Elaboration par procédé sol-gel de fluorures de type ALnF4 (A=Li, Na et Ln=Y, Gd) et de composites SiO2/LiGdF4 dopés par les ions de terres rares pour applications optiques

Sophie Lepoutre

▶ **To cite this version:**

Sophie Lepoutre. Elaboration par procédé sol-gel de fluorures de type ALnF4 (A=Li, Na et Ln=Y, Gd) et de composites SiO2/LiGdF4 dopés par les ions de terres rares pour applications optiques. Chimie théorique et/ou physique. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2007. Français. NNT : 2007CLF21772 . tel-00718258

HAL Id: tel-00718258

https://theses.hal.science/tel-00718258

Submitted on 16 Jul 2012

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.

N° d'Ordre : D. U. 1772

UNIVERSITE BLAISE PASCAL – CLERMONT-FERRAND II

U. F. R. Sciences et Technologies

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES N° 543

THESE

Présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR D'UNIVERSITE

Spécialité : Chimie, Sciences des Matériaux

par

Sophie LEPOUTRE

Diplômée d'Etudes Approfondies

Elaboration par procédé sol-gel de fluorures de type $ALnF_4$ (A = Li, Na et Ln = Y, Gd) et de composites $SiO_2/LiGdF_4$ dopés par des ions de terres rares pour applications optiques

Soutenue publiquement le 16 octobre 2007 devant la commission d'examen composée de :

Mr André HAMWI	Professeur	Président
Mr Mohamed BOUAZAOUI	Professeur	Rapporteur
Mr Stéphane PAROLA	Professeur	Rapporteur
Mr Thierry GACOIN	Directeur de Recherche	Examinateur
Mr Damien BOYER	Maître de Conférences	Directeur de thèse
Mr Rachid MAHIOU	Directeur de Recherche	Directeur de thèse

Remerciements

Au risque de paraître peu originale, les premières pages de ce manuscrit seront adressées avec plaisir à l'ensemble des personnes qui m'ont permis grâce à leur investissement d'avancer et de finaliser les travaux réalisés au cours de ces trois années de thèse.

C'est par le fruit d'une accumulation d'un certain nombre de circonstances liées au hasard que j'ai par chance atterri en Auvergne au Laboratoire des Matériaux Inorganiques (UMR-CNRS 6002). Le directeur, Rachid Mahiou, Chargé de Recherche au CNRS, m'a non seulement offert l'opportunité de travailler dans son laboratoire mais plus particulièrement au sein de son équipe « Matériaux pour l'optique » en me proposant de développer mes capacités de chercheur sous sa coupe et celle de Damien Boyer, Maître de Conférences à l'ENSCCF.

Avant de remercier l'ensemble des personnes qui ont collaboré à ce projet et de m'adresser à mes collègues et amis, je souhaite tout d'abord exprimer ma reconnaissance aux membres du jury qui ont accepté de porter un jugement externe sur ce travail :

- ✓ *Monsieur André Hamwi, professeur au Laboratoire des Matériaux Inorganiques de l'Université Blaise Pascal – Clermont-Ferrand II, pour avoir présidé ce jury en tant que spécialiste du fluor. En outre, je tiens à le remercier de m'avoir accordé sa confiance en m'autorisant à utiliser son four à fluor.*
- ✓ *Monsieur Mohamed Bouazaoui, professeur au Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules de l'Université de Lille I, et Monsieur Stéphane Parola, professeur au Laboratoire des Matériaux et Interfaces de l'Université de Lyon I, d'avoir rapporté sur mes travaux et ce malgré des délais un peu justes. Leurs remarques et suggestions m'ont en effet permis de prendre d'avantage de recul sur mes interprétations et ont ouvert de nouvelles perspectives notamment pour l'optimisation des protocoles de synthèse.*
- ✓ *Monsieur Thierry Gacoin, directeur de recherche au Laboratoire de Physique de la Matière Condensée de l'Ecole Polytechnique, pour avoir examiné ces travaux en tant que sol-gelliste.*

Je tiens également à remercier toutes les personnes qui ont participé à ce projet en mettant à profit leur maitrise de techniques expérimentales qui m'ont permis agrémenter ce travail :

- ✓ *De nouveau, le professeur Mohamed Bouazaoui pour avoir accepté de réaliser une étude spectroscopique des composés $LiYF_4$ activés par les ions Er^{3+}.*
- ✓ *Grégory Stryganyuk pour son aide et sa disponibilité lors des séjours effectués au synchrotron, sur la ligne Superlumi d'Hasylab à Desy en Allemagne, afin d'étudier les propriétés optiques de nos matériaux sous excitation VUV.*
- ✓ *Valérie Briois (Synchrotron Soleil – Gif sur Yvette) et Audrey Potdevin-Caumont (encore au Laboratoire des Matériaux Inorganiques à l'époque et maintenant en post-doctorat au Laboratoire de Physique de la Matière Condensée) sans qui les résultats obtenus en absorption X et réalisés au synchrotron Elettra à Trieste en Italie n'auraient pas vu le jour.*
- ✓ *Marc Dubois (Laboratoire des Matériaux Inorganiques) pour avoir pris le temps d'effectuer les analyses RMN et RPE de mes échantillons ainsi que pour sa disponibilité et la clarté de ses explications.*
- ✓ *Joël Cellier (Laboratoire des Matériaux Inorganiques) pour les analyses de diffraction X opérées sur les revêtements.*
- ✓ *Anne-Marie Gelinaud (Casimir Technologies) et Christelle Dregnaux (Centre d'Imagerie Cellulaire Santé) respectivement pour les clichés MEB et MET.*

Mes plus profonds remerciements sont adressés aux trois personnes qui m'ont personnellement encadrée au cours de cette thèse et sans qui ce travail n'aurait pas pu aboutir :

- ✓ *Tout d'abord, Shinobu Fujihara, professeur au Ceramic Science Laboratory de Keio University, pour m'avoir accueilli au sein de son équipe me donnant ainsi l'opportunité de vivre une expérience des plus enrichissante autant d'un point de vue scientifique que personnel au pays du soleil levant.*
- ✓ *Une nouvelle fois, merci Rachid pour la confiance que tu m'as accordé tout au long de ces années en me laissant évoluer de manière autonome et en m'encourageant à valoriser mes travaux au travers des nombreux séminaires auxquels tu m'as permis de participer. Je souhaite également te remercier pour la patience dont tu as fait preuve lorsqu'il a fallu m'éclairer sur certains mécanismes de luminescence quelque peu obscurs pour moi. Enfin, saches que j'ai spécialement apprécié ta gentillesse et ton humour qui m'ont permis d'être particulièrement allaise au laboratoire.*
- ✓ *Je terminerai par la personne qui a dirigé mes recherches tout au long de cette thèse, Damien Boyer. J'espère sincèrement que ces quelques lignes seront être à la hauteur de la*

reconnaissance que je souhaite t'exprimer. La liberté et le crédit que tu as su m'accorder m'ont donné le sentiment d'évoluer au sein d'une véritable collaboration. L'accompagnement et la disponibilité dont tu as fait preuve ont permis une avancée efficace des résultats ceci dans une ambiance agréable grâce à ta prévenance et ta bonne humeur. Enfin, merci pour la compréhension et le soutien que tu m'as apporté lors de mon périple japonais. Encore une fois merci de m'avoir guidé dans mes premiers pas en tant que jeune chercheuse.

Et si ce n'est pas sans un pincement au cœur que je dois me résoudre à voguer vers de nouveaux horizons, c'est également grâce à l'ensemble des membres du laboratoire qui m'a donné la possibilité d'évoluer dans une ambiance de travail plus qu'agréable.

Je souhaite en particulier m'adresser à Sithan pour avoir toujours gardé le sourire même quand je venais « râler » dans son bureau et à Nathalie pour nos nombreuses piailleries et ses courriers électroniques un peu spéciaux.

Merci au bureau 5203 d'avoir accepté mes nombreuses intrusions : Docteur Audrey, Wei dernier rescapé, Hadrien et ses « sérieux », Séverine toulousaine depuis peu et Nathalie ma petite sœur. Sans oublier Laurent, migrant du rez-de-chaussée.

Je me tourne enfin vers mes chers collègues de bureau qui sont devenus bien plus maintenant et à qui je souhaite transmettre toute mon amitié :

- ✓ *Samir, l'homme du bureau, avec qui j'ai pris plaisir à discuter gastronomie et œnologie.*
- ✓ *Lynda, la Kabylie à ma portée, dont j'ai particulièrement apprécié la présence pendant la période de rédaction.*
- ✓ *Elise, la maman africaine, toujours zen et souriante. Vivement nos retrouvailles au Gabon.*
- ✓ *Hayat, la douceur marocaine, merci pour ton ouverture d'esprit et ton amitié. Bon courage pour la suite.*

Et un clin d'œil à deux collègues japonais, Yuichi et Yasuha.

Enfin ces années à Clermont-Ferrand n'auraient pas été aussi riches sans le nota (Merci Fred !!), lieu particulièrement approprié aux nombreux apéros scientifiques que j'ai eu le plaisir de partager avec tous mes amis : Manu, Arno, Moun, Emilie, Greg et bien sûr Anne-So ainsi que tous les gens que j'ai eu l'occasion de rencontrer…

Reste maintenant à remercier mes parents sans qui cette aventure n'aurait jamais eu lieu. Merci pour votre soutien permanent et vos encouragements, le sacrifice d'une partie de vos vacances qui m'a permis de mener à bien mon exil japonais.

Enfin, félicitation à mon frère et ma belle-sœur, Franck et Ludivine, pour qui cette année 2007 restera aussi mémorable que pour moi.

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE **1**

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE **7**

I - Les systèmes d'éclairage et de visualisation modernes basés sur une excitation VUV **9**

I.1 - Le contexte de la problématique *9*

I.1.1 - Les lampes fluorescentes 9

I.1.2 - Les écrans à tube cathodique 12

I.2 - Le plasma Néon-Xénon *13*

I.3 - Les lampes à excitation plasma *15*

I.4 - Les écrans à excitation plasma *17*

I.5 - Conclusion *21*

II - Les luminophores quantiques pour le VUV **21**

II.1 - Choix de la matrice hôte *23*

II.1.1 - Propriétés optiques des fluorures 24

II.1.2 - Descriptions structurales 26

a - Structure cristalline de $LiLnF_4$ (Ln = Y, Gd) *27*

b - Structures cristallines de $NaLnF_4$ (Ln = Y, Gd) *29*

II.2 - Choix des ions de terres rares *34*

II.2.1 - Le mécanisme de division de photons par transfert d'énergie 34

II.2.2 - Intérêts particuliers de l'ion Eu^{3+} 39

II.3 - Bilan *42*

III - Synthèses de fluorures **42**

III.1 - Synthèses classiques *43*

III.1.1 - Synthèse par voie solide 43

III.1.2 - Synthèse par voie hydrothermale....44
III.1.3 - Synthèse par coprécipitation....45
III.1.4 - Synthèse par la méthode des micelles inverses....46
III.1.5 - Synthèse de monocristaux....46
III.2 - Le procédé sol-gel....48
III.2.1 - Généralités....49
a - Historique....49
b - Principe....50
c - Mises en forme originales....53
III.2.2 - Synthèses de fluorures réalisées par voie sol-gel....56
a - Fluorures simples....57
b - Composites fluorure/oxyde....59
IV - Conclusion....61
CHAPITRE II : SYNTHESES ET CARACTERISATIONS....63
I - Introduction....65
II - Synthèse par voie sol-gel des phases $LiLnF_4$ (Ln = Y, Gd) à partir de chlorures métalliques....65
II.1 - Elaboration de la matrice sous forme de poudres....67
II.1.1 - Etude par diffraction des rayons X visant à optimiser les paramètres de synthèse....67
II.1.2 - Protocole de synthèse retenu....72
II.1.3 - Caractérisations des matériaux....75
a - Spectroscopies Infra Rouge et Raman....75
b - Résonance Magnétique Nucléaire du ^{19}F....82
c - Résonance Paramagnétique Electronique....85
d - Spectroscopie d'absorption X....89
e - Microscopie à Balayage Electronique....94
II.2 - Elaboration de la matrice $LiGdF_4$ synthétisée à partir de chlorures sous forme de couches minces....95
II.2.1 - Mises en forme du matériau....95
a - Technique de trempage-retrait....96
b - Technique d'enduction centrifuge....97

c - Technique de pulvérisation 98

II.2.2 - Caractérisations des films 99

a - Diffraction des rayons X 99

b - Microscopie à Balayage Electronique 100

c - Ellipsométrie 103

d - Spectroscopie Infrarouge 103

III - Synthèse par voie sol-gel de la phase $LiGdF_4$ à partir d'acétates métalliques 105

I.1 - Elaboration de la matrice sous forme de poudres 106

I.1.1 - Optimisation des paramètres de synthèse grâce à une étude par diffraction des rayons X 106

I.1.2 - Protocole de synthèse retenu 110

I.1.3 - Caractérisations des poudres par spectroscopies Infrarouge et Raman ... 111

I.2 - Elaboration par enduction centrifuge de la matrice sous forme de couches minces 113

I.2.1 - Mise en forme 113

I.2.2 - Etude par diffraction des rayons X 114

IV - Synthèse par voie sol-gel de composites oxyde/fluorure de type $SiO_2/LiGdF_4$ 116

IV.1 - Elaboration de la matrice sous forme de poudres 117

IV.1.1 - Protocole de synthèse 117

IV.1.2 - Caractérisations structurales 118

a - Analyses thermiques 118

b - Diffraction des rayons X 119

c - Spectroscopie IR et Raman 120

d - Microscopie électronique 123

IV.2 - Elaboration par enduction centrifuge de la matrice sous forme de couches minces 125

IV.2.1 - Protocole de synthèse 125

IV.2.2 - Caractérisation par diffraction des rayons X 126

V - Synthèse par voie sol-gel des phases $NaLnF_4$ (Ln = Y, Gd) 127

V.1 - Synthèse sous forme de poudre 127

V.2 - Caractérisations structurales des échantillons *128*

V.2.1 - Diffraction des rayons X de $NaYF_4$ 128

V.2.2 - Caractérisations de la phase $NaGdF_4$ 131

a - Diffraction des rayons X *131*

b - Spectroscopies IR et Raman *132*

VI - Conclusion **137**

CHAPITRE III : ETUDE DES PROPRIETES OPTIQUES **139**

I - Introduction **141**

II - Luminescence des ions Er^{3+} et Eu^{3+} dans les phases $LiLnF_4$ (Ln = Y, Gd) préparées par voie sol-gel **142**

II.1 - Propriétés d'émission de $LiYF_4:Er^{3+}$ dans le domaine de l'infrarouge *142*

II.2 - Propriétés optiques de $LiGdF_4:Eu^{3+}$ *145*

II.2.1 - Etude dans l'ultraviolet et le visible 145

a - Emission de la fluorescence *145*

b - Déclin de la fluorescence *148*

II.2.2 - Etude dans l'ultraviolet du vide 151

a - Emission de la fluorescence dans $LiGdF_4:Eu^{3+}$ (5%) *152*

b - Effet de la concentration en europium trivalent *154*

c - Effet de la température sur le rendement quantique de conversion *155*

III - Luminescence de l'ion Eu^{3+} dans le composite $SiO_2/LiGdF_4$ **158**

III.1 - Excitation de la fluorescence *159*

III.2 - Emission de la fluorescence *160*

III.3 - Déclin de la fluorescence *162*

IV - Luminescence de l'ion Eu^{3+} dans la matrice $NaGdF_4$ **163**

IV.1 - Excitation de la fluorescence *164*

IV.2 - Emission et déclin de la fluorescence *166*

V - Conclusion **168**

CONCLUSION GENERALE **171**

CHAPITRE IV : ANNEXES **175**

Annexe A : Tables de conversion **177**

Annexe B : Eclatement des niveaux d'énergie des ions lanthanides 179

Annexe C : Règles de sélection 183

Annexe D : Diagrammes de phases 185

Annexe E : Techniques expérimentales de caractérisation..... 188

Annexe F : Appareillages utilisés pour les mesures de luminescence 200

CHAPITRE V : VALORISATION DES COMPETENCES..... 205

TABLES DES ILLUSTRATIONS..... 225

Introduction générale

Progrès technologiques, réglementations liées à l'environnement et aux économies d'énergie, volonté d'amélioration du cadre de vie et de la sécurité sont des contraintes d'actualité qui présentent l'avantage d'être particulièrement stimulantes pour l'innovation et la recherche. C'est notamment pour ces raisons que l'on assiste depuis plusieurs années à un renouveau important dans le domaine de l'éclairage et de la visualisation.

D'une part, dans le domaine de l'affichage où la technologie des panneaux à plasma, très certainement la plus prometteuse pour la réalisation d'écrans de télévision plats et de grande dimension, exige la mise au point de nouveaux luminophores performants et/ou l'amélioration des rendements des luminophores actuels. Dans ces panneaux, l'excitation des matériaux luminescents est assurée par un rayonnement dans l'UltraViolet du Vide (VUV : Vaccum UltraViolet en anglais) obtenu par une décharge créant un plasma dans un mélange Néon-Xénon dont le domaine de longueur d'onde s'étend de 147 nm à 190 nm. Les luminophores actuellement employés dans ce type d'écran sont des matériaux qui ont été mis au point pour les tubes à rayons cathodiques ou l'éclairage et ne sont donc pas bien adaptés à la source d'excitation (brillance trop faible, saturation, vieillissement prématuré).

D'autre part, dans le domaine de l'éclairage où la mise en place de nouvelles normes environnementales liées aux métaux lourds, et en particulier au mercure présent dans un grand nombre de lampes à décharge destinées à des usages grand public, nécessite la réalisation de progrès importants afin de bannir l'utilisation du mercure dans les lampes. Plusieurs solutions sont envisagées afin de répondre à cette problématique, notamment le remplacement du mercure dans les systèmes fluorescents par un mélange de gaz Néon-Xénon sur la base des progrès technologiques déjà réalisés pour les panneaux à plasma. Cependant, tout comme pour les écrans d'affichage, il convient de développer de nouveaux luminophores permettant un rendement de conversion VUV/visible similaire à celui actuellement obtenu pour les lampes à décharge utilisant le mercure comme source d'excitation.

L'étude entreprise au cours de ce travail de thèse découle donc des préoccupations évoquées au préalable et s'inscrit dans cette optique visant à améliorer les performances de matériaux luminescents lorsqu'ils sont excités par une source VUV.

Les luminophores potentiellement candidats dans ce type d'applications doivent répondre à un certain nombre de propriétés physico-chimiques, colorimétriques et photométriques qui devront être adaptées. L'intensité lumineuse fournie par ces composés

luminescents sous des excitations spécifiques représente également un critère particulièrement important à prendre en compte. Il convient donc de réaliser dans un premier temps un choix judicieux du matériau à utiliser, ce dernier étant constitué d'une matrice hôte et d'un centre actif, généralement un ion de terre rare. L'optimisation du rendement lumineux de ces composés est ensuite nécessaire et passe notamment par le contrôle et la maîtrise d'un certain nombre de paramètres tels que la morphologie et la mise en forme. Ces paramètres peuvent être modulés en jouant sur les protocoles de synthèse mis en œuvre.

Des travaux antérieurs ont montré que les matrices fluorures, lorsqu'elles sont dopées par des ions de terre rare, répondent favorablement aux conditions requises pour être employées dans ce type d'applications. L'intérêt de ces matrices à être utilisées comme matériaux luminescents excitables par une source VUV dans des dispositifs modernes d'éclairage ou de visualisation provient de leurs caractéristiques spécifiques particulièrement bien adaptées au développement de luminophores à rendement quantique supérieur à 1 sous irradiation VUV. En effet, elles possèdent une large bande interdite, un faible effet néphélauxétique auxquels s'ajoutent une force de champ cristallin modérée et une faible énergie de phonon qui se traduisent par un temps de vie des niveaux excités des ions dopants élevé. Ces caractéristiques ont donc motivé l'orientation de nos travaux vers la synthèse de ces matrices.

Ces dernières sont généralement élaborées à haute température par des techniques de céramisation classiques. Les préoccupations dans le cadre de cette étude résident principalement dans l'optimisation des performances optiques des matériaux étudiés, nous nous sommes donc intéressés au développement de ces composés par une voie de synthèse dite de chimie douce : le procédé sol-gel. Le passage par un état de sol, homogène à l'échelle moléculaire, permet en effet de maîtriser la mise en forme et les propriétés physico-chimiques du matériau final ce qui explique l'intérêt et les avantages d'un tel procédé comparé à des voies de synthèse classiques de type voie solide.

Comme nous le verrons au cours de ce mémoire, la voie sol-gel nous a permis de synthétiser plusieurs types de fluorures dont les matrices $LiLnF_4$ et $NaLnF_4$ (Ln = Y, Gd) sur lesquelles notre choix s'est porté. Après avoir mis au point le protocole de synthèse utilisant le procédé sol-gel et conduisant à l'élaboration de matrices pures, une étude des propriétés physico-chimiques et spectrales a été réalisée.

Le premier chapitre de ce manuscrit est consacré à la présentation détaillée de la problématique. La description structurale des matrices étudiées y est rappelée ainsi que les différents procédés de synthèses les plus couramment utilisés pour l'élaboration des matrices de formulation $LiLnF_4$ et $NaLnF_4$. Enfin, les processus mis en jeu au cours du procédé sol-gel sont décrits et une présentation des synthèses de fluorures utilisant ce mode d'élaboration est donnée.

Le second chapitre est dédié à l'élaboration ainsi qu'aux caractérisations structurales et morphologiques des matrices $LiLnF_4$, $NaGdF_4$ (Ln = Y, Gd) et du composite $SiO_2/LiGdF_4$, dopés ou non par les ions Eu^{3+}, élaborés sous forme de poudre ou de films.

Dans le dernier chapitre, l'étude des caractéristiques spectrales de fluorescence de ces différentes matrices est présentée. L'attention particulière accordée à l'ion Eu^{3+} se justifie non seulement par l'intense émission rouge qu'il est susceptible de générer mais aussi par ses propriétés de sonde locale. L'ensemble des résultats est discuté de façon à montrer les opportunités qu'offrent ces matériaux à être envisagés comme luminophores quantiques.

Chapitre I :

Etude bibliographique

I - Les systèmes d'éclairage et de visualisation modernes basés sur une excitation VUV

De nos jours, l'usage de dispositifs dont le fonctionnement repose sur les propriétés de luminescence de centres émetteurs, généralement des ions terres rares, fait parti de notre quotidien. Parmi eux, les plus utilisés sont incontestablement les lampes et les écrans pour l'affichage. Dans ce type d'applications, les matériaux luminescents, également appelés luminophores, ont pour fonction de convertir des radiations de haute énergie en lumière visible.

Afin de resituer la problématique de notre sujet, il convient d'expliquer les motivations ayant entraîné le développement de nouveaux dispositifs et de décrire leurs principes de fonctionnement ainsi que les conditions requises par un matériau luminescent pour convenir à de telles applications.

I.1 - Le contexte de la problématique

I.1.1 - Les lampes fluorescentes

L'idée d'employer la fluorescence pour l'éclairage remonte à la deuxième moitié du XIX^{ème} siècle avec Becquerel qui recouvrit l'intérieur des tubes Geissler avec différentes poudres fluorescentes. Cependant, ces lampes fluorescentes primitives ne trouveront pas d'application pratique du fait de leurs intensités lumineuses insuffisantes. Malgré tout, la technologie des tubes fluorescents s'est donc développée selon le schéma de Becquerel, à partir de tubes à décharge sous basse pression[1].

Une représentation schématique d'un tube fluorescent est donnée Figure I.1. Le tube d'une lampe fluorescente contient un mélange de gaz noble qui se compose d'argon, à une pression d'environ 400 Pa, et d'une faible quantité de mercure (~0,8 Pa). La lumière visible est émise grâce à deux processus simultanés. En premier lieu, une tension appliquée entre les

[1] http://fr.wikipedia.org

électrodes placées à chaque extrémité du tube génère une décharge électrique. Sous l'effet de ce courant électrique, le mélange d'argon et de vapeur de mercure est alors ionisé. Lors du retour à l'état fondamental des atomes de mercure, des radiations dans la gamme des ultraviolets (85% à 253,7nm, 12% à 184,9nm et 3% dans le reste de l'UV et du visible) sont produites. Ce rayonnement est ensuite converti en lumière visible à la surface du tube par un mélange binaire ou ternaire de poudres fluorescentes dont la composition est spécifique à la teinte de lumière que l'on désire obtenir[2].

L'utilisation des éléments de terres rares comme base de luminophores fût suggérée par Koedam et Opstelten en 1971[3]. Ainsi, c'est en 1973 que les scientifiques de Philips développèrent les premières lampes fluorescentes, réalisées à partir d'une combinaison de trois luminophores, possédant un rendement lumineux élevé et de bonnes propriétés de couleur[4].

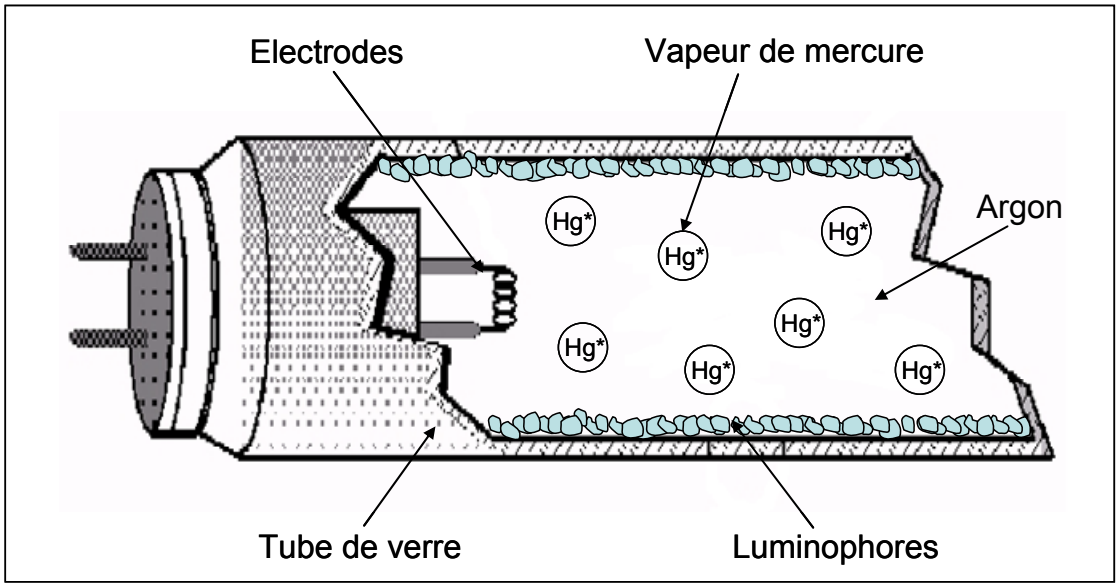


Figure I.1 : Représentation schématique d'un tube fluorescent

Aujourd'hui encore, ce concept de lampe trichromatique est largement utilisé, avec les ions Eu^{3+}, Tb^{3+} et Eu^{2+} émettant respectivement dans le rouge, le vert et le bleu. L'émission simultanée de ces trois couleurs permet de produire une lumière blanche caractéristique des tubes fluorescents. Cependant, ces lampes contiennent des fractions de matériaux

[2] G. Blasse & B. C. Grabmaier, *Luminescent Materials*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1994.

[3] M. Koedam & J.J. Opstelten, *Lighting Research and Technology* **3** (1971), 205-210.

