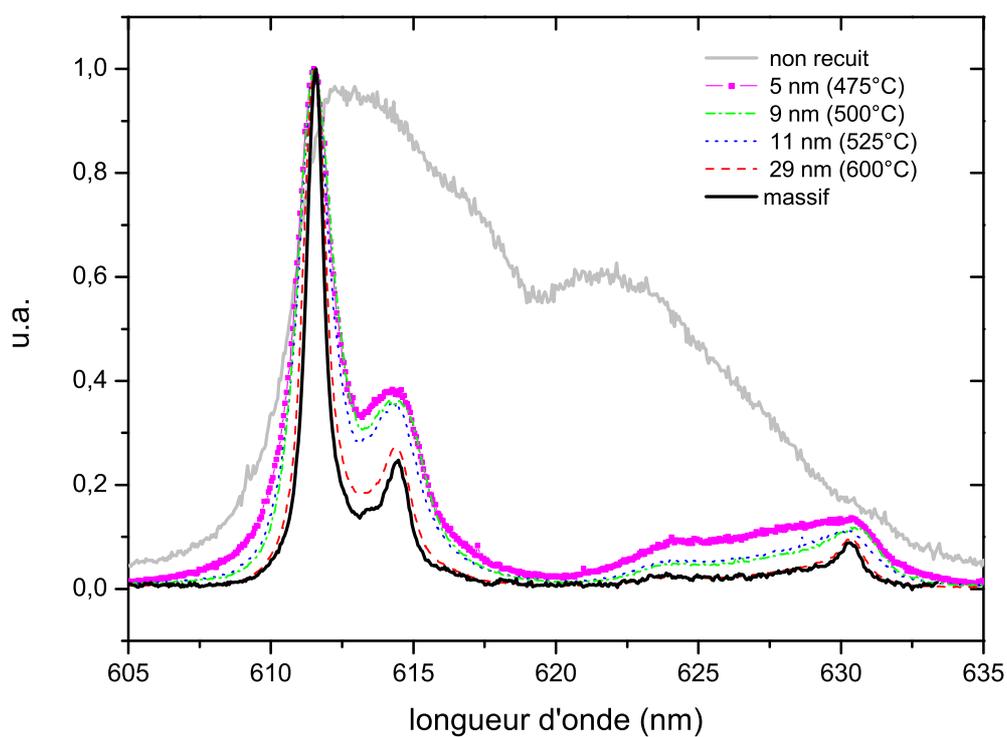


FIG. 4.10 — Spectre de luminescence de la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ de films minces d'agrégats de Gd_2O_3 dopé Eu^{3+} recuits à différentes températures enregistré à 10 K.

nanomètres est suffisante pour modifier le champ cristallin ressenti par l'ion luminescent. On va donc simuler la luminescence de deux échantillons numériques de tailles moyennes différentes.

4.3.2 Test sur le massif cubique.

Ajustement des paramètres.

Les positions des atomes constituant le matériau en question sont générées par le logiciel de cristallographie CaRine. Le premier calcul sur la structure cristalline massive permet de vérifier l'équivalence entre les différents sites de symétrie C_2 et ceux de symétrie S_6 . La figure 4.11 montre les positions des niveaux d'énergie et la présence de 24 sites C_2 pour 8 sites S_6 , comme attendu (cf. chapitre 1). Ceci est un premier test de la validité de la maille utilisée et du calcul des spectres.

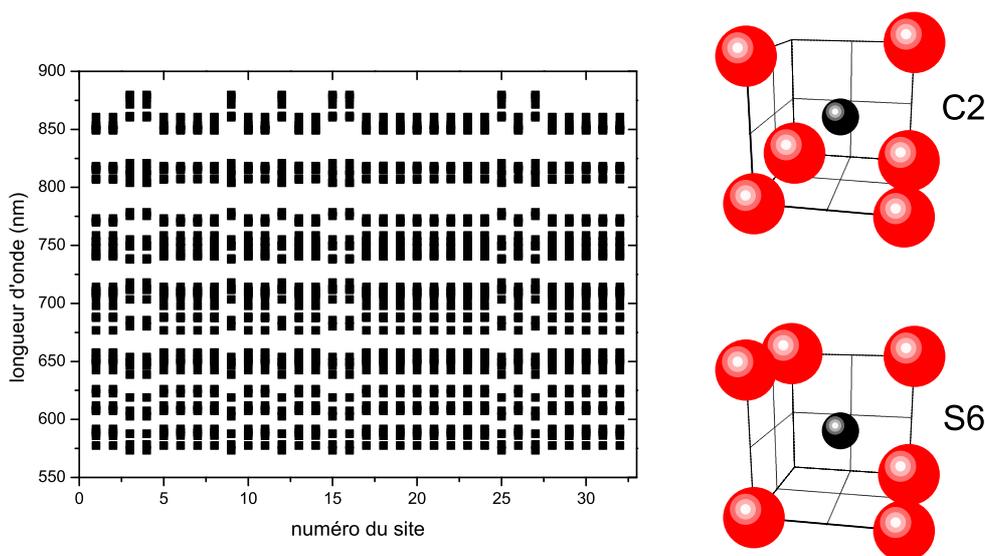


FIG. 4.11 — Position des niveaux énergétiques pour chacun des sites dans la maille primitive. On retrouve, parmi les 32 sites de cation dans la maille primitive, 8 sites S_6 et 24 sites C_2 .

L'utilisation d'une boîte de taille limitée pour le calcul nécessite d'annuler le potentiel électrostatique pour une certaine valeur de la distance d'interaction rc . On corrige ainsi le potentiel d'interaction électrostatique en multipliant son expression par une fonction qui s'annule pour $r \geq rc$. La figure

4.12, qui représente la modification des niveaux énergétiques calculés pour différentes valeurs du rayon de coupure, montre que les variations de ces positions peuvent être considérées comme négligeables au delà d'un rayon de coupure de 8 Å.

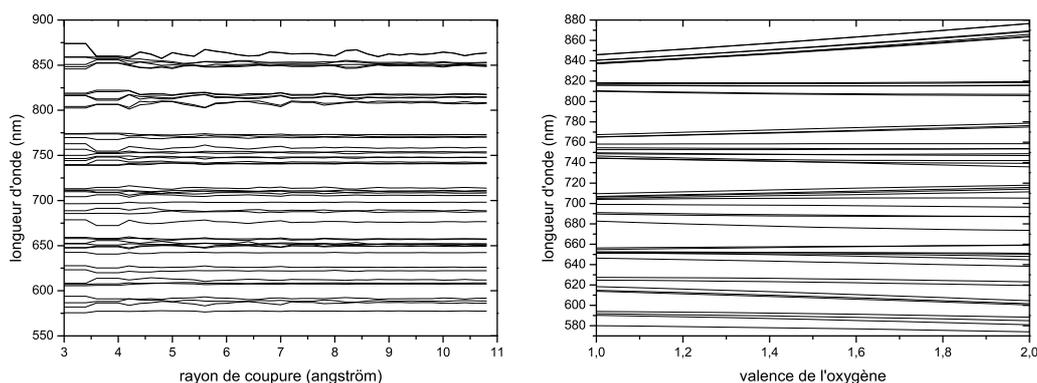


FIG. 4.12 — *Modification de la position des niveaux énergétiques en fonction du rayon de coupure et du niveau de l'écrantage pour le site de symétrie C_2 .*

Le matériau étudié est très ionique, ce qui justifie en partie l'utilisation du modèle des charges ponctuelles. Cependant, si on utilise comme charge effective +3 pour l'euprimum et -2 pour l'oxygène, on observe un éclatement non réaliste des niveaux d'énergie. On doit donc ajuster les charges effectives pour reproduire la dégénérescence des niveaux. Cette diminution de la charge effective ressentie par les ions euprimum se justifie d'une part par la partie covalente de la liaison Eu-O, mais aussi et surtout par l'écrantage des niveaux 4f induit par la présence des niveaux 5s et 5p. La figure 4.12 montre la dépendance linéaire entre l'éclatement des différents niveaux et la valence des ions mis en jeux. Pour des raisons de commodité, et aussi parce que cela n'a pas de grande importance sur l'objet de notre étude, on choisit d'utiliser, pour la suite de l'étude, la valence qui place les niveaux les plus intenses, la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ à la bonne longueur d'onde, c'est-à-dire 610,8 nm. On peut cependant noter que la valeur utilisé (1,5) est proche de la valeur calculée en *ab-initio* (1,4) par Xu *et al.* [82].

Résultats sur le massif.

La figure 4.13 est la comparaison entre un spectre calculé et un spectre expérimental mesuré à basse température (10 K) sur un échantillon de poudre du matériau massif dans sa phase cubique. Le spectre expérimental permet de

repérer avec précision la position des différents niveaux ainsi que les rapports d'intensité entre les différentes transitions.

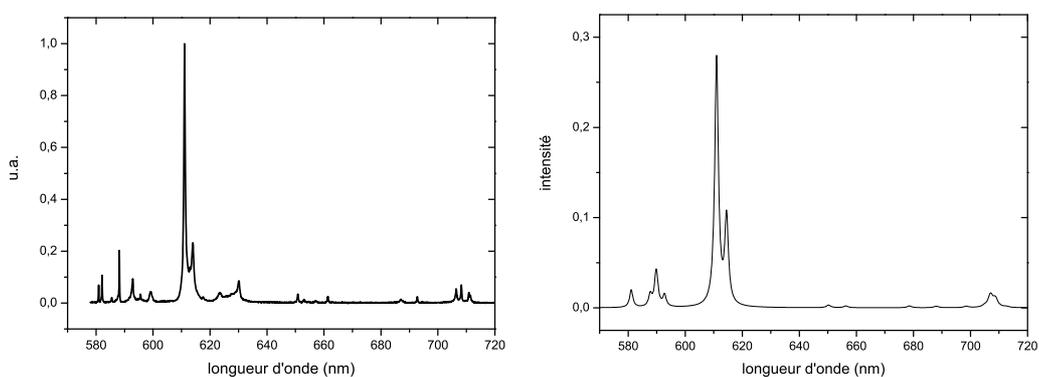


FIG. 4.13 — *Comparaison entre un spectre expérimental (à gauche) et un spectre calculé (à droite) de poudre de Gd_2O_3 dopé Eu^{3+} .*

On observe une bonne concordance entre les deux spectres. Certaines structures ne sont pas reproduites, principalement vers 630 nm mais l'allure générale est conservée avec des rapports d'intensité réalistes. On peut noter aussi que les deux types de site non équivalents ont des positions compatibles avec les expériences d'excitation sélective rapportées dans la littérature (voir figure 4.14).

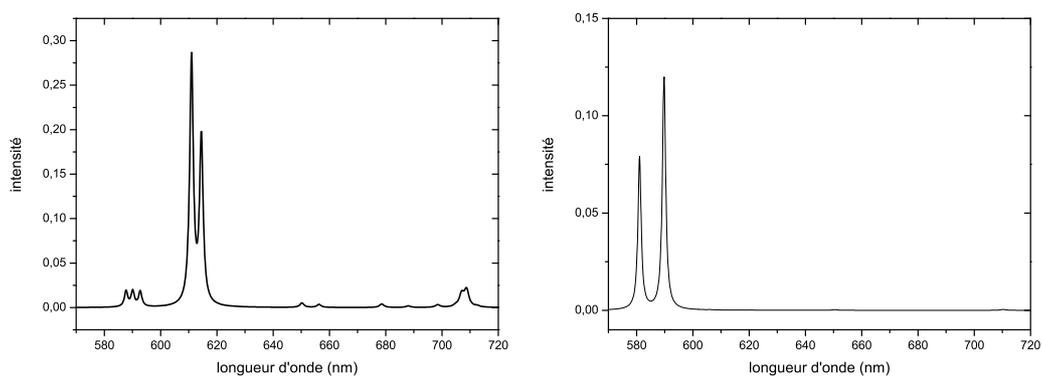


FIG. 4.14 — *Spectres calculés des sites de symétrie C_2 (gauche) et des sites de symétrie S_6 (droite).*

Il est nécessaire de préciser ici les différentes possibilités d'ajustement du spectre calculé. On peut principalement modifier trois facteurs différents.

- L'indice du matériau considéré : dans notre cas le matériau massif possède un indice de 1,98 aux longueurs d'onde du spectre visible et les échantillons d'agrégats que l'on observe ont une certaine porosité. L'indice que l'on doit prendre en compte se trouve donc entre 1, indice du vide et 1,98, indice du matériaux massif. La figure 4.15 représente les différences introduites dans le spectre calculé pour les deux valeurs extrêmes. On observe une différence dans l'amplitude relative du multiplet ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ par rapport au multiplet ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. Cette différence est très faible, ce qui montre que ce facteur ne joue qu'un rôle minime. C'est pourquoi on conserve $n = 1,52$ (paramètre par défaut).
- La largeur à mi hauteur des Lorentziennes : ce facteur permet par exemple de reproduire l'élargissement homogène dû à la température. Pour la suite de cette étude, on fixe cette valeur pour reproduire l'élargissement homogène observé à basse température sur le spectre massif. Les élargissements observés par la suite ne sont en aucun cas dus à une modification de cette valeur.
- Les facteurs de forme : ces facteurs ont été introduits pour compenser les lacunes du calcul. La figure 4.16 permet d'observer son principe de fonctionnement. Dans la suite de ces travaux, par soucis d'honnêteté, on n'utilisera pas de modification des facteurs de forme qui pourrait biaiser les résultats. Chaque multiplet contribue autant que les autres au spectre global.

4.3.3 Simulation de la luminescence des films minces.

Calcul du spectre d'un agrégat.

Dans un premier temps, il est intéressant de simuler la luminescence d'un agrégat. En particulier, il s'agit d'observer si, comme cela est proposé dans certaines études par sol-lyophilisation, il est possible de retrouver une émission caractéristique de la surface à 609,8 nm [98], ou bien même, si certains sites de surfaces peuvent présenter une émission similaire à celle d'un environnement monoclinique [97]. Pour cela, on s'intéresse dans un premier temps au spectre d'un agrégat possédant la forme d'équilibre supposé être la plus représentative des agrégats, c'est-à-dire le dodécaèdre rhombique. Les agrégats utilisés pour le calcul des spectres de la figure 4.17 ont été générés en tronquant un morceau du matériau massif selon les plans (110) tout en conservant un agrégat globalement stœchiométrique.

La figure 4.17 montre les spectres obtenus pour des agrégats de 2,4, 6,8

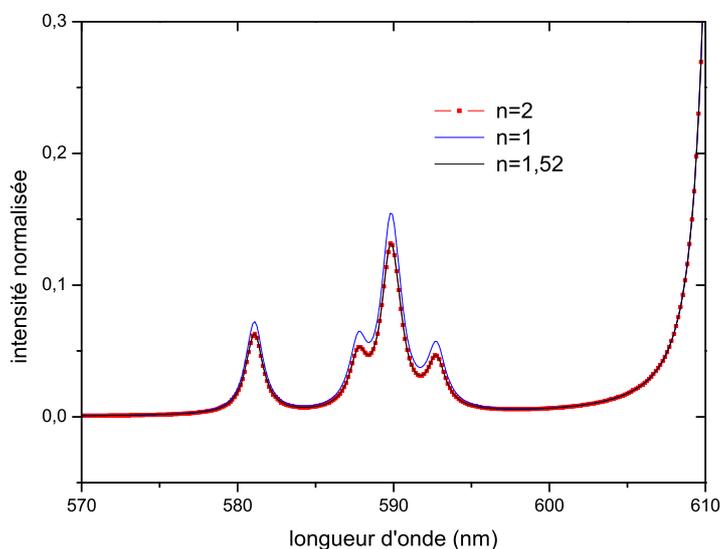


FIG. 4.15 — Modification de l'allure du spectre en fonction de la valeur de l'indice considéré pour la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$. Les spectres sont normalisés par rapport à la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$.

et 8,4 nm de diamètre comparés au spectre du massif. On n'observe pas de pics à une longueur d'onde inférieure à 610,8 nm dans le multiplet ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. Il n'apparaît pas non plus de structure similaire à l'émission du matériau monoclinique. On voit apparaître les pics correspondant à des sites de surface, mais ces différents pics sont tous placés dans la zone 610-645 nm, c'est-à-dire la zone couverte par le spectre d'un film mince d'agrégats obtenu par LECBD. Avec une statistique plus réaliste, on peut penser que les sites de surface seront moins bien définis et que l'on obtiendra un spectre adouci, plus proche de la réalité expérimentale. On peut néanmoins noter que plus les agrégats sont gros plus leur spectre se rapproche de celui du matériau massif. De la même façon, comme mis en évidence par la figure 4.18 plus on s'éloigne du centre de l'agrégat, plus la luminescence des ions considérés s'éloigne du spectre du matériau massif. Ces deux éléments mettent en évidence le rôle prédominant de la surface dans la modification de la luminescence.

Le problème des agrégats générés ici est qu'ils sont trop parfaits. Ces agrégats sont parfaitement symétriques ce qui conduit à obtenir des sites de surface similaires sur toutes les faces et à l'émergence de structures piquées

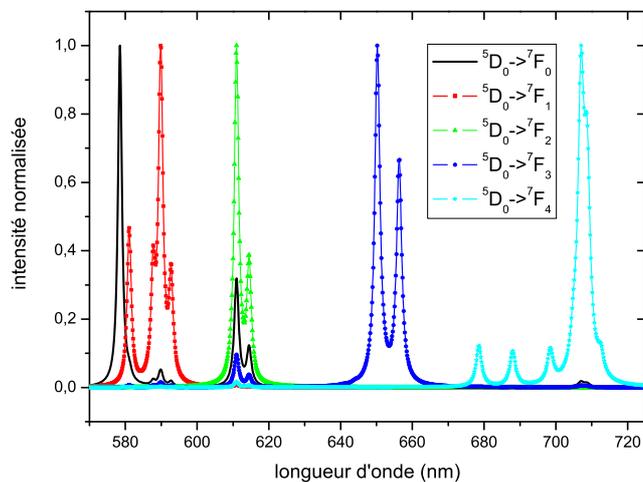


FIG. 4.16 — Modification du spectre dû à un ajustement des facteurs de forme. On a affecté la valeur 100 au facteur de forme du multiplet en légende et la valeur 1 aux autres. La modification de ces facteurs permet d'augmenter de façon artificielle l'intensité d'un multiplet particulier.

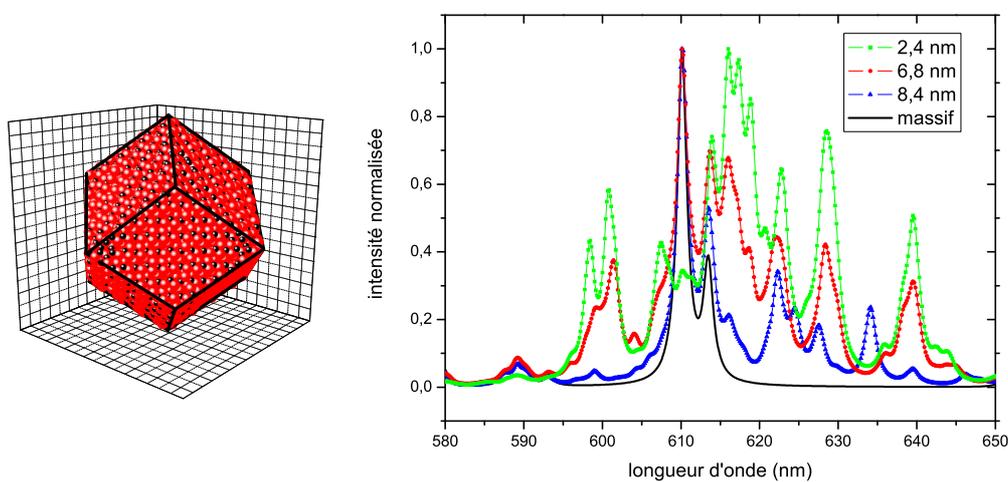


FIG. 4.17 — Modification du spectre en fonction de la taille d'un agrégat sous forme de dodécaèdre rhombique.