[4] http://www.lighting.philips.com

potentiellement toxiques, notamment du mercure qui représente un risque d'un point de vue environnemental lorsqu'on brise les lampes bien que l'importance de celui-ci dans les lampes à décharge n'a cessé de diminuer depuis vingt ans. En effet, en 1980, les tubes fluorescents contenaient environ 1 gramme de mercure mais cette part est tombée entre 3 et 20 mg. Les dernières générations contiennent moins de 5 mg de mercure par tube. Cependant, on observera que si le mercure avait totalement disparu des foyers français (à l'exception de quelques tubes fluorescents souvent installés dans les parties annexes des logements, remises, garages...), il revient par la voie des lampes fluocompactes, marché en pleine expansion. Ces lampes contiennent de 3 à 5 mg de mercure.

Ainsi, environ 47 millions de tubes sont mis au rebut chaque année, ce qui représente 1.000 tonnes de lampes dont 2 à 3 tonnes de mercure. Et, même si l'importance des rejets mercuriels diminue avec la réduction du poids unitaire de mercure dans chaque lampe, les tubes rejetés aujourd'hui sont des lampes plus anciennes qui contiennent par conséquent plus de mercure. Donc, si les lampes ne présentent aucun danger direct pour la santé compte tenu des teneurs en mercure et de la consommation limitée des foyers, les problèmes se posent lors de l'élimination[5].

Depuis le 15 mai 1997, le décret 97-517 classe les fractions des tubes fluorescents et autres déchets contenant du mercure comme déchets dangereux, interdisant ainsi aujourd'hui, au titre de la loi 75-633 du 15 juillet 1975, leur stockage dans des installations recevant d'autres catégories de déchets[6]. La nouvelle réglementation française impose donc une démarche spécifique pour l'élimination et le traitement des tubes fluorescents et lampes en fin de vie. Cependant, cette réglementation est encore très imparfaitement respectée. En effet, seulement 5 % à 10 % des tubes usagés est collecté et retraité (cette proportion est de 80 % en Allemagne) ou plutôt dirigé vers un circuit de valorisation car il n'est pas certain que tous les tubes soient effectivement retraités. De plus, avec la méconnaissance de la réglementation, une certaine indifférence à l'égard des questions environnementales, l'absence de contrôles et de sanctions ainsi que le poids des habitudes, la situation n'évolue que lentement.

[5] http://www.senat.fr/

[6] « Les Lampes à Décharge et l'Environnement », *Syndicat de l'Eclairage*, 2ème édition, nov. 1997.

Ainsi, compte tenu des préoccupations environnementales grandissantes, le mercure tend dans les années à venir à disparaître complètement de ce type d'application, aussi convient-il de réfléchir à des produits de substitution. Les recherches menées actuellement[7,8] s'orientent vers des solutions s'appuyant sur des sources d'excitation « propres » autre que le mercure et sur des matériaux luminescents excitables par ces sources. Parmi les solutions envisagées, la technologie plasma est particulièrement prometteuse.

I.1.2 - Les écrans à tube cathodique

Concernant les dispositifs d'affichage, les écrans à tube cathodique (CRT « Cathodic Ray Tube ») sont les plus anciens et les plus répandus des dispositifs de visualisation.

Le tube cathodique, représenté Figure I.2 est un tube sous vide composé de trois parties principales :

- Les canons à électrons, un par composante chromatique, utilisés comme source d'excitation.
- Les venels qui permettent de diriger les faisceaux d'électrons afin de reconstituer l'image en balayant les luminophores ligne par ligne.
- Une couche de trois luminophores sur la face avant, qui sous l'impact des électrons, produisent respectivement les couleurs rouge, verte et bleue.

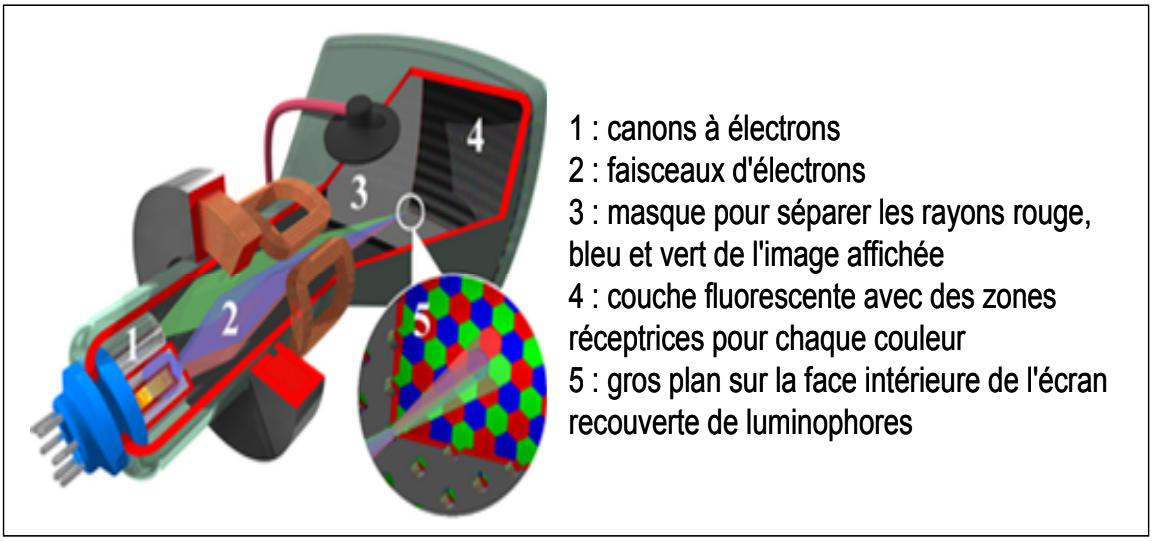


Figure I.2 : Représentation schématique d'un tube cathodique[1]

[7] T. Jüstel, H. Nikol & C.R. Ronda, *Angewandte Chemie International Edition* **37** (1998) 3084-3103.

[8] K. Toda, *Journal of Alloys and Compounds* **408-412** (2006) 665-668.

L'œil humain n'ayant pas un pouvoir séparateur suffisamment grand, la synthèse des couleurs est assurée par la superposition des émissions des trois luminophores juxtaposés (un pixel). Pour éviter les phénomènes de bavure (excitation d'un luminophore non désiré), un masque constitué d'une grille métallique permet de guider le flux d'électrons sur le bon luminophore.

Le principal atout des écrans à tube cathodique est son prix de vente qui est d'ailleurs longtemps resté un des facteurs limitant le développement des autres technologies. Outre son bas prix, ces écrans présentent un très bon rendement lumineux et le contraste, l'angle de vue ou la luminance ont longtemps été considérés comme des valeurs de référence. Cependant, ces dernières années, les écarts avec les technologies concurrentes se sont nivelés.

Les limites technologiques des tubes cathodiques sont atteintes pour les écrans de grandes dimensions, diagonale supérieure à un mètre. A ces dimensions, le poids et le volume du tube proportionnels à la diagonale deviennent trop pénalisant. Aussi, l'essor de nouvelles technologies telles que le plasma et le LCD, permettent aujourd'hui de développer des écrans plats et relativement légers. Les écrans à excitation plasma semblent cependant plus prometteurs en termes de système de grande dimension avec une haute résolution.

Que ce soit pour les domaines de l'éclairage ou de la visualisation, la technologie plasma laisse donc entrevoir des avancées significatives pour la réalisation de dispositifs modernes et sans danger pour l'environnement.

Il convient dans un premier temps de bien comprendre le principe de l'excitation plasma, et notamment le domaine spectral dans lequel le plasma irradie.

I.2 - Le plasma Néon-Xénon

A ce jour, une des solutions envisagée est l'utilisation d'un plasma constitué par un mélange de gaz nobles, pour lequel le xénon semble être un candidat prometteur. Suite à une décharge électrique, ce type de plasma fournit un rayonnement dont le spectre d'émission (Figure I.3) se caractérise par une raie fine à 147 nm résultant de la désexcitation de l'atome de xénon porté dans l'état excité $^3P_1$ vers l'état fondamental ^1S et d'une large bande centrée à

173 nm correspondant à la désexcitation radiative de l'excimère $(Xe_2^-)^*$. L'intensité relative de ces deux raies, localisées dans l'ultraviolet du vide (VUV), varie en fonction de la pression appliquée et de la composition du mélange gazeux[7].

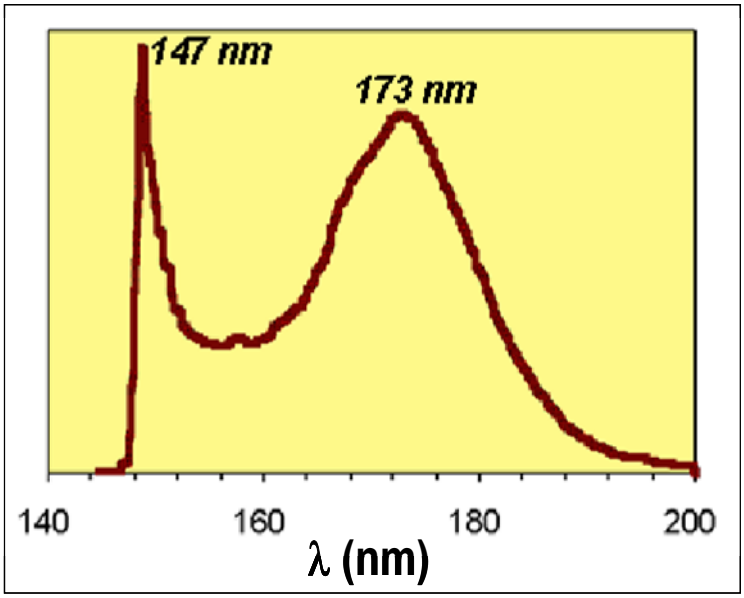


Figure I.3 : Spectre d'émission caractéristique d'un plasma Ne-Xe

L'émission d'un rayonnement lumineux visible à partir de ce plasma nécessite donc l'adjonction de luminophores capables de convertir son rayonnement VUV. Sur le même principe que les tubes fluorescents trichromatiques, l'idée est d'associer au plasma un ou plusieurs luminophores judicieusement choisis afin de générer par conversion une émission lumineuse de la couleur désirée.

Outre le fait de présenter une bande d'absorption dans le domaine du VUV, les luminophores susceptibles d'être utilisés dans les nouvelles applications fonctionnant grâce à l'énergie engendrée par ce type de plasma doivent également satisfaire à quelques autres conditions[9].

En effet, il est nécessaire que :

- Leur rendement soit élevé afin d'élaborer des dispositifs économiques.
- Ces matériaux présentent une grande stabilité chimique et colorimétrique sous irradiation VUV.

[9] R. P. Rao, *Journal of Electrochemistry Society* **150** (2003) H165-H171.

- Les coordonnées trichromatiques soient adaptées afin d'obtenir le rendu de couleur souhaité.
- Le dépôt de poudres luminescentes soit homogène et l'adhérence à la surface optimale afin d'éviter une dégradation de la qualité de la lumière émise au cours du temps.

La technologie plasma a d'ores et déjà trouvé une place au sein des nouvelles technologies telles que les nouvelles générations de lampes propres et les écrans à plasma.

I.3 - Les lampes à excitation plasma

A l'heure actuelle, l'industriel Osram a déjà développé deux gammes de lampes sans mercure nommées respectivement LINEX® et PLANON® (Figure I.4), utilisant comme source d'excitation le plasma généré par une décharge diélectrique dans une atmosphère de xénon dont le principe de fonctionnement est illustré par la Figure I.5.

Figure I.4 : Lampe PLANON®

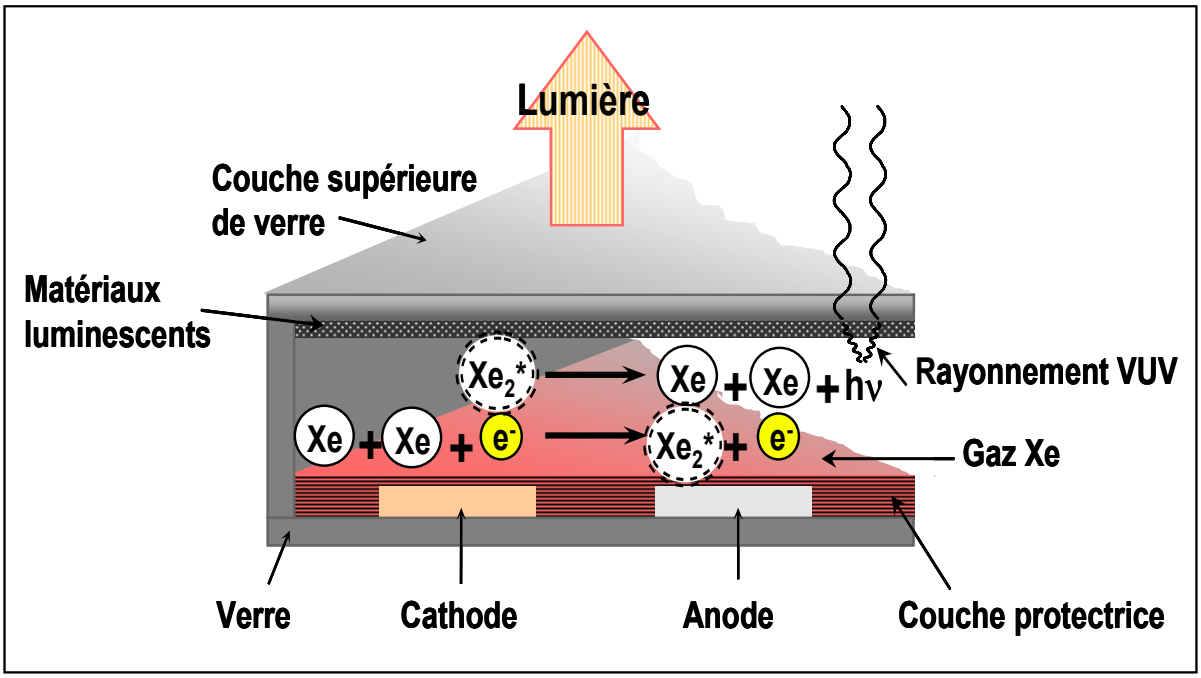


Figure I.5 : Représentation schématique d'une lampe à décharge de xénon

Les électrodes de ces lampes ont une durée de vie bien supérieure à celle des lampes fluorescentes « classiques »[10]. De plus, l'absence de mercure fait de ces lampes une source de lumière écologique. La technologie employée permet de garantir une homogénéité et une constance de l'intensité lumineuse sur toute la surface et sur une plage de températures allant de -10°C à +50°C. Enfin, dès l'allumage, cette lampe fournit instantanément un flux lumineux de 100% ce qui n'est pas le cas des lampes fluorescentes.

Cependant, ces nouveaux systèmes d'éclairage sans mercure sont seulement dédiés à des applications bien spécifiques telles que le rétro-éclairage d'écrans médicaux ou industriels et conviennent également à certains dispositifs comme les photocopieuses, fax et équipements de sécurité servant à la lecture des passeports[11].

Contrairement au plasma évoqué précédemment pour lequel le spectre d'émission présente deux signaux respectivement à 147 et 173 nm, celui du Planon® est principalement constitué de dimères (ou excimères). Son rayonnement est donc localisé autour de 173 nm.

[10] *Osram Actuel* (janvier 2001) 4-5.

[11] http://www.osram.com

Les luminophores utilisés dans ce type d'équipement sont[12] :

- Pour le rouge : (Y, Gd)BO_3:Eu^{3+}
- Pour le vert : $LaPO_4$:Tb^{3+}
- Pour le bleu : $BaMgAl_{10}O_{17}$:Eu^{2+} (BAM)

Hormis le vert, ces luminophores sont les mêmes que ceux utilisés dans les écrans à plasma (voir paragraphe I.4). Or, il a été montré que ces matériaux sont sujets au vieillissement prématuré[13], en particulier le bleu. Il est donc nécessaire de développer des luminophores mieux adaptés à ce type de décharge capables de convertir les radiations VUV en lumière visible et utilisables pour l'éclairage au quotidien.

I.4 - Les écrans à excitation plasma

Un autre secteur, pour lequel le développement de luminophores excitables sous irradiations VUV est primordial, concerne les écrans pour l'affichage.

Les écrans à plasma fonctionnent globalement sur le même principe que les lumières néon ou fluorescentes, ce sont des dispositifs qui utilisent le rayonnement électromagnétique émis dans le domaine de longueur d'onde de l'ultraviolet suite à une décharge électrique dans un gaz. Cependant, cette décharge de gaz ne contient pas de mercure, un mélange de gaz nobles inerte et non-nocif (argon 90% et xénon 10%) est utilisé à la place.

La Figure I.6 donne une représentation schématique d'un panneau à plasma couleur à courant alternatif. Le gaz est contenu dans les cellules, correspondant aux pixels, dans lesquelles une électrode ligne et une électrode colonne permettent de l'exciter. Les deux réseaux d'électrodes sont recouverts d'une couche de diélectrique, elle-même protégée par une couche de magnésie (MgO). Lorsqu'une tension électrique est appliquée, au croisement entre les deux électrodes correspondant au point qui doit être illuminé, la décharge dans le gaz rare produit un plasma froid qui rayonne dans l'ultraviolet. Le matériau fluorescent réagit à ce rayonnement en émettant lui même une lumière visible (rouge, verte ou bleue selon le

[12] P. Maestro, Rhodia, *Séminaire au Collège de France*, 2005.

[13] G. Bizarri, *Thèse de Doctorat*, Université Claude Bernard, Lyon I, 2003.

matériau). Trois points convenablement dosés vont donc reproduire la couleur et l'intensité de chaque pixel de l'image. En effet, en modulant la valeur de la tension appliquée entre les électrodes et la fréquence de l'excitation, il est possible de définir jusqu'à 256 valeurs d'intensités lumineuses, ce qui permet d'obtenir des pixels (composés de 3 cellules) de 16 777 216 couleurs (256^3)[1].

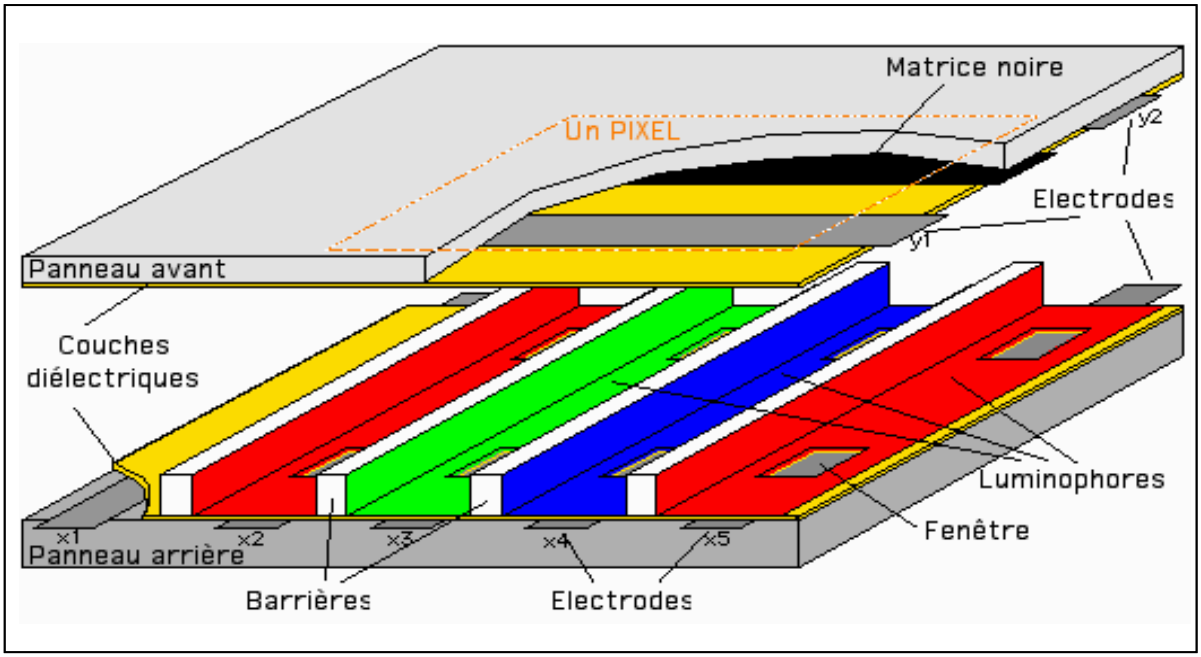


Figure I.6 : Représentation schématique d'un écran à plasma[14]

C'est au cours des années 80 que Shinoda et son équipe développèrent le premier panneau à décharge de gaz à courant alternatif[15, 16]. Cet écran fonctionnait en transmission, la décharge avait lieu derrière le luminophore qui transmettait alors la lumière visible. Peu après, ils élaborèrent un écran d'affichage de type réflexion[17]. Dans cette structure, qui est celle actuellement utilisée, la décharge est produite devant le luminophore, lui-même déposé sur le panneau arrière de l'écran, ainsi la lumière visible est transmise à l'observateur de façon direct comme le décrit la Figure I.7.

[14] http://pcml.univ-lyon1.fr/spip.php?article122

[15] T. Shinoda & A. Niinuma, "*Gas discharge panel and method for driving the same*", patent: 4638218 (1987).

[16] T. Shinoda & A. Niinuma, "*Method for driving a gas discharge panel*", patent: 4737687 (1988).

[17] T. Shinoda, M. Wakitani, T. Nanto, T. Kurai, N. Awaji & M. Suzuki, *SID 91 Digest* (1991), 724.

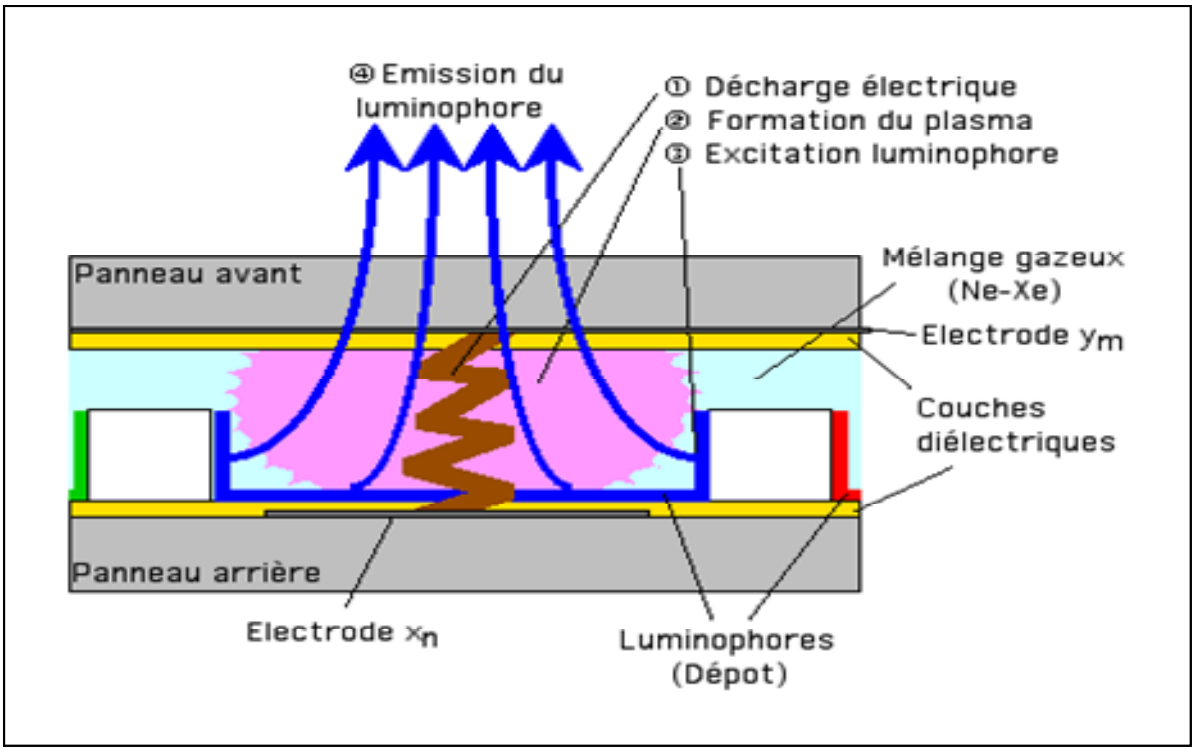


Figure I.7 : Description du fonctionnement en réflexion d'un sous-pixel[14]

Si au cours des dernières années, les recherches ont permis d'améliorer de manière significative les performances des écrans à plasma, il reste cependant encore d'importants efforts à fournir pour que ce type de technologie présente une efficacité lumineuse égale à celle des écrans à tubes cathodiques. D'autant plus que la luminance des écrans à plasma diminue de 10% en 5000 heures dans des conditions normales d'utilisation[18] car la durée de vie des luminophores actuellement utilisés reste limitée, leur dégradation par l'excitation VUV en étant la cause.

Ainsi, la technique spécifique utilisée dans les panneaux à plasma impose une recherche de luminophores adaptés, devant satisfaire à des contraintes constructeurs spécifiques[14] parmi lesquelles :

- un temps de déclin de fluorescence inférieur à 10 ms,
- une stabilité sous irradiation VUV ($I_{10000h}=I_0/2$),
- un rendement quantique externe supérieur à 80%,
- des coordonnées trichromatiques spécifiques (bleu : $x<0,15$ et $y<0,06$; vert : $x<0,21$ et $y>0,71$; rouge : $x>0,65$ et $y<0,35$).

[18] J.P. Bœuf, *Journal of Physics D: Applied Physics* **36** (2003) R53-R79.

A l'heure actuelle, les luminophores utilisés :

- $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$ (452 nm) pour le bleu,
- $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ (525 nm) et $BaAl_{12}O_{19}:Mn^{2+}$ (515 nm) pour le vert,
- $Y_2O_3:Eu^{3+}$ (610 nm) et $Y_{0,65}Gd_{0,35}BO_3:Eu^{3+}$ (595 et 610 nm) pour le rouge,

présentent des faiblesses non négligeables.

En effet, le luminophore bleu perd de son efficacité lumineuse en étant dégradé sous l'excitation VUV[19]. De plus, le composé $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ utilisé pour la couleur verte présente une post-luminescence évidente. L'enregistrement du temps de déclin indique que l'intensité du signal est encore égal à 10%, 17,8 ms après que l'excitation plasma est eue lieu[20]. Enfin, concernant la couleur rouge, $Y_{0,65}Gd_{0,35}BO_3:Eu^{3+}$ émet à une longueur d'onde trop proche du orange et, si la couleur émise par $Y_2O_3:Eu^{3+}$ est bien meilleure, ce composé n'absorbe que faiblement les rayonnements VUV. En effet, les rendements de conversion de ce dernier sont seulement de 60% à 147 nm et proche de 80% autour de 173 nm[18].

Le tableau ci-dessous donne un récapitulatif des différents problèmes liés à chaque luminophore.

Tableau I.1 : Inconvénients des luminophores actuels

Couleur	Luminophore	Longueur d'onde	Inconvénients
Bleu	$BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$	452 nm	Perte d'efficacité lumineuse sous excitation VUV
Vert	$Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ $BaAl_{12}O_{19}:Mn^{2+}$	525 nm 515 nm	Post luminescence /
Rouge	$Y_2O_3:Eu^{3+}$ $Y_{0,65}Gd_{0,35}BO_3:Eu^{3+}$	610 nm 595 et 610 nm	Faible absorption des rayons VUV Couleur orangée

[19] B. Moine & G. Bizarri, *Optical Materials* **28** (2006) 58-63.

[20] N. Joffin, B. Cailler, A. Garcia, P. Guillot, J. Galy, A. Fernandes, R. Mauricot & J. Dexpert-Ghys, *Optical Materials* **28** (2006) 597-601.

C'est pourquoi les recherches actuelles portent essentiellement sur les luminophores eux-mêmes, avec pour objectif l'élaboration de nouveaux matériaux luminescents présentant une forte efficacité lumineuse sous excitation VUV ou l'amélioration des propriétés physico-chimiques des luminophores existants en développant de nouveaux protocoles de synthèse, par chimie douce par exemple.

I.5 - Conclusion

Que ce soit dans les lampes sans mercure ou les écrans à plasma, les matériaux luminescents actuellement utilisés pour convertir le rayonnement VUV en lumière visible sont constitués d'une matrice à base d'oxydes dopée par des ions de terres rares. Au vu, de l'enjeu économique que représentent les sources d'excitation plasma pour les domaines de l'éclairage et de la visualisation, il convient d'optimiser le rendement de conversion VUV-visible. Bien que les recherches actuelles portent sur la partie électronique du système, une activité forte est consacrée aux luminophores eux-mêmes.

L'optimisation des composés déjà existants passe par l'amélioration de la morphologie du luminophore (poudre monodisperse, faible taille de grains, mise en forme particulière) grâce à la mise en place de nouveaux protocoles de synthèse tels que l'élaboration par voie sol-gel.

Une seconde option est d'élaborer de nouvelles compositions, cette solution ouvre la voie à un nouveau concept reposant sur la synthèse de luminophores quantiques. Ces matériaux ont la capacité d'émettre deux photons visibles par photon VUV absorbé.

Afin de synthétiser ces nouveaux composés, il convient non seulement d'étudier les propriétés de la matrice hôte mais également d'envisager de nouvelles combinaisons d'ions terres rares.

II - Les luminophores quantiques pour le VUV

Le besoin de développer de nouveaux luminophores est à l'origine de l'intérêt croissant porté à la spectroscopie des terres rares dans la région spectrale de l'ultraviolet du

vide ($E > 50000\ cm^{-1}$, $\lambda < 200$ nm). Etant donnée que l'énergie d'un photon VUV correspond à plus du double de celle d'un photon visible, il est donc théoriquement possible d'obtenir un rendement quantique de conversion supérieur à 100% en utilisant des luminophores adaptés. Ce phénomène est appelé mécanisme de conversion ou division de photons ou encore cascade de photons. Afin de produire plus d'un photon visible après absorption d'un photon VUV, trois possibilités peuvent être envisagées. Soit les processus permettant la division de photons ont lieu directement au sein des niveaux de la matrice hôte, soit à partir des niveaux du centre émetteur grâce à un unique ion terre rare ou bien en combinant différents ions lanthanidiques. Un article de revue, écrit par Cees Ronda, décrit le principe et expose les perceptives qu'ouvrent ces différents mécanismes[21].

Le premier principe, permettant de doubler le nombre de photons directement grâce aux propriétés afférentes à la matrice, impose que l'énergie des photons de la source d'excitation soit au moins le double de l'énergie de la bande interdite du matériau correspondant à l'écart énergétique entre la bande de conduction et la bande de valence. Ceci est nécessaire pour porter un électron dans un état excité très haut en énergie dans la bande de conduction et pour qu'ensuite l'excès d'énergie puisse être utilisé pour porter un second électron au delà de la bande interdite. Ainsi, en excitant un unique photon, deux paires électron-trou sont créées. Ces dernières en se recombinant émettent deux photons pour chaque photon absorbé.

De plus, pour éviter que le matériau n'absorbe la lumière visible, la largeur de la bande interdite doit être au minimum de 3 eV (Annexe A : Tables de conversion). Ainsi, l'utilisation d'une décharge du xénon dont l'émission principale se situe entre 6 et 8 eV pourrait convenir à ce type de mécanisme. Cependant, il a été montré qu'une excitation 2,5 fois plus importante que l'écart énergétique entre la bande de valence et la bande de conduction du matériau est nécessaire pour que le rendement quantique soit supérieur à 1, ce qui correspond à une énergie supérieure à 9 eV pour les matériaux étudiés. Ceci rend donc impossible l'utilisation de ce dispositif dans les systèmes utilisant le xénon comme source d'excitation.

En ce qui concerne l'utilisation d'un ou plusieurs ions lanthanidiques, il convient de souligner que les processus permettant la multiplication de photons dépendent non seulement

[21] Cees Ronda, *Journal of Luminescence* **100** (2002) 301-305.

de la position des niveaux d'énergie du centre optique mais également des caractéristiques spécifiques à la matrice hôte. En effet, une bonne séparation des niveaux énergétiques de la terre rare est nécessaire pour la mise en place du doublage de photons. Or, si la position en énergie des niveaux 4f n'est que faiblement influencée par l'environnement cristallin, en revanche la position énergétique des bandes dépend dans une large mesure de la nature et de la structure du réseau hôte. Aussi un choix judicieux de la matrice hôte est nécessaire pour que la division de photons se déroule efficacement.

II.1 - Choix de la matrice hôte

La division de photons par émission séquentielle de deux photons visibles à partir d'un unique centre luminescent via un processus en cascade fût observée pour la première fois dans les fluorures de type YF_3 dopés par l'ion Pr^{3+} ($4f^2$) et reportée simultanément par les chercheurs de Philips et General Electric en 1974[22, 23, 24].

Le processus de division de photons par transfert d'énergie, représenté schématiquement Figure I.8, a pour siège le niveau $^1S_0$. Les émissions radiatives sont principalement dues aux transitions $^1S_0 \rightarrow {}^1I_6$ et $^3P_0 \rightarrow {}^3H_J$, ^3F_J et il en résulte une efficacité de conversion VUV-visible supérieure à 140%.

Dans les oxydes, les états $4f^45d$ sont généralement plus bas en énergie que dans les fluorures, rendant quasi improbable l'émission en cascade à partir du niveau $^1S_0$. Néanmoins, il a été montré récemment que le mécanisme de division de photons par transfert d'énergie observé avec le Pr^{3+} pouvait également se produire dans certains borates et aluminates pour lesquels la force du champ cristallin est faible en raison du haut degré de coordination de l'ion Pr^{3+} (10 ou 12)[25, 26, 27].

[22] J. L. Sommerdijk, A. Bril & A. W. de Jager, *Journal of Luminescence* **8** (1974) 341-343.

[23] J. L. Sommerdijk, A. Bril & A. W. de Jager, *Journal of Luminescence* **9** (1974) 288-296.

[24] W. W. Piper, J. A. DeLuca & F. S. Ham, *Journal of Luminescence* **8** (1974) 344-348.

[25] A. M. Srivastava, D.A. Doughty & W.W. Beers, *Journal of Electrochemistry Society* **143** (1996) 4113-4116.

[26] A. M. Srivastava & W. W. Beers, *Journal of Luminescence* **71** (1997) 285-290.

[27] A. M. Srivastava, D.A. Doughty & W.W. Beers, *Journal of. Electrochemistry Society* **144** (1997) L190-L192.

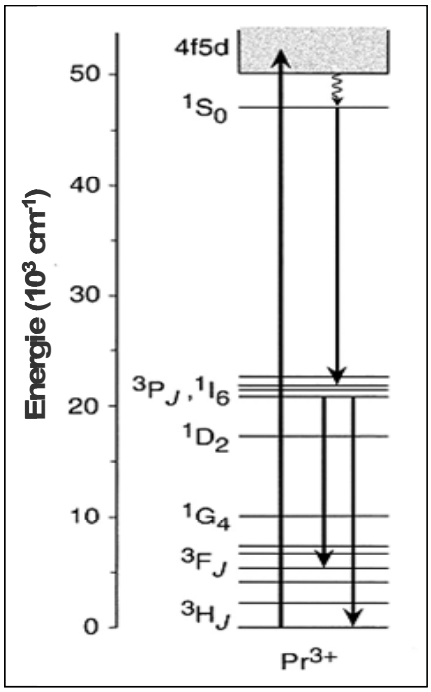


Figure I.8 : Schéma des niveaux d'énergie de Pr^{3+}, mettant en évidence la possibilité du doublage de photon

Les fluorures restent cependant des matériaux de référence pour la conversion de photons car ils présentent des propriétés optiques singulières que nous allons décrire dans le paragraphe suivant.

II.1.1 - Propriétés optiques des fluorures[28]

Les fluorures possèdent des caractéristiques spécifiques qui confèrent des propriétés de luminescence particulières aux ions de terres rares introduits comme dopants.

Tout d'abord, le fluor étant l'élément le plus électronégatif de la classification périodique (selon l'échelle de Pauling, $\chi_F = 3,98$), l'interaction électrostatique entre les ions de charges opposées est donc particulièrement élevée au sein des composés fluorés, ce qui se traduit par une largeur de bande interdite importante. De ce fait, les fluorures présentent une grande transparence sur une large partie de la gamme spectrale et les émissions à partir des niveaux hauts en énergie des ions terres rares insérés sont rendues possibles. En particulier, des transitions radiatives 5d → 4f, situées dans le domaine VUV ont été observées pour les

[28] T. Nakajima, B. Zemva & A. Tressaud, *Advanced Inorganic Fluorides*, Elsevier Science S. A., 2000.

ions Nd^{3+}, Er^{3+} et Tm^{3+} dans différentes matrices fluorées[29, 30, 31]. Ces émissions à courtes longueurs d'ondes (160-170nm) sont le résultat d'un accroissement de la stabilité des configurations $4f^n$ possédant des spins parallèles avec l'augmentation du nombre d'électrons.

Egalement en raison de son électronégativité très élevée, le fluor est l'élément qui induit le plus faible effet néphélauxétique. En conséquence, le caractère fortement ionique des liaisons formées au sein des complexes fluorés limite l'abaissement des niveaux énergétiques comparativement à leurs positions dans l'ion libre. De même, la force du champ cristallin qui dépend de la nature des ligands est donc relativement modérée dans les fluorures, c'est-à-dire qu'elle est inférieure à celle présente dans les oxydes mais cependant plus forte que dans certains halogénures. Ainsi, si dans les oxydes l'effet néphélauxétique et l'éclatement produit sous l'action du champ cristallin déplacent fortement la position des niveaux formés à partir des orbitales externes, il n'en est pas de même dans les fluorures (Annexe B : Eclatements des niveaux d'énergie des ions lanthanides).

Le mélange entre les états de parités opposés, c'est-à-dire avec des moments orbitaux angulaires quantiques (l) différents, a également pour conséquence de modifier les règles de sélection (Annexe C : Règles de sélection) qui régissent les transitions entre les états des centres émetteurs au sein des matériaux. En effet, dans la configuration fondamentale des ions lanthanides trivalents libres, les transitions dipolaires électriques sont normalement interdites puisque les orbitales des états initiaux et finaux sont de mêmes parités. Cependant, des transitions peuvent tout de même se produire en raison du panachage entre les états de parités opposés lorsque $\Delta l = \pm 1$ et que le moment de spin reste inchangé ($\Delta S = 0$). On parle alors de transitions dipolaires électriques forcées. Les spectres d'émission caractéristiques de ces transitions intra-configurationnelles forcées présentent des raies étroites et les temps de vie des états excités de ce type de transitions sont longs (de l'ordre de la milliseconde), d'autant plus au sein des matrices fluorures. En effet, le temps de vie de l'état $^4F_{3/2}$ de l'ion Nd^{3+}, à partir duquel a lieu l'émission laser à 1,06 µm (transition $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$), s'élève à 700 µs dans LaF_3, alors qu'il est de l'ordre de 260 µs dans Y_2O_3, 220 µs dans $LaCl_3$ et 60 µs dans γ-LaS_3.

[29] J. Becker, J. Y. Gesland, N. Yu. Kirikova, J. C. Krupa, V.N. Makhov, M. Runne, M. Queffelec, T.V. Uvarova & G. Zimmerer, *Journal of Luminescence* **78** (1998) 91-96.

[30] J. Becker, J. Y. Gesland, N. Yu. Kirikova, J. C. Krupa, V. N. Makhov, M. Runne, M. Queffelec, T. V. Uvarova & G. Zimmerer, *Journal of Alloys and Compounds* **275-277** (1998) 205-208.

[31] E. Sarantopoulou, Z. Kollia & A. C. Cefalas, *Microelectronic Engineering* **57-58** (2001) 93-99.

Ainsi, les intensités des émissions dans les fluorures restent relativement intenses bien que ces transitions ne respectent pas les règles de Laporte.

Enfin, la probabilité des transitions non-radiatives entre les niveaux 4f des ions lanthanides (transitions multi-phonons) est réduite avec l'augmentation de l'écart avec le prochain niveau d'énergie inférieure et avec la diminution des énergies de phonons. Or, dans les fluorures, les fréquences de phonons sont faibles, avec des énergies qui se situent dans un domaine compris typiquement entre 400 cm^{-1} et 500 cm^{-1} (CaF_2 : 465 cm^{-1}, $LiYF_4$: 490 cm^{-1}). Pour comparaison, l'énergie moyenne des phonons dans les oxydes est de 1400 cm^{-1}.

Il a été montré que pour que la probabilité d'un déclin non-radiatif devienne négligeable l'écart énergétique entre les niveaux doit dépasser de 4 à 5 fois les énergies de phonons les plus élevées de la matrice hôte[32]. Ainsi, en raison de la faible énergie de phonons et du faible éclatement par le champ cristallin des niveaux J dans les fluorures, même pour les ions Ln^{3+} ayant des niveaux faiblement espacés tels que Ho^{3+}et Er^{3+}, cette condition est remplie pour différents niveaux qui dans les oxydes ont un déclin principalement non-radiatif. C'est le cas du niveau $^4S_{3/2}$ de l'ion Er^{3+} émettant dans le vert qui est séparé du prochain niveau le plus bas par seulement 3000 cm^{-1}.

Les fluorures présentent donc des critères favorables à l'obtention d'un luminophore VUV efficace. En effet, leur large bande interdite autorise les émissions à partir des niveaux de haute énergie qui peuvent être excités dans le VUV. Les faibles énergies de phonons limitent les transitions non-radiatives et les temps de vie importants des niveaux excités favorisent l'obtention d'émissions intenses.

Parmi les fluorures, les matrices $ALnF_4$ (A : ion alcalin, Ln : ion lanthanidique) qui ont fait l'objet de nombreux travaux pouvant servir de références ont particulièrement retenu notre attention.

II.1.2 - Descriptions structurales

Les tétrafluorures de type $LiLnF_4$ et $NaLnF_4$ (Ln = Y, Gd), auxquels nous avons consacré notre étude représentent des composés de référence dans le domaine de l'optique.

[32] G. Blasse, *Material Chemistry Physical* **16** (1987) 201-236.

Leurs paramètres structuraux sont connus et plusieurs études ont permis de lever les quelques ambigüités et incertitudes qui pouvaient subsister, notamment dans le cas de $NaLnF_4$.

a - Structure cristalline de $LiLnF_4$ (Ln = Y, Gd)

Les premières données structurales concernant la phase $LiYF_4$ ont été enregistrées par Thoma *et al.* en 1961 grâce à une étude effectuée sur monocristal[33]. Le diagramme d'équilibre du système $LiF\text{-}YF_3$ (Annexe D :Diagrammes de phases) révèle la formation d'une unique phase de composition $LiF.YF_3$. Les comparaisons des formules, des symétries du cristal et des dimensions de la matrice dans $LiYF_4$ et $CaWO_4$ (scheelite) montrent que ces composés sont iso-structuraux. Ainsi, à pression atmosphérique, $LiYF_4$ et $LiGdF_4$ cristallisent dans le système quadratique avec le groupe d'espace $I4_1/a$. Les sites 4a occupés par les ions Y^{3+} ou Gd^{3+} possèdent une symétrie ponctuelle S_4. Les caractéristiques cristallographiques et les coordonnées atomiques de ce type de composés sont regroupées respectivement dans les Tableaux I.2 et I.3.

Tableau I.2 : Caractéristiques cristallographiques des matrices de type $LiLnF_4$ (Ln = Y^{3+}, Gd^{3+})

Système cristallin– Groupe d'espace	Quadratique - $I4_1/a$ (n° 88)
Paramètres de maille de $LiYF_4$[34]	a = 5,164(1) Å c = 10,741(2) Å V = 286,5(1) $Å^3$
Paramètres de maille de $LiGdF_4$[35] Rq : les incertitudes ne sont pas données par l'auteur	a = 5,219 Å c = 10,97 Å V = 298,80 $Å^3$
Nombre de motifs par maille	Z = 4

[33] R. E. Thoma, C. F. Weaver, H. A. Friedman, H. Insley, L. A. Harris & H. A. Yakel, *Journal of Physical Chemistry* **65** (1960) 1096-1099.

[34] E. Garcia & R. R. Ryan, *Acta Crystallographica* **C49** (1993) 2053-2054.

[35] N. Takeuchi, S. Ishida, A. Matsumura & Y. Ishikawa, *Journal of Physical Chemistry B* **108** (2004), 12397-12403.

Tableau I.3 : Coordonnées atomiques dans la maille du composé $LiYF_4$[34]

Atomes	Sites	Taux d'occupation	x	y	z
Y	4b	1	0	1/4	5/8
Li	4a	1	0	1/4	1/8
F	16f	1	0,2183(2)	0,5855(2)	0,5437(1)

La Figure I.9 donne une représentation de la structure scheelite $LiLnF_4$ projetée suivant [1 0 0] et [0 0 1]. Le polyèdre de coordination du lithium est un tétraèdre constitué d'atomes de fluor situés à équidistance de l'ion alcalin (1,898(1) Å) dans la matrice $LiYF_4$. Les huit atomes de fluor entourant l'ion Ln^{3+} forment quant à eux un dodécaèdre avec des distances Ln-F réparties en deux groupes de quatre. Dans le composé $LiYF_4$, les distances Y-F sont égales à 2,244(1) et 2,297(1) Å[34]. Concernant la matrice $LiGdF_4$, aucun résultat relatif aux distances Gd-F et Li-F dans la structure n'a été répertorié.

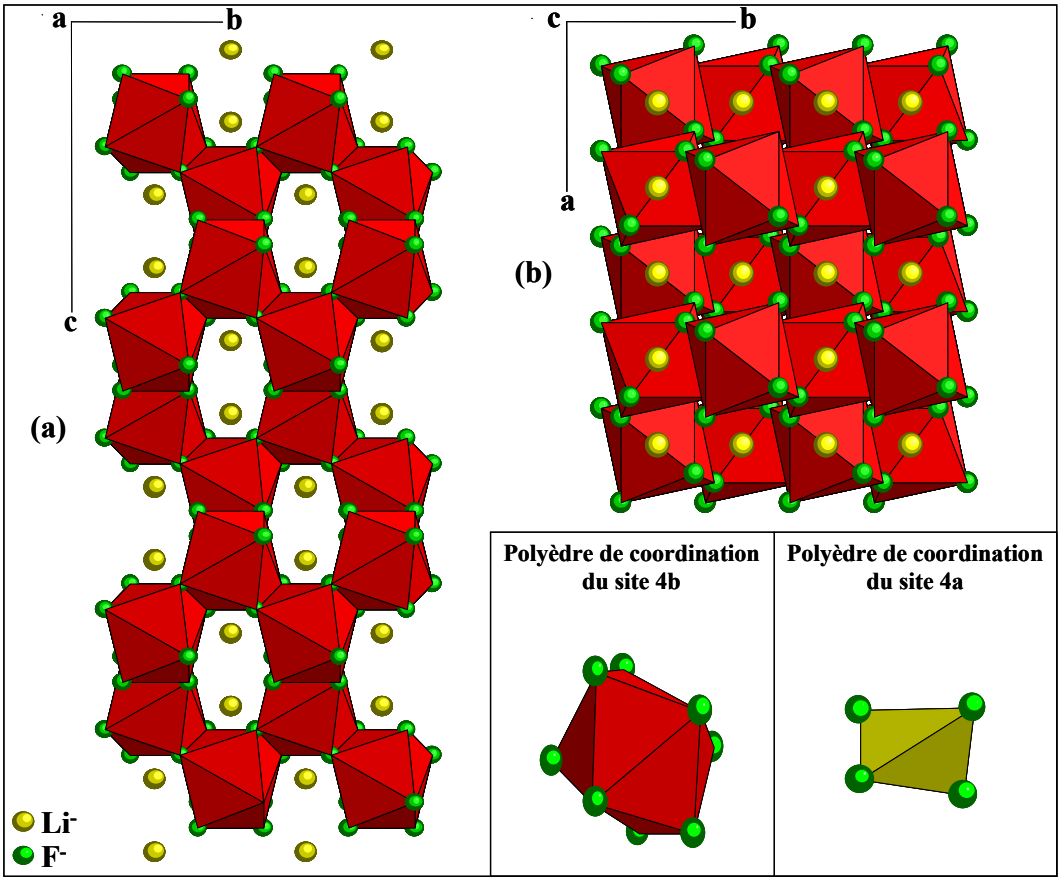


Figure I.9 : Représentations de la structure cristalline de $LiLnF_4$ dans le système quadratique projetée suivant (a) [100] et (b) [001]

b - Structures cristallines de $NaLnF_4$ (Ln = Y, Gd)

C'est en 1966, qu'une caractérisation complète des systèmes $NaF\text{-}LnF_3$ pour l'ensemble des lanthanides fût réalisée par Thoma *et al.*[36].

Un équilibre, entre les trois types de phases cristallines suivantes, résulte de la réaction entre le composé NaF et des lanthanides trifluorés (LnF_3) : une phase hexagonale ($1{,}5NaF.1{,}5LnF_3$), une phase cubique à haute température dont la composition est variable et une phase orthorhombique $5NaF.9LnF_3$. De plus, deux autres solides métastables ont été observés, $5NaF\text{-}3LnF_3$ de structure orthorhombique et $NaF\text{-}LnF_3$ possédant une symétrie basse mais inconnue (Annexe D : Diagrammes de phases).

Dans le cas particulier de la réaction entre NaF et GdF_3, la formation de la phase orthorhombique n'est pas observée, seules les deux phases de structure hexagonale et cubique sont en équilibre. Ainsi, nous avons choisi de nous limiter à la description structurale de ces deux phases et ce malgré l'existence de la phase orthorhombique pour le composé $NaYF_4$.

Une étude cristallographique réalisée par diffraction X sur poudre a montré que pour le système hexagonal, groupe d'espace $P\bar{6}$, les paramètres de maille de $NaGdF_4$ correspondent à : a = 6,035(2) Å et c = 3,614(1) Å[37]. Quant au composé $NaYF_4$, l'étude sur monocristal effectuée au laboratoire par D. Zakaria a permis d'obtenir les paramètres suivants : a = 5,975(1) Å et c = 3,533(1) Å[38]. De plus, ces travaux ont révélé que, dans les composés possédant cette structure, les cations Na^+ et Ln^{3+} se répartissent sur trois sites cristallographiques à savoir 1a (0, 0, 0), 1f (2/3, 1/3, 1/2) tous deux de symétrie ponctuelle C_{3h} et 2h (1/3, 2/3, $\bar{z}$) de symétrie C_3[39]. Les caractéristiques cristallographiques de ces fluorures sont résumées dans les Tableaux I.4, I.5 et I.6. La structure propre à la matrice $Na_{1,5}Gd_{1,5}F_6$ n'ayant pas été résolue, les valeurs des coordonnées atomiques sont données pour $Na_{1,5}Eu_{1,5}F_6$ sachant que seules les positions x et y des atomes de fluor sont légèrement différentes, ce décalage étant dû à l'écart entre les rayons ioniques des ions Eu^{3+} et Gd^{3+}.

[36] R. E. Thoma, H. Insley & M. Hebert, *Inorganic Chemistry* **7** (1966) 1222-1229.

[37] A. Mech, M. Karbowiak, L. Kpęiński, A. Bednarkiewicz & W. Stręk, *Journal of Alloys and Compounds* **380** (2004) 315-320.

[38] D. Zakaria, *Thèse de Doctorat*, Clermont II, 1997.

[39] D. Zakaria, R. Mahiou, D. Avignant & M. Zahir, *Journal of Alloys and Compounds* **257** (1997) 65-68.

Tableau I.4 : Caractéristiques cristallographiques de $Na_{1,5}Ln_{1,5}F_6$ (Ln = Y, Gd)

Système cristallin – Groupe d'espace	Hexagonale - $P\bar{6}$ (n° 174)
Paramètres de maille $NaYF_4$	a = 5,975(1) Å c = 3,533(1) Å V = 109,23 Å^3
Paramètres de maille $NaGdF_4$	a = 6,035(2) Å c = 3,614(1) Å V = 113,99 Å^3
Nombre de motif par maille	Z = 1

Tableau I.5 : Coordonnées atomiques dans la maille hexagonale $Na_{1,5}Y_{1,5}F_6$[38]

Atomes	**Sites**	**Taux d'occupation**	**x**	**y**	**z**
Y	1a	1	0	0	0
Y, Na	1f	1	2/3	1/3	1/2
Na	2h	1/2	1/3	2/3	0,329(1)
F1	3j	1	0,6372(7)	0,5948(6)	0
F2	3k	1	0,2435(5)	0,2602(6)	1/2

Tableau I.6 : Coordonnées atomiques dans la maille hexagonale $Na_{1,5}Eu_{1,5}F_6$[39]

Atomes	**Sites**	**Taux d'occupation**	**x**	**y**	**z**
Eu	1a	1	0	0	0
Eu, Na	1f	1	2/3	1/3	1/2
Na	2h	1/2	1/3	2/3	0,329(1)
F1	3j	1	0,6368(5)	0,5940(5)	0
F2	3k	1	0,2449(4)	0,2649(4)	1/2

La projection de la structure cristalline du composé $Na_{1,5}Ln_{1,5}F_6$ (Ln = Y, Gd) est représentée Figure I.10(a) selon la direction [0 0 1] et Figure I.10(b) selon la direction [1 0 0].