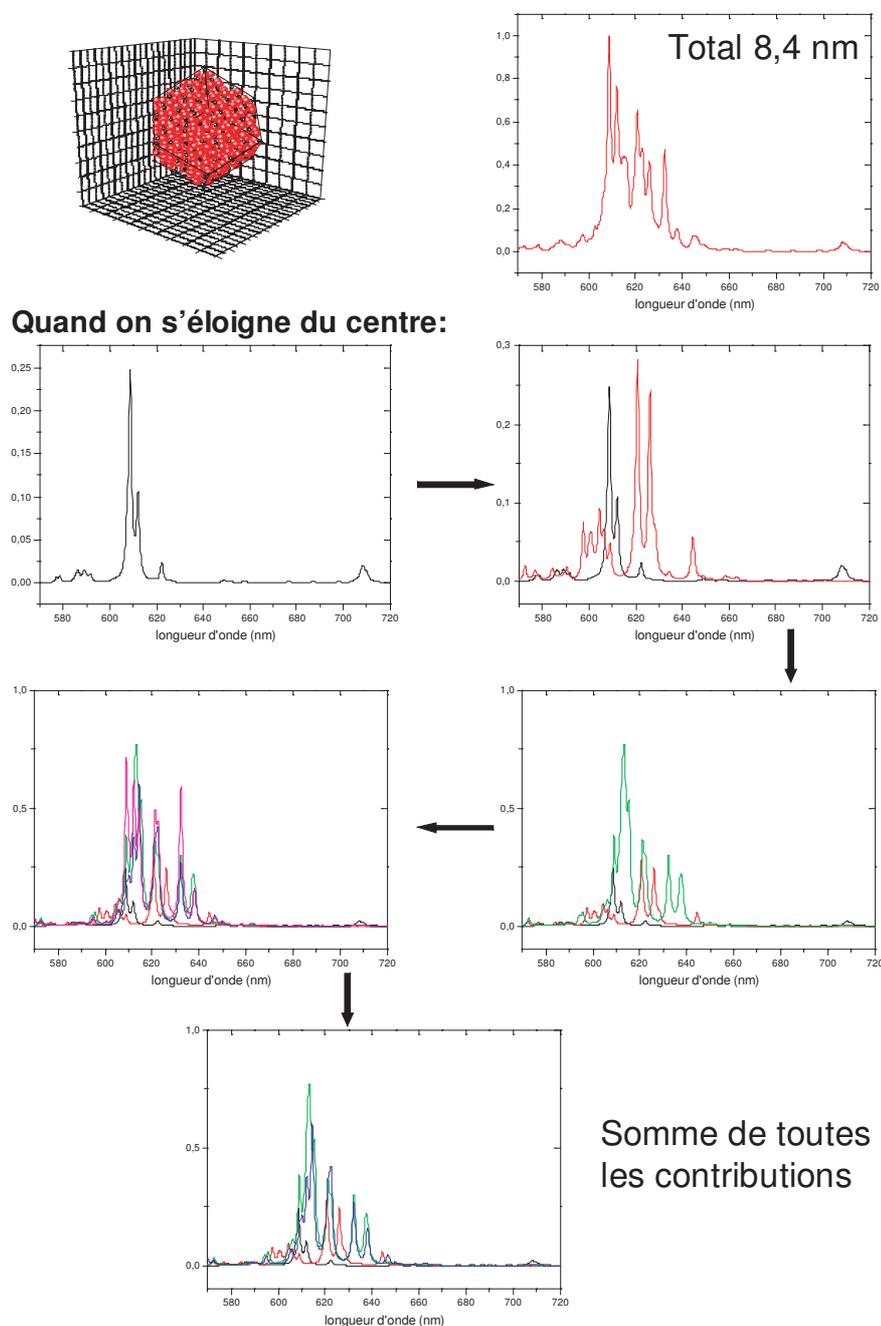


FIG. 4.18 — Évolution du spectre de luminescence en fonction de la distance au centre de l'agrégat. Chaque contribution rajoutée lorsque l'on passe d'un graphe au suivant est celle des ions Eu^{3+} contenus dans la coque d'épaisseur 0,84 nm enveloppant la coque du graphe précédent.

dans le spectre de luminescence. Dans la réalité d'un film mince, les agrégats ont des structures toutes différentes, avec des angles adoucis ou des faces plus ou moins étendues. Il est ainsi difficile de reproduire les conditions d'une expérience réelle avec ces agrégats idéaux. Pour reproduire de façon plus réaliste la statistique des sites non équivalents, on étudie des agrégats de forme sphérique. Ces agrégats de forme parfaitement sphérique ne sont pas plus réalistes que les agrégats dodécaédriques parfaits, mais ils correspondent à une autre extrémité des formes possibles. La réalité se place quelque part entre ces deux extrémités. La figure 4.19 montre les spectres obtenus pour des agrégats de 2,4, 6,8 et 8,4 nm de diamètre comparés au spectre du massif. L'élargissement est ici aussi plus important vers les grandes longueurs d'onde que vers les petites. Ici aussi, on observe que plus les agrégats sont gros plus le spectre se rapproche de celui du massif.

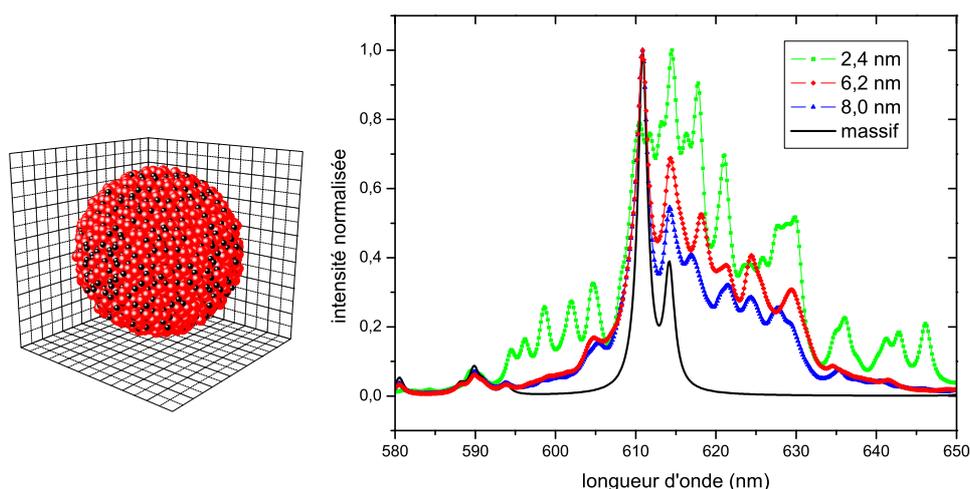


FIG. 4.19 — *Modification du spectre en fonction de la taille d'un agrégat sphérique.*

Sans les sites de surface.

Si on observe plus en détail la contribution de chaque site au spectre total, on se rend compte que les sites directement à la surface contribuent de façon très importante au spectre total (voir figure 4.20). Ceci constitue un problème pour plusieurs raisons.

- La surface des agrégats étudiés n'est pas réaliste. On considère que le vide entoure l'agrégat, ce qui conduit à avoir des atomes d'euprotium non passivés à la surface. Ces atomes d'euprotium possèdent ainsi un environnement non réaliste et la contribution de ces sites au spectre de luminescence est donc inexploitable.
- Par ailleurs, dans un agrégat réel, la luminescence des sites de surface est beaucoup plus faible. La présence de la surface constitue un défaut qui permet une désexcitation non radiative de l'euprotium. Cette possibilité de désexcitation n'est, bien sûr, pas prise en compte par le programme.
- L'analyse XPS a permis de montrer la présence d'hydroxyde de gadolinium dans les films minces. Cet hydroxyde présent à la surface des agrégats empêche la luminescence des sites de surface [31].
- L'analyse XPS met en évidence la présence d'euprotium divalent à la surface (chapitre 5) et ce dernier a une faible luminescence étendue dans le bleu.

Pour toutes ces raisons, nous avons introduit un facteur équivalent à une efficacité pour les différents ions (terme $\beta(k)$). La solution la plus radicale à ces différents problèmes est de considérer que les atomes présents à la surface ne luminescent pas. Pour étudier cette configuration, on a considéré des agrégats où la surface est constituée d'atomes de gadolinium qui ne luminescent donc pas. La figure 4.20 (droite) donne une représentation de la situation. Les atomes à la surface qui ne sont pas entourés de 6 oxygènes sont considérés comme étant des atomes de gadolinium.

Le résultat, en ce qui concerne le spectre de luminescence, est représenté sur la figure 4.20 (gauche). La suppression du signal de la surface conduit à un spectre moins piqué. On conserve néanmoins l'élargissement du spectre dans la zone 610-645 nm.

Cette dernière situation, qui correspond donc à considérer des agrégats sphériques où les atomes d'euprotium qui ne possèdent pas la bonne coordination ne luminescent pas, semble la plus exploitable. Pour un agrégat unique on ne reproduit pas entièrement l'élargissement observé pour les agrégats non recuits (voir figure 4.10). Il semble que dans l'expérience les facteurs à prendre en compte sont la coexistence de deux phases, et la luminescence des sites de surface en relation avec la pollution hydroxyde.

Pour améliorer ce modèle, il faudrait envisager de diminuer la valence des atomes d'euprotium présents à la surface et de passiver les oxygènes possédant des liaisons pendantes par des atomes d'hydrogène, ce qui correspondrait à la pollution hydroxyde observée. Devant la multitude de nouveaux paramètres introduits par ces deux considérations, ce type de simulation risque de perdre en crédibilité ce qu'il gagnerait en représentativité de la situation

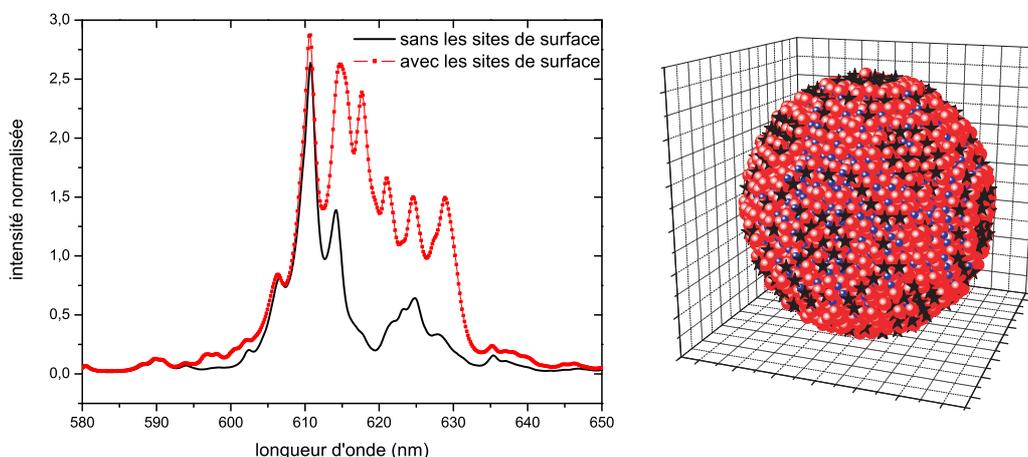


FIG. 4.20 — Spectre du même agrégat sphérique, reproduit à droite, de diamètre 4 nm, avec et sans les contributions des sites de surface. Les étoiles correspondent aux sites ne présentant pas la bonne coordinance qui ne participent pas à la luminescence de l'agrégat.

expérimentale. Il est donc inutile de poursuivre ce type de simulation tant que le spectre d'un agrégat isolé n'aura pas été mesuré.

Mise en évidence de l'élargissement inhomogène.

Pour mettre en évidence l'élargissement inhomogène dans les nanoparticules, on cherche à reproduire numériquement une expérience réelle. Les films minces utilisés pour les spectres de luminescence sont constitués d'une collection d'agrégats de tailles différentes. Pour reproduire de la façon la plus réaliste possible cette expérience, on a créé de nombreux agrégats de tailles différentes.

Le déficit de cette création est d'obtenir un échantillon numérique le plus similaire possible à un échantillon réel. Les échantillons réels sont des films minces d'agrégats dont la distribution de taille est donnée par une loi log-normal caractéristique du processus d'accrétion responsable de la formation des agrégats. Les études de microscopie électronique ont mis en évidence cette distribution de taille. Les études en haute résolution ont mis en évidence la conservation d'une structure cristalline bien définie même aux plus petites tailles, au moins pour la plupart des agrégats observés, comme nous l'avons souligné, ainsi que la forme d'équilibre des agrégats où les surfaces ne présentent pas de reconstruction [13]. La distribution de taille induit statisti-

quement un très grand nombre de formes différentes pour les agrégats. Si l'on ne considère que des dodécaèdres rhombiques parfaits et stœchiométriques, on fait apparaître des nombres magiques, ce qui n'est pas représentatif de la distribution de taille. Il n'est pas envisageable de reproduire cette population contenant toutes les formes facettées possibles. Parallèlement, si on se contente de prendre au hasard des structures particulières, on va favoriser certains sites, ce qui ne correspond pas non plus à la réalité expérimentale. C'est pourquoi la solution la plus réaliste d'un point de vue à la fois numérique et expérimental est de considérer des agrégats sphériques. En quelques mots, la dispersion des sites non équivalents due à la distribution de taille et de forme est convertie en une dispersion statistique des environnements à proximité de la surface d'un petit nombre d'agrégats sphériques. Chacun de ces agrégats est généré en découpant un morceau du matériau massif. Aucune modification de la surface des agrégats n'a été utilisée. Des agrégats entre 2,04 et 10,12 nm, contenant de 290 à 34420 atomes respectivement ont été générés. Ces différents éléments ont été utilisés pour recréer les distributions de tailles décrites dans la figure 4.21.

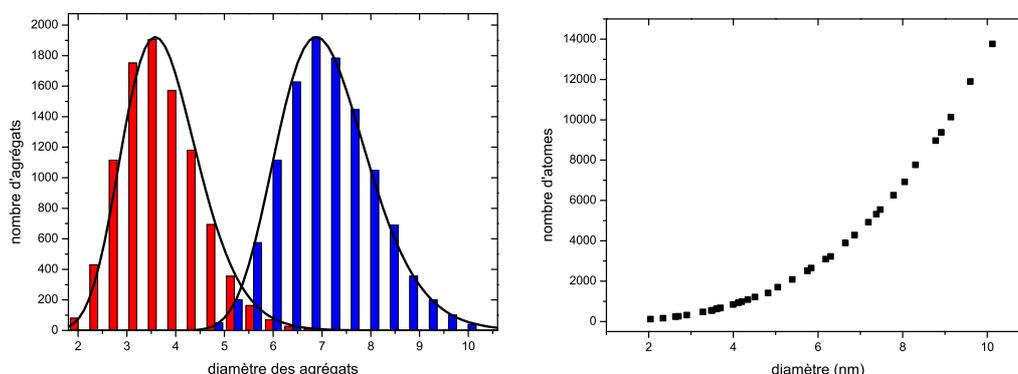


FIG. 4.21 — *Distributions de tailles des deux échantillons numériques étudiés (gauche). Nombre d'atomes contenu dans les particules utilisées pour construire les échantillons numériques de gauche, en fonction de la taille de ces particules.*

On a supposé que même après recuit, la distribution de taille représentative des agrégats présents correspond à une log-normal⁸. On a donc pu re-

⁸Nous sommes conscients que rien ne justifie *a priori* la conservation d'une distribution de taille de ce type. Cependant, utiliser une autre loi, du type normal par exemple, n'induirait pas de modifications notable.

créer ainsi les deux films minces de tailles moyennes différentes représentées en figure 4.21. Les spectres de luminescence correspondants ont été calculés en sommant la contribution de chaque agrégat présent dans la distribution de taille. Pour cette simulation, nous avons, de même que précédemment, supprimé la luminescence des sites directement à la surface.

En figure 4.22 sont représentés les spectres des échantillons de taille caractéristique 4 et 9 nm ainsi que massif, enregistrés au synchrotron DESY sous une excitation à 230 nm à 10 K, comparés aux résultats de cette simulation à droite. On observe que les résultats de la simulation reproduisent parfaitement l'élargissement inhomogène des films minces. Malgré sa simplicité, en portant attention à bien fixer les paramètres, ce modèle se révèle efficace. En conclusion, il n'est pas nécessaire d'avoir une structure cristalline désordonnée pour observer un élargissement inhomogène. Les résultats obtenus par microscopie électronique ne sont pas en contradiction avec les spectres de luminescence observés.

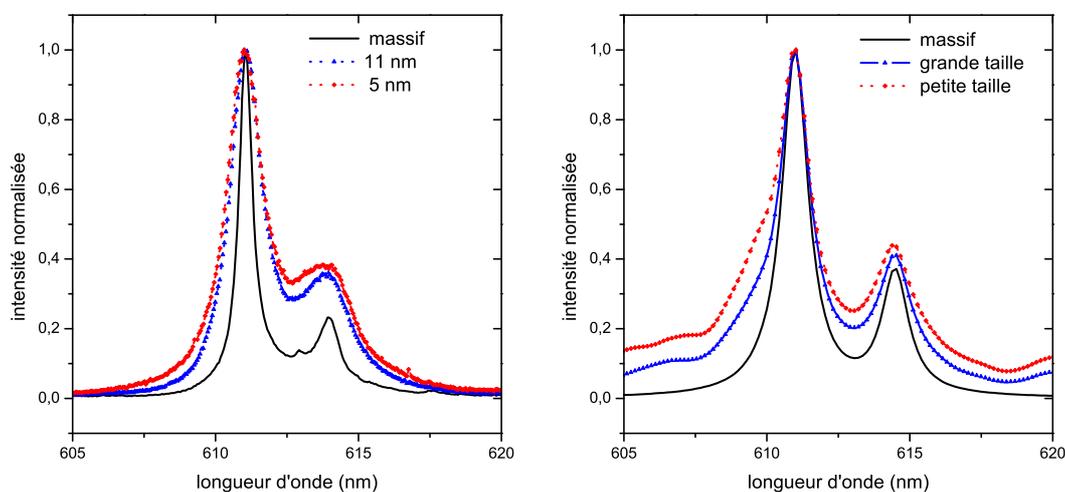


FIG. 4.22 — Comparaison entre le spectre expérimental de la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ enregistré à 10 K de films minces d'agrégats de Gd_2O_3 dopé à 10 % en Eu^{3+} et le spectre issu de la simulation.

4.4 Interaction entre agrégats.

Une question intéressante se pose dès que l'on s'intéresse à des films minces d'agrégats. Dans quelle mesure peut-on considérer que ces agrégats à proximité, et même en contact, possèdent des propriétés similaires à celle d'agrégats parfaitement isolés? La contribution de la surface dans l'énergie totale devient de plus en plus importante lorsque la taille des particules décroît [99, 100]. Elle peut dans certains cas être déterminante quant à la structure adoptée par la nanoparticule [101]. Ceci a conduit à l'observation de transitions de phases ou de coexistences de phase comme nous venons de le voir au début de ce chapitre. Tous les facteurs susceptibles de modifier l'énergie libre des surfaces conduisent à une perturbation de l'énergie totale des particules et peuvent engendrer des transitions structurales sans modifier la taille des particules. Ainsi, dans le cas de nanoparticules de Gd_2O_3 (ou Y_2O_3) synthétisées par voie liquide, la phase obtenue pour les petites particules dépend des conditions de préparation. Les différents ligands utilisés favorisant, par l'intermédiaire de l'énergie interfaciale, la phase monoclinique [102] ou la phase cubique [27], voire même une phase amorphe [103]. Dans ces conditions, il paraît clair que la proximité de deux agrégats est susceptible d'engendrer des modifications de structure. Ce type de comportement a été mis en évidence avec des nanoparticules de ZnS par Huang *et al.* [104], où l'état de cristallisation des nanoparticules dépend de leurs niveaux d'agrégation, donc de leur proximité. La question se pose donc pour les agrégats d'oxyde de terres rares.

4.4.1 Interactions entre agrégats en ultra haut vide.

Les interactions entre agrégats au sein des films minces ont été rendues possibles par l'utilisation de l'enceinte ultra haut vide couplée au banc de cathodoluminescence. Dans ces conditions de grande propreté, on se place dans les conditions idéales pour observer une interaction entre agrégats possédant une surface la moins polluée possible par l'hydroxyde.

Lorsque l'on dépose les agrégats en ultra haut vide, on observe des spectres de luminescence plus fins que pour les mêmes agrégats déposés dans les mêmes conditions mais dans un vide classique. Les résultats des parties précédentes ont mis en évidence la relation entre finesse du spectre et taille des agrégats, comme rappelé par la figure 4.10.