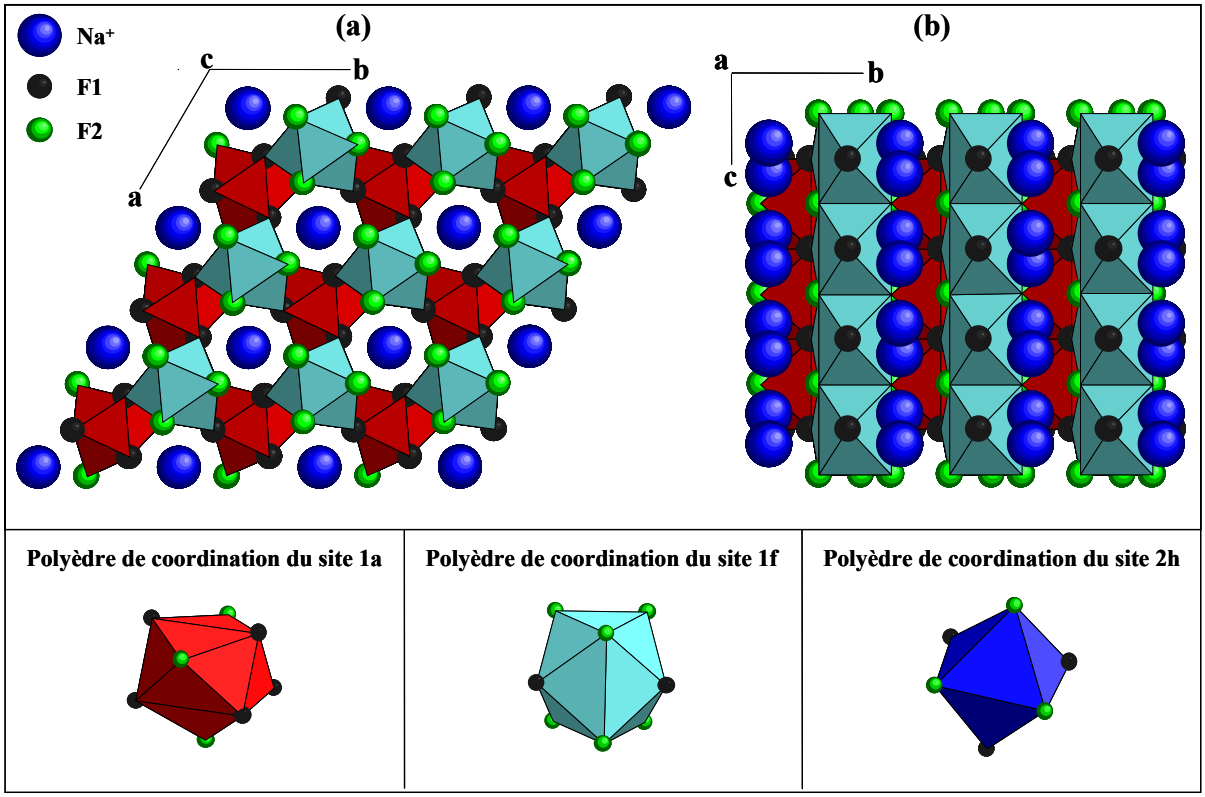


Figure I.10 : Représentations de la structure cristalline de $NaLnF_4$ (Ln = Y, Gd) dans le système hexagonal

Le prisme trigonal tricapé (coordinance 9) constitutif du site 1a est intégralement occupé par les ions lanthanidiques. Les trois sommets des pyramides à base rectangulaire sont composés d'atomes de fluor F1 et les sommets du prime droit triangulaire de fluor F2. Le site 1f accommode en distribution statistique les ions Na^+ et Ln^{3+} à raison de 50% chacun. Les cations sont entourés de neuf ions fluor formant également un prisme trigonal tricapé. Contrairement au site 1a, ici, les trois sommets des pyramides à base rectangulaire sont occupés par des fluors de type F2 et les sommets du prime droit triangulaire sont constitués d'atomes de fluor F1. Le site 2h est partiellement rempli par les ions Na^+ avec un taux d'occupation de 50%. Ces ions Na^+ sont hexacoordinés par les ions fluor sous forme d'un octaèdre déformé.

Les distances cations-anions sont reportées dans le Tableau I.7 pour les composés $Na_{1,5}Y_{1,5}F_6$ et $Na_{1,5}Eu_{1,5}F_6$.

Tableau I.7 : Distances interatomiques entre les anions et cations au sein des différents polyèdres (Å)

Site	Liaison	$NaYF_4$	$NaEuF_4$
1a	Ln – F_1	2,305(3)	2,337(3)
	Ln – F_2	2,322(2)	2,387(2)
1f	Ln, Na – F_1	2,422(3)	2,472(2)
	Ln, Na – F_2	2,341(3)	2,372(2)
2h	Na – F_1	2,422(6)	2,409(4)
	Na – F_2	2,265(4)	2,298(3)

La phase cubique $NaLnF_4$, quant à elle, possède une structure de type fluorine (CaF_2) dont le groupe d'espace est noté $Fm\bar{3}m$[40]. Dans l'étude réalisée sur les systèmes NaF-LnF_3, Thoma *et al.* donnent la valeur a_0 = 5,4473 Å comme paramètre de maille lorsque le cation lanthanidique utilisé est l'yttrium[41] et a_0 = 5,550 Å pour le gadolinium[36]. Dans cette structure, les cations occupent un seul type de site cristallographique noté 4a de symétrie ponctuelle O_h. Les caractéristiques cristallographiques sont données dans le Tableau I.8 et les coordonnées atomiques dans le Tableau I.9.

Tableau I.8 : Caractéristiques cristallographiques de $NaYF_4$ et $NaGdF_4$ cubique

Système cristallin – Groupe d'espace	Cubique - $Fm\bar{3}m$ (n° 225)
Paramètres de maille de $NaYF_4$	a = 5,4473 Å V = 161,64 $Å^3$
Paramètres de maille de $NaGdF_4$	a = 5,550 Å V = 170,95 $Å^3$
Nombre de motif par maille	Z = 1

[40] M. D. Mathews, B. R. Ambekar, A. K. Tyagi & J. Köhler, *Journal of Alloys and Compounds* **337** (2004) 162-166.

[41] R. E. Thoma, G. M. Hebert, H. Insley & C. F. Weaver, *Inorganic Chemistry* **2** (1963) 1005-1012.

Tableau I.9 : Coordonnées atomiques dans la maille $NaLnF_4$ cubique

Atomes	Sites	Taux d'occupation	x	y	z
Ln, Na	4a	1	0	0	0
Ln, Na	4a	1	0	1/2	1/2
F	8c	1	1/4	1/4	1/4

La Figure I.11 donne une représentation de la structure cristalline de $NaLnF_4$ dans le système cubique, les sites du réseau cubique face centrée sont occupés par les ions Na^+ et Ln^{3+}, distribués de manière statistique avec un taux d'occupation égal à 50% pour chaque cation. Les atomes de fluor forment un cube autour de chaque cation et pour chaque cube dont le centre est occupé par un cation, il y a un cube vide formé par les huit atomes de fluor au centre de la maille. Les distances Ln, Na-F ont pu être calculées à partir du volume de la maille, les valeurs sont les suivantes : 2,36 Å pour Y, Na-F et 2,40 Å pour Gd, Na-F.

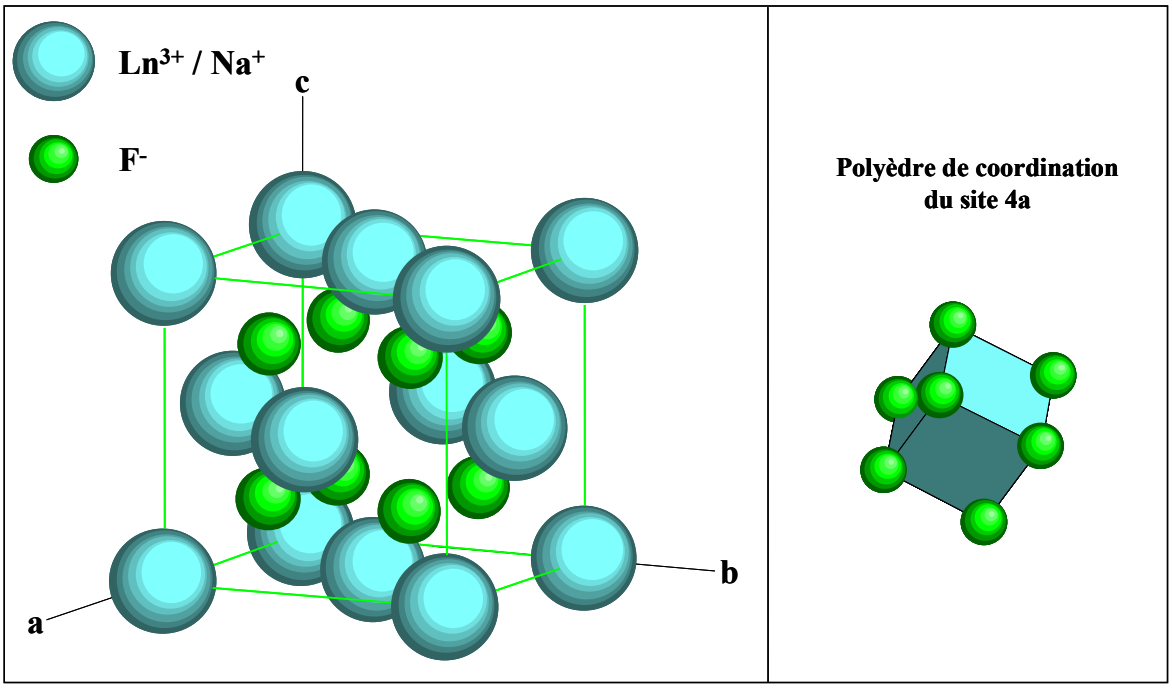


Figure I.11 : Représentation de la structure cristalline de $NaLnF_4$ dans le système cubique

Afin d'obtenir un matériau céramique possédant des propriétés de luminescence intéressantes, il est nécessaire d'introduire au sein de la matrice des ions de terres rares dont le choix sera spécifique aux applications visées.

II.2 - Choix des ions de terres rares

Un ion porté dans un état excité, sous l'effet d'un apport d'énergie extérieur réintègre son état fondamental avec le plus souvent émission de lumière. Dans le cas des ions de terres rares trivalents de structure électronique (cœur)[46] $4f^n$ ($5s^2$, $5p^6$), la sous-couche interne non remplie $4f^n$ est séparée de l'environnement de l'ion par les deux sous-couches saturées $5s^2$ et $5p^6$. Les interactions entre les fonctions d'onde de ces électrons et celles du cortège électronique des ions voisins dans un édifice cristallin sont alors faibles. Or, ce sont ces électrons 4f qui jouent un rôle primordial dans les propriétés spectroscopiques de ces éléments dits de « transition interne ». Ainsi, les spectres de luminescence se composent de raies très fines caractéristiques des transitions entre états électroniques purs.

II.2.1 - Le mécanisme de division de photons par transfert d'énergie

Le concept de division de photons par transfert d'énergie[42, 43] est illustré Figure I.12, les niveaux d'énergie de deux types d'ions, respectivement I et II, y sont représentés.

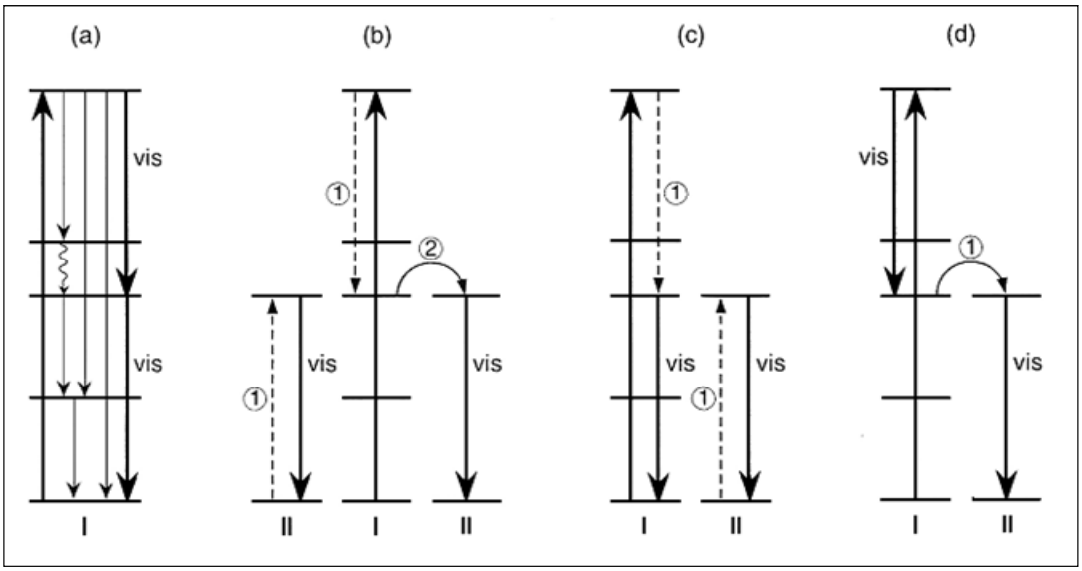


Figure I.12 : Diagrammes des niveaux d'énergie de deux types d'ions de terres rares (I et II) illustrant le mécanisme de division de photons par transfert d'énergie[42]

[42] R. T. Wegh, H. Donker, K. D. Oskam & A. Meijerink, *Journal of Luminescence* **82** (1999), 93-104.

[43] K. D. Oskam, R. T. Wegh, H. Donker, E. V. D. van Loef & A. Meijerink, *Journal of Alloys and Compounds* **300-301** (2000) 421-425.

Il est théoriquement possible d'émettre deux photons visibles à partir d'un unique ion de terre rare en excitant un niveau de haute énergie (Figure I.12(a)), cependant l'efficacité quantique de conversion visible est limitée par d'éventuelles pertes dues à des émissions compétitives dans le domaine de l'infrarouge ou de l'ultraviolet. Grâce à la théorie de Judd-Ofelt[44,45] le rapport entre les émissions produites dans le domaine visible et celles émissent dans l'infrarouge et l'ultraviolet peut-être estimé.

Ainsi, les calculs théoriques révèlent que pour l'ion Pr^{3+}, dont le processus d'émission en cascade de photons a été mis en évidence dans plusieurs matrices hôtes (II.1 - Choix de la matrice hôte), il est théoriquement possible d'obtenir un rendement quantique de conversion égale à 199%[46]. Malheureusement, ce centre émetteur n'est pas approprié pour des applications dans les domaines de l'éclairage ou de la visualisation. En effet, l'émission du premier photon visible due à la transition $^1S_0 \rightarrow {}^1I_6$, produite à une longueur d'onde de 407 nm, est trop proche du domaine UV et ne permet donc pas d'obtenir un bon rendu de couleur. De même, Wegh *et al.* ont observé au sein de la matrice $LiYF_4$ dopée par l'ion Gd^{3+} le mécanisme de conversion de photons après excitation des niveaux ^6G_J (Gd^{3+}) situés autour de 200 nm[55]. Cependant, le rendement quantique dans le domaine du visible est faible car l'émission rouge orangée $^6G_J \rightarrow {}^6P_J$ est peu intense et la transition $^6P_J \rightarrow {}^8S_{7/2}$ se situe dans la région UV. De plus, des émissions concurrentes sont produites dans l'UV à partir des niveaux ^6G_J.

Les possibilités offertes par les autres ions lanthanides de faire du « doublage » de photons ont également été examinées en considérant la position des niveaux d'énergie $4f^n$. Par exemple, l'agencement des niveaux d'énergie du Tm^{3+} rend possible l'émission de deux photons visibles grâce à la désexcitation de l'état $^3P_2$ via l'état $^1G_4$ vers l'état fondamental. Cependant, les calculs théoriques montrent que des émissions concurrentes sont présentes dans les domaines de l'IR et de l'UV, ainsi l'efficacité de conversion dans la région spectrale du visible ne peut excéder 50%[47].

Le problème étant identique pour les autres candidats considérés, il n'est donc pas envisageable, pour des applications dans le domaine de la visualisation, de faire du « doublage » de photons en utilisant un unique ion lanthanide.

---

[44] B. R. Judd, *Physical Review* **127** (1962) 752-761.

[45] G. S. Ofelt, *Journal of Chemical Physics* **37** (1962) 511-520.

[46] C. R. Ronda, *Journal of Alloys Compounds* **225** (1995) 534-538.

[47] R. Pappalardo, *Journal of Luminescence* **14** (1976), 159-193.

Une alternative est l'utilisation d'un second ion lanthanide approprié auquel une part de l'énergie d'excitation pourrait être transférée et qui émettrait efficacement un photon visible. Cette option impose que la position des niveaux énergétiques des différents ions de terres rares utilisés soit telle que les recouvrements spectraux soient bons. Trois mécanismes permettant le « doublage » de photons par transfert d'énergie peuvent-être alors envisagés.

La Figure I.12(b) présente la possibilité d'émettre deux photons visibles grâce à un transfert d'énergie en deux étapes. Dans un premier temps (étape ①), une partie de l'énergie d'excitation est transférée de l'ion I à l'ion II par relaxation croisée. L'ion II réintègre alors l'état fondamental en émettant un photon dans le domaine du visible. Puis, l'ion I qui se trouve encore dans un état excité peut transférer son énergie résiduelle à un deuxième ion de type II (étape ②), ce qui permet l'émission d'un second photon visible. La mise en place de ce processus de transfert en deux étapes permettrait d'obtenir théoriquement un rendement quantique de conversion de 200%.

Dans les deux autres mécanismes présentés, le transfert d'énergie mis en place entre l'ion I et l'ion II se fait en une seule étape. Cette voie permet également de faire du doublage de photons à condition que l'ion I émette lui-même un des deux photons visibles.

Comme l'illustre la Figure I.12(c), le transfert d'énergie entre l'ion I excité dans un état de haute énergie et l'ion II se fait par relaxation croisée (①). Suite à cette étape, les ions I et II se trouvent portés dans (ou relaxent vers) un état excité à partir duquel une émission dans le visible est possible pour chacun d'eux.

Enfin, dans le mécanisme schématisé Figure I.12(d), l'ion I émet tout d'abord un photon visible à partir d'un niveau hautement énergétique ; ensuite, l'énergie résiduelle est transférée à l'ion II (①) induisant l'émission d'un deuxième photon dans la gamme spectrale du visible.

Dans les deux cas, après excitation de l'ion I dans un niveau de haute énergie, un premier photon visible est émis par l'ion de type I puis un second par l'ion II. Le rendement quantique est donc théoriquement de 200%.

R. T. Wegh *et al.* ont montré que le mécanisme de conversion par transfert d'énergie après absorption d'un photon UV ou VUV peut se produire en associant les trois ions de terres rares Gd^{3+}, Er^{3+} et Tb^{3+} [48, 49], mais également en utilisant le couple Gd^{3+}-Eu^{3+} [42] au sein

[48] R.T Wegh, H Donker, E.V.D van Loef, K.D Oskam & A Meijerink, *Journal of Luminescence* **87-89** (2000) 1017-1019.

de matrices fluorures conduisant respectivement à l'émission de photons verts et rouges. Les processus mis en jeu correspondent au concept théorique décrit Figure I.12(c).

Concernant le composé $LiGdF_4:(Er^{3+}, Tb^{3+})$, après excitation VUV dans les niveaux $4f^{10}5d$ de l'Er^{3+}, une partie de l'énergie d'excitation est transférée au Gd^{3+} par relaxation croisée (Figure I.13). Les ions Gd^{3+} sont alors portés dans les états ^6P_J et l'Er^{3+} est excité dans l'état $^4S_{3/2}$ ou juste au dessus ; s'en suit l'émission d'un photon vert résultant de la transition $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ d'un ion Er^{3+} puis, suite à la migration d'énergie du Gd^{3+} vers le Tb^{3+}, un second photon vert issu de la transition $^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ d'un ion Tb^{3+} est émis. Les différents transferts d'énergie mentionnés sont illustrés par la Figure I.13 où sont représentés les niveaux d'énergie simplifiés des ions lanthanides mis en jeu.

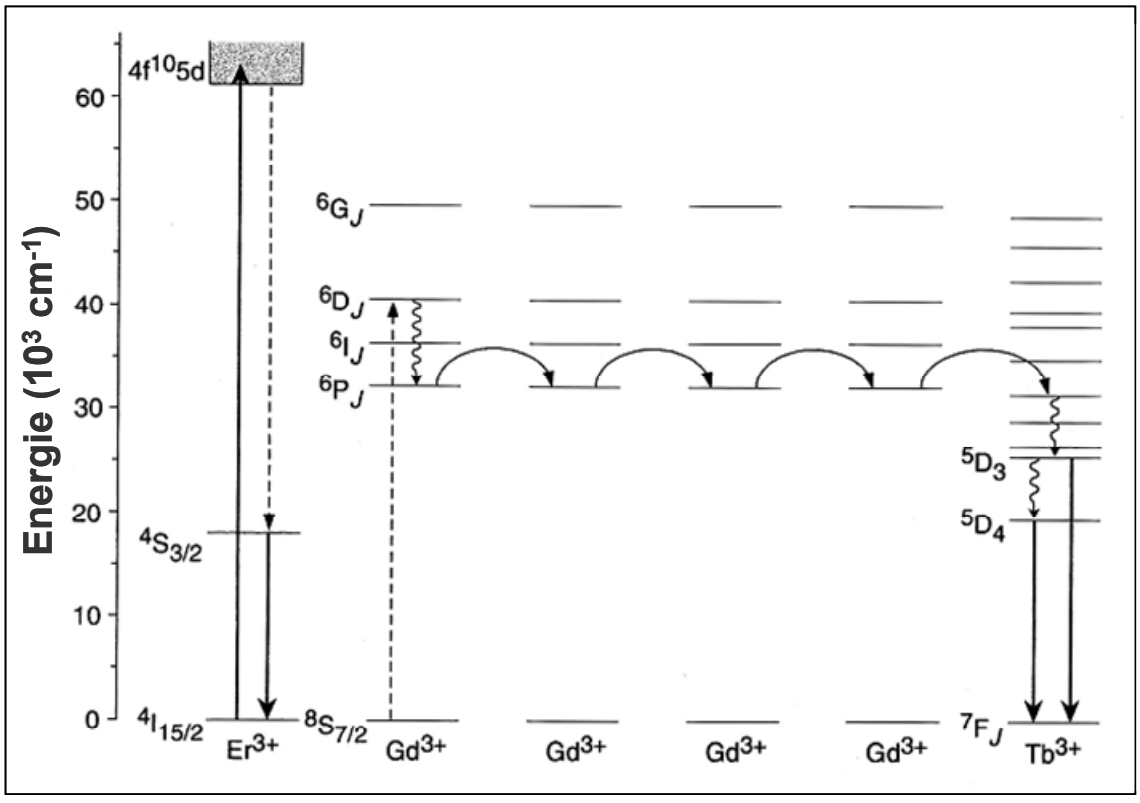


Figure I.13 : Diagramme des niveaux d'énergie du système Er^{3+}-Gd^{3+}-Tb^{3+}, illustrant la possibilité de doublage de photons par transferts d'énergie après excitation dans l'état $4f^{10}5d$ de l'Er^{3+} [49]

De cette façon, R. T. Wegh a mis en évidence qu'au sein de la matrice $LiGdF_4:(Er^{3+}, Tb^{3+})$ (1,5% ; 0,3%), l'excitation du Gd^{3+} par transfert d'énergie permet

[49] R. T. Wegh, E. V. D. van Loef & A. Meijerink, *Journal of Luminescence* **90** (2000) 111-122.

effectivement l'émission de photons verts à partir des états $^4S_{3/2}$ et $^5D_4$ de l'Er^{3+} et du Tb^{3+}. Cependant, l'utilisation de l'ion Tb^{3+} comme activateur ne permet pas d'obtenir avec efficacité la conversion d'un photon VUV en deux photons verts puisque des émissions concurrentes dans les régions spectrales du bleu et du proche UV sont également produites à partir des états $^2P_{3/2}$ (Er^{3+}) et $^5D_3$ (Tb^{3+}). En effet, seulement 30% des ions Tb^{3+} excités dans les niveaux $4f^{10}5d$ transmettent par relaxation croisée leur énergie aux ions Gd^{3+} permettant l'émission visible à partir des ions Tb^{3+}.

Quant à l'utilisation du couple Gd^{3+}-Eu^{3+} dans la matrice $LiGdF_4:Eu^{3+}$, il doit permettre de faire du doublage de photons grâce aux transferts d'énergie illustrés Figure I.14.

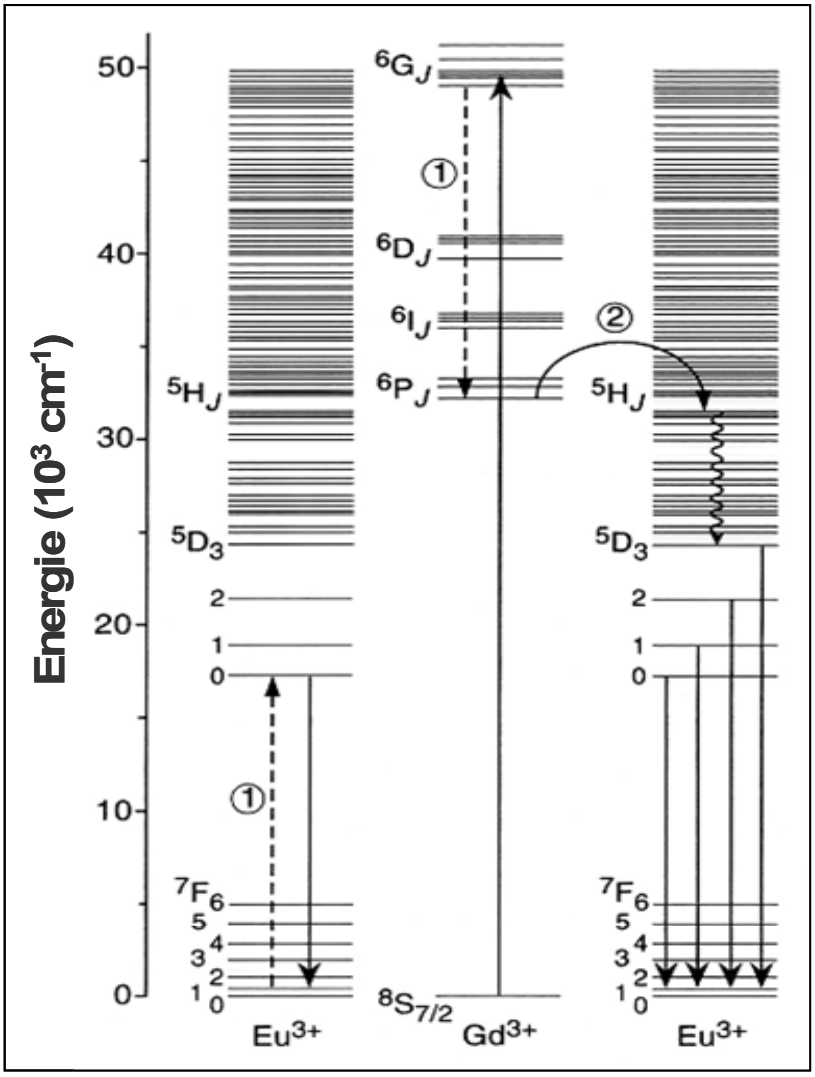


Figure I.14 : Diagramme des niveaux d'énergie du système Gd^{3+}-Eu^{3+}, illustrant la possibilité de doublage de photons par un transfert d'énergie en deux étapes après excitation du Gd^{3+} dans le niveau ^6G_J [42]

Ainsi, pour chaque ion Gd^{3+} excité dans le niveau ^6G_J (autour de 50000 cm^{-1}) ou au-delà, deux photons rouges résultant des transitions $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ à partir de deux ions Eu^{3+} peuvent être émis. Le premier ion Eu^{3+} est porté dans le niveau $^5D_0$ suite au transfert, par relaxation croisée (étape ①), de l'énergie correspondant à la transition $^6G_J \rightarrow {}^6P_J$ du Gd^{3+}. Ce transfert d'énergie est possible car l'énergie de la transition $^6G_J \rightarrow {}^6P_J$ du Gd^{3+} correspond à celle de la transition $^7F_1 \rightarrow {}^5D_0$ de l'ion Eu^{3+}, or les niveaux $^7F_1$ des ions Eu^{3+} sont thermiquement peuplés à température ambiante. Le second ion Eu^{3+} est excité par un transfert direct de l'énergie localisée sur les niveaux ^6P_J du Gd^{3+} vers les états hauts en énergie des ions Eu^{3+}. Après désexcitation non-radiative, l'ensemble des niveaux ^5D_J est alors peuplé (étape ②). Il est donc possible d'émettre deux photons rouges via deux Eu^{3+} après excitation dans le VUV. L'étape ① permettant l'émission à partir des niveaux $^5D_0$ et l'étape ② l'émission à partir de l'ensemble des niveaux ^5D_J des ions europium.

L'efficacité de ce processus a été démontrée par R. T. Wegh *et al.* pour la matrice $LiGdF_4:Eu^{3+}$ préparée par voie solide. Un rendement quantique interne proche de 190% a été calculé pour un taux de dopage en Eu^{3+} égal à 0,5%. De plus, il a supposé que le principe devrait pouvoir être étendu à tous les fluorures de gadolinium dopé avec des ions Eu^{3+} du fait que la position des niveaux d'énergie $4f^n$ est approximativement la même dans tous les fluorures. Aussi, l'étude optique du composé $GdF_3:Eu^{3+}$ permet également de mettre en évidence les mécanismes permettant le doublage de photons. Cependant, dans ce cas, la complexité des spectres d'émission n'autorise pas l'évaluation du rendement quantique interne[42].

II.2.2 - Intérêts particuliers de l'ion Eu^{3+}

Parmi les ions lanthanides, l'ion trivalent Eu^{3+} occupe une place privilégiée, d'une part par son aptitude à émettre une intense fluorescence rouge dont les applications sont largement connues dans les domaines de l'éclairage et de la visualisation mais également pour la scintillation et l'imagerie, et d'autre part pour son extrême sensibilité au champ de ligands coordinants permettant non seulement d'analyser une distribution ou une multiplicité des sites mais aussi de mettre en évidence une distorsion locale à l'origine d'un écart à la symétrie idéale du site cristallographique occupé par le centre émetteur.

L'interprétation complète des spectres optiques des ions lanthanides trivalents dans le cristal de $LaCl_3$ menée par Carnall *et al*.[50] a permis d'indexer l'ensemble de leurs niveaux d'énergie et d'établir ainsi le diagramme énergétique associé à ces ions.

Le diagramme énergétique de l'ion Eu^{3+} est représentés sur la Figure I.15. Le terme fondamental est constitué de sept niveaux ^7F_J, J variant de 0 à 6, le niveau $^7F_0$ étant le niveau le plus bas.

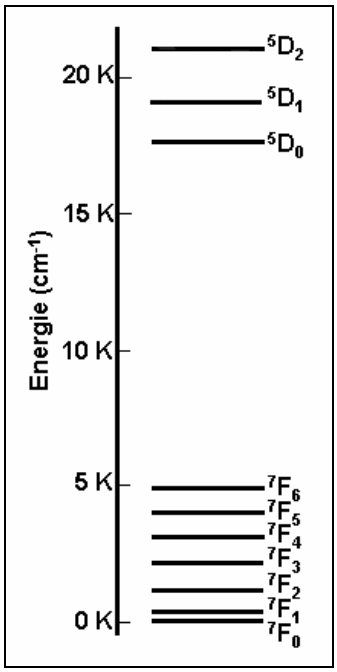


Figure I.15 : Diagramme partiel des niveaux d'énergie de l'ion Eu^{3+} dans un cristal de $LaCl_3$ [50]

L'écart énergétique entre le premier état excité ($^5D_0$) et le plus haut niveau de l'état fondamental ($^7F_6$) étant élevé en comparaison avec leurs énergies de vibration, l'ion Eu^{3+} possède un niveau émetteur d'une fluorescence intense. Notamment, la transition d'émission $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ située à environ 620 nm donne lieu à une intense fluorescence rouge.

En principe, les transitions à partir ou vers les niveaux 4f sont possibles pour l'ion Eu^{3+} et dépendent de la structure cristalline, en particulier de la symétrie du site occupé par Eu^{3+}. Par conséquent, avec un choix approprié de la matrice hôte, la couleur de l'émission peut être modulée sur un domaine restreint allant du vert au rouge. Le Tableau I.10 présente la

[50] J.P. Hessler & W.T. Carnall, *Lanthanide and Actinide Chemistry and Spectroscopy*, N.M. Edelstein Edition, ACS Symposium Series, 1980.

nature des principales transitions de l'ion Eu^{3+} et les couleurs associées. Les intensités relatives de ces transitions dépendent de la nature du site cristallographique de l'ion Eu^{3+}. Dans un site centro-symétrique les principales transitions observées sont de nature dipolaire magnétique, au contraire si le site est non centro-symétrique les transitions de nature dipolaire électrique sont généralement plus intenses. De plus, l'intensité de certaines raies d'émission est particulièrement sensible au champ de ligands. Ces transitions appelées hypersensibles donnent des informations importantes sur la complexation de l'ion ce qui est le cas de la transition $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$.

Tableau I.10 : Caractéristiques des principales transitions observées pour Eu^{3+}

Transitions	Nature	ΔJ	Couleur	Symétrie du site
$^5D_1 \rightarrow {}^7F_2$	Dipolaire Magnétique	1	Verte	Centro-symétrique
$^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$	Dipolaire Magnétique	1	Orange	Centro-symétrique
$^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$	Dipolaire Electrique	2	Rouge	Non Centro-symétrique
$^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$	Dipolaire Electrique	4	Rouge-Proche IR	Non Centro-symétrique

La spectroscopie de l'ion Eu^{3+} suscite donc un intérêt tout particulier du fait de sa sensibilité extrême à l'environnement cristallin qui permet de l'utiliser comme sonde ponctuelle dans de nombreux matériaux et en particulier dans ceux qui contiennent des cations de terres rares dont les rayons ioniques sont voisins de celui de l'Eu^{3+}.

L'utilisation d'une sonde ponctuelle en luminescence permet de déterminer la symétrie d'un site cristallographique donné et constitue en un sens une méthode d'analyse structurale plus fine que la diffraction de rayons X. En effet, elle permet non seulement de confirmer la symétrie locale mais elle peut aussi mettre en évidence une faible distorsion du site, indécelable par les méthodes radio-cristallographiques qui sont des méthodes globales caractéristiques de l'ordre moyen.

L'ion Eu^{3+} en particulier, dont la fluorescence présente des spectres de raies fines, est un élément de choix. Il permet généralement de dénombrer les raies sans ambiguïté et, à partir de là, de déterminer la nature du ou des sites occupés par l'ion dopant.

L'ion Eu^{3+} est d'autant plus intéressant en spectroscopie optique du fait de son niveau fondamentale ($^7F_0$). En effet, la transition $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ (permise pour les groupes de symétrie C_S, C_n et C_{nv}) ne peut être décomposée par l'effet du champ cristallin, elle est donc unique quelle que soit la symétrie du site de l'ion Eu^{3+}. Ainsi, l'analyse détaillée de cette transition, en utilisant la spectroscopie de fluorescence induite par laser, permet de connaître le nombre de sites occupés par le centre émetteur dans le système étudié.

II.3 - Bilan

Que ce soit dans les lampes sans mercure ou les écrans à plasma la source d'excitation utilisée est une décharge de xénon dont les bandes d'émission se situent dans l'ultraviolet du vide. Avec ce type d'excitation les luminophores actuels présentent des inconvénients non négligeables, rendement lumineux faible et vieillissement prématuré, ce qui génère des coûts supplémentaires à la production. Parallèlement au développement de nouveaux matériaux, une des solutions envisagées repose sur la synthèse de luminophores dont le rendement quantique est supérieur à un. Les matrices fluorées de type $LiGdF_4$ et $NaGdF_4$ activées par l'europium trivalent paraissent particulièrement adaptées à cet objectif pour la composante rouge.

Comme nous allons le voir dans la partie suivante, il existe actuellement plusieurs voies de synthèse permettant d'élaborer ces matrices fluorures.

III - Synthèses de fluorures

Les propriétés physico-chimiques d'un matériau luminescent dépendent essentiellement de la nature du réseau hôte et de celle du centre actif ou ion dopant. Un moyen pour améliorer ces propriétés consiste à moduler les caractéristiques extrinsèques du luminophore, notamment sa microstructure. En effet, une distribution étroite associée à un diamètre faible de la taille des grains de la matrice engendre des gains non négligeables en

termes de rendement lumineux[51,52]. La voie de synthèse ainsi que le profil du traitement thermique sont deux paramètres essentiels pour modifier la morphologie d'une poudre.

Dans cette partie, nous nous attacherons tout d'abord à décrire les différentes voies de synthèse, dites « classiques », mises en œuvre pour la réalisation des matrices $LiLnF_4$ et $NaLnF_4$ ainsi que leurs avantages et inconvénients.

Puis nous développerons le principe d'un autre procédé, plus récent, s'appuyant sur un protocole de synthèse par chimie « douce » : le procédé sol-gel. Un aperçu des travaux réalisés pour synthétiser des fluorures par cette voie sera également donné.

III.1 - Synthèses classiques

III.1.1 - Synthèse par voie solide

La synthèse par voie solide est le procédé le plus couramment employé pour l'élaboration de fluorures. Ce mode de synthèse permet d'obtenir le matériau désiré en une seule étape par réaction entre les différents fluorures de départ (LiF ou NaF et LnF_3) dont les proportions dépendent de la composition finale recherchée. Le mélange est soigneusement broyé de manière à constituer une poudre homogène puis chauffé à haute température pendant plusieurs heures. Le traitement thermique peut être réalisé dans un tube scellé[53,54] mais également dans une nacelle sous atmosphère inerte[55,56,57] ou réactive[48,58] (gaz fluoré).

---

[51] G. Bertrand-Chadeyron, M. El-Ghozzi, D. Boyer, R. Mahiou and J. C. Cousseins, *Journal of Alloys and Compounds* **317-318** (2001) 183-185.

[52] G. Chadeyron-Bertrand, S. Vial, J. Cellier, D. Boyer and R. Mahiou, *Materials Research Bulletin* **40** (2005) 1477-1482.

[53] J. Metin, A. Aoulad-Said, J.C. Cousseins & R. Mahiou, *Material Research Bulletin* **24** (1989) 953-959.

[54] N. Martin, P. Boutinaud, M. Malinowski, R. Mahiou & J.C. Cousseins, *Journal of Alloys and Compounds* **275-277** (1998) 304-306.

[55] R. T. Wegh, H. Donker, A. Meijerink, R. J. Lamminmäki & J. Hölsä, *Physical Review B* **56** (1997) 13841-13848.

[56] P. Vergeer, E. Van Den Pol & A. Meijerink, *Journal of Luminescence* **121** (2006) 456-464.

[57] H. Kondo, T. Hirai & S. Hashimoto, *Journal of Luminescence* **108** (2004) 59-63.

[58] P.S. Peijzel, W.J.M. Schrama & A. Meijerink, *Molecular Physics* **102** (2004) 1285-1290.

Ce mode d'élaboration rapide présente néanmoins des inconvénients. En effet, il implique des températures de calcination élevées et souvent l'utilisation d'un système de fluoration. A titre d'exemple, pour synthétiser une phase de type $NaLnF_4$ (Ln = Y, Gd) des températures comprises entre 600 et 750°C sont nécessaires avec des temps de traitement allant jusqu'à 72 heures[54,57]. De plus, les poudres synthétisées par voie solide présentent souvent des tailles de grains non uniformes ainsi que des défauts de stœchiométrie dus à la volatilisation d'une partie des réactifs à haute température. Ces défauts peuvent-être cependant limités par un ajout en excès du réactif le plus volatil[59].

III.1.2 - Synthèse par voie hydrothermale

De manière générale, la synthèse hydrothermale est une technologie utilisée pour la cristallisation de matériaux, directement à partir d'une solution aqueuse, et grâce à un contrôle approprié des variables thermodynamiques (température, pression et composition). Au cours de ce procédé, des réactions en milieu homogène ou hétérogène ont lieu en solution aqueuse à des températures supérieures à 25°C, mais qui restent inférieures à celles utilisées en voie solide, et des pressions élevées (P > 100 KPa) conduisant *in situ* à la cristallisation des matériaux. Ces synthèses sont généralement conduites à pression constante, correspondant à la pression de vapeur saturante de la solution à température et composition spécifiques[60].

Pour la synthèse des phases du type $ALnF_4$ (A = Na, Li, K, NH_4 et Ln = Y, Eu, Gd, Ho, Lu), le principe consiste à introduire les réactifs dans un autoclave puis à maintenir une température constante allant de 180°C à 240°C pendant une durée comprise entre quelques heures et quelques jours. Cette réaction se fait à un pH contrôlé, maintenu entre 3 et 6 grâce à la présence d'ammonium bifluoré (NH_4HF_2). Les précurseurs de terres rares sont introduits sous forme d'oxyde correspondant au cation trivalent du fluorure synthétisé et selon la procédure de synthèse utilisée les ions alcalins sont des fluorures (NaF ou LiF)[61,62], des

[59] C. Feldmann, T. Jüstel, C.R. Ronda & D.U. Wiechert, *Journal of Luminescence* **92** (2001) 245-254.

[60] R. E. Riman, W.L. Suchanek & M.M. Lencka, *Annales de Chimie Science des Matériaux* **27** (2002) 15-36.

[61] F. You, Y. Wang, J. Lin & Y. Tao, *Journal of Alloys and Compounds* **343** (2002) 151-155.

[62] F. You, S. Huang, S. Liu & Y. Tao, *Journal of Luminescence* **110** (2004) 95-99.

carbonates (Na_2CO_3 ou Li_2CO_3)[63] ou de l'hydroxyde de lithium (LiOH)[64]. Pour ces deux derniers types d'espèces la présence d'acide hydrofluorhydrique (HF) comme source de fluor est alors nécessaire.

Enfin des agents texturants peuvent également être introduits afin de contrôler la morphologie des particules. Par exemple, l'utilisation de l'acide d'éthylènediamine tetraacétique (EDTA), qui présente l'avantage d'être stable à haute température, forme un complexe avec l'ion trivalent permettant de contrôler et réduire la taille des particules[65,66].

Le principal avantage de cette méthode d'élaboration est qu'elle autorise des synthèses à basse température et un contrôle de la morphologie du matériau final.

III.1.3 - Synthèse par coprécipitation

Selon l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), la coprécipitation est définie comme étant la précipitation simultanée au sein d'une même solution d'un composé, normalement soluble, avec un macro-composé par formation de cristaux mixtes par adsorption ou occlusion.

Pour $NaLnF_4$ (Ln = Y, Gd), la synthèse est réalisée par réaction à chaud entre l'oxyde de lanthanide dissous dans une solution concentrée d'acide chlorhydrique et une solution saturée de fluorure de sodium. Le précipité obtenu est alors lavé à l'eau distillée puis séché à basse température (80-90°C) pendant plusieurs jours[67] afin d'obtenir le fluorure désiré, ou bien la solution contenant le précipité est maintenue à 90°C puis après centrifugation le précipité de fluorure est lavé puis séché[37].

---

[63] D. Wang, S. Huang, F. You, S. Qi, Y. Fu, G. Zhang, J. Xu & Y. Huang, *Journal Of Luminescence* **122-123** (2007) 450-452.

[64] X. Xun, S. Feng & R. Xu, *Materials research Bulletin* **33** (1998) 369-375.

[65] Z. Wang, F. Tao, L. Yao, W. Cai & X. Li, *Journal of Crystal Growth* **290** (2006) 296-300.

[66] J.-H. Zeng, J. Su, Z.-H. Li, R.-X. Yan & Y.-D. Li, *Advanced Materials* **17** (2005) 2119-2123.

[67] N. Martin, P. Boutinaud, R. Mahiou, J.-C. Cousseins & M. Bouderbala, *Journal of Materials Chemistry* **9** (1999) 125-128.

Cette méthode permet de préparer des matrices à plus basse température que ne l'autorise la voie solide. Néanmoins, elle n'est pas couramment employée pour la synthèse de fluorures essentiellement en raison de la difficulté à contrôler la formation des intermédiaires réactionnels.

III.1.4 - Synthèse par la méthode des micelles inverses

Récemment, une nouvelle méthode a été utilisée pour la synthèse de la phase hexagonale $NaGdF_4$[68].

Dans ce protocole, un système quaternaire de microémulsion d'eau dans de l'huile est utilisé comme milieu réactionnel. Une première microémulsion contient du bromure de cétyltriméthylammonium (CTAB) utilisé comme surfactant, du n-butanol jouant le rôle de co-surfactant, du n-octane pour la phase huileuse et une solution aqueuse de chlorure de gadolinium ($GdCl_3$). Une deuxième émulsion est préparée de la même façon mais en introduisant une solution de fluorure de sodium (NaF) pour la phase aqueuse. La microémulsion contenant le fluorure de sodium est alors ajoutée, à température ambiante, à la première préparation. Après un temps de réaction allant de quelques minutes à plusieurs heures, la précipitation des particules est obtenue en déstabilisant la solution micellaire. Le produit résultant est alors lavé et séché à une température de 50°C.

Ce procédé de synthèse est particulièrement intéressant car il autorise la préparation de fluorure à des températures proches de l'ambiante.

III.1.5 - Synthèse de monocristaux

Tout d'abord, il est important de spécifier que la croissance de fluorures nécessite d'être effectuée en atmosphère inerte ou en milieu réactif fluoré afin de limiter l'éventuelle présence d'eau ou d'oxygène qui altère les propriétés optiques du matériau. Les cristaux

[68] M. Karbowiak, A. Mech, A. Bednarkiewicz, W. Stręk & L. Kpęiński, *Journal of Physics and Chemistry of solids* **66** (2005) 1008-1019.

peuvent être élaborés grâce à différentes méthodes qui requièrent au préalable la synthèse du matériau de départ sous forme de poudre.

La technique de Czochralski est la plus répandue, elle permet de produire des monocristaux de grande dimension en insérant un germe du matériau dans un creuset rempli de ce même composé à l'état fondu puis en tirant lentement le cristal vers le haut à partir de la fonte tout en le tournant[69,70,71,72].

La méthode de Bridgman-Stockbarger, également très utilisée, est une technique de solidification dirigée. Le matériau, initialement fondu au sein de l'ampoule de croissance, est solidifié par déplacement d'un gradient de température. Cette méthode ne requiert pas nécessairement la présence de germe[73,74,75].

Enfin, la technique dite « micro-pulling-down » est basée sur la solidification commandée d'une fonte monophasée homogène surchauffée par son passage à l'intérieur d'un capillaire situé au fond du creuset. Elle permet la croissance de fibres monocristallines grâce à la traction du germe de cristal dans la direction de haut en bas, considérée comme la force d'entraînement[76,77].

---

[69] I. M. Ranieri, S. L. Baldochi, A. M. E. Santo, L. Gomes, L. C. Courrol, L. V. G. Tarelho, W. de Rossi, J. R. Berretta, F. E. Costa, G. E. C. Nogueira, N.U. Wetter, D.M. Zezell, N.D. Vieira & S.P. Morato, *Journal of Crystal Growth* **166** (1996) 423-428.

[70] I. M. Ranieri, K. Shimamura, K. Nakano, T. Fujita, L. C. Courrol, S. P. Morato & T. Fukuda, *Journal of Crystal Growth* **217** (2000) 145-150.

[71] K. Shimamura, H. Sato, A. Bensalah, H. Machida, N. Sarukura & T. Fukuda, *Optical Materials* **19** (2002) 109-116.

[72] A. Bensalah, Y. Guyot, M. Ito, A. Brenier, H. Sato , T. Fukuda & G. Boulon, *Optical Materials* **26** (2004) 375-383.

[73] P. Rogin & J. Hulliger, *Journal of Crystal Growth* **172** (1997) 200-208.

[74] A. Sugiyama, M. Katsurayama, Y. Anzai & T. Tsuboi, *Journal of Alloys and Compounds* **408-412** (2006) 780-783.

[75] S. Duffy, J.-P. R. Wells, H. G. Gallagher & T. P. J. Han, *Journal of Crystal Growth* **203** (1999) 405-411.

[76] A.M.E. Santo, I.M. Ranieri, G.E.S. Brito, B.M. Epelbaum, S.P. Morato, Jr., N.D. Vieira & S.L. Baldochi, *Journal of Crystal Growth* **275** (2005) 528-533.

[77] A.M.E. Santo, A.F.H. Librantz, L. Gomes, P.S. Pizani, I.M. Ranieri, Jr., N.D. Vieira & S.L. Baldochi, *Journal of Crystal Growth* **292** (2006) 149-154.

Les voies de synthèses précédemment décrites sont classiquement utilisées pour la synthèse des fluorures qui a retenu notre attention. Cependant dans ces procédés, les mises en forme restent limitées aux poudres ou aux cristaux. Ainsi, notre recherche s'est orientée vers un autre procédé dit de « chimie douce » qui présente l'intérêt d'être réalisé en solution et qui ne nécessite pas de précipitation. Ainsi, cette voie de synthèse offre la possibilité de multiplier les mises en forme.

III.2 - Le procédé sol-gel

La chimie des solutions est considérée comme une chimie « douce » car effectuée le plus souvent à température ambiante, ou du moins en dessous de 200°C, dans des conditions hydrothermales usuelles. Elle permet de réaliser la synthèse de matrices de formulation et morphologie très différentes et d'obtenir, entre autres, des phases métastables. De plus, le contrôle de la texture du matériau (porosité, surface spécifique) est également plus aisé que dans les procédés de synthèses classiques de chimie du solide réalisés à hautes températures. Le procédé sol-gel consiste à obtenir une phase solide à température ambiante par polymérisation de précurseurs moléculaires avec des étapes intermédiaires comportant un sol et/ou un gel.

Ainsi, l'utilisation de cette méthode pour la synthèse de matériaux luminescents présente de multiples avantages. En premier lieu, l'emploi de précurseurs moléculaires conduit non seulement à des matériaux de haute pureté mais autorise également l'élaboration de systèmes complexes multiéléments. En outre, l'étape intermédiaire en phase liquide permet de diversifier les mises en forme (poudre, films, monolithes,…) et d'homogénéiser la distribution de la taille des grains mais elle assure aussi une meilleure répartition des ions dopants au sein de la matrice. Or, la maîtrise de ces paramètres est essentielle afin d'améliorer les propriétés optiques des luminophores. En effet, des travaux antérieurs réalisés au laboratoire ont montré que l'orthoborate d'yttrium (YBO_3) activé par l'ion Eu^{3+} présentait des rendements d'émission jusqu'à trois fois supérieurs à ceux du même luminophore synthétisé par céramisation classique pour des taux de dopage et des températures de frittage identiques[78].

[78] D. Boyer, *Thèse de Doctorat*, Clermont II, 2000.

III.2.1 - Généralités

a - Historique

La première synthèse « sol-gel » d'un verre de silice fût décrite par un chimiste français, J. J. Ebelmen, en 1845. Selon ses observations, « sous l'action d'une atmosphère humide, un éther silicique se transforme progressivement en une masse solide transparente qui n'est rien d'autre que de la silice comparable au cristal de roche le plus limpide ». Il a fallu cependant attendre près d'un siècle pour que ce mode de synthèse suscite l'intérêt des chimistes. En effet, ce n'est qu'à partir de 1930, que Geffcken indiqua que les alcoxydes étaient effectivement adaptés à l'élaboration de films d'oxydes. Ce procédé a été développé et le premier brevet « sol-gel » a été déposé en 1939 en Allemagne par Schott Glaswerke pour la réalisation de rétroviseurs[79,80].

L'intérêt scientifique pour ce procédé, qui autorise par simple polymérisation des précurseurs moléculaires en solution d'obtention de matériaux vitreux sans passer par l'étape de fusion, a permis de faire des progrès très rapides dans le secteur de la chimie du sol-gel. Ainsi, le procédé sol-gel s'est étendu aux domaines des céramiques[81,82], des hybrides organo-minéraux[83,84,85], et même aux biomatériaux[86,87,88] car, suivant la nature des alcoxydes utilisés, il est aisé de maîtriser les interactions entre le réseau polymérique de la matrice et le système moléculaire en fonction du domaine d'application visé[89].

---

[79] J. Livage, *Revue Verre* **6** (2000) 12-16.

[80] C. J. Brinker & G. W. Scherer, *Sol-Gel Science*, Academic Press, 1990.

[81] E. D. Rodeghiero, B. C. Moore, B. S. Wolkenberg, M. Wuthenow, O. K. Tse & E. P. Giannelis, *Materials Science and Engineering A* **244** (1998) 11-21.

[82] A. C. Pierre, *Ceramics International* **23** (1997) 229-238.

[83] S. Yano, K. Iwata & K. Kurita, *Materials Science and Engineering: C* **6** (1998) 75-90.

[84] E. Bescher & J. D. Mackenzie, *Materials Science and Engineering: C* **6** (1998) 145-154.

[85] C. Sanchez, B. Lebeau, F. Chaput & J.-P. Boilot, *Advanced Materials* **15** (2003) 1969-1994.

[86] Z. Chen & H. Zou, *Journal of Biomedical Engineering* **18** (2001) 629-632.

[87] R. Gupta & N.K. Chaudhury, *Biosensors and Bioelectronics* **22** (2007) 2387-2399.

[88] I. Gill & A. Ballesteros, *Trends in Biotechnology* **18** (2000) 282-296.

[89] J. Livage, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **2** (1997) 132-138.

b - Principe

Avant d'aborder les principes liés à la chimie du sol-gel, il apparaît nécessaire de donner les définitions des termes sol, gel et précipité[80,90].

Un sol est une dispersion stable de particules colloïdales (1 à 1000 nm) au sein d'un liquide. La taille des particules solides, plus denses que le liquide, doit être suffisamment petite pour que les forces responsables de la dispersion ne soient pas surpassées par la gravitation.

Un gel est un réseau solide tridimensionnel interconnecté, expansé au travers d'un milieu liquide d'une manière stable. Si le réseau solide est constitué de particules colloïdales, le gel est dit colloïdal. Si la trame est constituée d'unités chimiques macromoléculaires, le gel est alors qualifié de polymérique.

Enfin, un précipité est le résultat de la formation d'agglomérats séparés et denses, dans des conditions où ils ne peuvent pas être dispersés d'une manière stable au sein d'un liquide.

Une synthèse sol-gel vise à former un solide soit en déstabilisant une solution colloïdale, soit en polymérisant les espèces moléculaires.

La déstabilisation d'une solution colloïdale fait appel à la chimie des systèmes colloïdaux. Des particules de masse et de taille suffisamment faibles, sensibles à l'agitation brownienne, forment dans un liquide, généralement aqueux, une suspension homogène et stable, le sol, si elles se repoussent et s'éloignent les unes des autres de manière à se disperser spontanément dans le liquide. Si au contraire elles s'attirent et s'agrègent pour former des amas plus au moins compacts, elles se séparent du liquide et floculent. La stabilité d'un sol exige donc des forces répulsives entre les particules afin qu'une barrière énergétique cinétique limite leur rapprochement. Ces forces peuvent résulter de l'existence de charges électrostatiques sur les surfaces. Le pH de la solution, la nature et la coordination des électrolytes sont dans ce cas les paramètres à considérer. La stabilité des dispersions peut aussi provenir de l'adsorption de macromolécules qui assurent l'encombrement stérique entre les surfaces. La force de l'interaction surface-macromolécule et le taux de couverture des particules sont alors les facteurs qui régissent la stabilité des particules en milieux aqueux ou non aqueux[91]. La stabilité rhéologique de ces dispersions colloïdales dépend donc de

[90] A. C. Pierre, *Introduction aux procédés sol-gel*, Editions SEPTIMA, 1992.

[91] J.-P. Jolivet, *De la solution à l'oxyde*, InterEditions/CNRS Editions, 1994.

l'aptitude des particules à s'agglomérer et donc de leurs charges de surface. Si on déstabilise le sol ou si on augmente la concentration par évaporation des solvants, il y a alors agrégation. Lorsque sous l'effet des forces attractives les particules se collent de telle façon qu'elles forment un réseau solide qui remplit le volume complet du sol, il y a gélification. Sinon, il y a formation de masses plus compactes qui précipitent.