Le phénomène est d'autant plus marqué que le vide de la chambre de dépôt est meilleur (voir figure 4.23). Cet affinement conduit à penser à la formation de particules plus grosses, en fonction de la qualité du vide, mais les images de microscopie électronique pour des dépôts dilués ont montré que

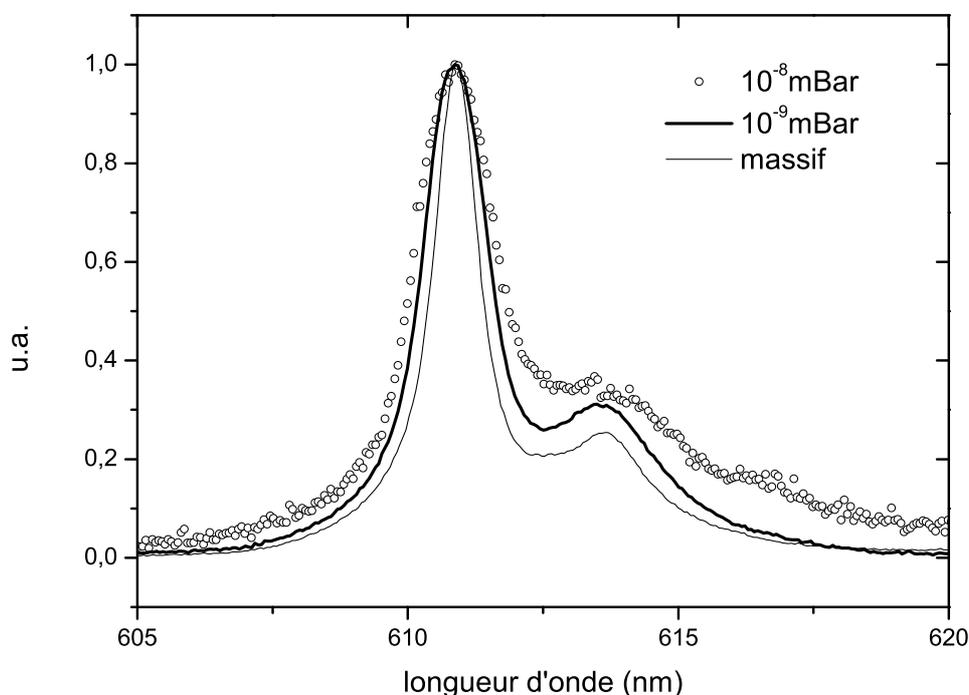


FIG. 4.23 — Spectres de cathodoluminescence de la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ de films minces d'agrégats de Gd_2O_3 dopés à 10% en Eu^{3+} déposés sur Si passivé par l'acide dluorhydrique. La finesse du spectre augmente avec la qualité du vide durant le dépôt.

les agrégats déposés ont la même distribution de taille quel que soit le vide.

Dans le cas de dépôts non dilués, les agrégats se touchent quel que soit le vide, mais dans le cas des couches déposées en UHV, certains agrégats semblent se coller en homotaxie au sein d'un amas (voir figures 4.24 et 4.25). Parmi les agrégats produits, les plus gros correspondent à deux ou trois petits agrégats collés en vol. Ceux-ci sont oblongs, ramifiés car ils ne peuvent fusionner et tendre vers une forme sphérique en raison de leur haute température de fusion. Cependant, les structures telles que celles des figures 4.24 et 4.25 sont trop grandes pour être formées en vol. Elles résultent de l'interaction des agrégats sur le substrat.

Ce phénomène d'interaction entre agrégats est plus facilement observable sur les dépôts réalisés en ultra haut vide. L'explication avancée pour expliquer ce phénomène est qu'en UHV les surfaces des agrégats sont propres et le contact entre plusieurs agrégats peut conduire à une homotaxie. En vide secondaire, la pollution des surfaces des agrégats est un frein à ce phénomène,

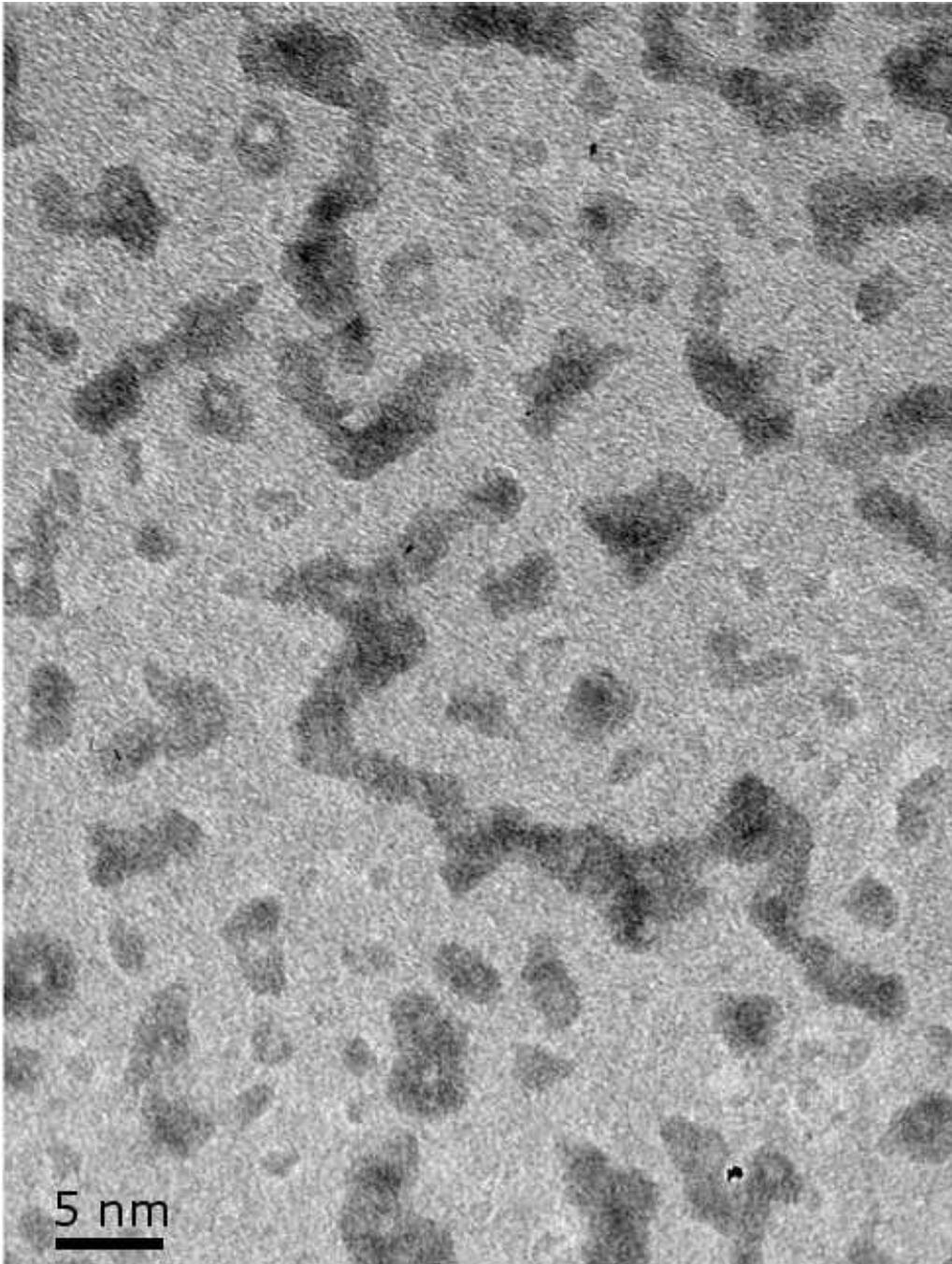


FIG. 4.24 – Image en microscopie électronique à transmission d'agrégats. La structure la plus longue fait plus de 50 nm de longueur. Elle est issue de l'interaction entre agrégats déposés.

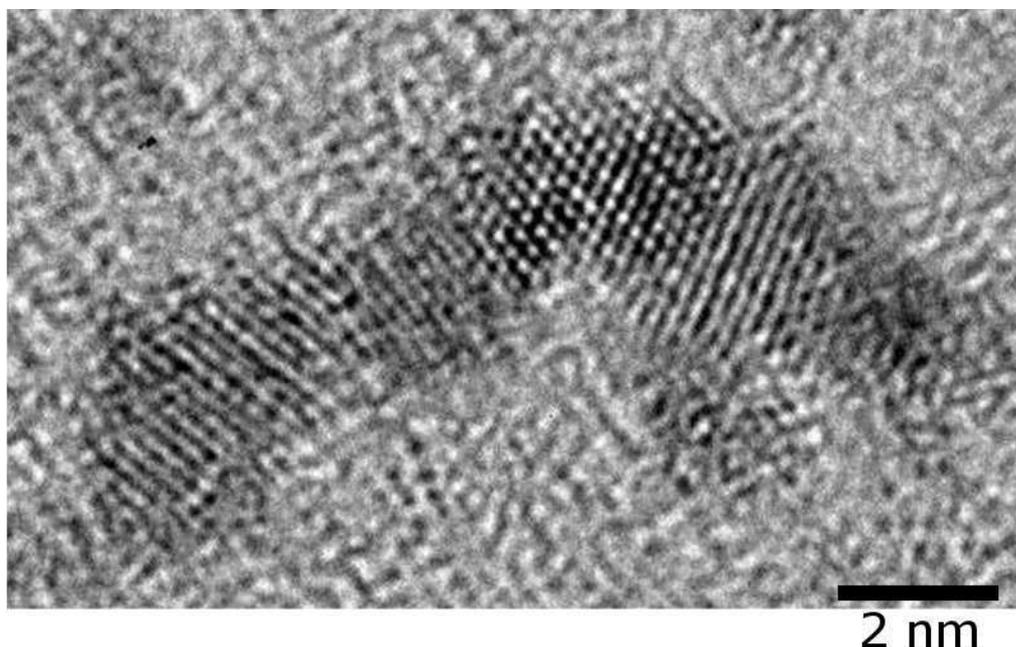


FIG. 4.25 — Image en microscopie électronique à transmission du collage de plusieurs agrégats déposés en UHV. On observe l'empilement de plans cristallographiques qui sont issus de plusieurs agrégats

c'est pourquoi on ne l'observe pas. Cet argument est difficilement quantifiable. Il est impossible d'imager une gangue éventuelle d'hydroxyde entre les agrégats formant un amas, surtout si cette gangue est de l'épaisseur d'une monocouche et aucune statistique crédible ne peut être tirée du nombre de clichés réalisés. En revanche, il est possible de tester cette hypothèse en réalisant des dépôts sur des substrats plus ou moins hygroscopiques. On choisit donc LiF, très hygroscopique, en comparaison à Si passivé par HF qui est exempt de contamination par OH.

4.4.2 Pollution des agrégats dépendante du substrat.

De même que les substrats ne sont pas équivalents en ce qui concerne les constantes de diffusion, ils ne le sont pas non plus quant à la pollution qu'ils sont susceptibles d'apporter aux échantillons. Les résultats présentés ici en sont une illustration intéressante. On compare deux films minces d'agrégats déposés simultanément, l'un sur un substrat de LiF recuit à 700°C, l'autre sur un substrat de silicium passivé par HF. Les résultats des spectres de cathodoluminescence de chacun des échantillons sont présentés en figure 4.26 pour un dépôt à 10^{-8} mBar et en figure 4.27 pour un dépôt à 10^{-9} mBar.

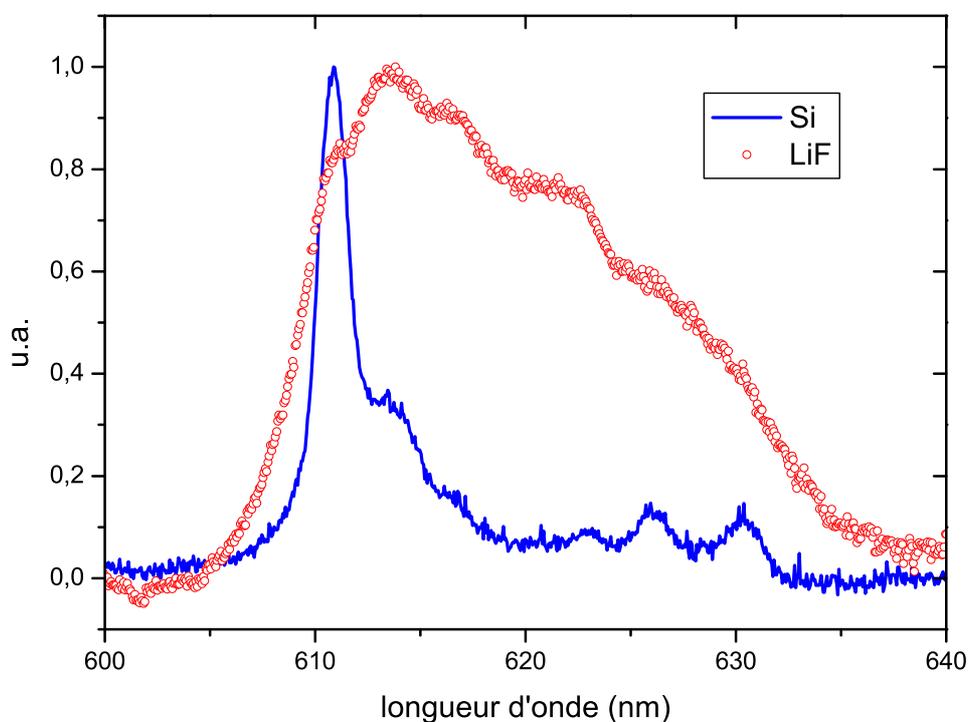


FIG. 4.26 — Spectres de cathodoluminescence de films minces de Gd_2O_3 dopé Eu^{3+} déposés simultanément sur Si passivé à l'HF et LiF dans un vide de l'ordre de 10^{-8} mBar.

Pour le premier dépôt, on observe que le spectre du film mince déposé sur LiF est similaire à celui observé pour un dépôt en vide secondaire, tandis qu'on observe un affinement important pour le dépôt sur silicium. Pour le second dépôt par contre, on observe un affinement dans les deux cas. On en déduit que le LiF par son caractère fortement hydrophile constitue une sorte de réservoir de molécules d'eau pour les agrégats déposés. Ainsi, les agrégats déposés sur LiF auront une possibilité plus importante de voir leur surface passivée ou contaminée par l'hydroxyde, ce qui masque l'interaction entre agrégats.

Enfin, pour étayer notre hypothèse, nous avons sortis à l'air les échantillons présentant des spectres fins puis nous avons mesuré à nouveau le spectre de cathodoluminescence. Aucun changement notable n'est apparu. Cela tend à montrer que les surfaces libres d'agrégats au sein du film ont diminuées.

Ces observations ont une explication importante. Jusqu'à présent, la pré-

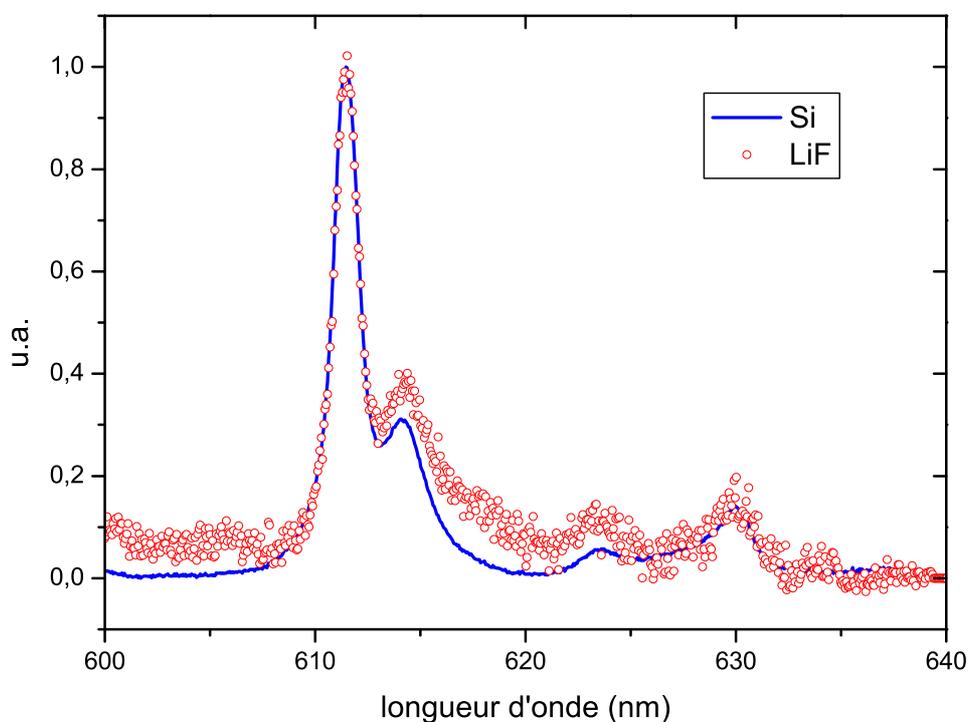


FIG. 4.27 – Spectres de cathodoluminescence de films minces de Gd_2O_3 dopé Eu^{3+} déposés simultanément sur Si passivé à l'HF et LiF dans un vide de l'ordre de 10^{-9} mBar.

servation des propriétés individuelles des agrégats (effet mémoire) était admise pour tous les matériaux. Or, il s'agit ici de la première observation où cet effet mémoire n'est que partiel. Le film n'est, bien entendu, pas constitué de particules micrométriques. Néanmoins, la taille native (3 nm) a évolué légèrement. De l'amplitude de l'affinement on peut déduire que la taille des domaines luminescents est de l'ordre de 5 nm environ.

Chapitre 5

Propriétés électroniques.

Sommaire

5.1	Changement de valence dans les agrégats.	132
5.2	Confinement.	134
5.2.1	Éléments de théorie.	135
5.2.2	Spectroscopie VUV.	139
5.2.3	Comparaison avec d'autres matériaux et discussion.	142
5.2.4	Généralisation.	147
5.3	Luminescence d'Y_2O_3 dopé cerium.	150
5.3.1	L'idée de départ.	150
5.3.2	Luminescence d'agrégats dopés cerium.	151
5.3.3	Luminescence d'agrégats non dopés.	154

Après s'être intéressé aux propriétés structurales des agrégats d'oxydes de terres rares en fonction de la taille, il est naturel d'analyser les modifications de leurs propriétés électroniques. Historiquement, les variations de valences dans les agrégats métalliques de petites tailles ont été observées très tôt. Ici, nous commençons par présenter la variation de valence des ions europium à proximité de la surface pour nos agrégats. Ensuite, nous exposons les résultats obtenus concernant le confinement quantique dans les nanostructure d'oxyde à large gap. On montre en particulier les similitudes avec les résultats obtenus sur les semi-conducteurs. Enfin, la dernière partie expose une conséquence spectaculaire de la modification des niveaux électroniques avec la taille : l'apparition de luminescence non rapportée pour la phase massive d' Y_2O_3 dopé Ce^{3+} .

5.1 Changement de valence dans les agrégats.

La diminution de taille des nanostructures induit bien souvent des modifications importantes de leur propriétés électroniques. Le problème est particulièrement intéressant dans le cas des terres rares. La particularité de ces éléments et de leurs composés est due à la présence d'électrons f. Leur configuration électronique typique, $[\text{Xe}]4f^x5d^{(0-1)}6s^2$ avec $x=0-14$ du lanthane vers l'ytterbium, correspond à des atomes divalents, exceptés le lanthane, le cerium et le gadolinium qui sont trivalents $[5d6s^2]$. À ce propos, la figure 1.6 présentée au chapitre 1 est intéressante. Bien qu'elle présente la différence d'énergie entre deux configurations électroniques pour les atomes de terres rares, elle permet de comprendre pourquoi le lanthane, le cerium et le gadolinium sont trivalents. Pour ces trois éléments, la promotion d'un électron de l'orbitale 4f vers l'orbitale 5d est énergétiquement favorable.

Malgré cette divalence, ils sont trivalents dans leur phase métallique (sauf Eu et Yb) ou conduisent à la formation de composés trivalents (Gd_2O_3). Dans les deux cas, des expériences de spectroscopie de rayons X ont montré que la réduction de la coordination des atomes de terres rares à la surface conduisait à une diminution de la valence des atomes de surface [105].