La voie polymérique[92], plus largement employée, consiste à utiliser une solution contenant des précurseurs réactifs mais thermodynamiquement stables tels que les alcoxydes ou les sels métalliques sous forme monomérique ou oligomérique. Le procédé de synthèse se décompose en deux étapes qui sont l'hydrolyse (action de l'eau) et la condensation (formation d'un réseau polymérique). La formule générale simplifiée des alcoxydes peut s'écrire $M(OR)_n$, indiquant qu'ils sont le résultat d'une réaction directe entre un métal M et un alcool ROH.

L'étape d'initiation du processus correspond à l'hydroxylation de l'alcoxyde métallique par hydrolyse des groupements alcoxo (-OR) et peut-être schématisée de la façon suivante :

$$M(OR)_n + H_2O \rightarrow (OR)_{n-1}M\text{-}OH + ROH$$

Dès formation d'un groupement hydroxo, l'étape de propagation est alors assurée par un processus de polycondensation.

La condensation est garantie par la formation d'oxygènes pontants (ponts oxo) par élimination d'eau (H_2O) ou d'alcool (ROH) via une réaction d'oxolation ou d'alcoxolation :

$$(OR)_{n-1}M\text{-}OH + (OR)_{n-1}M\text{-}OX \rightarrow (OR)_{n-1}M\text{-}O\text{-}M(OR)_{n-1} + XOH \qquad \text{avec X = H ou R}$$

Ces trois réactions (hydrolyse, oxolation et alcoxolation) permettent donc la transformation des précurseurs d'alcoxydes métalliques en un réseau d'oxydes. Ainsi la structure et la morphologie du réseau formé dépendent fortement de la contribution de chacune d'entre elles et du contrôle des espèces réactives mises en jeu. Le Tableau I.11 résume les principaux facteurs qui gouvernent la synthèse.

[92] C. Sanchez & J. Livage, *New Journal of Chemistry* **14** (1990) 513-521.

Tableau I.11: Influences des paramètres de synthèses par procédé sol-gel[80,92]

- **Degré d'hydrolyse noté h = $[H_2O]$ / $M(OH)_n$:**
  - Si h < 1, formation d'oxo-alcoxydes ou de clusters moléculaires.
  - Si 1 < h < n, formation de gels polymériques (chaînes).
  - Si h > n, formation de polymères réticulés, de gels particulaires ou de précipités.
- **Nature du métal M et polarité de la liaison M-O-R :**
  - Le degré d'ionicité de la liaison M-O dépend de la taille et de la charge de M.
  - Plus la liaison M-O a un caractère ionique, plus l'alcoxyde est réactif.
- **Nature des groupements alkyls R :**
  - La sensibilité de l'alcoxyde à l'hydrolyse décroît avec l'augmentation du groupement R (effet stérique et hydrophobie).
- **Nombre de groupe alcoxo dans $M(OR)_n$:**
  - La vitesse d'hydrolyse de l'alcoxyde diminue avec l'augmentation du nombre de groupement -OR.
- **pH de la solution :**
  - Un pH acide facilite les réactions d'hydrolyse et donc la formation de composés à chaînes linéaires (gels polymériques).
  - Un pH basique favorise plutôt les réactions de condensation et ainsi l'obtention de matériaux à chaînes ramifiées (gels particulaires).
- **Solvant et dilution :**
  - Un solvant protique polaire améliore la vitesse des réactions d'hydrolyse.
  - En milieu dilué, les espèces chimiques étant plus dispersées, les cinétiques de réactions dépendent de la diffusion des molécules dans la solution.
- **Température du milieu réactionnel :**
  - Une température plus élevée entraîne une augmentation des vitesses de réactions.

Le contrôle de la réactivité[93] peut également se faire en introduisant un ligand complexant tel qu'un acide carboxylique[94] ou une β-dicétone[95]. Ces ligands bidentates

[93] C. Sanchez, J. Livage, M. Henry & F. Babonneau, *Journal of Non-Crystalline Solids* **100** (1988) 65-76.

[94] H. Hayashi, H. Suzuki & S. Haneko, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **12** (1998) 87-94.

remplacent les groupements –OR de l'alcoxyde par substitution nucléophile et permettent ainsi l'obtention de nouveaux précurseurs moléculaires dont la réactivité est réduite par l'augmentation de la coordinence et l'encombrement stérique du métal M. Ainsi l'orientation de la condensation, la limitation de la croissance et la cinétique des processus peuvent-être plus facilement maîtrisées.

A titre d'exemple, les alcoxydes de zirconium, très réactifs vis-à-vis de l'hydrolyse et de la condensation, sont stabilisés grâce à l'ajout d'acétylacétone (acac). La formation d'une espèce trimère stable de formule $Zr(OPr^n)_3(acac)$ a lieu par substitution d'un seul groupe alcoxo par un groupe β-dicétone.[96]. Cependant, un contrôle du rapport alcoxyde métallique/acétylacétone est nécessaire car au delà de deux équivalents molaires d'acac le complexe formé n'est pas nécessairement stable[97]. Plus généralement, il existe donc un taux optimal permettant une stabilisation efficace des intermédiaires.

Cette technique est également utilisée lors de la synthèse de systèmes hétérométalliques, les divers alcoxydes présentant des cinétiques de réactions très différentes selon leurs natures, notamment pour la préparation du composé SiO_2-Al_2O_3-ZrO_2[98].

c - Mises en forme originales

Si le procédé sol-gel permet d'obtenir des matériaux de grandes pureté et homogénéité à compositions variées, voire exotiques, la voie liquide d'élaboration autorise également une mise en forme très diversifiée. A partir d'une même solution et en fonction du mode de séchage du gel, le matériau final prend des formes très différentes : matériaux massifs (monolithes de verres ou de céramiques), poudres, aérogels (séchage supercritique), fibres, gels poreux ou membranes et, bien entendu, films ou couches minces (Figure I.16).

---

[95] F. Ribot, P. Toledano & C. Sanchez, *Chemistry of Materials* **3** (1991) 759-764.

[96] M. Chatry, M. Henry, M. In, C. Sanchez & J. Livage, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **1** (1994) 233-240.

[97] G. I. Spijksma, H. J. M. Bouwmeester, D. H. A. Blank & V. G. Kessler, *Chemical Communication* (2004) 1874-1875.

[98] R. Mendoza-Serna, E. Méndez-Vivar, E. Loyo-Arnaud, J. A. Moreno-Rodríguez, P. Bosch & V. H. Lara, *Journal of Porous Materials* **10** (2003) 31-39.

Plusieurs inconvénients (temps de processus longs, coût de production parfois élevé, maîtrise souvent délicate du procédé) font qu'actuellement le sol-gel reste d'un emploi marginal dans l'industrie et ne fait l'objet que d'une très faible diffusion commerciale. Cependant, l'élaboration de couches minces à propriétés mécanique, électrique ou électronique, magnétique ou optique, est sûrement la voie la plus prometteuse pour l'émancipation d'un tel procédé dans la mesure où les inconvénients cités sont alors minimisés[99,100].

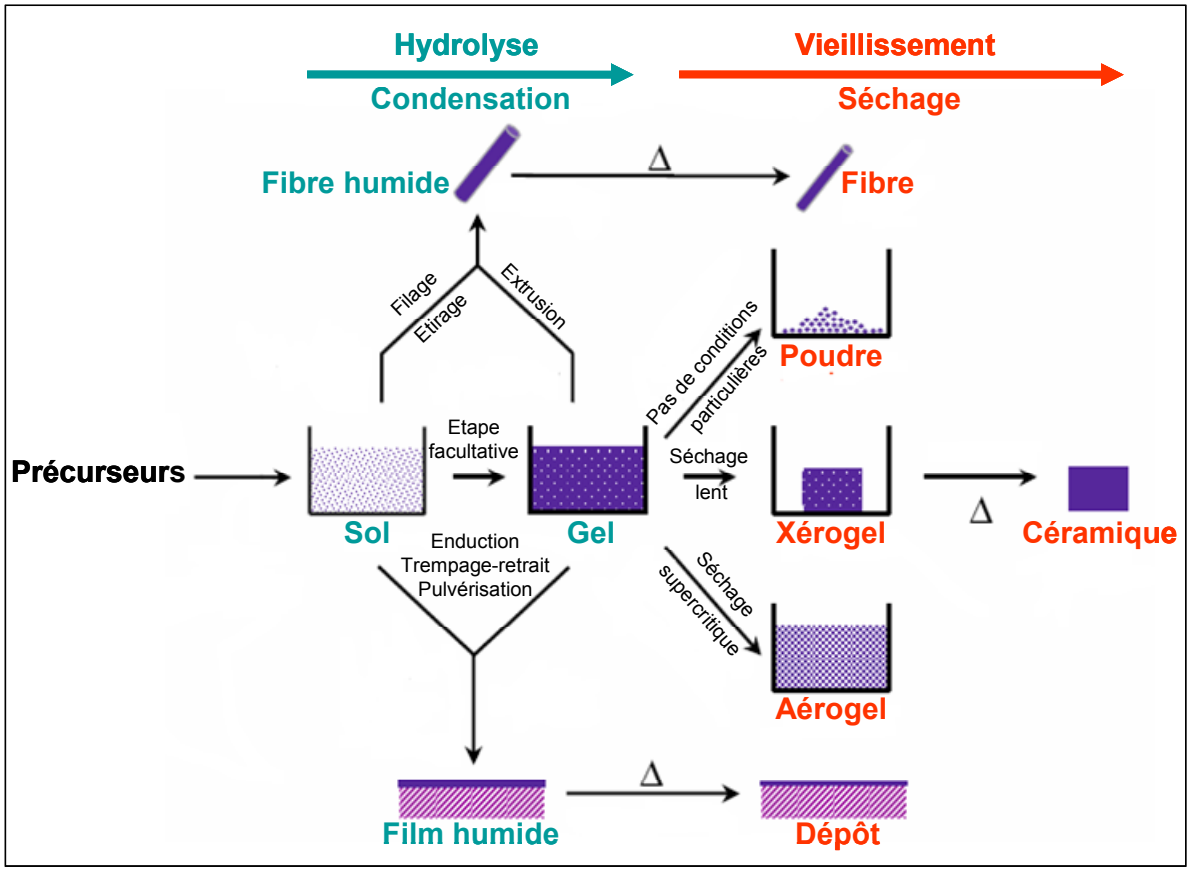


Figure I.16 : La transition sol-gel et ses produits

On peut distinguer trois types de techniques principales qui permettent de réaliser à température et pression atmosphérique des revêtements à partir d'une solution :

- ❖ L'enduction centrifuge qui permet de former un film du liquide par rotation, généralement sur des surfaces cylindriques ou des disques (Figure I.17.a).

[99] P. Belleville, http://www.solgel.fr

[100] D. R. Uhlmann, T. Suratwala, K. Davidson, J. M. Boulton & G. Teowee, *Journal of Non-Crystalline Solids* **218** (1997) 113-122.

- ❖ Le trempage-retrait qui consiste à plonger la surface à revêtir dans la solution et à l'en retirer ou, inversement, le support reste immobile et c'est la cuve contenant la solution qui est déplacée (Figure I.17.b).
- ❖ La pulvérisation à flux constant d'une fine dispersion liquide sur la surface à revêtir. Elle peut cependant présenter des difficultés pour maintenir les tolérances d'épaisseur dans les limites désirées.

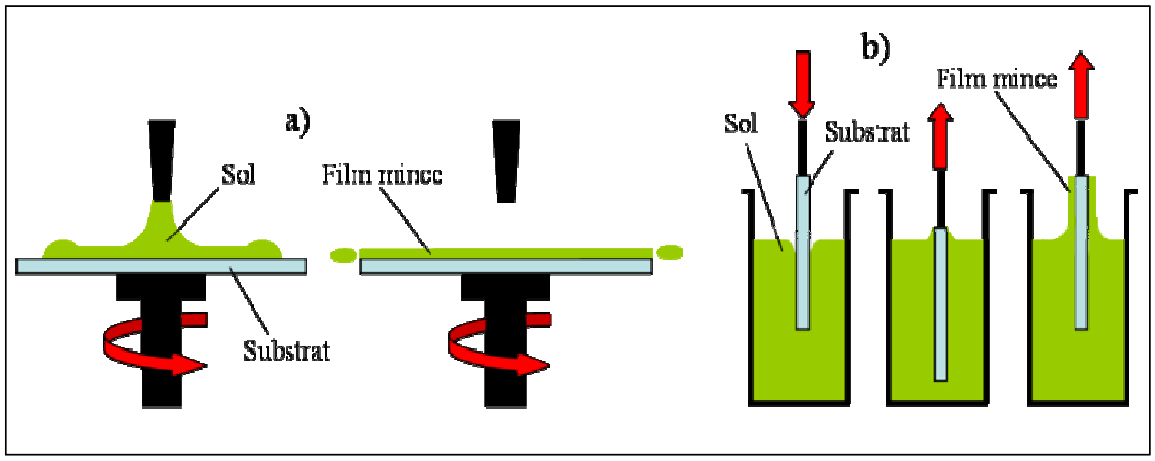


Figure I.17 : Schéma représentant le principe a) de l'enduction centrifuge et b) du trempage-retrait pour la préparation de film mince[1]

Le trempage-retrait est la méthode la plus répandue et la plus aisée à mettre en œuvre pour déposer des films sur des substrats. L'avantage est que les supports utilisés peuvent présenter des géométries variées et complexes. Les épaisseurs des films sont contrôlées par la viscosité de la solution, sa densité (concentration), la tension d'interface liquide-vapeur, la gravité et varient proportionnellement avec la vitesse de dépôt [101].

L'épaisseur des couches déposées par enduction centrifuge est inversement proportionnelle à la vitesse de rotation dont l'ordre de grandeur est de quelques milliers de tours par minute. Cette technique est moins répandue car son utilisation se limite à des surfaces de tailles modérées et relativement planes.

Afin d'accroître l'épaisseur des films, on peut mélanger des additifs afin d'augmenter la viscosité du sol ou répéter le dépôt plusieurs fois, cette option offre également la possibilité d'alterner des dépôts de composition différente.

[101] C. J. Brinker, A. J. Hurd, P. R. Schunk, G. C. Frye & C. S. Ashley, *Journal of Non-Crystalline Solids* **147-148** (1992) 424-436.

Enfin, la pulvérisation est une technique moins employée car l'épaisseur et l'homogénéité des couches sont plus difficiles à contrôler. Cette technique présente néanmoins l'avantage d'être un procédé de dépôt beaucoup plus rapide[102].

Quelle que soit la technique employée, la microstructure finale du film va dépendre de la structure des espèces présentes initialement dans le sol (taille, dimension fractale), de leur réactivité (condensation, agrégation), des échelles de temps des processus mis en jeu lors du dépôt (évaporation, épaisseur) et de l'importance des forces de cisaillement et des forces capillaires produites lors de l'enduction (tensions de surface).

Jusqu'à présent appliquée aux matériaux inorganiques oxydes ou aux matériaux hybrides organiques-inorganiques, cette voie de synthèse reste encore peut développée pour la préparation de fluorures.

La partie suivante a pour objet de donner un aperçu des travaux relatifs à la préparation de fluorures par voie sol-gel.

III.2.2 - Synthèses de fluorures réalisées par voie sol-gel

Les fluorures possèdent des propriétés optiques, électriques et magnétiques intéressantes qui en font de bons candidats pour un grand nombre d'applications technologiques en tant que luminophores, composés optiques, conducteurs ioniques, matériaux ferroélectriques et magnétiques, semi-conducteurs et catalyseurs.

En particulier, les fluorures d'alcalino-terreux (MgF_2, CaF_2, SrF_2 et BaF_2) et les fluorures de terres rares (LaF_3, NdF_3, GdF_3, etc) sont des matériaux attractifs pour les applications optiques. Il existe de nombreuses méthodes de synthèses pour préparer ces composés (voie solide, synthèse hydrothermale, …), mais le procédé sol-gel s'avère être une méthode prometteuse ouvrant la voie à de nouvelles mises en forme avec la possibilité d'obtenir des matériaux structurés à l'échelle moléculaire. La synthèse sol-gel peut-être réalisée soit par transformation des oxydes en fluorures grâce à une réaction de post-fluoration, soit par décomposition thermique in situ d'un trifluoroacétate métallique[103].

[102] H.Schmidt & M. Mennig, http://www.solgel.com

[103] S. Fujihara, *Sol-gel processing of fluoride and oxyfluoride materials* in *Handbook of Sol-Gel Science and Technology*, S. Sakka Edition, 2005.

a - Fluorures simples[104]

La synthèse de fluorures par post-fluoration, décrite à la Figure I.18, permet d'élaborer des matériaux de compositions variées possédant des propriétés optiques particulières.

La synthèse, par ce procédé sol-gel, de verres fluorés a connu un essor dans les années 90 où les verres à base de fluorozirconate[105,106,107,108] furent particulièrement étudiés. En effet, ces systèmes sont transparents sur une large fenêtre spectrale (0,3-7 μm) et, dopés par des ions de terres rares, ils présentent un fort potentiel d'application en télécommunication, notamment pour la conception de fibres optiques à faibles pertes.

L'inconvénient de cette procédure est lié à l'étape de fluoration qui nécessite l'utilisation de l'acide hydrofluorhydrique (HF) et/ou d'autres gaz toxiques au cours de la calcination rendant, à cause de leur dangerosité, le processus de synthèse complexe.

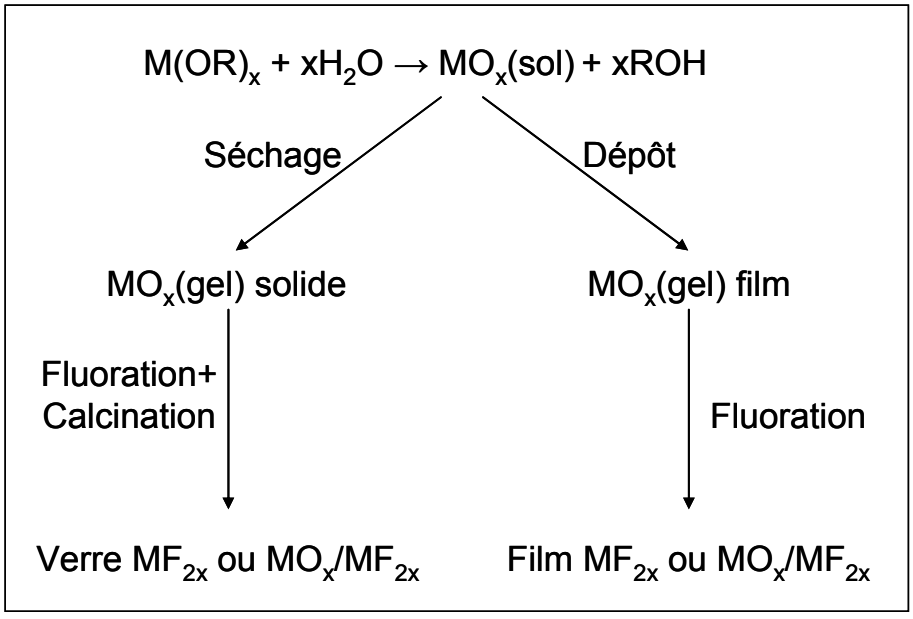


Figure I.18 : Synthèse de fluorures métalliques par post-fluoration d'oxydes métalliques préparés par voie sol-gel[104]

[104] S. Rüdiger, U. Groß & E. Kemnitz, *Journal of Fluorine Chemistry* **128** (2007) 353-368.

[105] M. Saad & M. Poulain, *Journal of Non-Crystalline Solids* **184** (1995) 352-355.

[106] A. Konishi, R. Kanno & Y. Kawamoto, *Materials Research Bulletin* **30** (1995) 193-199.

[107] A. Konishi, R. Kanno & Y. Kawamoto, *Journal of Alloys and Compounds* **232** (1996) 53-59.

[108] M. Dejneka, E. Snitzer & R. E. Riman, *Journal of Non-Crystalline Solids* **202** (1996) 23-34.

L'autre méthode permettant d'obtenir des fluorures par décomposition thermique de trifluorocatétates métalliques (Figure I.19) fût intensivement étudiée et développée par S. Fujihara *et al.* [109,110,111,112]. Les précurseurs acétates sont dissous dans de l'isopropanol en présence d'acide trifluoroacétique (CF_3COOH) et d'une faible quantité d'eau. La solution est maintenue sous agitation pendant quelques heures. Le sol peut alors être utilisé pour élaborer des poudres[110] mais également des films de fluorures[110,113], ceci après séchage et décomposition thermique de l'agent fluorant interne. Le trifluoroactétate de métal est formé par réaction en solution alcoolique de l'alcoxyde métallique et de l'acide trifluoroacétique[114]. Le sol peut être utilisé pour élaborer des poudres mais également des films de fluorure[113], ceci après séchage et décomposition thermique de l'agent fluorant interne.

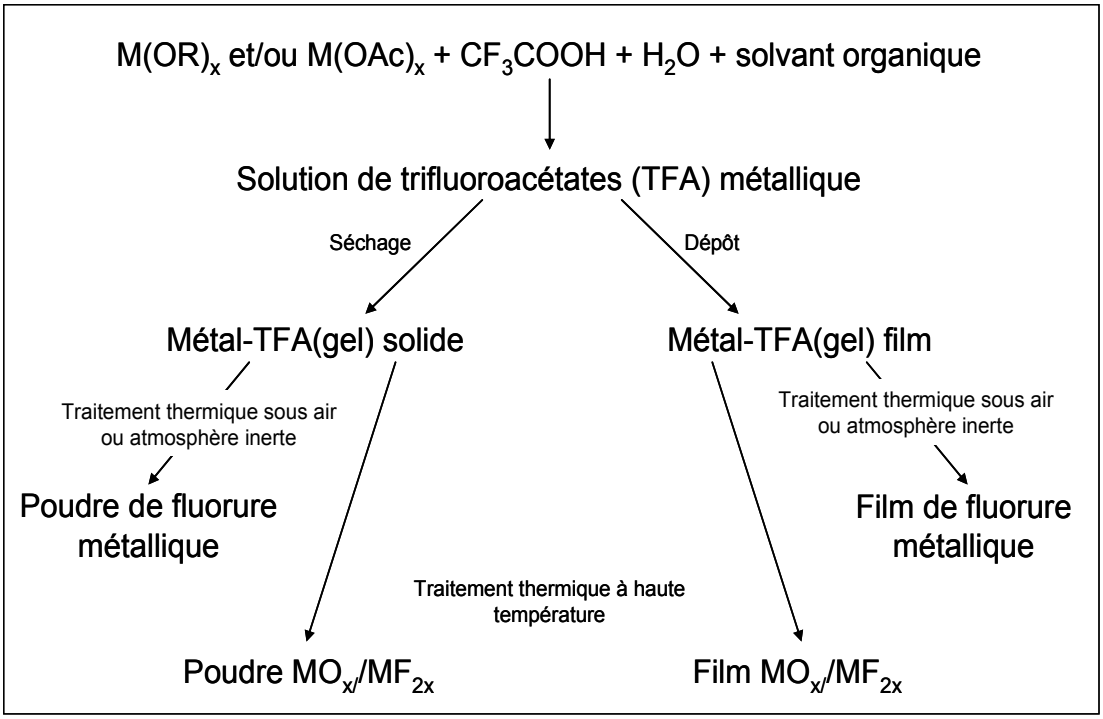


Figure I.19 : Synthèse de fluorures métalliques par décomposition thermique d'un fluoroacétate métallique préparé par voie sol-gel[104]

[109] S. Fujihara, M. Tada & T. Kimura, *Thin Solid Films* **304** (1997) 252-255.

[110] S. Fujihara, S. Ono, Y. Kishiki, M. Tada &T. Kimura, *Journal of Fluorine Chemistry* **105** (2000) 65-70.

[111] S. Fujihara, H. Naito, M. Tada & T. Kimura, *Scripta Materialia* **44** (2001) 2031-2034.

[112] S. Fujihara, Y. Kishiki & T. Kimura, *Journal of Alloys and Compounds* **333** (2002) 76-80.

[113] P. Y. Jia, J. Lin & M. Yu, *Journal of Luminescence* **122-123** (2007) 134-136.

[114] J. Labeguerie, P. Gredin, J. Marrot & A. De Kozak, *Journal of Solid State Chemistry* **178** (2005) 3197-3205.

Le problème majeur provient du fait que ce traitement thermique n'entraîne pas forcement la formation du fluorure seul, dans certains cas c'est l'oxyfluorure qui est obtenu et le plus souvent un mélange de phases. En effet, la synthèse sol-gel de la phase $K_{0,33}Gd_{0,67}F_{2,33}$ réalisée par P. Gredin *et al.* conduit à la formation de l'oxyfluorure $K_{0,31}Gd_{0,69}F_{1,84}0_{0,27}$ et ceci malgré les précautions prises pour limiter la contamination des échantillons par l'oxygène pendant le traitement thermique (calcination sous flux d'argon anhydre)[115].

De plus, tous ces produits peuvent être contaminés par des résidus organiques. Enfin, cette méthode reste limitée aux métaux pour lesquels les acétates existent.

Enfin une autre méthode utilise également les alcoxydes métalliques[116] (ou directement le métal[117]) mais dissous dans un solvant anhydre et avec l'acide hydrofluorhydrique (HF) comme agent fluorant. Dans un premier temps, le précurseur métallique et l'acide sont dissous séparément dans de l'alcool anhydre. Après mélange des deux solutions, les solvants sont évaporés ce qui entraîne la formation du xérogel MF_X. Enfin, pour assurer l'élimination des résidus organiques et favoriser la fluoration, le produit est traité thermiquement avec un gaz fluoré (N_2/HF, CCl_2F_2 ou $CHClF_2$). Kemnitz *et al.* ont ainsi synthétisé les phases MgF_2 et AlF_3 à partir des oxydes métalliques $Mg(OMe)_2.2MeOH$ et $Al(O\textit{i}Pr)_3$.

Dans tous les cas, encore une fois, l'utilisation de HF reste une contrainte non négligeable.

b - Composites fluorure/oxyde

Les verres de silice dopés par des ions de terres rares occupent une place importante dans le domaine des matériaux lasers. Cependant, en dépit de leur grande stabilité chimique et de leur haute tenue mécanique, les performances lasers telles que l'amplification et la « up-conversion » restent limitées par l'importance des énergies de phonons.

---

115 P. Gredin, J. Labéguerie, A. Pierrard, M.-J. Vaulay & A. de Kozak, *Solide State Sciences* **6** (2004) 1221-1228.

116 E. Kemnitz, U. Groβ, S. Rüdiger & C. S. Shekar, *Angewandte Chemie Internationanl Edition* **42** (2003) 4251-4254.

117 J. K. Murthy, U. Groβ, S. Rüdiger, E. Kemnitz & J. M. Winfield, *Journal of Solid State Chemistry* **179** (2006) 739-746.

La grande solubilité des ions lanthanidiques dans les fluorures et leurs faibles énergies de phonons en font des matériaux hôtes particulièrement attractifs. Cependant, leur stabilité chimique reste moindre comparée à celle des oxydes.

Ainsi, afin de s'affranchir de ces problèmes, l'utilisation de matériaux composites oxydes/fluorures semble être une voie prometteuse.

Ce n'est que depuis une dizaine d'années que le procédé sol-gel est appliqué à la synthèse de verres composites d'oxyde/fluorure. C'est en 1996 que Rywak et Burlitch ont synthétisé le composite SiO_2-MgF_2 grâce à un protocole en deux étapes[118]. Cependant, la source de fluor utilisée ici étant l'acide hydrofluorhydrique, les ions F^- agissent alors comme un catalyseur de réaction[119] sur le système d'alcoxyde de silicium et accélèrent la gélification.