Dans le cas des agrégats, où la surface joue un rôle déterminant, cette modification de valence peut être importante. Ainsi, la modification de valence avec la taille pour des particules de samarium [106] ou dans des agrégats d' Eu_2O_3 [107] a été rapportée. Pour ces deux exemples, les modifications importantes de valence apparaissent aux très petites tailles, 50 atomes et moins. Dans le cas des agrégats d'oxyde de gadolinium dopé Eu, la situation est plus complexe. En effet, alors que le gadolinium est trivalent, l'euporium est l'élément le plus susceptible de prendre une valence de 2 comme le montre la figure 1.6. La question est donc de savoir comment se comportent les atomes d'euporium. Y-a-t'il un changement de la valence des atomes d'euporium à la surface, et si oui, est-ce-que le gain énergétique induit peut être responsable d'une ségrégation des atomes d'euporium en surface. Cette question est particulièrement intéressante car l'euporium divalent ne luminesce pas aux mêmes longueurs d'onde¹, il serait donc illusoire de chercher à observer une émission de surface si les ions euporiums présents à la surface sont divalents.

La méthode adaptée à l'étude de la valence de l'euporium est la spectroscopie XPS. Les pics 3d de l'euporium trivalent présentent des satellites à basse énergie. Dans le cas d' Eu_2O_3 , ces pics ont pendant longtemps été un sujet à controverse. Différentes explications ont été avancées pour justifier la présence de ces satellites [108]. Aujourd'hui, c'est une transition de valence

¹L'ion Eu^{2+} possède une émission étendue centrée sur 420 nm.

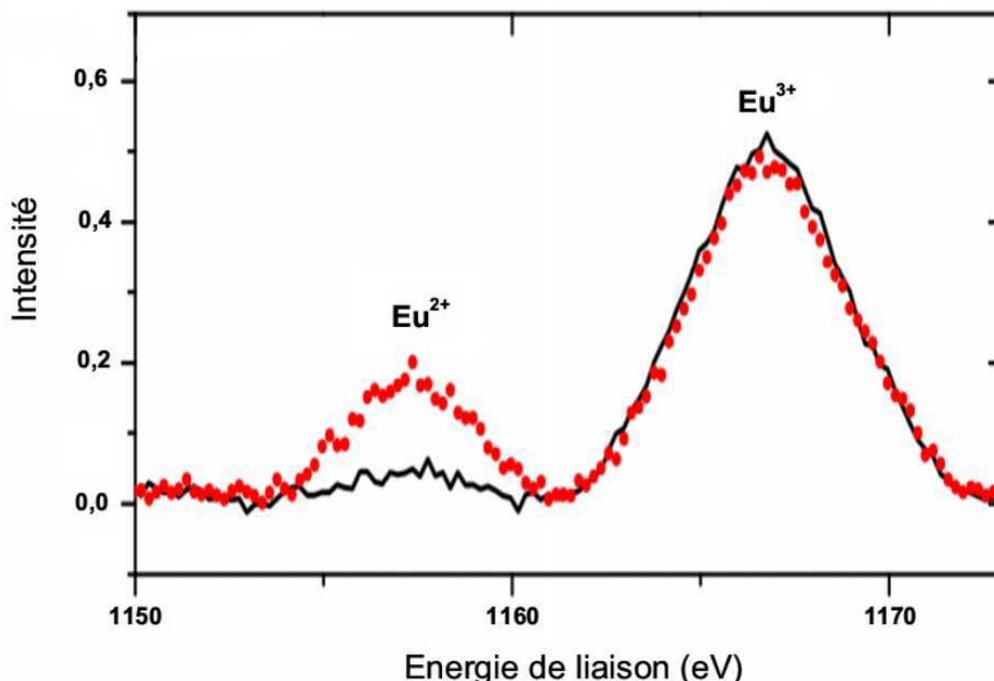


FIG. 5.1 — Spectre XPS $3d^{3/2}$ de l'euporium dans Gd_2O_3 dopé Eu^{3+} pour le matériau massif abrasé (trait plein) et pour les agrégats (points).

à la surface qui fait l'unanimité parmi les auteurs [105].

La figure 5.1 montre les spectres XPS de l'euporium $3d^{3/2}$ pour le matériau massif abrasé et les agrégats. On observe la structure principale du pic de l'euporium trivalent ainsi que le satellite correspondant à l'euporium divalent. On voit clairement ici que les agrégats, où une grande partie des atomes sont proches de la surface, sont favorables à l'apparition d'euporium divalent. Pour ce spectre, on peut évaluer à 25% la proportion d'euporium divalent. Ceci est inférieur à la proportion d'atomes en surface dans un agrégat de 3nm, qui est proche de 40%. Néanmoins il est clair qu'environ la moitié des euporiums à la surface sont divalents. On peut noter par ailleurs que l'on n'a jamais observé de luminescence dans le bleu caractéristique de l'euporium divalent, probablement en raison de désexcitations non radiatives à la surface.

Ces résultats montrent l'existence d'un changement de valence à la surface des agrégats. La proportion d'euporium divalent inférieure à 40% prouve qu'il n'y a pas de ségrégation. Il aurait été surprenant d'observer une ségrégation vue l'hypertrempe à la base du processus de synthèse des agrégats et la haute

température de fusion du matériau.

5.2 Confinement.

Au cours des 15 dernières années, de nombreux travaux ont été dédiés à l'étude des propriétés optiques des matériaux de tailles nanométriques [36, 37]. En particulier, les effets de confinements quantiques ont attiré un intérêt particulier car ils permettent de contrôler les propriétés optiques sur une large gamme de longueurs d'onde en ce qui concerne les semi-conducteurs. Ainsi, des nanocristaux de CdS, CdSe, sont utilisés couramment pour le marquage biologique [109]. Comparés aux molécules biologiques, ils offrent l'avantage de ne nécessiter qu'une seule longueur d'onde pour exciter toutes les particules. Bien sûr, ils ont aussi des défauts. La bande d'émission est assez large, typiquement quelques dizaines de nanomètres et, plus contraignant, leur émission n'est pas stable sous une forte excitation. Enfin, l'émission d'une nanoparticule semi-conductrice isolée n'est pas constante dans le temps (clignotement).

D'un point de vue fondamental, la description du confinement quantique dans ce type de matériau est basée sur l'approximation de la masse effective² [20]. Ce modèle est adapté aux matériaux purement covalents ainsi qu'aux matériaux faiblement ioniques, où l'électron et le trou sont délocalisés sur plusieurs nanomètres. Ce modèle analytique simple n'est pas capable de reproduire précisément la dépendance de la bande interdite en fonction de la taille. Généralement des calculs *ab initio* sont nécessaires [41].

Les solides dont la cohésion est assurée par des interactions de Van der Waals, comme les composés de gaz rares offrent une situation opposée, avec des excitons très localisés. Pour ce type de système, les nombreux travaux déjà effectués (voir [110]) en ont permis une bonne compréhension et on n'observe pas de confinement.

Entre ces deux situations extrêmes, le confinement dans les matériaux fortement ioniques a été beaucoup moins étudié. La question se pose de savoir si des modifications similaires de la bande interdite peuvent apparaître dans ce type de matériaux et dans quelle mesure. Certains résultats ont déjà été obtenus sur ZnO par Makino et ses collaborateurs [44], mais les isolants avec des ionicités plus importantes ont été peu étudiés jusqu'à présent. La première observation du "blue shift"³ de la bande interdite dans $\text{Gd}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$ a été présentée par Mercier *et al.* [111] sur des nanoparticules obtenues par sol-

²Effective mass approximation, EMA

³"blue shift" signifie le décalage de l'énergie de bande interdite vers les grandes énergies, i.e. vers les longueurs d'onde bleues.

lyophilization. Gd_2O_3 est particulièrement intéressant en raison de sa forte ionicité ($f_i=0,9$). Les résultats obtenus présentaient une très faible variation du gap en raison de la grande taille des particules. L'utilisation du générateur LECBD a permis de préciser ces résultats. Avant d'exposer ces résultats, il est nécessaire de présenter brièvement les approches théoriques décrivant le confinement quantique.

5.2.1 Éléments de théorie.

Une première approche.

Le principe du confinement quantique est lié à l'existence d'un rayon de Bohr excitonique bien supérieur aux dimensions du système qui renferme les charges (électron et trou). Dans le silicium par exemple, ce rayon est de 5 nm environ. Toute réduction de la taille du cristal jusqu'à une valeur comparable ou inférieure entraîne un confinement de l'exciton qui voit son énergie de liaison se modifier. Pour en rendre compte, l'approche la plus simple consiste à assimiler la nanoparticule à un puits de potentiel sphérique, la sphère étant en première approximation une forme pour la particule. La largeur de bande interdite dans le grain est donnée par :

$$E_{gap} = E_{gap,0} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} (1/m_e^* + 1/m_h^*), \quad (5.1)$$

où $E_{gap,0}$ est la largeur de bande interdite pour le matériau massif monocristallin, R est le rayon du puits de potentiel sphérique, m_e^* et m_h^* sont respectivement les masses effectives de l'électron et du trou. Cette expression simple montre que la largeur de la bande interdite croît comme l'inverse du carré du diamètre du cristallite. Expérimentalement, lorsque la taille du cristallite diminue et atteint quelques nanomètres, l'élargissement de la bande interdite induit un déplacement vers le bleu de la bande interdite. Bien évidemment, ce modèle simple ne peut décrire un système réel qui fait intervenir des interactions multiples et variées.

Le modèle développé par Brus.

Des calculs théoriques plus réalistes tenant compte, par exemple, de l'interaction entre l'électron et le trou ont été auparavant effectués par L. Brus [36, 40] pour des systèmes constitués de particules colloïdales semi-conductrices en suspension dans de l'eau jouant le rôle de diélectrique. En adaptant son modèle aux systèmes de grains nanométriques dispersés dans une matrice diélectrique et transparente, Brus arrive à l'expression suivante de l'énergie du premier état de l'exciton :

$$E_{gap} = E_{gap,0} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left(\frac{1}{m_{e^*}} + \frac{1}{m_{h^*}} \right) - \frac{1,8e^2}{\varepsilon_2 R} + \frac{e^2}{R} \sum_{n=1}^{\infty} \alpha_n \left(\frac{r}{R} \right)^{2n} \quad (5.2)$$

où R est le rayon du cristallite supposé sphérique, m_{e^*} et m_{h^*} sont respectivement les masses effectives de l'électron et du trou, ε_2 est la constante de permittivité diélectrique du semiconducteur, $\alpha_n = \frac{(\varepsilon - 1)(n + 1)}{[\varepsilon_2(\varepsilon \times n + n + 1)]}$ avec $\varepsilon = \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}$ et ε_1 la permittivité du diélectrique ($\varepsilon_2 > \varepsilon_1$), et r est la distance moyenne entre l'électron et le trou.

Le second terme de l'expression ci-dessus représente l'énergie cinétique de l'exciton confiné à l'intérieur du puits de potentiel sphérique de rayon R . Le troisième terme traduit l'attraction coulombienne entre l'électron et le trou alors que le quatrième résulte de l'écrantage de cette interaction coulombienne directe. Le terme d'écrantage est moyenné sur les voisins d'ordre n avec une fonction d'onde ($\phi_1(r)$) décrivant le premier état d'énergie de l'électron seul dans le puits de potentiel. Cette moyenne représente la perte d'énergie de solvation qui est d'autant plus importante que R est petit, c'est-à-dire lorsque le volume du matériau à permittivité électrique ε_2 devient de plus en plus réduit. Brus a déduit chacun des termes mentionnés ci-dessus pour différents rayons de cristallites et ses résultats reportés sur la figure 5.2 indiquent clairement une croissance systématique de l'énergie du premier niveau électronique lorsque le diamètre des cristallites est diminué.

Méthodes numériques.

Les effets du confinement quantique ont été plus récemment décrits à l'aide de méthodes numériques provenant principalement de deux approches différentes. La première est qualifiée de semi-empirique car elle ne procède pas de justification physique : il s'agit des méthodes de liaisons fortes [39, 41] et de pseudo-potentiels [112] qui s'appuient sur un potentiel dont les paramètres sont ajustés aux observations. Par contre, l'approche dite *ab initio* [113, 114] consiste à résoudre l'équation de Schrödinger d'un système suffisamment grand et à configuration similaire. Cette dernière méthode nécessite la mise en oeuvre de moyens numériques importants qui ne sont devenus disponibles que très récemment.

Les méthodes semi-empiriques ont été mises en oeuvre pour déterminer les densités d'états électroniques dans les cristallites de silicium. La méthode de liaisons fortes a été utilisée par Delerue [41] pour évaluer la BI optique des cristallites de silicium de taille entre 0,5 et 4,5 nm. La figure 5.3 montre que la dépendance de la bande interdite en fonction du rayon R des cristallites est en

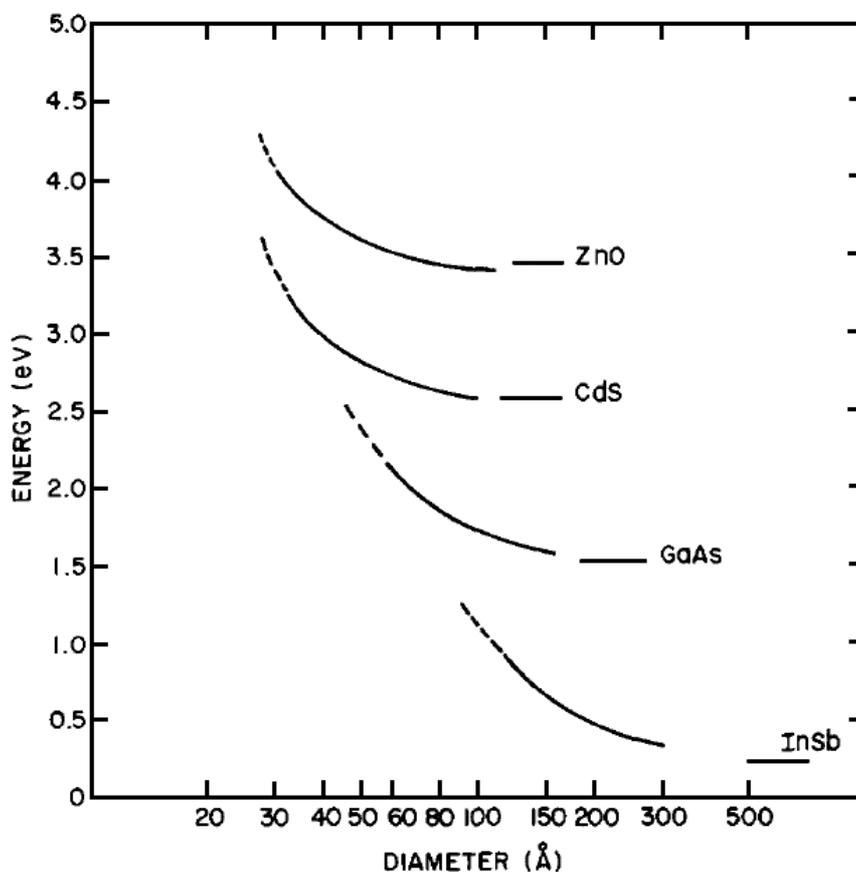


FIG. 5.2 — Variation de l'énergie du premier état électronique excité pour quelques matériaux à structures de bandes directes, en fonction de la taille de l'inclusion sphérique considérée. Les traits horizontaux correspondent à la valeur du gap dans le matériau massif considéré [36].

$1/R^n$, avec $n=1,39$. Cette valeur est bien inférieure à 2 obtenue par le calcul simple basé sur celui du confinement des deux charges opposées dans un puits de potentiel sphérique. Delerue *et al.* [41] ont trouvé un bon accord entre leurs résultats théoriques et les données expérimentales antérieurement rapportées par Furukawa et Miyasato [115] sur la bande interdite de nanocristaux de silicium hydrogéné de 2 à 3 nm.

Comme les méthodes semi-empiriques, les méthodes *ab initio* procèdent à la diagonalisation de l'hamiltonien. Elle se différencie par l'utilisation d'une base de fonctions d'ondes électroniques visant à simuler les interactions entre quelques centaines ou milliers d'atomes sans recourir à une quelconque ap-

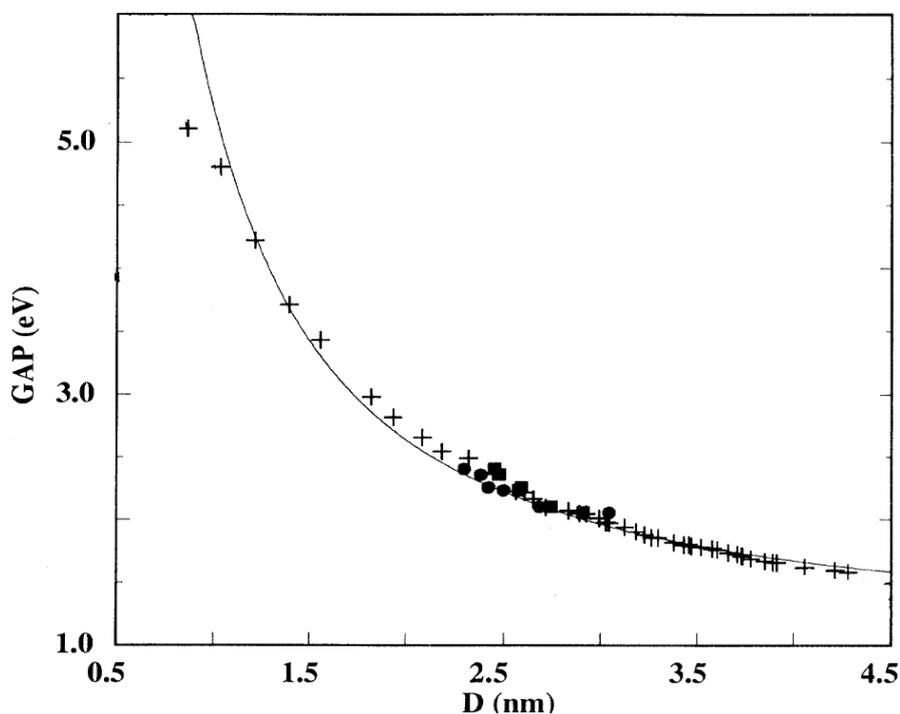


FIG. 5.3 — +, variation du gap optique en fonction du diamètre D de nanocristallites de silicium, déterminée par méthode des liaisons fortes. ■, ● résultats expérimentaux issus de [115]. La ligne continue traduit une fonction en $D^{-1,39}$ [41].

proximation. Ces méthodes sont donc très gourmandes en moyens de calcul et n'ont été développées que récemment grâce à l'avènement de stations de travail puissantes et rapides. Un premier calcul *ab initio* sur le silicium nanostructuré a été mené par Delley et Steigmeier [113] qui se sont appuyés sur la technique de la fonctionnelle de la densité électronique dans son approximation locale. Ces chercheurs déterminent la bande interdite d'un nanograin de silicium de forme sphérique avec saturation des atomes de la surface par l'hydrogène. Ils obtiennent une évolution de la BI en fonction du diamètre D des cristallites en $1/D$.

Ces différents modèles ont obtenus de nombreux succès sur les semiconducteurs. Malheureusement, il est difficilement envisageable d'appliquer les mêmes méthodes à notre matériau. La présence d'électrons f , fortement corrélés rend les méthodes *ab initio* inutilisables. Et même dans le cas de Y_2O_3 où il n'y a pas d'électrons f , la complexité de la structure cristalline rend le calcul délicat. Il a fallu attendre 1997 [82] pour effectuer le premier calcul sur

Y_2O_3 massif.

5.2.2 Spectroscopie VUV.

Les résultats présentés ici correspondent à l'étude du confinement dans Gd_2O_3 . Dans le cadre de cette étude, l'utilisation de films minces d'agrégats créés par LECBD présente de nombreux avantages. En premier lieu, les tailles obtenues sont parmi les plus petites et la distribution de taille plus étroite. Dans le cas des poudres, la détermination de la position de la BI est rendue difficile par la présence de la bande de transfert de charge. La seule référence acceptable est de considérer le sommet de la bande d'excitation. Avec l'utilisation de films minces, ce problème disparaît car il est possible de distinguer la bande de transfert de charge de la BI. Les échantillons de tailles différentes ont été obtenus et caractérisés par la procédure décrite dans le chapitre deux.

Les valeurs de bande interdite sont généralement obtenues en utilisant des expériences d'absorption, ce qui est la technique la plus directe, pour obtenir cette information. Quand les échantillons sont trop minces, cette technique peut être optimisée en tirant avantage de l'absorption à l'angle de Brewster. Cependant, quand les échantillons sont encore plus minces, avec une porosité importante⁴, même cette optimisation devient insuffisante. C'est la raison pour laquelle nous avons utilisé une technique indirecte, mais plus efficace de détermination de la valeur de la BI, la spectroscopie d'excitation⁵⁶.