Afin de limiter cet effet catalytique, Fujihara *et al.* proposent d'utiliser l'acide trifluoroacétique comme agent fluorant[120]. La synthèse consiste simplement à élaborer deux solutions séparées contenant d'une part les précurseurs de la phase silicatée (alcoxysilane, méthanol, diméthylformanide) et d'autre part ceux du fluorure (acétate de lanthane, acide trifluoroactétique, eau et acide nitrique). La solution fluorée est ensuite ajoutée à celle contenant l'alcoxysilane afin, après évaporation des solvants et traitement thermique, de former le matériau composite SiO_2-LaF_3.

Depuis, différentes phases sous forme de films ont ainsi pu être élaborées par induction centrifuge[121,122]. Un traitement de 10 minutes sous flux d'azote à une température de plusieurs centaines de degré, dépendante de la phase fluorure à former, est nécessaire pour obtenir la cristallisation du fluorure au sein de la silice. L'opération peut être répétée plusieurs fois afin d'accroître l'épaisseur du dépôt final.

Des études sur les propriétés optiques de monolithes SiO_2-LaF_3 dopés par des ions terres rares ont également été réalisées[123,124,125]. La synthèse de monolithes nécessite de sécher

[118] A. A. Rywak & J. M. Burlitch, *Chemistry of Materials* **8** (1996) 60-67.

[119] I. C. Tilgner, P. Fischer, F. M. Bohnen, H. Rehage & W. F. Maier, *Microporous Materials* **5** (1995) 77-90.

[120] S. Fujihara, C. Mochizuki & T. Kimura, *Journal of Non-Crystalline Solids* **244** (1999) 267-274.

[121] S. Fujihara, S. Kitta & T. Kimura, *Chemistry Letters* **32** (2003) 928-929.

[122] S. Fujihara, S. Koji & T. Kimura, *Journal of Materials Chemistry* **14** (2004) 1331-1335.

[123] A. Biswas, G. S. Maciel, C. S. Friend & P. N. Prasad, *Journal of Non-Crystalline Solids* **316** (2003) 393-397.

[124] A.C. Yanes, J. Del-Castillo, J. Méndez-Ramos, V.D. Rodríguez, M.E. Torres & J. Arbiol, *Optical Materials* **29** (2007) 999-1003.

lentement le gel afin d'évaporer les solvants en limitant les contraintes mécaniques, cette opération prend plusieurs semaines. Enfin, le traitement thermique réalisé entre 800 et 1000°C à l'air, permet de précipiter les cristallites de fluorure au sein de la matrice de silice.

Bien qu'il existe encore des problèmes liés à la purification des fluorures, une nécessité d'optimiser les paramètres de synthèses et d'éclaircir les mécanismes réactionnels, on peut s'attendre à ce que le procédé sol-gel soit utilisé pour la fabrication d'un grand nombre de matériaux à base de fluorures dans les années à venir.

IV - Conclusion

Au cours de cette première partie, nous nous sommes tout d'abord attachés à décrire les critères auxquels doivent répondre les luminophores à base de terres rares pour être utilisables dans les applications nouvelles comme les écrans à plasma ou les lampes fluorescentes sans mercure.

Parmi les caractéristiques communes aux matériaux pour de telles applications, nous pouvons retenir une grande stabilité chimique, une bonne résistance mécanique, des rendements lumineux élevés ainsi qu'un temps de déclin de fluorescence de la terre rare court.

Ces caractéristiques sont conditionnées par de nombreux paramètres, parmi lesquels nous pouvons citer la nature du matériau hôte, sa structure cristalline et bien entendu, la dispersion des centres actifs.

Or, nous savons que les propriétés physico-chimiques des matériaux sont étroitement liées au mode de synthèse utilisé. Ainsi, le procédé sol-gel permet une optimisation notable des propriétés optiques des matériaux par le biais d'une structuration plus uniforme de la matrice d'accueil des ions actifs.

L'ensemble de ces critères a donc orienté notre étude pour élaborer par voie sol-gel et caractériser les composés $LiLnF_4$ et $NaLnF_4$ dopés ou non par les ions Eu^{3+}.

[125] V.D. Rodrıguez, J. Del Castillo, A.C. Yanes, J. Méndez-Ramos, M. Torres & J. Peraza, *Optical Materials*, en presse en ligne depuis le *19 October 2006*.

Chapitre II :

Synthèses et caractérisations

I - Introduction

Dans la première partie, nous nous sommes attachés à décrire le contexte et les objectifs à atteindre pour optimiser les systèmes technologiques modernes d'éclairage et de visualisation utilisant comme source d'excitation un plasma néon-xénon. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés à la possibilité d'augmenter le rendement quantique grâce à la mise en place du phénomène de doublage de photons qui peut se produire au sein de certaines matrices, notamment au sein des fluorures.

Nous avons également cherché à dresser un état de l'art des procédés de synthèse déjà utilisés pour la synthèse de fluorures et de composites oxydes/fluorures.

Enfin, nous avons donné une description du procédé sol-gel en expliquant les différents avantages de cette technique d'élaboration. En effet, ce procédé de synthèse a retenu notre attention étant donné que des études précédentes menées au laboratoire sur les composés oxydes ont montré une amélioration des rendements de luminescence des matériaux procédant de la voie sol-gel comparativement aux mêmes matrices préparées par une voie de céramisation classique.

Ces résultats prometteurs nous ont donc incités à adapter ce procédé de chimie douce à la synthèse de fluorures censés posséder un rendement quantique supérieur à 1.

Dans ce chapitre, les conditions opératoires retenues pour la synthèse par voie sol-gel des matrices $LiLnF_4$ (Ln = Y, Gd), $SiO_2/LiGdF_4$ et $NaLnF_4$ non dopées et dopées par l'europium trivalent seront donc présentées.

De plus, l'ensemble des caractérisations structurales et morphologiques effectuées sur ces composés et leurs intermédiaires sera détaillé. En ce qui concerne les techniques expérimentales utilisées, elles seront présentées dans l'Annexe E de ce mémoire.

II - Synthèse par voie sol-gel des phases $LiLnF_4$ (Ln = Y, Gd) à partir de chlorures métalliques

Les matrices étudiées au cours de ce travail de thèse ont principalement été élaborées par un protocole de synthèse basé sur le procédé sol-gel et similaire à celui développé au

laboratoire pour les borates[78]. Ce protocole a été adapté à la synthèse de la matrice $LiYF_4$[126] et permet non seulement d'élaborer des poudres polycristallines mais également des films cristallisés. La Figure II.1 donne une description schématique des différentes étapes de la synthèse ; notons que les précurseurs de chlorures utilisés dépendent non seulement de la composition finale de la matrice hôte mais également de l'ion activateur choisi.

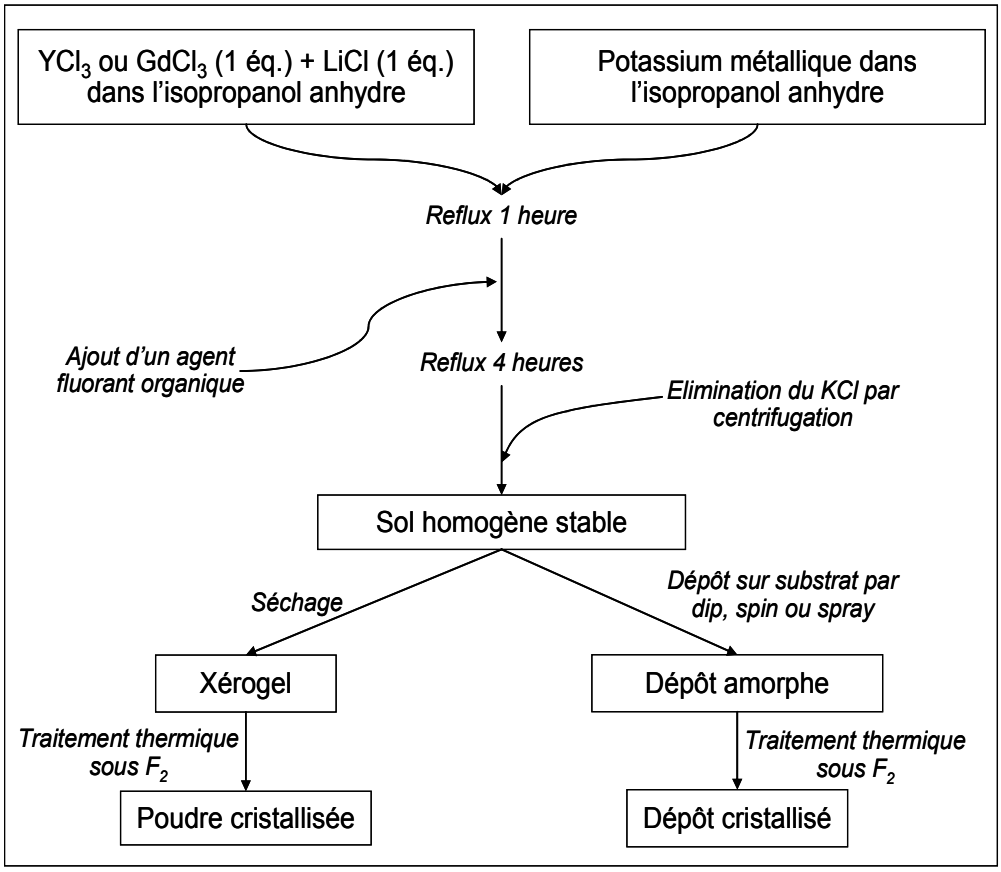


Figure II.1 : Schéma du protocole de synthèse pour l'élaboration par voie sol-gel de fluorures de formulation $LiYF_4$ ou $LiGdF_4$

De façon à éviter toutes altérations des alcoxydes, ces derniers étant particulièrement sensibles à l'humidité, toutes les manipulations sont réalisées sous atmosphère inerte d'argon. De plus, les pesées sont effectuées dans une boite à gants. Enfin, les précurseurs et les solvants utilisés au cours des synthèses sont anhydres.

Au vu des travaux de S. Fujihara *et al.*, nous avons choisi d'utiliser un agent fluorant organique. Ce dernier permet une fluoration *in-situ* de la matrice lorsqu'il se décompose à

[126] D. Boyer, H. Kharbache & R. Mahiou, *Optical Materials* **28** (2006) 53-57.

haute température. Nous avons opté pour un traitement thermique sous atmosphère réactive de fluor afin d'accélérer le processus de fluoration et d'éviter toute formation d'oxyfluorures comme l'a démontrée une étude antérieure[127].

II.1 - Elaboration de la matrice sous forme de poudres

II.1.1 - Etude par diffraction des rayons X visant à optimiser les paramètres de synthèse

Cette première analyse permettant de mettre en évidence la pureté et la cristallinité de nos composés a été menée sur la matrice $LiGdF_4$.

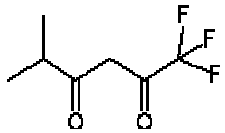
Dans un premier temps, nous avons cherché à optimiser les différents paramètres de synthèse. Pour cela, nous avons tout d'abord regardé l'influence que l'agent fluorant avait sur la structure finale de nos composés en comparant l'effet de différents précurseurs fluorés.

Ensuite, nous avons souhaité mettre en évidence l'effet de la concentration des précurseurs sur la composition finale de nos fluorures.

Enfin, une étude portant sur l'influence de la température de calcination sur la structure cristalline de nos échantillons a été réalisée.

✓ <u>Influence de l'agent fluorant interne</u>

Avant de valider le protocole de synthèse décrit précédemment, des essais ont été réalisés avec différents précurseurs fluorés, à savoir :

- Une β-dicétone, la 1,1,1-trifluoro-5-méthyl-2,4-hexanedione : 

- L'acide trifluoroacétique : CF_3COOH
- L'anhydride trifluoroacétique : $(CF_3CO)_2O$ qui est issu de la déshydratation de l'acide trifluoracétique selon la réaction suivante :

$$2\ CF_3COOH \rightarrow (CF_3CO)_2O + H_2O$$

[127] H. Karbache, *Rapport de DEA*, Laboratoire des Matériaux Inorganiques, 2004.

De plus, afin de s'assurer de l'efficacité de la fluoration *in situ*, la synthèse a également été effectuée en l'absence de précurseur fluoré. Pour l'ensemble de ces synthèses, les précurseurs ont été employés en quantité stœchiométrique.

Après évaporation des solvants, chacun des xérogels a été calciné pendant 20 heures sous atmosphère de fluor à 500°C.

Les diffractogrammes X des différents échantillons sont présentés sur les Figures II.2 et II.3.

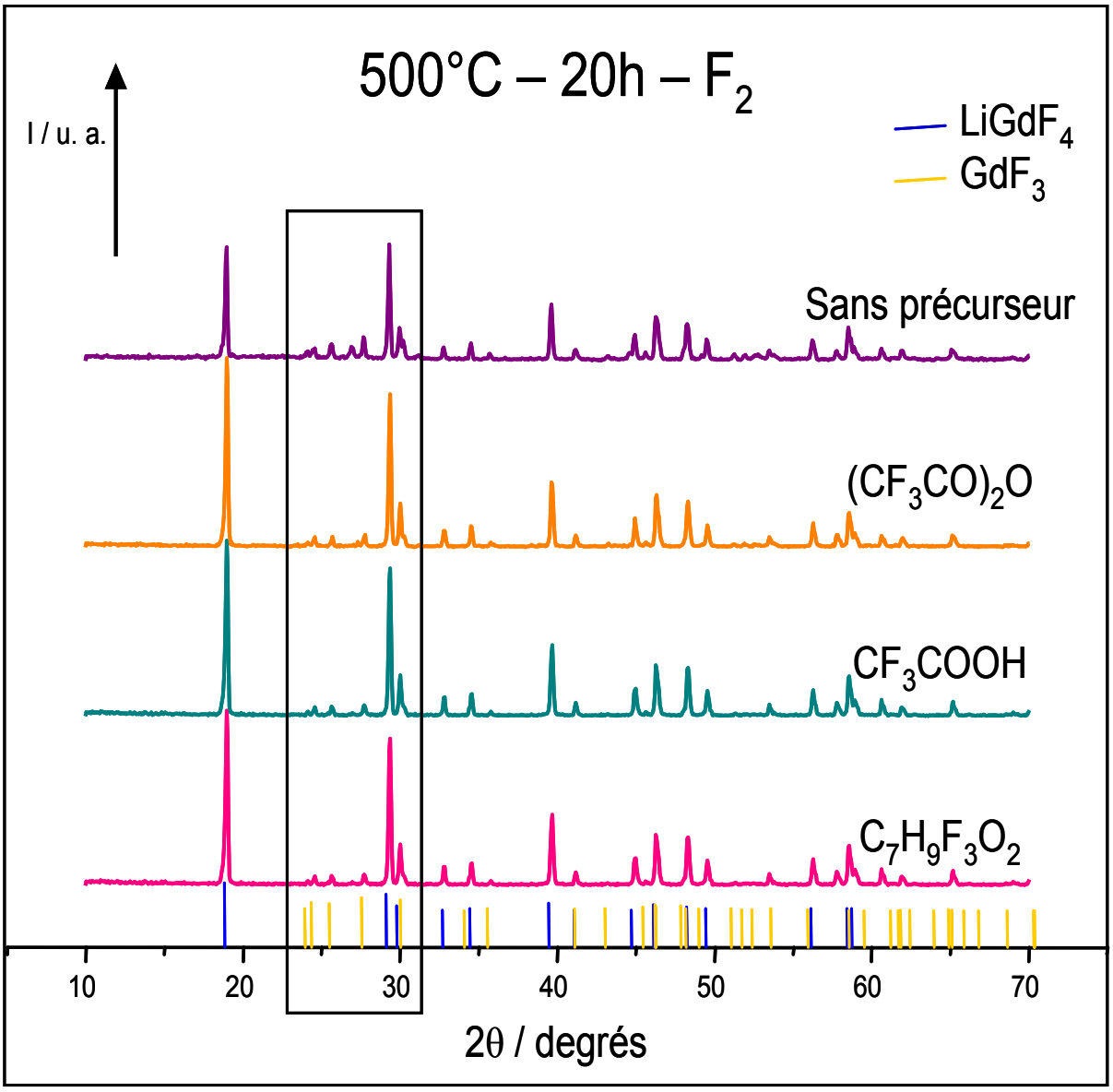


Figure II.2 : Diffractogrammes X de fluorures synthétisés avec différents précurseurs fluorés

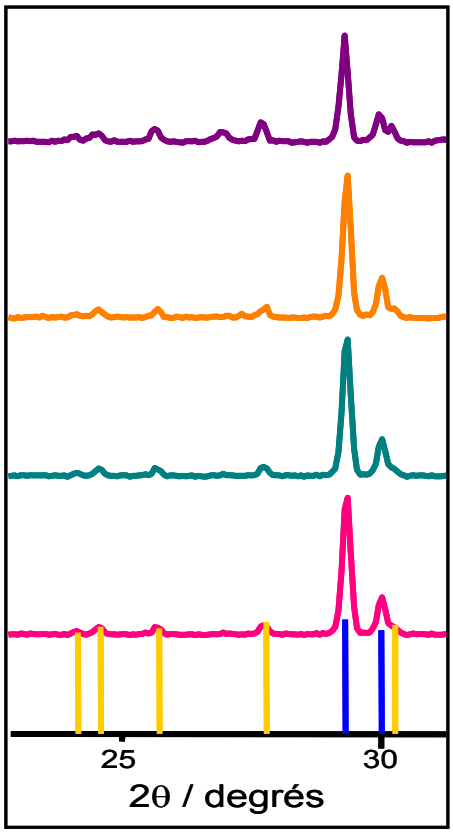


Figure II.3 : Zoom de la partie marquée par un rectangle sur la Figure II.2

D'une part, les diffractogrammes montrent clairement que le processus de fluoration interne est efficace. En effet, l'échantillon synthétisé sans précurseur fluoré contient une quantité plus importante de la phase GdF_3 et l'intensité des pics de diffraction de la phase $LiGdF_4$ sont beaucoup moins intense que pour les échantillons auxquels un agent fluorant a été ajouté.

D'autre part, si les diffractogrammes enregistrés pour les échantillons synthétisés avec les différents précurseurs fluorés sont très similaires, il a cependant été observé qu'au cours de la phase d'évaporation des solvants, le temps de gélification était augmenté par l'utilisation de la β-dicétone. Aussi, le contrôle rhéologique des sols constituant une étape importante pour la mise en forme des matériaux, la β-dicétone 1,1,1-trifluoro-5-méthyl-2,4-hexanedione a été retenue pour jouer à la fois le rôle d'agent fluorant et chélatant.

Néanmoins, les enregistrements révèlent la présence systématique de la phase GdF_3. Cette présence peut être la conséquence d'un rapport de concentrations en précurseur non optimisé ou d'un traitement thermique non adapté.

✓ Effet de la concentration des précurseurs

L'objectif est ici de connaitre l'influence de la concentration en précurseur sur la composition finale de la phase fluorure.

Une série de synthèses a donc été réalisée avec des proportions différentes en agent fluorant ; d'une part dans les conditions stœchiométriques (LiCl : $GdCl_3$: $C_7H_9F_3O_2$ = 1 : 1 : 4/3), d'autre part avec un excès de β-dicétone (LiCl : $GdCl_3$: $C_7H_9F_3O_2$ = 1 : 1 : 8/3) puis avec un défaut de précurseur fluoré (LiCl : $GdCl_3$: $C_7H_9F_3O_2$ = 1 : 1 : 2/3). Les enregistrements des diffractogrammes X, présentés Figure II.4, indiquent clairement que l'utilisation de l'agent fluoré dans les proportions stœchiométriques reste la condition optimale pour obtenir la phase $LiGdF_4$ majoritairement. En effet, le rapport d'intensités des pics de diffraction des phases $LiGdF_4$ et GdF_3 est le plus élevé dans ces conditions d'élaboration.

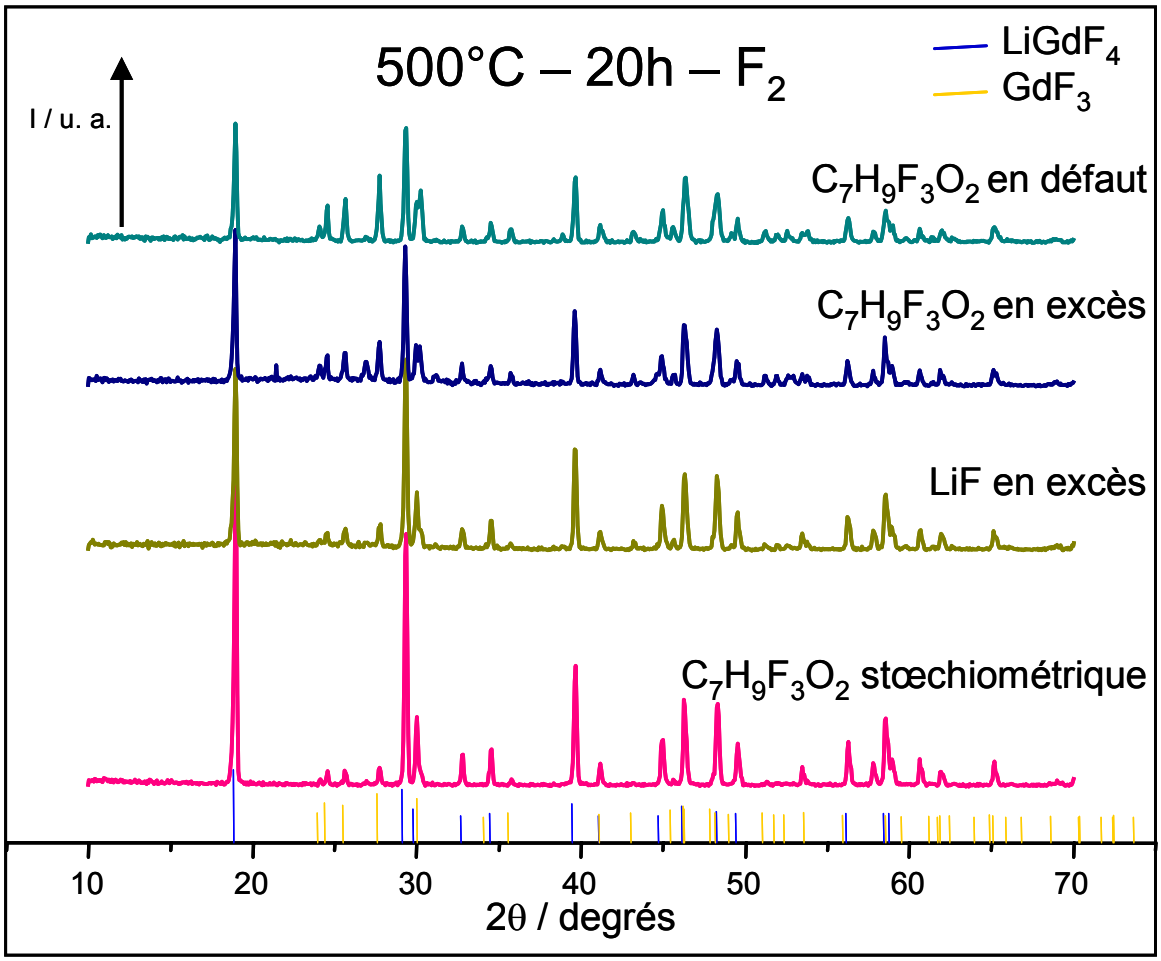


Figure II.4 : Diffractogrammes X en fonction de la composition en précurseurs

Cependant, une faible quantité de la phase GdF_3 est également formée. Ceci peut être éventuellement lié à une évaporation partielle du lithium au cours du traitement thermique[59]. Afin de vérifier cette hypothèse, une synthèse a été réalisée en présence d'un excès de 10% en masse de LiCl ($LiCl : GdCl_3 : C_7H_9F_3O_2$ = 1,1 : 1 : 4/3). Au vu des résultats obtenus par diffraction des rayons X, on peut conclure que la présence de la phase GdF_3 n'est pas due à un déficit en LiCl qui se créerait au cours du traitement thermique.

Un autre paramètre particulièrement important, influant sur la cristallisation de la phase, est la température de calcination. Ainsi, ce paramètre a donc été optimisé afin d'obtenir le composé final monophasé $LiLnF_4$ (Ln = Y, Gd).

✓ Influence de la température de traitement thermique

Les études par diffraction des rayons X réalisées précédemment ont permis de valider le protocole de synthèse pour lequel les précurseurs sont introduits dans les proportions stœchiométriques en utilisant comme agent fluorant interne la β-dicétone. Il convient maintenant d'optimiser la température de calcination afin d'obtenir un composé monophasique de type $LiLnF_4$.

Pour obtenir une phase pure de fluorure $LiLnF_4$, la température de traitement a été augmentée jusqu'à 550°C[55] et une étude en fonction de la température a été menée afin de montrer l'évolution cristalline de nos composés au cours du traitement thermique. Cette étude a été effectuée non seulement pour les composés à base de gadolinium mais également pour les produits dont l'ion lanthanidique est l'yttrium.

Les diffractogrammes X des poudres $LiYF_4$ et $LiGdF_4$, présentés respectivement Figure II.5 et Figure II.6, ont été enregistrés pour les poudres de xérogels et calcinées à 300°C et 550°C. Ces enregistrements mettent donc en évidence l'augmentation de la cristallinité au cours du traitement thermique.

En effet, avant calcination, les enregistrements effectués sur les poudres xérogels indiquent que la structure de ces échantillons est caractéristique d'un produit amorphe (Figure II.5.a et Figure II.6.a). Après 20 heures de traitement sous fluor à 300°C, l'attribution des pics de diffractions révèlent que chacune des poudres est constituée de deux phases cristallines ; YF_3 et $LiYF_4$ pour l'échantillon à base d'yttrium (Figure II.5.b) et GdF_3 et LiF pour l'échantillon à base de gadolinium (Figure II.6.b). Enfin, sur les diffractogrammes X

enregistrés après calcination pendant 20 heures à 550°C, les pics de diffractions sont caractéristiques des phases monocristallines $LiYF_4$ et $LiGdF_4$ (Figure II.5c et Figure II.6c) en accord avec les données cristallographiques de références ($LiYF_4$: fiche JCPDS 81-2254 et $LiGdF_4$: fiche JCPDS 27-1236).