La figure 5.4 montre les spectres d'excitation de cinq échantillons différents, comparés au spectre du matériau massif. Ici on rappelle simplement que pour les températures de recuit supérieures à 425 °C, le spectre d'émission correspond à un spectre de la phase cubique pure. Nous n'avons pas tenu compte des particules de taille moyenne inférieure à 5 nm car, comme nous l'avons montré au chapitre 4, il s'agit d'un mélange de particules cubiques et monocliniques. Par ailleurs, on n'a pas observé d'émission de site de surface, contrairement à ce qui a été obtenu avec d'autres méthodes de synthèse [47]. Ceci nous permet de considérer que l'on observe l'émission d'ions europium à l'intérieur du nanocrystal uniquement. Le spectre d'excitation d'un échantillon massif de Gd_2O_3 a été obtenu en détectant la transition ${}^6\text{P}_{7/2} \rightarrow {}^8\text{S}_{7/2}$ de Gd^{3+} à 311 nm. Ce spectre montre une série de pics correspondants à différentes transitions de Gd^{3+} et ${}^8\text{S}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{D}_J$ entre 4,8 et 5,15 eV puis une

⁴Les échantillons étudiés ici ont une épaisseur équivalente de 150 nm avec une porosité évaluée à 30% par Bruno Mercier dans le cadre de sa thèse[48]

⁵voir chapitre 2, paragraphe 4.

⁶Les expériences de spectroscopie dans l'ultraviolet du vide ont été réalisées à 10 K sur la ligne de lumière Superlumi du synchrotron DESY à Hambourg.

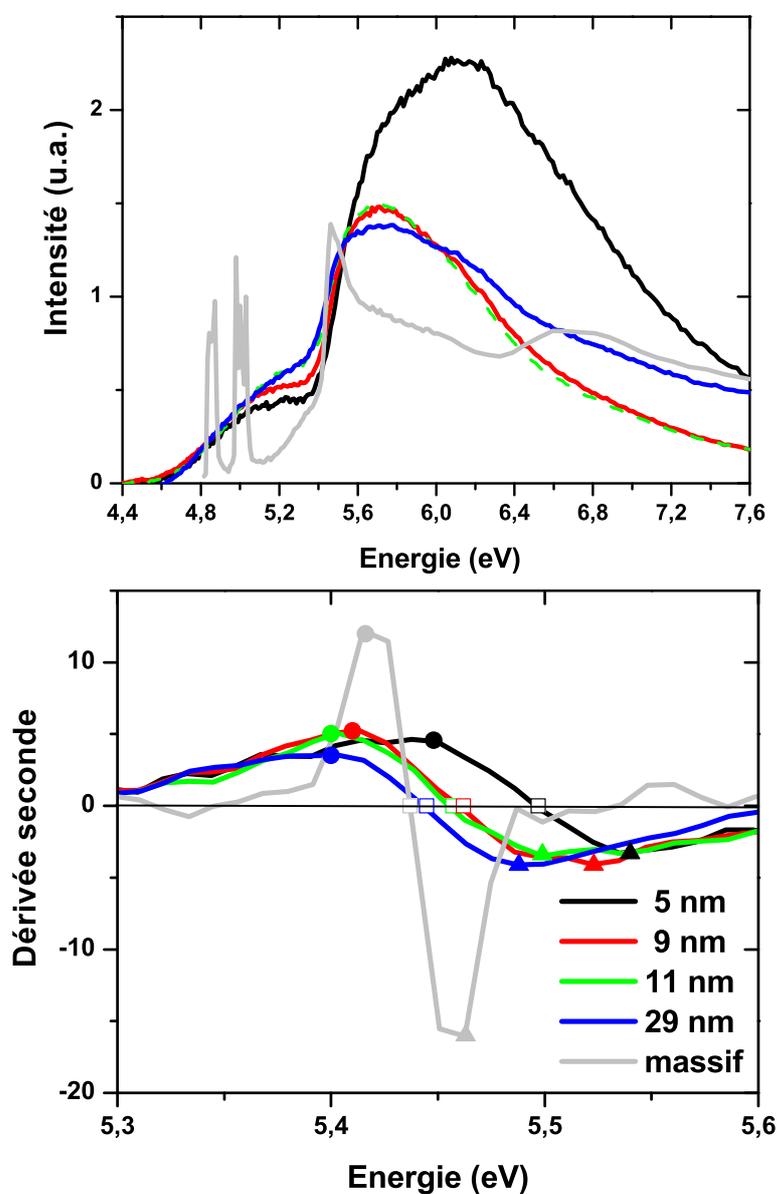


FIG. 5.4 — En haut, spectres d'excitation de nanocristaux recuits à différentes températures, enregistrés pour une émission à 611 nm et d'un échantillon massif pour une émission à 311 nm. En bas, dérivée seconde des spectres d'excitation dans la région du gap. Les carrés montrent la position du point d'inflexion des spectres, tandis que les points et les triangles positionnent le début et la fin de la pente respectivement.

montée raide du signal autour de 5,4 eV qui est assignée à la transition entre la bande de valence et la bande de conduction et qui donne donc la bande interdite du composé massif. Pour mesurer la position de la bande interdite dans les nanoparticules de Gd_2O_3 , l'émission de la transition ${}^6\text{P}_{7/2} \rightarrow {}^8\text{S}_{7/2}$ de Gd^{3+} à 311 nm n'est pas assez intense. L'utilisation de la sonde Eu^{3+} est, dans ce cas aussi, pertinente à travers l'utilisation de l'émission à 611 nm, très intense, de la transition ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$. Pour ces échantillons, le spectre d'excitation présente une large bande autour de 5,1 eV attribuée à la bande de transfert de charge de l'euporium puis une augmentation brutale dans le spectre autour de 5,4 eV, une fois encore associée à une transition de la bande de valence vers la bande de conduction. On n'observe plus les transitions de l'ions Gd^{3+} qui ont une section efficace d'absorption de plusieurs ordres de grandeurs inférieures à la bande de transfert de charge ainsi qu'à la transition interbande.

La figure 5.4 présente aussi la dérivée seconde des spectres d'excitation dans la région correspondante à la transition interbande. On assigne la bande interdite au point d'inflexion du spectre d'excitation, c'est-à-dire le point qui traverse l'axe des abscisses dans la dérivée seconde. Ceci permet une détermination plus précise de la valeur de la BI, avec une précision supérieure à 0,01 eV (0,1 nm dans cette gamme de longueur d'onde). Quelques commentaires concernant cette méthode sont nécessaires. À travers le spectre d'excitation, on observe un processus en trois étapes : l'absorption d'un photon, le transfert de l'excitation vers le centre luminescent et l'émission du centre luminescent. Ce qui nous intéresse est l'absorption de la matrice. Vue la faible variation du spectre de luminescence en fonction de la taille (voir figure 4.10), on peut considérer qu'il n'y a pas de modification de l'émission du centre luminescent avec la taille. Le point crucial restant à déterminer concerne une éventuelle modification du processus de transfert de la matrice vers le centre luminescent. Ceci pourrait apparaître avec de nouveaux centres radiatifs ou non-radiatifs aux petites tailles (extinction à la surface, défauts, ...). Dans ce cas, l'intégralité du spectre d'excitation dans la partie assignée à la matrice diminuerait, mais sa forme ne serait pas modifiée, donc la valeur de la bande interdite obtenue par notre méthode ne serait pas affectée. La dernière possibilité serait que certaines absorptions à proximité du gap se désexcitent préférentiellement vers un centre différent de notre sonde (par exemple un exciton qui se transférerait préférentiellement à l'euporium lorsque la taille varie). Si tel était le cas, on observerait un pic dans le spectre d'excitation dont l'intensité serait modifiée avec la diminution de taille. Enfin, on peut noter que cette méthode a déjà été utilisée sur des nanoparticules semiconductrices (ZnS) où le confinement quantique a été observé par d'autres méthodes [102]. En définitive, cette méthode permet d'évaluer

des variations de la valeur du gap ΔE_g , (même si on n'obtient pas sa valeur exacte). Les valeurs de ΔE_g obtenues par cette méthode sont reportées en figure 5.5 et comparées à ce qui a été observé pour d'autres matériaux, silicium, CdS, ZnO, et CuBr, à la fois de façon théorique et expérimentale. Pour tous ces matériaux, dont l'ionicté, la valeur de la bande interdite et la constante diélectrique statique ont des valeurs très différentes (voir tableau 5.1), l'évolution suit une loi de puissance $\Delta E_{gap} = \alpha/d^\gamma$ avec un coefficient γ proche de 1,4.

5.2.3 Comparaison avec d'autres matériaux et discussion.

Matériau	α	ϵ_0	$E_g(\text{eV})$	m_{e-h}^*/m_e	Ionicté
Si	3,73 ^a	11,6 ^a	1,17 ^a	0,138 ^a	0
ZnO	1,67 ^b	8 ^b	3,7 ^b	0,227 ^b	0,616 ^c
CdS	8,78	5 ^d	2,5 ^d	0,085 ^d	0,685 ^c
CuBr	1,47	7,9 ^e	3,07 ^e	0,201 ^e	0,735 ^c
Gd ₂ O ₃	0,56 ^f	16	5,44	0,25	0,9 ^g

TAB. 5.1 – Coefficient α issu de l'équation $\Delta E_{gap} = \alpha/d^\gamma$, constante diélectrique statique (ϵ_0), gap du matériaux massif (E_g), rapport de la masse effective de l'exciton sur la masse de l'électron m_{e-h}^*/m_e et ionicté, pour Si, ZnO, CdS, CuBr, et Gd₂O₃, ^aréférence [41], ^bréférence [44], ^créférence [116], ^dréférence [42], ^eréférence [43], ^fréférence [117], ^gréférence [118].

Les matériaux fortement ioniques se placent d'une certaine façon entre les matériaux purement covalents comme le silicium et les matériaux Van der Waals comme les solides de gaz rare. Dans les solides de Van der Waals, on peut décrire la phase condensée comme une collection d'espèces en phase gazeuse, où les atomes sont faiblement distordus de leur configuration stable en couche pleine [53]. Dans les matériaux covalents, à l'opposé, la forte interaction entre les atomes impose de décrire les propriétés du solide à l'aide d'interactions à plusieurs corps, ce qui conduit à leur forte dépendance en fonction de leur taille. Pour les matériaux ioniques, selon Madden et Wilson [121], "*The ions themselves are profoundly influenced by their environment... the interaction of one ion with another cannot be expressed without reference to the environment in which each ion is found.*"⁷. On peut donc espérer observer un effet de taille dans ce type de matériau de nature similaire à ce que

⁷Les ions eux même sont profondément influencés par leur environnement...l'interaction

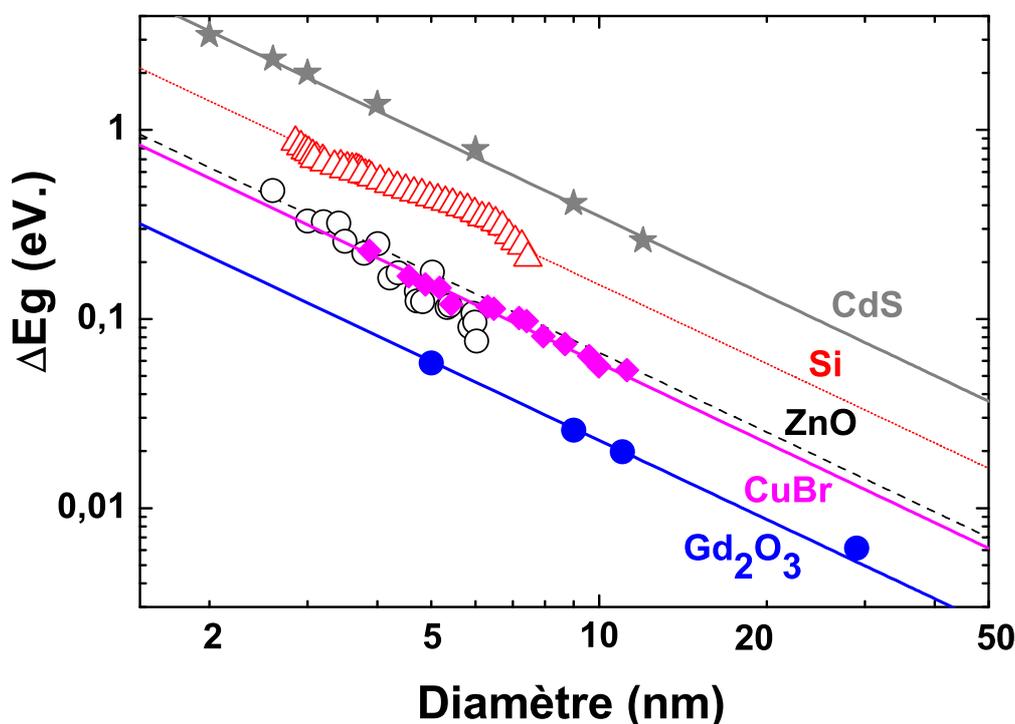


FIG. 5.5 — Variation du gap dans des nanocristaux de différents matériaux, à la fois expérimentales [CdS \star [42], Si \triangle [119], ZnO \circ [120], CuBr \diamond [43], et Gd₂O₃ \bullet] et théoriques [Si [41](ligne pointillée) et ZnO [120](tiret)]

l'on observe dans les matériaux covalents. Cependant, bien que l'évolution de la bande interdite avec la taille suive un comportement similaire aux autres matériaux, on ne peut pas écarter immédiatement les autres causes possibles. En particulier, l'utilisation de particules de très petites tailles peut conduire à des modifications du paramètre de maille. Les résultats du chapitre 3 ont montré une variation du paramètre de maille inférieure à 0,1%. Xu *et al* [82] ont calculé la variation du gap de Y₂O₃ avec le volume de la maille. Vu les similitudes entre les deux matériaux, on peut penser que les variations dans Gd₂O₃ seront du même ordre de grandeur. En utilisant leurs calculs, on estime la variation du gap induite par une modification du paramètre de maille à 6 meV. Comme le montre la figure 5.5 les variations mesurées sont de l'ordre de 50 meV, soit un ordre de grandeur plus grand. La variation du gap nécessite donc une autre justification.

entre deux ions ne peut pas être décrite sans références à l'environnement dans lequel se trouve chaque ion.

Konrad *et al.* [46] ont observé l'évolution du spectre de réflexion diffuse d'échantillons de Y_2O_3 élaborés par dépôt chimique en phase vapeur (CVD). L'analyse de leurs données conduit à une variation importante du gap pour les petites particules. On peut noter que leur méthode de détermination du gap à partir des spectres de réflexion est délicate : il faut tenir compte à la fois de la variation de l'indice et du coefficient d'extinction. Comme l'indice de réfraction varie rapidement à proximité du seuil d'absorption, la position du gap est généralement imprécise par cette méthode. Ils utilisent aussi des spectres d'excitation de l'exciton intrinsèque d' Y_2O_3 puis ajustent la marche par une Gaussienne. Cette méthode donne la position de l'absorption excitonique dans un matériau massif, mais comme ils travaillent avec une assemblée de petites particules dont ils ne connaissent pas la distribution de taille, cette méthode favorise les plus petites particules.

Pour la plupart des matériaux utilisés dans la comparaison de la figure 5.5, des calculs théoriques ont été effectués. Comme nous l'avons vu précédemment, dans la situation réelle d'un matériau 3D sans symétrie sphérique, il n'y a pas de solution analytique au problème, et pour estimer la variation du gap, il faut alors calculer la structure de bande de particules de différentes tailles puis ajuster les données avec une loi empirique. Ceci a été fait par exemple dans le cas du silicium, de l'oxyde de zinc, de CdSe ou de CuBr. Les courbes résultantes sont présentées en figure 5.5. Les valeurs théoriques reproduisent globalement bien les données expérimentales comme le montrent les résultats obtenus par différents auteurs. Il est intéressant de remarquer que pour tous ces matériaux, la variation semble suivre la même loi avec le même exposant $\gamma \sim 1,4$.

Pour comprendre cette similitude de comportement entre des matériaux très différents (cf table 5.1), il est nécessaire de revenir aux concepts qui permettent de décrire le phénomène du confinement quantique.

Dans le cas des matériaux semiconducteurs, le modèle du confinement de l'exciton est efficace. Bien que les concepts de masse effective (m^*) et d'indice optique (n), approximations de champ moyen définies sur des grandes distances, soient caduques aux très petites tailles, et bien que le modèle EMA ne reproduise pas analytiquement la dépendance de l'équation 5.3, ce modèle reste utile en raison même de sa simplicité, dès lors qu'on y introduit des corrections. Sa légitimité est fondée, dans le cas des semiconducteurs, sur la grande extension des fonctions d'onde de l'exciton (dans le cas du confinement faible), ou du trou et de l'électron pris séparément (dans le cas du confinement fort).

Dans le cas des oxydes, où les porteurs de charges sont faiblement délocalisés, plus rien ne justifie l'utilisation de ce modèle et il vaut mieux raisonner

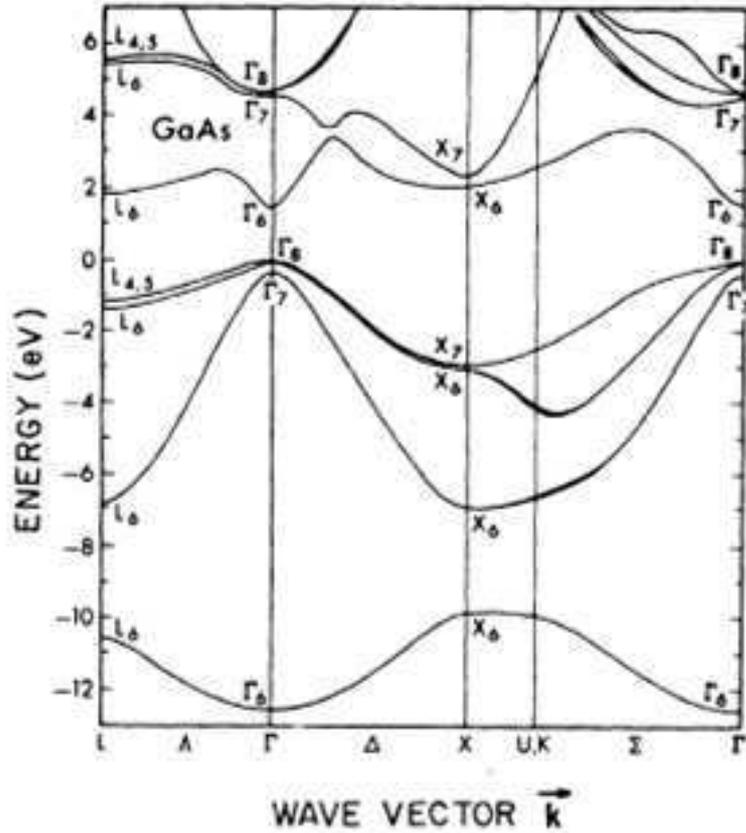


FIG. 5.6 — Diagramme de bande calculé pour AsGa par Chelikovski et al. [122]. La dispersion des bandes est importante.

sur les diagramme de bande à l'aide des concepts simples introduits au chapitre 1. Notons tout de même que la délocalisation des particules est liée à la dispersion de la bande (courbure), de même que m^* est proportionnel à l'inverse de la courbure ($m^* \propto (\frac{d^2E}{dk^2})^{-1} = \text{courbure}^{-1}$). Tous les différents concepts sont donc liés.

Les figures 5.6 et 5.7 présentent respectivement les diagrammes de bande d'un semiconducteur (AsGa) et d'un oxyde similaire à Gd_2O_3 (Y_2O_3). Dans le matériau semiconducteur, la dispersion est importante, la discrétisation des vecteurs d'onde induite par la diminution de taille conduit à un élargissement important de la bande interdite. Dans un solide de Van der Waals au contraire, la dispersion est très faible et on n'observe pas de confinement. La situation d' Y_2O_3 est intermédiaire, le diagramme de bande présente une dispersion, mais plus faible que pour le semiconducteur. Le confinement des

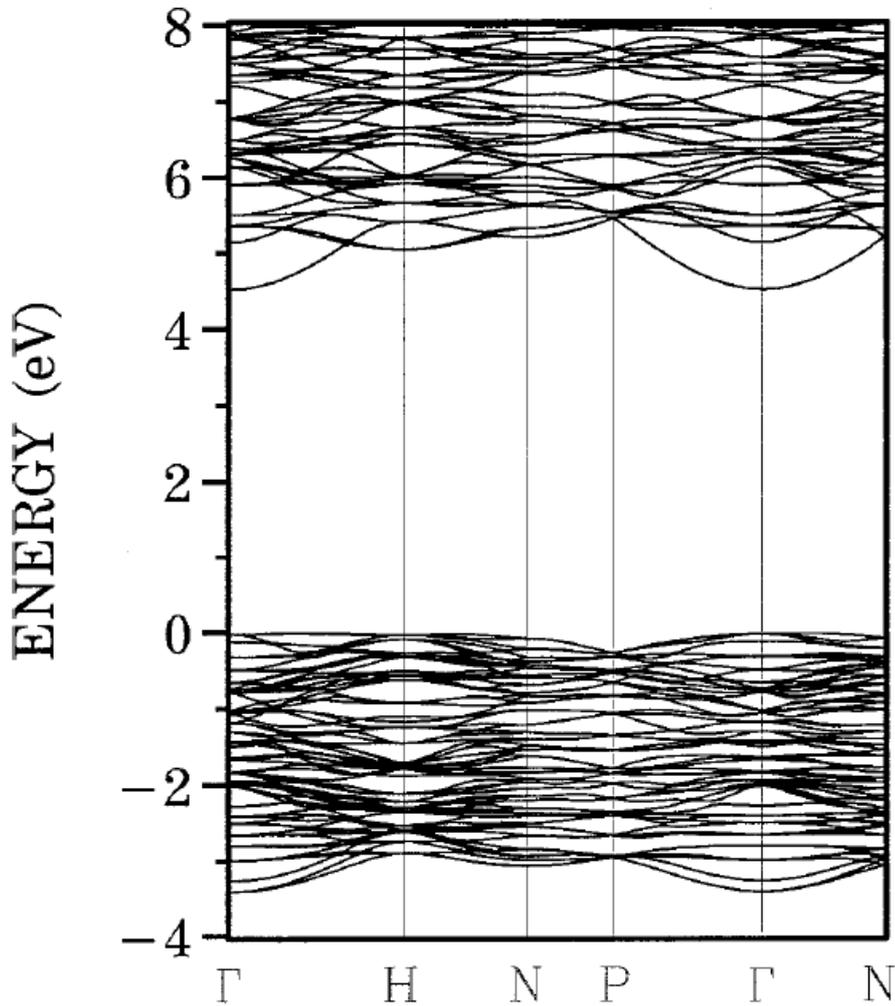


FIG. 5.7 — Diagramme de bande calculé pour Y_2O_3 par Xu et al. [82]. On observe une faible dispersion des bandes.

porteurs est donc d'amplitude plus faible.

De même que pour les semi conducteurs, la dispersion des bandes est le signe de la délocalisation des porteurs dues à la partie covalente de la liaison, les mêmes mécanismes doivent opérer dans les deux cas. En conclusion, le confinement quantique des porteurs de charges dans les bandes semble valide quel que soit le matériau pour expliquer nos observations.

5.2.4 Généralisation.

L'observation de la variation du gap dans le cas de Gd_2O_3 semble montrer que le confinement quantique est effectif dans les matériaux même très ioniques. Au delà de l'observation de cette variation du gap pour Gd_2O_3 , des approfondissements sont nécessaires. Une première direction envisagée correspond à l'utilisation d'un matériau particulièrement proche de Gd_2O_3 , l'oxyde d'yttrium Y_2O_3 . Ce dernier est très similaire à l'oxyde de gadolinium, il est lui aussi couramment employé à l'état massif comme matrice pour l'introduction de terres rares luminescentes.

L'ionicité de ce matériau est cependant plus faible [118]. On doit donc, en se conformant à notre vision du confinement sur la partie covalente de la liaison, observer un décalage du gap plus important. Le second avantage de ce matériau est que l'yttrium possède une structure électronique, $[\text{Kr}].4d^1.5s^2$, plus simple que le gadolinium, $[\text{Xe}].4f^7.5d^1.6s^2$, ce qui permet d'envisager des calculs de type DFT. Dans le cas de l'oxyde de gadolinium, la présence d'électrons 4f, fortement corrélés rend ce type de calculs très délicats et irréalisables en pratique. Dans le cas de l'oxyde d'yttrium, ces calculs ont été réalisés pour le matériau massif par Yong-Nian Xu *et al.* [82] en 1997 (voir figure 5.7). En 2007, Zuoling Fu *et al.* [123] sont parvenu à observer et à modéliser le blue-shift de la bande de transfert de charge de l'euprium dans des nanocristaux de Y_2O_3 dopés Eu^{3+} . Dans cette étude, les auteurs s'intéressent à la bande de transfert de charge. La forme pulvérulente de leurs échantillons ne leur permet pas de séparer celle-ci du gap. Ces résultats permettent d'espérer la modélisation du confinement quantique du gap dans des nanoparticules de Y_2O_3 .

Dans cette perspective, nous avons débuté l'étude de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, en reproduisant le protocole déjà utilisé pour les agrégats de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$. Nous n'avons pas étudié l'état des agrégats natifs d' Y_2O_3 . L'ionicité de ce matériau est plus faible que celle de Gd_2O_3 , en dessous de la limite de Phillips Van-Vechten [5], et *a priori*, rien ne garantit que les agrégats natifs soit bien cristallisés. L'utilisation de recuits permet de s'affranchir de ce problème. De nombreuses études ont montré l'influence bénéfique d'un recuit sur la cristallinité et la pureté cristalline de nanoparticules d' Y_2O_3 [95]. Des films minces ont ainsi été réalisés par LECBD puis recuits pour augmenter la taille moyenne des agrégats. La figure 5.8 montre les spectres de luminescence de l'ion euprium dans les différents échantillons. Ils présentent tous un spectre correspondant à l'euprium dans un environnement cubique.

Le second point à considérer est que ces spectres d'émission possèdent des largeurs très comparables. Les résultats du chapitre 3 ont montré le lien entre largeur des pics d'émission et taille caractéristique des agrégats. Ceci

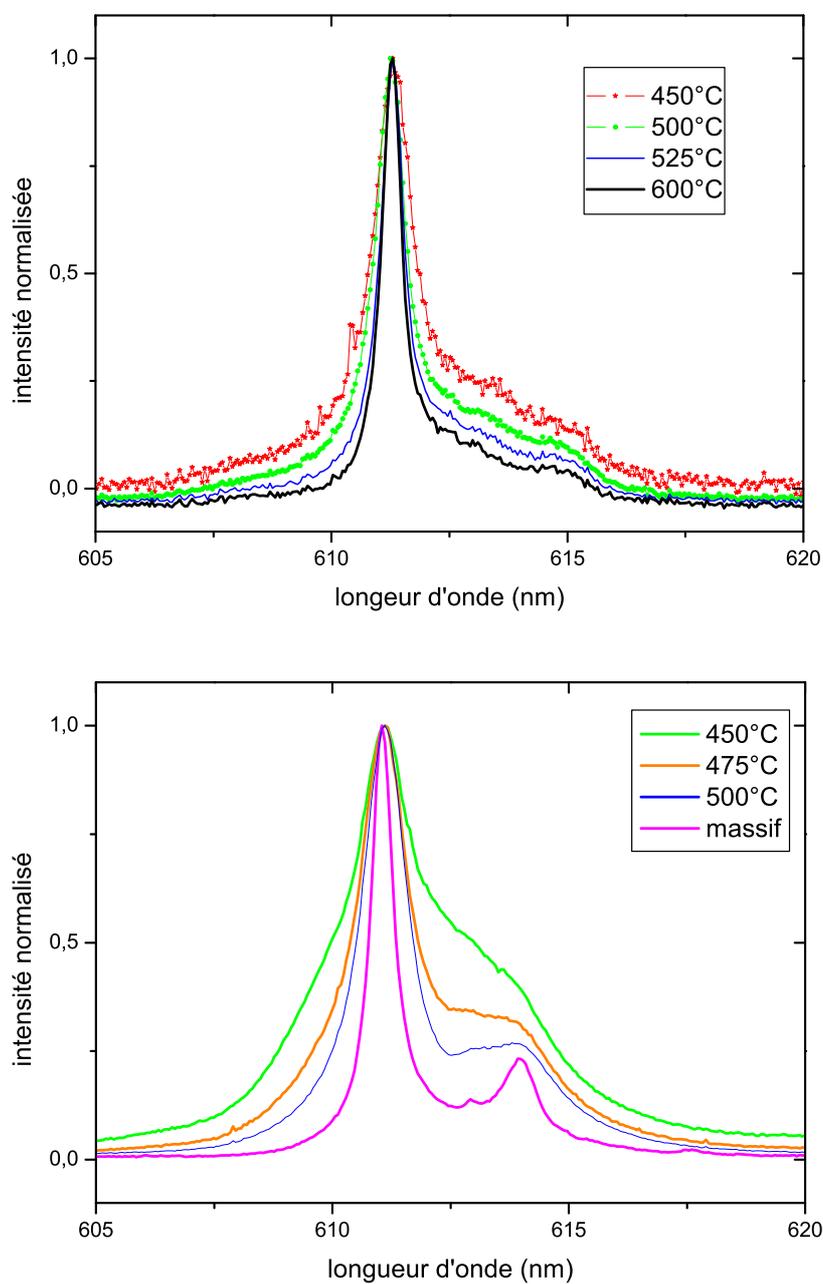


FIG. 5.8 — Spectres de luminescence de la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ de films minces de Y_2O_3 dopé Eu^{3+} recuits à différentes températures. Spectres de luminescence de films minces de Gd_2O_3 dopé Eu^{3+} recuits aux mêmes températures.

veut dire que les tailles obtenues par les différents recuits sont peu différentes. Pour comparaison sont représentés les spectres obtenus dans le cas de l'oxyde de gadolinium, spectres enregistrés dans les mêmes conditions. Les tailles obtenues ne sont pas directement équivalentes. Cette faible dispersion des tailles montre que la série d'échantillons utilisée n'est pas la plus adéquate⁸. Vu les largeurs des spectres d'émission, tous les échantillons ont des tailles moyennes plus importantes que dans le cas de l'oxyde de gadolinium.

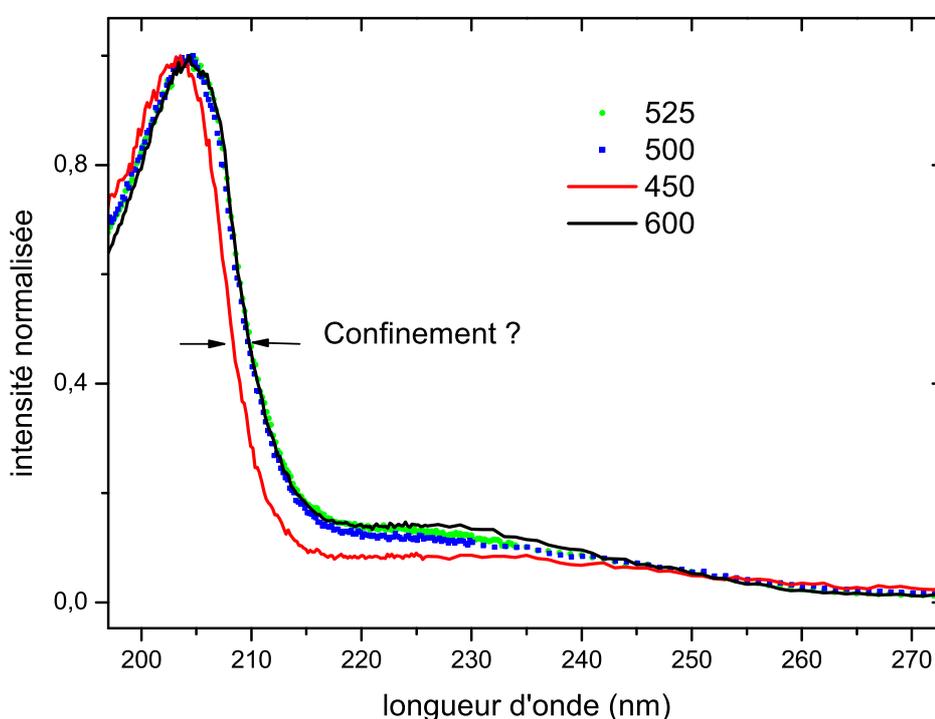


FIG. 5.9 — Spectres d'excitation de films minces d' Y_2O_3 dopé Eu^{3+} recuits à différentes températures, enregistrés à 611 nm.

Les spectres d'excitation réalisés sur ces échantillons confirment ce problème. On observe un décalage de la bande interdite uniquement pour l'échantillon recuit à 450°C, c'est à dire l'échantillon avec le pic d'émission le plus large. Les autres échantillons ne présentent pas de décalage. Nous n'avons pas réalisé de diffraction de rayons X sur cette série d'échantillons, cependant,

⁸Pour résoudre ce problème, une série de recuits corrélés avec de la luminescence permettra de définir les températures de recuit appropriées pour obtenir une meilleure dispersion des tailles entre les différents échantillons.

si on compare la valeur de décalage obtenue pour Y_2O_3 à celles obtenues pour Gd_2O_3 (figure 5.9), on observe que l'ordre de grandeur du décalage est raisonnable. On a un élargissement du spectre d'émission qui, dans le cas de l'oxyde de gadolinium, correspondrait à des agrégats d'une dizaine de nanomètre et un décalage de la bande interdite de 0,036 eV, supérieur à ce qui est observé pour le gadolinium pour cette gamme de taille. Ces résultats préliminaires, même s'ils ne permettent pas de conclure de façon définitive sont très encourageants et seront développés dans le cadre d'une prochaine thèse.

5.3 Luminescence d' Y_2O_3 dopé cerium.

Dans de nombreux cas, l'étude des nanomatériaux luminescents correspond à observer les modifications de la luminescence avec la taille. Pour aller plus loin dans l'ingénierie de nanomatériaux luminescents, il est plus ambitieux d'obtenir, grâce à la réduction de taille, de la luminescence de matériaux inactifs en phase massive. Un exemple connu de ce comportement et le cas du silicium.

5.3.1 L'idée de départ.

Contrairement à l'Europium trivalent dont la fluorescence provient de transitions intra-configurationnelles de l'orbitale 4f, l'ion cérium dans l'état trivalent présente une fluorescence due à une transition interconfigurationnelle du type $5d^1 \rightarrow 4f^1$ autorisée à l'ordre dipolaire électrique qui est généralement très intense et rapide de quelques dizaines de ns [124]. L'orbitale externe 5d étant extrêmement sensible au champ cristallin, la position de l'émission de l'ion Ce^{3+} dépend donc du matériau hôte. On obtient ainsi des comportements très différents suivant la matrice utilisée. $\text{LuAlO}_3:\text{Ce}^{3+}$ (LuAP) ou $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$ donnent lieu par exemple à une intense luminescence et scintillation, ce qui conduit à leur utilisation en imagerie médicale (TEP). $\text{LuLaO}_3:\text{Ce}^{3+}$ possède une intense luminescence mais ne scintille pas. D'autres encore, comme $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Ce}^{3+}$ ou $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Ce}^{3+}$ ne présentent aucune luminescence [23]. Dans ce dernier cas, des processus d'autoionisation ont été avancés pour expliquer la non-luminescence du cérium [125, 126]. Ces processus sont décrits succinctement à l'aide des schémas de la figure 5.10.

Dans le cas le plus simple où l'on observe à la fois luminescence et scintillations, les niveaux 5d du cérium sont intercalés entre la bande de valence et la bande de conduction. Il n'y a pas d'autoionisation possible et on observe l'émission du cerium (cf figure 5.10a). Dans le cas intermédiaire où on observe une luminescence mais pas de scintillation, une partie de la bande

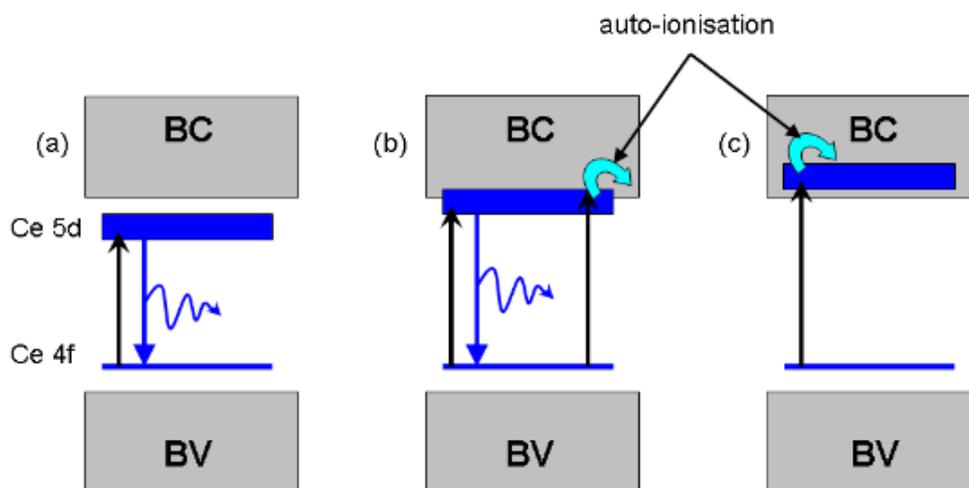


FIG. 5.10 — Schéma de bande de l'ion Ce^{3+} dans différents matériaux hôtes. a, luminescence ($\text{LuAlO}_3:\text{Ce}$); b, cas limite de l'autoionisation; c, cas d'autoionisation (Y_2O_3).

$5d$ du cerium est confondue avec le bas de la bande de conduction, on peut donc observer de la luminescence pour de faibles énergies d'excitation, mais pour des énergies plus importantes, l'électron se délocalise dans la bande de conduction et on perd la luminescence (cf figure 5.10b). Dans le dernier cas, la bande $5d$ du cerium est dans la bande de conduction (cf figure 5.10c). La délocalisation de l'électron dans la bande de conduction se produit quelle que soit l'énergie d'excitation.

Y_2O_3 dopé Ce^{3+} est donc un matériau non luminescent à l'état massif pour la raison évoquée précédemment. La bande interdite d' Y_2O_3 est de 5,9 eV à l'état massif. En diminuant la taille de nanoparticules, on peut espérer *a priori* que le confinement ouvre suffisamment la bande interdite pour modifier le couplage entre les niveaux $5d$ du cerium et la bande de conduction, comme cela est représenté en figure 5.11. Cette section détaille les résultats que nous avons obtenus concernant la luminescence de nanoparticules d'oxyde d'yttrium dopées à 1% en cerium.

5.3.2 Luminescence d'agrégats dopés cerium.

Dans une première série d'expériences, nous avons cherché à observer l'apparition de luminescence dans des agrégats dopés synthétisés par LECBD. De même que précédemment, les échantillons sont constitués de films minces

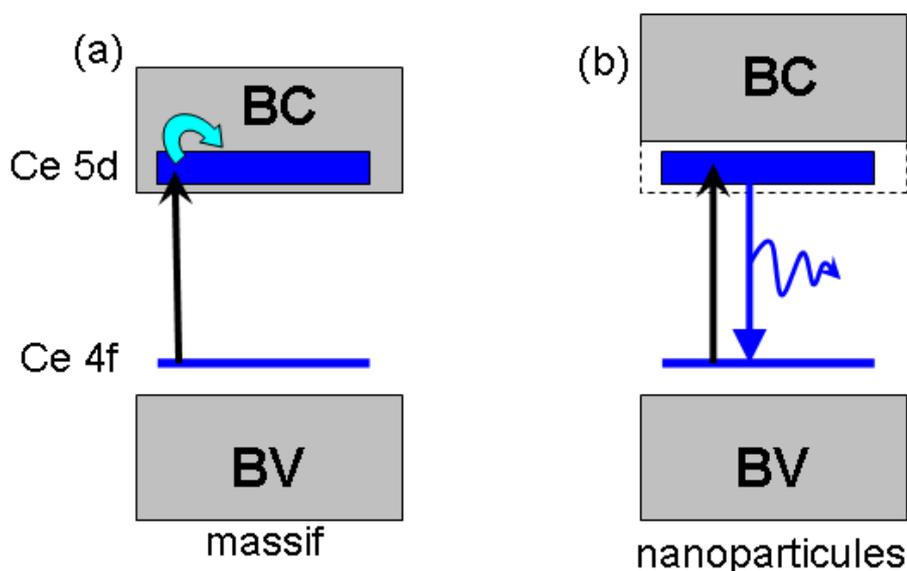


FIG. 5.11 — Hypothèse de modification du schéma de bande de l'ion Ce^{3+} avec la diminution de taille.

d'agrégats déposés sur des substrats de LiF recuits à différentes températures. Toutes les mesures de spectroscopie ont été effectuées sur la ligne de lumière Superlumi sur le synchrotron allemand DESY.

La figure 5.12 présente les spectres d'émission obtenus pour une excitation à 200 nm, c'est-à-dire au delà de la bande interdite. Ces spectres ont été réalisés à basse température (10 K) pour s'affranchir de la luminescence du substrat de LiF connu pour avoir des centres colorés émettant dans cette gamme de longueur d'onde. À basse température, $Y_2O_3 : Ce^{3+}$ massif présente une bande centrée sur 365 nm. Cette bande est due à la recombinaison d'un exciton autopiégé⁹ qui possède un temps de déclin de fluorescence supérieur à une centaine de nanosecondes non mesurable avec le taux de répétition du synchrotron de 180 ns. Il est clair sur la figure 5.12 que les propriétés de luminescence de ce matériau sont fortement dépendantes de la taille. Lorsque celle-ci diminue, l'émission se décale vers les plus grandes longueurs d'ondes, jusqu'à 430 nm environ pour les plus petites tailles. Cette nouvelle émission des petites particules est aussi beaucoup plus rapide, environ 1,6 ns, ce qui prouve que cette luminescence a une autre origine.

La figure 5.13 présente les spectres d'excitation de particules recuites à

⁹STE self-trapped-exciton.

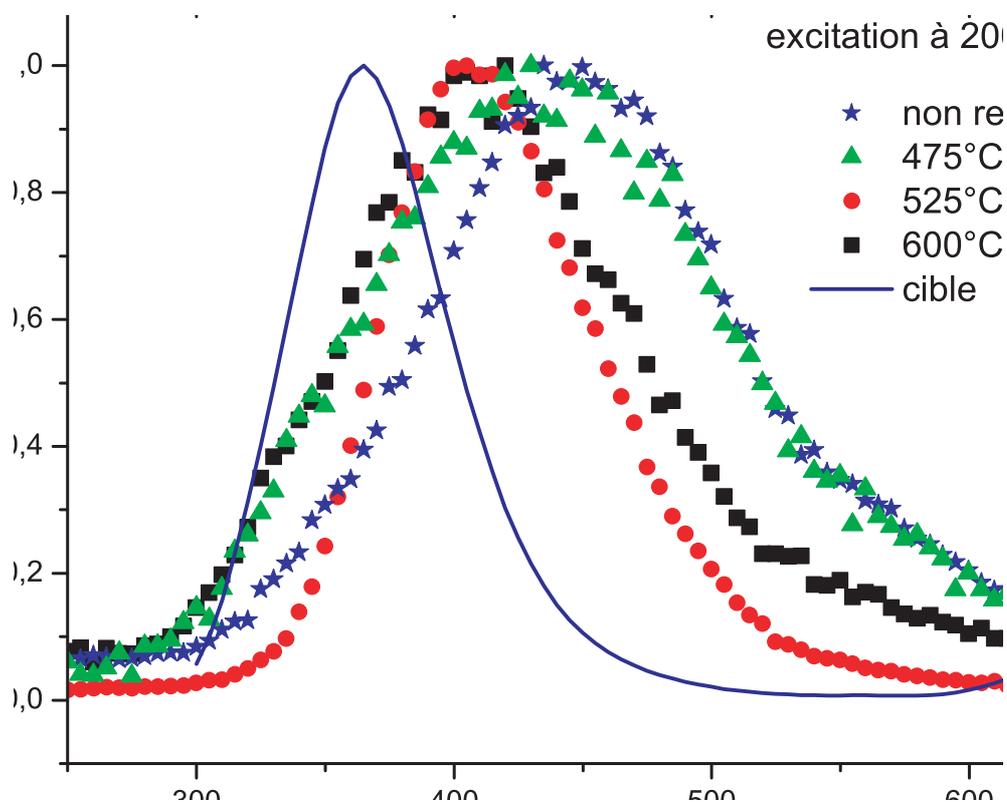


FIG. 5.12 — Spectres d'émission à 10 K de différents nanocristaux de Y_2O_3 : Ce^{3+} excités à 200 nm.

500, 550 et 650°C ainsi que pour le massif. On peut observer le "blue shift" de la bande interdite entre 205 et 210 nm, ce qui reflète le confinement quantique déjà observé par ailleurs. Une nouvelle bande autour de 215 nm apparaît. Cette nouvelle bande est corrélée avec la bande d'émission à 430 nm. Ceci est confirmé par la figure 5.14 où les spectres d'excitation de l'échantillon recuit à 550°C, correspondant aux émissions à 360 et 400 nm sont présentés. L'intensité relative des deux bandes, la bande interdite à 205 nm et la nouvelle bande à 212 nm changent. On peut donc interpréter l'évolution de la figure 5.12 comme une balance entre deux émissions plutôt qu'un décalage de l'émission du massif.

Il paraît raisonnable d'assigner cette nouvelle fluorescence à l'émission $5d \rightarrow 4f$ de l'ion Ce^{3+} . La bande observée avant la bande interdite correspondant ainsi à la bande $5d$ du cerium. Cependant, il faut rester prudent, aux petites tailles, beaucoup d'autres processus peuvent être responsable de cette émission. Pour confirmer ou infirmer la luminescence du cerium, on envisage

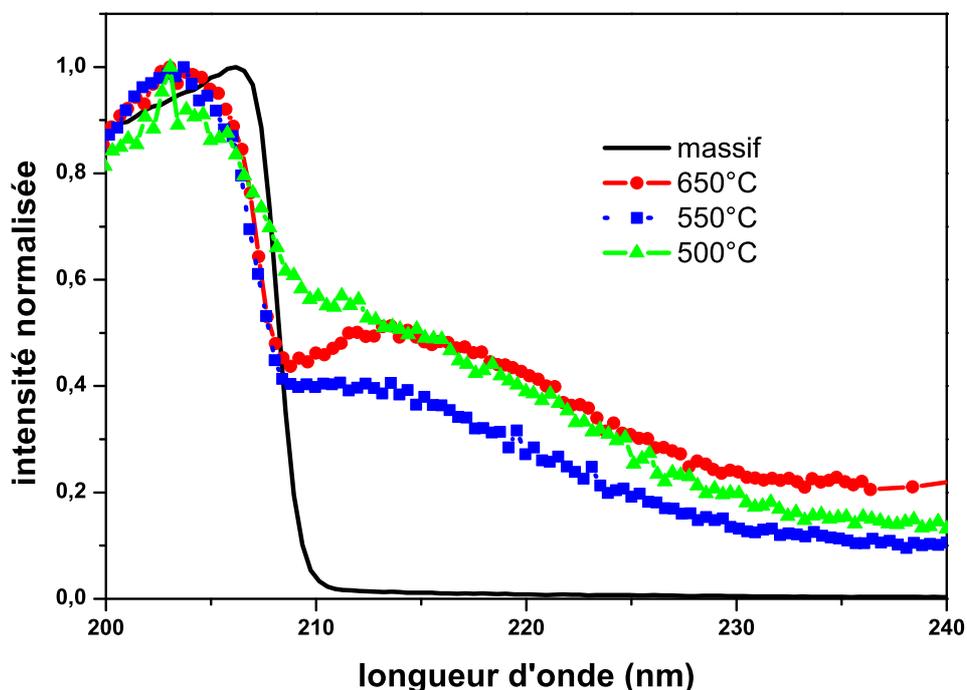


FIG. 5.13 — Spectres d'excitation à 10 K de l'émission à 360 nm des nanocristaux de $Y_2O_3 : Ce^{3+}$.

deux expériences complémentaires, l'étude d'agrégats synthétisés par pyrolyse et l'analyse de particules non dopées. Les résultats obtenus sont présentés dans la partie suivante.

5.3.3 Luminescence d'agrégats non dopés.

La figure 5.15 présente les spectre d'émission d'agrégats non dopés excité à 200 nm. Les différences observées entre les différents spectres sont beaucoup plus faibles que dans le cas des agrégats dopés (figure 5.10), cependant on observe que les agrégats de plus petites tailles présentent un léger décalage vers les grandes longueurs d'onde. Si on excite les agrégats à 220 nm on observe l'émission à 450 nm observée dans le cas des agrégats dopés (figure 5.16). Ces deux expériences montrent que la présence de cerium n'est pas nécessaire pour observer la luminescence à 450 nm. Cependant l'émission à 450 nm est beaucoup moins intense dans le cas des agrégats non dopés. Le cerium joue donc un rôle. Soit il participe à une émission différente dans la

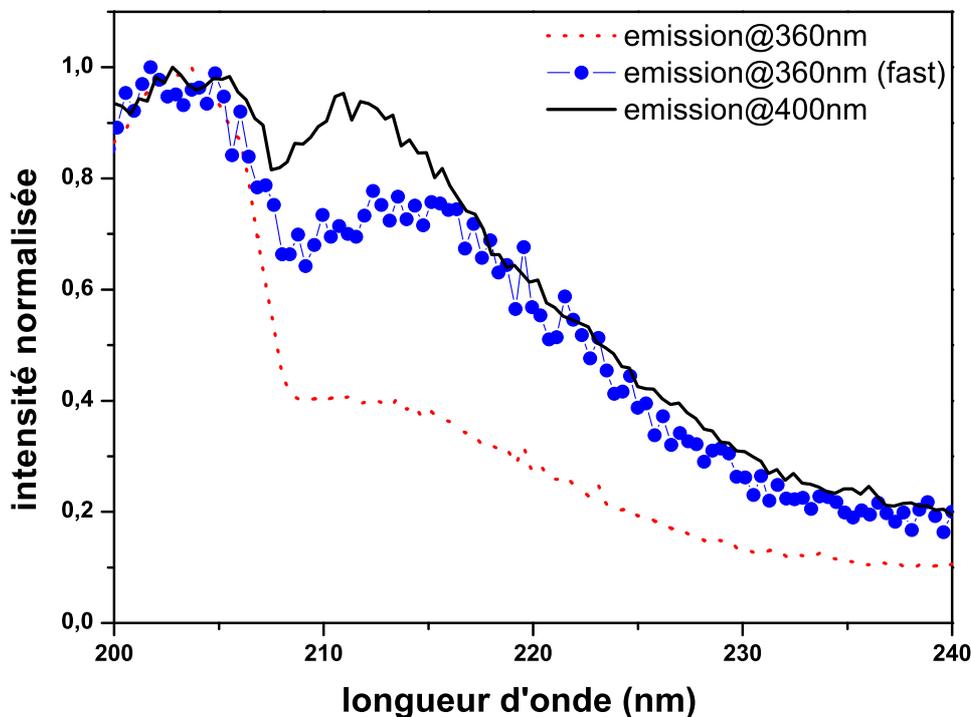


FIG. 5.14 — Spectres d'excitation à 10 K de nanocristaux de $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Ce}^{3+}$ recuits à 550°C pour des émissions à 400 et 360 nm. Le spectre résolu en temps (noté fast) correspond au photons détectés dans les 13 premières nanosecondes après l'excitation.

même gamme de longueur d'onde, avec un temps de déclin beaucoup plus rapide soit il engendre des défauts responsables de la luminescence. En ce qui concerne le spectre d'excitation (figure 5.17), on observe la même structure en dessous du seuil d'absorption que celle déjà observée pour les agrégats dopés.

Il est difficile de conclure de façon catégorique sur ce problème, à l'évidence la situation est très complexe. Même si l'émission existe pour les particules non dopées, les spectres d'émission montrent que le cerium a une influence majeur. Il est possible que la luminescence de ce dernier se superpose à l'émission des agrégats non dopés. Il serait intéressant d'approfondir la spectroscopie de ce matériau. En particulier on pourrait envisager d'exciter de façon sélective les ions cerium.

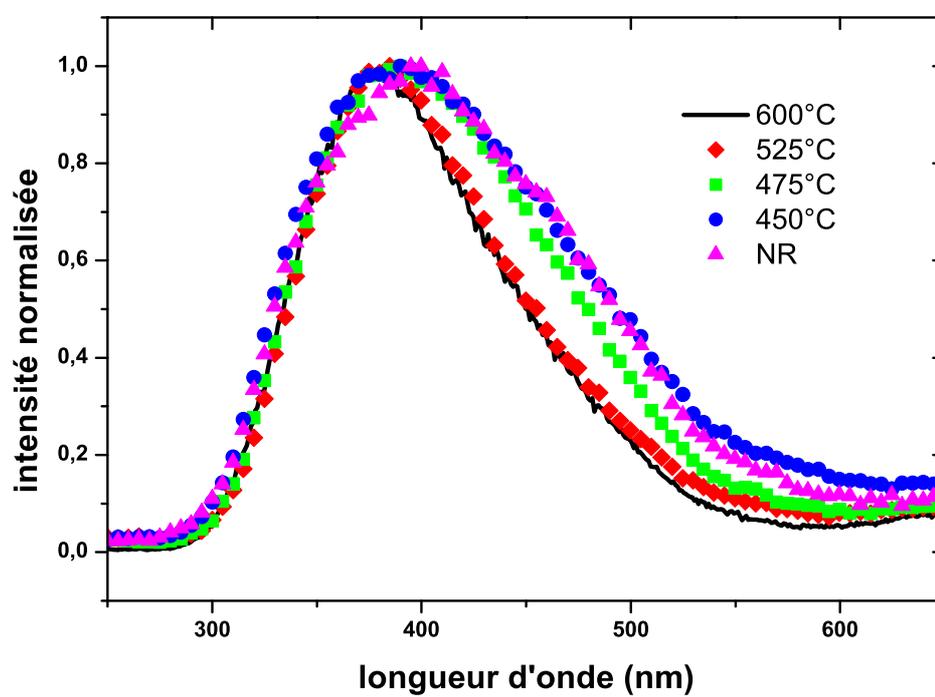


FIG. 5.15 – Spectres d'émission à 10 K de différents nanocristaux de Y_2O_3 excités à 200 nm.

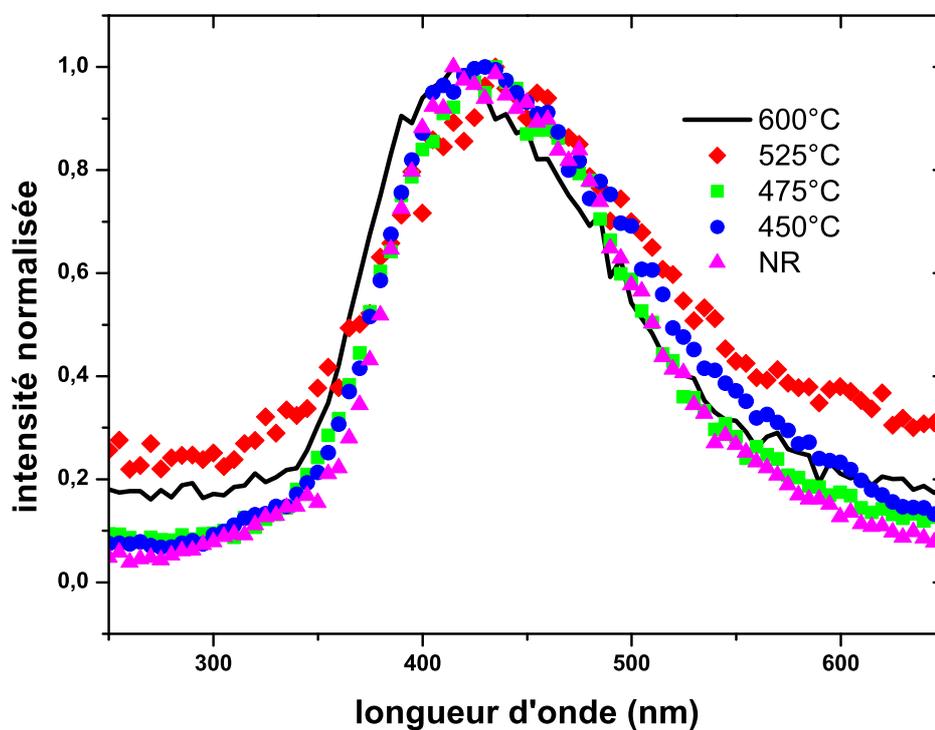


FIG. 5.16 — Spectres d'émission à 10 K de différents nanocristaux de Y_2O_3 excités à 220 nm.

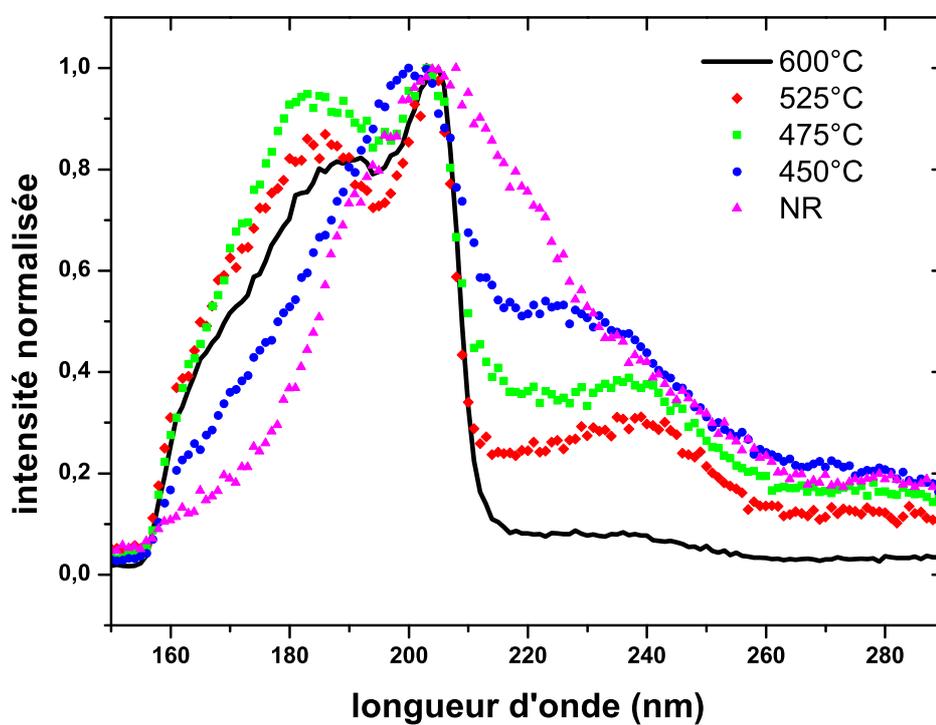


FIG. 5.17 — Spectres d'excitation à 10 K de différents nanocristaux de Y_2O_3 pour une émission à 450 nm.

Conclusion

À travers le travail présenté dans ce mémoire, nous nous sommes efforcés de caractériser et de comprendre les modifications des propriétés fondamentales de nanoparticules ionocovalentes. En particulier, ce travail de thèse a consisté en la synthèse et l'étude d'un système modèle, les agrégats d'oxyde de gadolinium.

Dans les nanoparticules d'oxydes de terres rares, les interrogations proviennent de la double nature, ionique et covalente, de la liaison chimique assurant la cohésion. Dans le cadre de ce travail, nous avons abordé ce problème sous deux axes différents. Le premier est constitué par l'analyse structurale des particules synthétisées. Le second, correspond à l'étude des modifications des propriétés électroniques engendrées par la diminution de taille.

Le premier résultat obtenu concerne la conservation d'une structure cristalline bien définie. Cette préservation de la structure met en avant le rôle prépondérant de la forte ionicité du matériau qui empêche les distorsions de réseau trop fortes, même aux petites tailles. Dans les matériaux ioniques, les défauts (lacunes, etc) sont évacuées vers la surface. C'est ce que l'on observe aussi pour les nanoparticules qui correspondent ainsi à un morceau de cristal parfait.

La surface, bien sûr, a elle aussi un rôle majeur. Les faces neutres sont favorisées énergétiquement, ce qui conduit à l'observation de particules facetées. La pollution hydroxyde observée ne semble pas remettre en cause cette caractéristique des particules. Toutes les faces n'étant pas énergétiquement équivalentes, certaines sont plus stables que les autres. Ceci nous a permis de proposer un polyèdre d'équilibre comme modèle des particules, le dodécaèdre rhombique. Ce résultat n'était pas évident *a priori* vue la compétition entre l'énergie surfaciale et la troncature des interactions coulombiennes pour la stabilisation de l'édifice.

Aux très petites tailles, la pression de Gibbs induite par la tension de surface conduit à une transition de structure de la phase cubique vers la phase monoclinique. L'estimation du diamètre caractéristique de transition

nous a permis de faire une première estimation de l'énergie surfacique pour Gd_2O_3 . Cette transition de structure semble être généralisable aux autres sesquioxydes ainsi qu'aux matériaux très ioniques.

L'utilisation de l'UHV a montré la possibilité d'observer un grossissement des domaines luminescents. Ceci correspond à la première observation d'une limitation de l'effet mémoire pour les agrégats synthétisés par LECBD.

Enfin, la simulation de la luminescence de la sonde Eu^{3+} a permis de modéliser l'influence de la taille sur l'élargissement : il a été montré qu'il n'est pas nécessaire d'invoquer la distorsion du réseau pour le reproduire. Seule la modification de l'environnement des ions induite par la surface suffit à l'expliquer. Cette modélisation de la luminescence d'un agrégat devra être confirmée par l'observation de la luminescence d'une assemblée d'agrégats de même taille dilués et sans interactions puis dans un second temps d'une particule unique. En outre, l'étude d'une particule unique doit permettre de tester la dépendance temporelle de son émission. La possibilité de non clignotement est un phénomène de grand intérêt. On envisage ensuite d'utiliser ce type de particules comme nanosource de photons pour sonde locale active de type SNOM.

En ce qui concerne les modifications des propriétés électroniques, l'effet de "blue shift" est confirmé, précisé et une tentative de modélisation par confinement quantique des porteurs de charge est proposée. Cependant, cette dernière est à relativiser car les concepts sur lesquels elle repose deviennent caduques aux petites tailles. Il est donc nécessaire d'étendre ces résultats à d'autres matériaux en fonction de leur ionicité. Plusieurs essais sur Y_2O_3 semblent confirmer ces résultats même si l'étude reste à terminer dans une thèse débutant au laboratoire.

La diminution de la taille a permis la création d'un matériaux luminescent nouveau : Y_2O_3 nanométrique. Celui-ci présente une faible luminescence intrinsèque qui peut être exaltée par un dopage léger avec Ce^{3+} . Le déclin très rapide de cette luminescence permet d'envisager des applications à la scintillation. Cependant, cet effet reste à comprendre intégralement et plusieurs études sont envisagées : une excitation directe du dopant à travers ses niveaux propres ; l'utilisation d'autres dopants ; la modification de l'état de surface par l'utilisation d'autres voies de synthèse afin de s'assurer que les états de surface ne jouent aucun rôle dans ce phénomène.

Bibliographie

- [1] A. Landé. *Zeit. f. Phys.*, 1, 1920.
- [2] L. Pauling. *J. Am. Chem. Soc.*, 49, 1927.
- [3] R. D. Shannon. *Acta Cryst.*, A 32 :751, 1976.
- [4] L. Pauling. *The nature of the chemical bond and the structure of molecules and crystals*. Cornell University, 1939.
- [5] J. C. Phillips and J. A. Van Vechten. *Phys. Rev. Lett.*, 22 :705, 1969.
- [6] Y. J. Twu, C. W. S. Conover, Y. A. Yang, and L. A. Bloomfield. *Phys. Rev. B*, 42 :5306, 1990.
- [7] J. E. Campana, J. T. M. Barlak, R. J. Colton, J. J. DeCorpo, J. R. Wyatt, and B. I. Dunlap. *Phys. Rev. Lett.*, 47 :10462, 1981.
- [8] R. R. Hudginsand, P. Dugourd, J. M. Tenebaum, and M. F. Jarrold. *Phys. Rev. Lett.*, 78 :4213, 1997.
- [9] S. Krückeberg, D. Schoos, M. Maier-Borst, and J. H. Parks. *Phys. Rev. Lett.*, 85 :4494, 2000.
- [10] E. Farfan-Arribasa, J. Bienerb, C. M. Friend, and R. J. Madix. *Surface Science*, 591 :1, 2005.
- [11] F. J. Carrióna, J. Sanesa, and M-D. Bermúdez. *Wear*, accepté pour publication, 2007.
- [12] R. Chau, J. Brask, S. Datta, G. Dewey, M. Doczy, B. Doyle, J. Kavalieros, B. Jin, M. Metz, A. Majumdar, and M. Radosavljevic. *Microelectronic Engineering*, 80 :1, 2005.
- [13] B. Masenelli, P. Mélinon, D. Nicolas, E. Bernstein, B. Prevel, J. Kapsa, O. Boisron, A. Perez, G. Ledoux, B. Mercier, C. Dujardin, M. Pellarin, and M. Broyer. *Eur. Phys. J. D*, 34 :139, 2005.
- [14] L. Levy, Y. Sahoo, K. S. Kim, E. J. Bergey, and P. N. Prasad. *Chem. Mater.*, 14 :3715, 2002.
- [15] R. P. Andres, R. S. Averback, W. L. Brow, L. E. Brus, W. A. Goddard, A. Kaldor, S. G. Louie, M. Moscovits, P. S. Percy, S. J. Riley, R. W. Siegel, and Y. Wand. F. Spaepen. *J. Mater. Res.*, 4 :704, 1989.

- [16] M. Foëx and J. P. Traverse. *Rev. Int. Temp. Réfract.*, 3 :429, 1966.
- [17] R. Bazzi. *Thèse de doctorat, Université Claude Bernad Lyon1*, 2004.
- [18] J. Blok and D. A. Shirley. *Phys. Rev.*, 143 :278, 1966.
- [19] J. L. Prather. *Atomic Energy Levels in Crystals*. (U.S. Department of Commerce, Washington, D.C.) NBS Monograph 19, 1961.
- [20] C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley and Sons, 1986.
- [21] M. J. F. Digonnet. *Rare earth doped fiber lasers and amplifiers*. Marcel Dekker Inc., 1993.
- [22] C. R. Ronda. *Journal of Luminescence*, 49 :72, 1997.
- [23] G. J. Blasse. *Journal of Luminescence*, 75 :1, 1997.
- [24] A. A. Kaminskii and M. J. Weber. *Crystalline Lasers : Physical processes and Operating Schemes*. CRC Press : Boca Raton, FL, 1996.
- [25] D. B. Barber, C. R. Pollock, L. L. Beecroft, and C. K. Ober. *Optics Lett.*, 22 :1247, 1997.
- [26] D. Giaume, V. Buissette, K. Lahlil, T. Gacoin, J.-P. Boilot, D. Casanova, E. Beaurepaire, M.-P. Sauviat, and A. Alexandrou. *Progress in Solid State Chemistry*, 33 :99, 2005.
- [27] R. Bazzi, C. Louis, M. A. Flores, K. Lebbou, C. Dujardin, A. Brenier, S. Roux, B. Mercier, G. Ledoux, W. Zhang, O. Tillement, E. Bernstein, and P. Perriat. *Journal of Colloid and Interface Science*, 273 :191, 2004.
- [28] C. Louis, R. Bazzi, M. A. Flores, W. Zheng, K. Lebbou, O. Tillement, B. Mercier, C. Dujardin, and P. Perriat. *J. Sol. State Chem.*, 173 :335, 2003.
- [29] N. Herlin, I. Bohn, C. Reynaud, M. Cauchetier, A. Galvez, and J.-N. Rouzaud. *Astronomy and astrophysics*, 330 :1127, 1998.
- [30] R. M. Laine, T. Hinklin, G. Williams, and S. C. Rand. *Mater. Sci. Forum*, 343 :500510, 2000.
- [31] A. Huignard, V. Buissette, A. C. Franville, T. Gacoin, and J. P. Boilot. *J. Phys. Chem. B*, 107 :6754, 2003.
- [32] E. A. Stern, P. H. Durham, S. M. Heald, and D. C. Koningsberger. *X-Ray absorption - Principles, applications, techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*. Ed. Koningsberger and Prins, John Willey and sons, 1988.
- [33] M. Winterer, R. Nitsche, and H. Hahn. *Nanostructured Materials*, 9 :397, 1997.

- [34] B. M. Tissue. *Chemistry of materials*, 10 :2837, 1998.
- [35] M. A. Flores, W. Zheng, K. Lebbou, O. Tillement, B. Mercier, C. Dujardin P. Perriat, C. Louis, and R. Bazzi. *J. of Solid State Chemistry*, 173 :335, 2003.
- [36] L. E. Brus. *J. Chem. Phys.*, 80 :4403, 1984.
- [37] A. L. Efros. *Soviet Physics - Semiconductors*, 16 :772, 1982.
- [38] V. Jungnickel and F. Henneberger. *Journal of Luminescence*, 70 :238, 1996.
- [39] Shang Yuan Ren and J. D. Dow. *Phys. Rev. B*, 45 :6492, 1992.
- [40] L. E. Brus. *J. Chem. Phys.*, 79 :5566, 1993.
- [41] C. Delerue, G. Allan, and M. Lannoo. *Phys. Rev. B*, 48 :110324, 1993.
- [42] M. V. R. Krishna and R. A. Friesner. *J. Chem. Phys.*, 95 :8309, 1991.
- [43] K. K. Nanda, F. E. Kruis, H. Fissan, and S. N. Behera. *J. Appl. Phys.*, 95 :5035, 2004.
- [44] T. Makino, N. T. Tuan, H. D. Sun, C. H. Chia, Y. Segawa, M. Kawasaki, A. Ohtomo, K. Tamura, T. Suemoto, H. Akiyama, M. Baba, S. Saito, T. Tomito, and H. Koinuma. *Appl. Phys. Lett.*, 78, 2001.
- [45] A. M. Stoneham. *J. Phys. C : Solid State Phys*, 7 :2476, 1974.
- [46] A. Konrad, U. Herr, R. Tidecks, F. Kummer, and K. Samwer. *J. Appl. Phys.*, 90 :3516, 2001.
- [47] B. Mercier, C. Dujardin, G. Ledoux, C. louis, O. tillement, and P. Perriat. *Journal of applied Physics*, 96 :650, 2004.
- [48] B. Mercier. *Thèse de doctorat, Université Claude Bernad Lyon1*, 2005.
- [49] R. Smalley. *Laser Chem.*, 2 :167, 1983.
- [50] P. Milani and W. A. de Heer. *Review of Scientific Instruments*, 61 :1935, 1990.
- [51] P. Jensen. *Rev. Mod. Phys.*, 71 :1695, 1999.
- [52] T. Goringe. *Transmission Electron Microscopy of Materials*. Wiley-Interscience publication, 1979.
- [53] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. *Solid State Physics*. Saunders college publishing, 1976.
- [54] W. K. Chhu, J. M. Mayer, and M. A. Nicolet. *Vackscattering spectroscopy*. 1978.
- [55] C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, and J. F. Moulder. *Handbook of the X-ray photoelectron spectroscopy*. Eden Prairie, 1978.

- [56] P. Bagus, F. Illas, G. Paccioni, and F. Parmigiani. *J. Electron. Spectrosc. relat. Phenom.*, 100 :215, 1999.
- [57] M. P. Seah and W. A. Dench. *Surface and Interface Analysis*, 1 :2, 1979.
- [58] P. J. Cumpson and M. P. Seah. *Surface and Interface Analysis*, 25 :430, 1997.
- [59] J. Dexpert Ghys, M. Faucher, and P. Caro. *Phys. Rev. B*, 23 :607, 1981.
- [60] M. T. Hutchings and D. K. Ray. *Proc. Phys. Soc.*, 81 :663, 1963.
- [61] C. K. Jørgensen. Modern aspects of the ligand field theory. North Holland, 1971.
- [62] M. M. Curtis, D. J. Newman, and G. E. Stedman. *J. Chem. Phys.*, 68 :4176, 1968.
- [63] S. Chaussevent, A. Monteil, M. Ferrari, and L. del Longo. *Philos. Mag.*, B77 :681, 1998.
- [64] G. Cormier, J. A. Capobianco, C. A. Morrison, and A. Monteil. *Phys. Rev. B*, 48 :16290, 1993.
- [65] R. P. Leavitt, C. A. Morrison, and D. E. Wortman. *Harry Diamond Laboratories Report TR-1673, U.S. National Technical Information Service, Springfield, VA, Report No. A017849*, 1975.
- [66] C. A. Morrison and R. P. Leavitt. *J. Chem. Phys.*, 71 :2366, 1979.
- [67] C. A. Morrison, D. E. Wortman, and R. P. Leavitt. *J. Chem. Phys.*, 73 :749, 1980.
- [68] C. A. Morrison, D. E. Wortman, and R. P. Leavitt. *J. Chem. Phys.*, 73 :2580, 1980.
- [69] G. Pucker, K. Gatterer, H. P. Fritzer, M. Bettinelli, and M. Ferrari. *Phys. Rev. B*, 53 :6225, 1996.
- [70] D. Åberg and S. Edvardsson. *Phys. Rev. B*, 65 :045111, 2002.
- [71] B. R. Judd. *Phys. Rev.*, 127 :750, 1962.
- [72] G. S. Ofelt. *J. Chem. Phys.*, 37 :511, 1962.
- [73] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, and K. D. Bomben. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Perkin-Elmer Corporation, 1992.
- [74] W-D. Schneider, C. Laubschat, I. Nowik, and G. Kaindl. *Phys. Rev. B*, 24 :5422, 1981.
- [75] H. M. Liao, R. N. S. Sodhi, and T. W. Coyle. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 11 :2681, 1993.

- [76] K. Wandelt and C. R. Brundle. *Surface Science*, 157 :162, 1985.
- [77] R. Pflaum, P. Pfau, K. Sattler, and E. Recknagel. *Surface Science*, 156 :165, 1985.
- [78] S. Hémon, V. Chailley, E. Dooryhée, C. Dufour, F. Gourbilleau, F. Levesque, and E. Paumier. *Nucl. Instrum. Methods B*, 122 :563, 1997.
- [79] A. Garcia-Murillo, C. Le Luyer, C. Garapon, C. Dujardin, and J. Mugnier E. Bernstein C. Pedrini. *Opt. Mat.*, 19 :161, 2002.
- [80] C. Le Luyer, A. Garcia-Murillo, E. Bernstein, and J. Mugnier. *J. Raman Spectrosc.*, 34 :234, 2003.
- [81] R. Potter, P. Chalker, T. Manning, H. Aspinall, Y. Loo, A. Jones, L. Smith, G. Critchlow, and M. Schumacher. *Chem. Vapor Deposition*, 11(159) :155501, 2005.
- [82] Y.-N. Xu, Z. Quan Gu, and W. Y. Ching. *Phys. Rev. B*, 56 :14993, 1997.
- [83] F. D. Murnaghan. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 30 :244, 1944.
- [84] J. K. MacKenzie, A. J. W. Moore, and J. F. Nicholas. *Journal of Physics and Chemistry of solids*, 23 :185, 1962.
- [85] R. Van Hardeveld and F. Hartog. *Surface Science*, 15 :189, 1969.
- [86] C. Ducati, E. Barborini, G. Bongiorno, S. Vinati, P. Milani, and P. A. Midgley. *Appl. Phys. Lett.*, 87 :201906, 2005.
- [87] C. L. Cleveland, U. Landman, and W. D. Luedtke. *J. Phys. Chem.*, 98 :6272, 1994.
- [88] P. Buffat and J.-P. Borel. *Phys. Rev. A*, 13 :2287, 1976.
- [89] G. Baldinozzi, D. Simeone, D. Gosset, and M. Dutheil. *Phys. Rev. Lett.*, 90 :216103, 2003.
- [90] G. Y. Adachi and N. Imanaka. *Chem. Rev.*, 98 :1479, 1998.
- [91] A. Wander, I. J. Bush, and N. M. Harrison. *Phys. Rev. B*, 68 :233405, 2003.
- [92] E. Chagarov, A. A. Demkov, and J. B. Adams. *Phys. Rev. B*, 71 :75417, 2005.
- [93] C. Martinet, A. Pillonet, J. Lancok, and C. Garapon. *Journal of luminescence*, accepté pour publication, 2007.
- [94] N. V. Bredendel'd, M. I. Gaiduk, and N. P. Soshchin. *J. Appl. Spectr.*, 21 :1042, 1974.

- [95] B. M. Tissue and H. B. Yuan. *Journal of Solid State Chemistry*, 171 :12, 2003.
- [96] J. McKittrick, C. F. Bacalski, G. A. Hirata, K. M. hubbard, S. G. Patillo, K. V. Salazar, and M. Trkula. *J. Am. Ceram. Soc.*, 83 :1241, 2000.
- [97] A. Pillonnet, J. Lancok, C. Martinet, O. Marty, J. Belessa, and C. Garapon. *J. Phys. : Condens. Matter*, 18 :160043, 2006.
- [98] G. Ledoux, B. Mercier, C. Louis, C. Dujardin, O. Tillement, and P. Perriat. *Rad. Meas.*, 38 :763, 2004.
- [99] R. C. Garvie. *J. Phys. Chem*, 82 :218, 1978.
- [100] M. Y. Gamarnik. *Nanostruct. Mater.*, 7 :651, 1996.
- [101] J. M. McHale, A. Auroux, A. J. Perrotta, and A. Navrotsky. *Science*, 277 :788, 1996.
- [102] L. Chen, J. H. Zhang, S. Z. Lu, X. G. Ren, and X. J. Wang. *Chem. Phys. Lett.*, 409 :144, 2005.
- [103] Ashutosh Pandey, Anjana Pandey, Mukesh Kumar Roy, and H.C. Verma. *Materials Chemistry and Physics*, 96 :466, 2006.
- [104] F. Huang, B. Gilbert, H. Zhang, and J. F. Banfield. *Phys. Rev. Lett.*, 92 :155501, 2004.
- [105] E. J. Cho and S. J. Oh. *Phys. Rev. B*, 59, 1999.
- [106] M. G. Mason, S. T. Lee, G. Apai, R. F. Davis, D. A. Shirley, A. Franciosi, and J. H. Weaver. *Physical Review Letters*, 47 :730, 1981.
- [107] C. Brechignac, Ph. Cahuzac, F. Carlier, and J. Ph. roux. *Z. Phys. D*, 28 :62, 1993.
- [108] T. Ikeda, K. Okada, H. Ogasawara, and A. Kotani. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 59 :622, 1990.
- [109] M. Bruchez, M. Moronne, P. Gin, S. Weiss, and A. P. Alivisatos. *Science*, 281 :2013, 1998.
- [110] T. Laarmann, K. von Haeften, A. Kanaev, H. Wabnitz, and T. Möller. *Phys. Rev. B*, 66 :205407, 2002.
- [111] B. Mercier, G. Ledoux, C. Dujardin, D. Nicolas, B. Masenelli, P. Mélinon, and G. Bergeret. *J. Chem. Phys.*, Accepted for publication, 2007.
- [112] J. Xia and K. W. Cheah. *Phys. Rev. B*, 55 :15688, 1997.
- [113] B. Delley and E. F. Steigmeier. *Phys. Rev. B*, 47 :1397, 1993.
- [114] A. M. Saitta, F. Buda, G. Fiumara, and P. V. Giaquinta. *Phys. Rev. B*, 53 :1446, 1996.
- [115] S. Furukawa and T. Miyasato. *Phys. Rev. B*, 38 :5726, 1988.

- [116] J. C. Phillips. *Rev. Mod. Phys.*, 42 :317, 1970.
- [117] Landheer, J. A. Gupta, G. I. Sproule, J. P. McCaffrey, M. J. Graham, K.-C. Yang, Z.-H. Lu, and W. N. Lennard. *J. Electrochem. Soc.*, 148 :G29, 2001.
- [118] B. F. Levine. *Phys. Rev. B*, 7 :2591, 1973.
- [119] G. Ledoux, J. Gong, F. Huisken, O. Guillois, and C. Reynaud. *Appl. Phys. Lett.*, 80 :4834, 2002.
- [120] R. Viswanatha, S. Sapra, B. Satpati, P. V. Satyam, B. N. Dev, and D. D. Sarma. *J. Mater. Chem.*, 14 :661, 2004.
- [121] P. A. Madden and M. Wilson. *Chem. Soc. Rev.*, 25 :339, 1996.
- [122] J. R. Chelikovski and M. L. Cohen. *Phys. Rev. B*, 14 :556, 1976.
- [123] Zuolin Fu, Shihong Zhou, Tianqi Pan, and Siyuan Zhang. *Journal of Luminescence*, 124 :213, 2007.
- [124] G. Blasse and B. C. Grabmaier. *Luminescent Materials*. Springer :Berlin, 1994.
- [125] G. J. Blasse. *Proceedings of SCINT95*. Delft University Press, 1995.
- [126] M. Raukas, S. A. Basun, W. Van Shaik, W. M. Yen, and U. Happek. *Appl. Phys. Lett.*, 69 :3300, 1996.