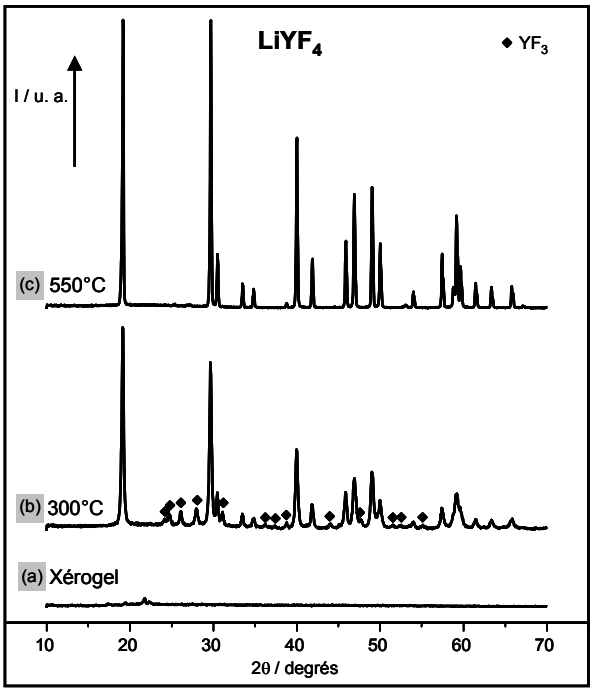


Figure II.5 : Diffractogrammes X de la poudre $LiYF_4$

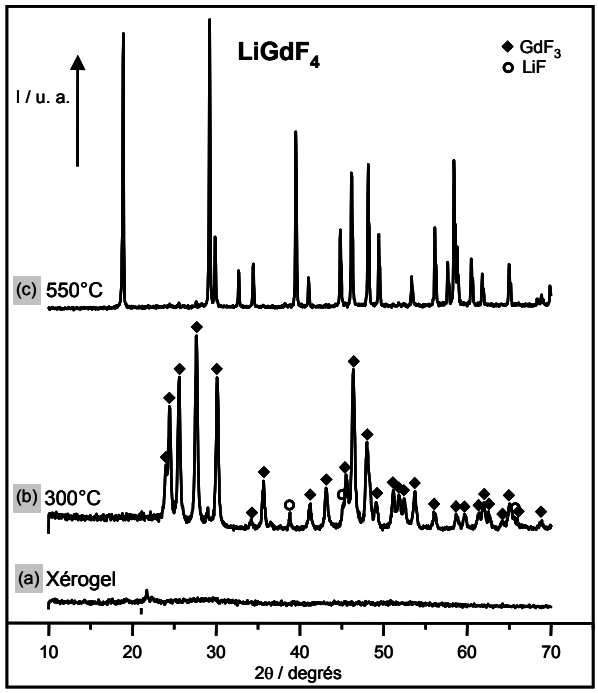


Figure II.6 : Diffractogrammes X de la poudre $LiGdF_4$

Par conséquence, un traitement thermique de 20 heures à 550°C est donc retenu pour obtenir les tétrafluorures exempts de trifluorures.

II.1.2 - Protocole de synthèse retenu

Les études réalisées par diffraction des rayons X ont donc permis de mettre en place le protocole décrit ci-dessous.

Une solution hétérométallique est préparée, sous agitation vigoureuse, par dissolution de chlorures de lanthanides (yttrium ou gadolinium) (1 éq.) et de lithium (1 éq.) dans de l'isopropanol anhydre à laquelle est ajoutée une solution d'isopropoxide de potassium obtenue à partir de potassium métallique (4 éq.) dissous dans de l'isopropanol. Cette réaction

exothermique engendre la précipitation immédiate du chlorure de potassium. Après une heure de reflux à 85°C, la β-dicétone, 1,1,1-trifluoro-5-méthyl-2,4-hexanedione, qui joue à la fois le rôle d'agent fluorant *in situ* et d'agent chélatant (Chapitre I :III.2 - Le procédé sol-gel) est introduite dans le ballon. Le mélange réactionnel est alors porté à reflux pendant 4 heures sous agitation constante. Le dispositif expérimental nécessaire à cette étape est schématisé Figure II.7.

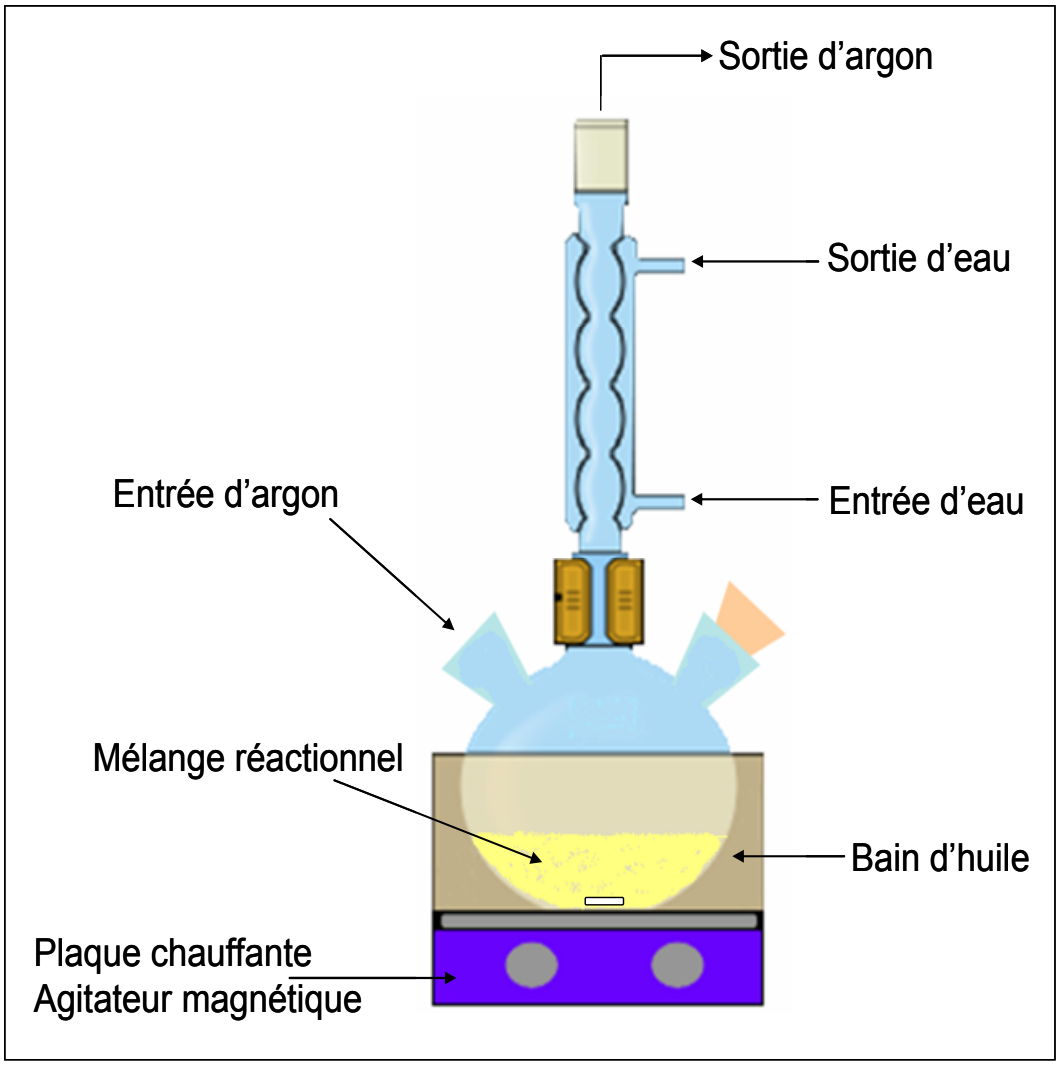


Figure II.7 : Schéma du dispositif expérimental utilisé pour la synthèse de matériaux par le procédé sol-gel

Après refroidissement et élimination du précipité de KCl par centrifugation, un sol stable et homogène est isolé. La solution est alors placée 15 heures dans une étuve à 80°C afin d'évaporer le solvant. Le xérogel ainsi formé est finement broyé puis placé dans une nacelle en nickel et calciné 20 heures à 550°C sous atmosphère de fluor.

Le traitement sous atmosphère réactive est une précaution qui permet d'éviter la formation de phases non désirées telles que les oxyfluorures. Il est néanmoins possible d'obtenir le fluorure en calcinant sous gaz inerte. En effet, la phase $LiYF_4$ a été synthétisée au laboratoire après calcination du xérogel pendant 2 heures sous atmosphère inerte[128], mais les conditions d'obtention d'une phase pure sont difficilement reproductibles dans ce cas là.

Afin de connaître l'effet de la température sur l'arrangement structural, les échantillons non dopés ont été traités à une température intermédiaire de 300°C pendant 20 heures sous fluor.

Les composés non traités sont broyés afin d'obtenir une poudre fine. La couleur des échantillons évolue au cours du traitement thermique. En effet, les xérogels obtenus sont de couleur ivoire tandis que les poudres traitées à 550°C sont blanches. Concernant les échantillons traités à une température intermédiaire de 300°C, ils présentent une légère coloration grisâtre.

Le protocole décrit précédemment a permis d'obtenir les phases $LiYF_4$ et $LiGdF_4$ non-dopées ou dopées par les ions Eu^{3+}, Er^{3+} ou Gd^{3+} (Tableau II.1). Les taux de dopage sont donnés en pourcentage molaire et déterminés par la formule suivante :

$$\% \text{ molaire en ion dopant} = [n_{\text{Chlorure ion dopant}} / (n_{\text{Chlorure ion dopant}} + n_{\text{Chlorure ion lanthanide matrice}})] \times 100$$

Tableau II.1 : Liste des phases $LiLnF_4$ (Ln = Y, Gd) élaborées par voie sol-gel sous forme de poudre

Matrices élaborées	Taux de dopage (concentration molaire)
$LiYF_4$	Non dopée Er^{3+} : 1% – 10% Gd^{3+} : 1%
$LiGdF_4$	Non dopée Eu^{3+} : 0,5% – 2% – 5% – 10% – 30%

[128] D. Boyer & R. Mahiou, *Chemistry of Materials* **16** (2004) 2518-2521.

II.1.3 - Caractérisations des matériaux

Les poudres élaborées par voie sol-gel selon le mode opératoire décrit précédemment ont été caractérisées par plusieurs techniques. Ces caractérisations sont destinées à analyser le processus de cristallisation ainsi que les propriétés structurales et morphologiques de nos composés.

a - Spectroscopies Infra Rouge et Raman

L'utilisation des spectroscopies vibrationnelles Infrarouge et Raman permet d'appréhender l'organisation du matériau au niveau des polyèdres de coordination. En infrarouge, on mesure l'absorption de l'échantillon en fonction de la longueur d'onde alors que la diffusion Raman est issue de l'interaction lumière-matière et résulte des vibrations moléculaires et cristallines au niveau des phonons. Ainsi, en spectroscopie infrarouge, les photons qui correspondent à l'excitation de certaines vibrations moléculaires sont absorbés et la transmission du rayonnement IR à ces fréquences est alors diminuée. En spectroscopie Raman, les excitations moléculaires permises induisent une diffusion de la lumière incidente.

Ces techniques complémentaires nous ont permis de mettre en évidence la formation des phases fluorures et plus particulièrement de vérifier que tous les composés organiques utilisés lors de la synthèse ont bien été éliminés au cours du traitement thermique.

Rappelons que les phases $LiYF_4$ et $LiGdF_4$ possèdent une structure de type scheelite appartenant au groupe d'espace C_{4h}^6 ($I4_1/a$). La théorie des groupes a montré qu'il existe 36 degrés de liberté correspondant pour le groupe d'espace C_{4h}^6 à la représentation irréductible suivante[129] :

$$T_{36} = 3A_g + 5B_g + 5E_g + 5A_u + 3B_u + 5E_u$$

Un des modes A_u et un des E_u correspondant aux translations rigides de l'ensemble du cristal sont inactifs en IR tandis que les autres modes A_u et E_u sont actifs en infrarouge avec des moments dipolaires respectivement parallèle et perpendiculaire à l'axe *c*.

[129] B. Minisini, Q. A. Wang & F. Tsobnang, *Jouranl of Physics: Condensed Matter* **17** (2005) 4953-4962.

Quant aux modes g, ils sont actifs en Raman et correspondent aux composantes du tenseur polarisabilité suivantes :

$$A_g = \alpha_{xx} + \alpha_{yy,}\ \alpha_{zz}$$

$$B_g = \alpha_{xx} - \alpha_{yy},\ \alpha_{xy}$$

$$E_g = (\alpha_{yz},\ \alpha_{zx})$$

✓ Spectroscopie infrarouge

Une étude infrarouge a été menée sur une gamme spectrale comprise entre 400 et 4000 cm^{-1} pour les séries de poudres $LiYF_4$ et $LiGdF_4$ non traitées, calcinées à 300°C et à 550°C sous atmosphère réactive de F_2. Les spectres enregistrés pour les composés à base d'yttrium et pour les composés au gadolinium sont présentés respectivement Figure II.8 et Figure II.9.

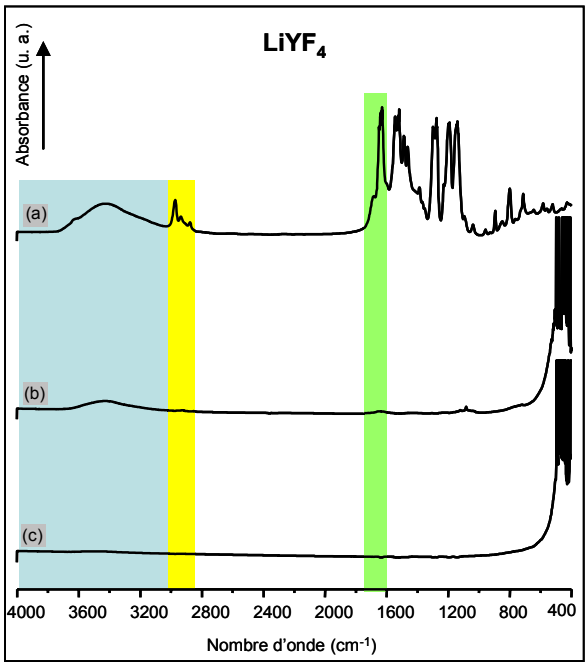


Figure II.8 : Spectres IR en transmission des phases $LiYF_4$ (a) xérogel, traitées (b) à 300°C et (c) à 550°C sous F_2

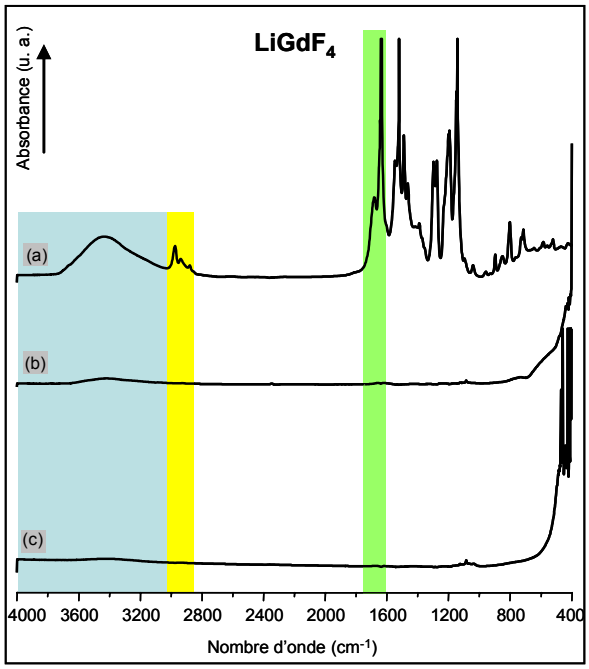


Figure II.9 : Spectres IR en transmission des phases $LiGdF_4$ (a) xérogel, traitées (b) à 300°C et (c) à 550°C sous F_2

Les signaux enregistrés pour les spectres des échantillons non traités présentent des bandes caractéristiques des composés organiques utilisés ou formés au cours de la synthèse. En effet, les bandes de vibration localisées entre 3750 cm^{-1} et 3000 cm^{-1} peuvent être

attribuées aux vibrations O-H de résidus d'alcool utilisé comme solvant et piégé au sein de la poudre. Les trois pics suivants à 2972 cm^{-1}, 2936 cm^{-1} et 2878 cm^{-1} sont caractéristiques des vibrations de la liaison C-H des groupements CH et CH_3. Les pics et la large bande situés entre 1700 cm^{-1} et 1640 cm^{-1} résultent des vibrations C=O de la β-dicétone utilisée comme agent fluorant et des groupements acetylacétonates formés au cours de la réaction avec l'atome d'yttrium ou de gadolinium. Au-dessous de 1600 cm^{-1}, l'attribution des bandes devient moins évidente, on peut tout de même signifier qu'elles sont dues aux vibrations des liaisons C-O, C-C, C-H et C-F.

Après un traitement de 20 heures à 300°C sous atmosphère de fluor, les bandes de vibrations dues aux groupements organiques ne sont plus visibles.

Le troisième spectre, enregistré pour les échantillons cristallisés traités à 550°C sous F_2, met en évidence l'absence de résidus organiques. Ces observations confirment donc l'efficacité du traitement thermique pour éliminer l'ensemble des produits organiques introduits et formés au cours de la synthèse tels que les groupements hydroxyles qui affecteraient de manière non négligeable les propriétés de luminescence des ions terres rares utilisés comme centres émetteurs au sein des matrices $LiYF_4$ et $LiGdF_4$.

Afin de confirmer la formation de nos fluorures, des enregistrements en infrarouge lointain, de 600 à 100 cm^{-1}, ont été effectués sur les échantillons non-traités, traités à 300°C et à 550°C pour les séries $LiYF_4$ et $LiGdF_4$ synthétisées par voie sol-gel et comparés avec les spectres des mêmes phases préparées par voie solide.

D'après la théorie, il y a huit modes actifs en Infrarouge pour les phases du type $LiLnF_4$ (Ln = Y, Gd), 4 A_u parallèles à l'axe *c* et 4 E_u perpendiculaires à l'axe c. Le Tableau II.2 rassemble les valeurs des fréquences des phonons actifs en IR, pour la matrice $LiYF_4$, enregistrées sur des cristaux ou calculées pour les modes transverse (MT) et longitudinal (ML) par différents auteurs[129,130,131]. Nos analyses étant effectuées sur des échantillons synthétisés sous forme de poudres, aucune direction n'est alors privilégiée et les différents

[130] S. Salaün, M. T. Fornoni, A. Bulou, M. Rousseau, P. Simon & J. Y. Gesland, *Jouranl of Physics: Condensed Matter* **9** (1997) 6941-6956.

[131] E. Schulteiss, A. Scharmann & D. Schwabe, *Physics Status Solidi b* **138** (1986) 465.

modes ne peuvent être séparés. Les enregistrements sont présentés Figure II.10 et Figure II.11.

Tableau II.2 : Fréquences des phonons actifs en IR pour $LiYF_4$ en cm^{-1}

Symétrie de phonon	Calculée.	En réflexion.	En absorption.
A_u (MT/ML)	194/-	196/219	192/229
	231/-	251/278	255/287
	342/-	341/360	404/464
	351/-	370/534	489/-
E_u (MT/ML)	140/-	137/171	144/186
	274/-	294/308	262/276
	300/-	325/367	314/372
	419/-	418/560	413/556

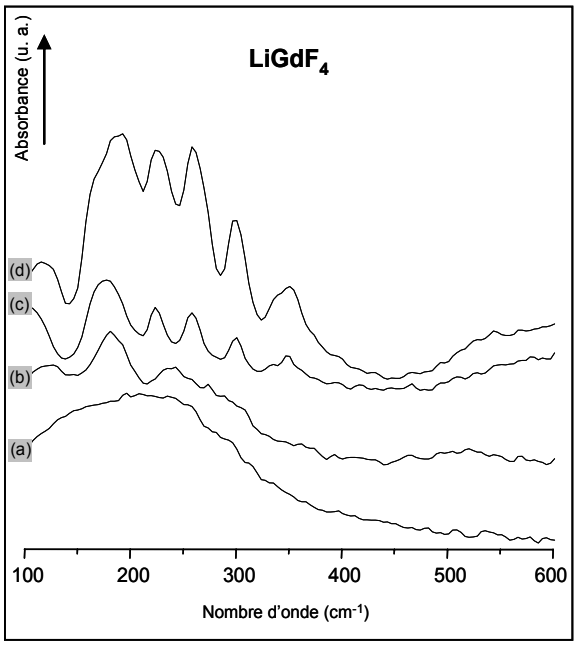


Figure II.10 : Spectres IR lointain en transmission de la série $LiYF_4$ synthétisée par voie sol-gel : (a) xérogel, (b) 300°C, (c) 550°C et (d) synthétisée par voie solide

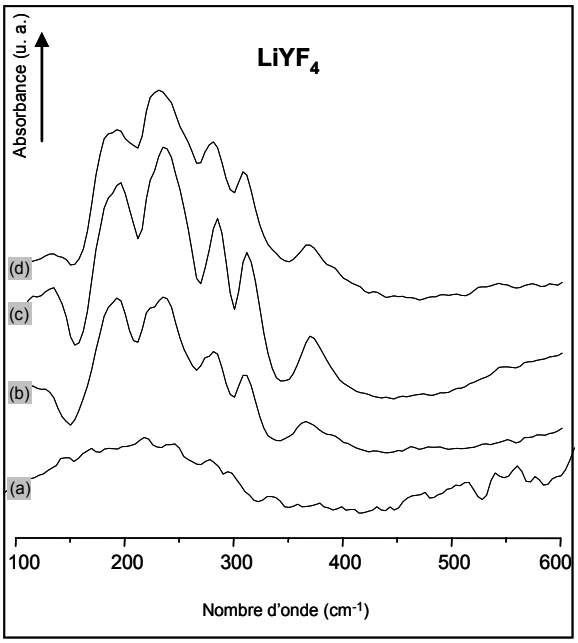


Figure II.11 : Spectres IR lointain en transmission de la série $LiGdF_4$ synthétisée par voie sol-gel : (a) xérogel, (b) 300°C, (c) 550°C et (d) synthétisée par voie solide

Ces séries de spectres enregistrés en IR lointain révèlent l'évolution de la structure au cours du traitement thermique. Les xérogels ne présentent aucune bande de vibration caractéristique de fluorure. Au contraire, sur les spectres des poudres traitées à 550°C, un

ensemble de six bandes de vibration apparaît entre 100 et 400 cm^{-1}. La comparaison avec les enregistrements réalisés sur les échantillons synthétisés par voie solide confirme que nos échantillons préparés par voie sol-gel correspondent bien aux phases $LiLnF_4$ (Ln = Y, Gd). L'attribution des différentes bandes a pu être réalisée grâce aux diverses références en notre possession et est reportée dans le Tableau II.3. Il est à noter que les valeurs des bandes de vibration de nos échantillons sont légèrement décalées vers les basses fréquences et semblent se rapprocher plus particulièrement des valeurs observées en mode transversale reportées dans la littérature.

Enfin, en accord avec les données de diffraction, l'échantillon à base d'yttrium traité à 300°C possède pratiquement une structure identique à $LiYF_4$ tandis que celui au gadolinium semble être un intermédiaire entre le xérogel et la phase $LiGdF_4$.

Tableau II.3 : Fréquences de phonon des échantillons $LiYF_4$ et $LiGdF_4$ synthétisés par voie sol-gel et traités à 550°C (cm^{-1})

Symétrie de phonon	$LiYF_4$	$LiGdF_4$
A_u	192	176
	237	224
	372	348
E_u	130	110
	311	299

S. Salaün *et al.* ont montré que la position des bandes de vibration se trouve modifiée par la nature de l'ion Ln^{3+} ou par la substitution des lanthanides par l'yttrium[130]. Les spectres des éléments les plus légers sont déplacés vers les nombres d'onde les plus élevés. En effet, l'ensemble du spectre Infrarouge pour la série $LiGdF_4$ est décalé vers les basses fréquences comparé à la série $LiYF_4$.

✓ Spectroscopie Raman

L'élimination des phases organiques et la formation des fluorures au cours du traitement thermique ont également été mises en évidence par les données enregistrées en spectroscopie Raman après excitation à 514,53 nm. Les spectres des échantillons xérogel et

ceux traités à 550°C des composés à base d'yttrium et de gadolinium présentant le même profil, seuls les enregistrements relatifs à la série $LiYF_4$ sont présentés à la Figure II.12.

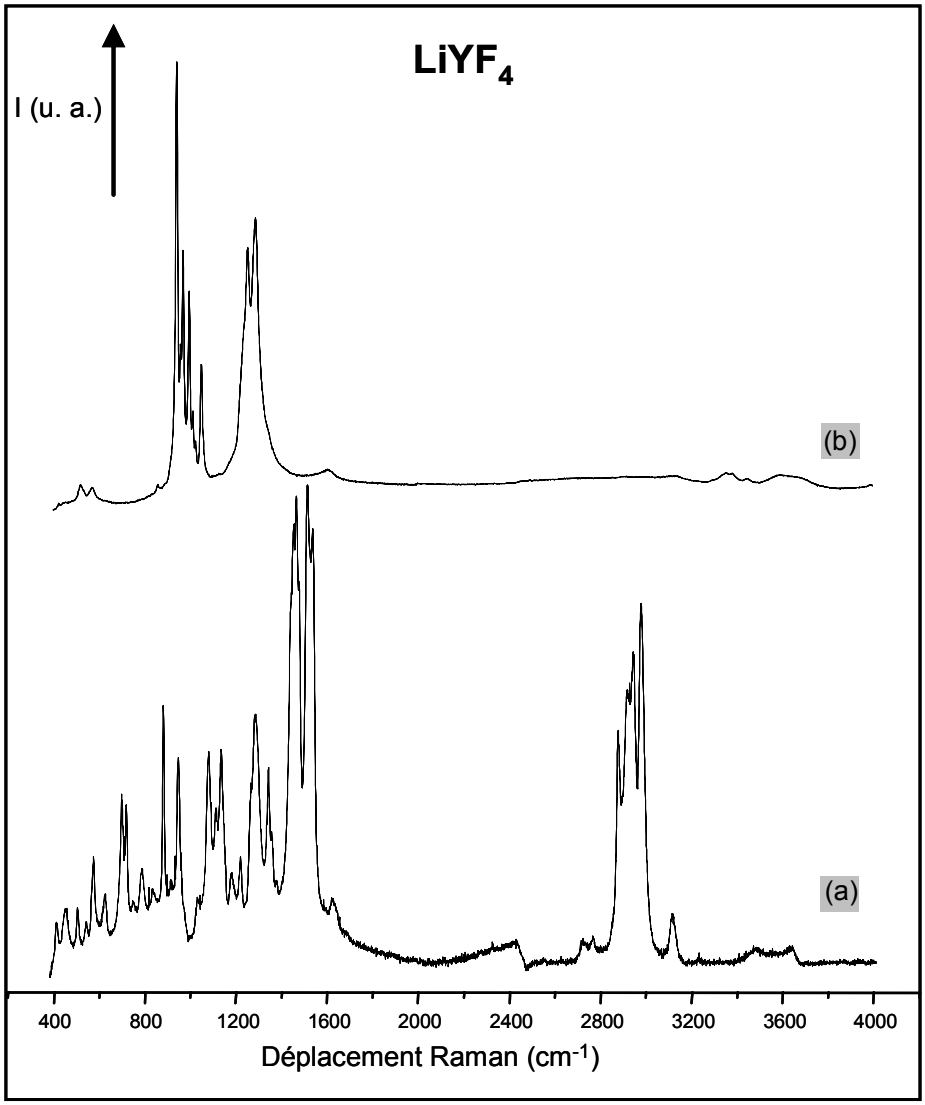


Figure II.12 : Spectres de diffusion Raman de $LiYF_4$
(a) xérogel et (b) traité à 550°C sous F_2

Les pics principaux présents sur les spectres des poudres amorphes sont le résultat de la présence de groupements organiques. En particulier, entre 2900 cm^{-1} et 3100 cm^{-1}, les pics de forte intensité peuvent être attribués aux vibrations de la liaison C-H des alcoxydes et de l'isopropanol résiduel. Le signal dû aux vibrations O-H étant faible, il n'apparait donc pas de façon significative. Les bandes intenses situées entre 1420 cm^{-1} et 1580 cm^{-1} sont quant à elles assignées aux vibrations C=O de la β-dicétone.

Après traitement thermique pendant 20 heures à 550°C sous F_2, toutes les bandes de vibration relatives aux groupements organiques ont disparu, laissant place à des signaux caractéristiques des composés tétrafluorés[132].

De plus, un enregistrement effectué entre 100 et 500 cm^{-1}, présenté Figure II.13, permet d'observer l'ensemble des modes actifs en Raman caractéristique de la matrice $LiYF_4$.

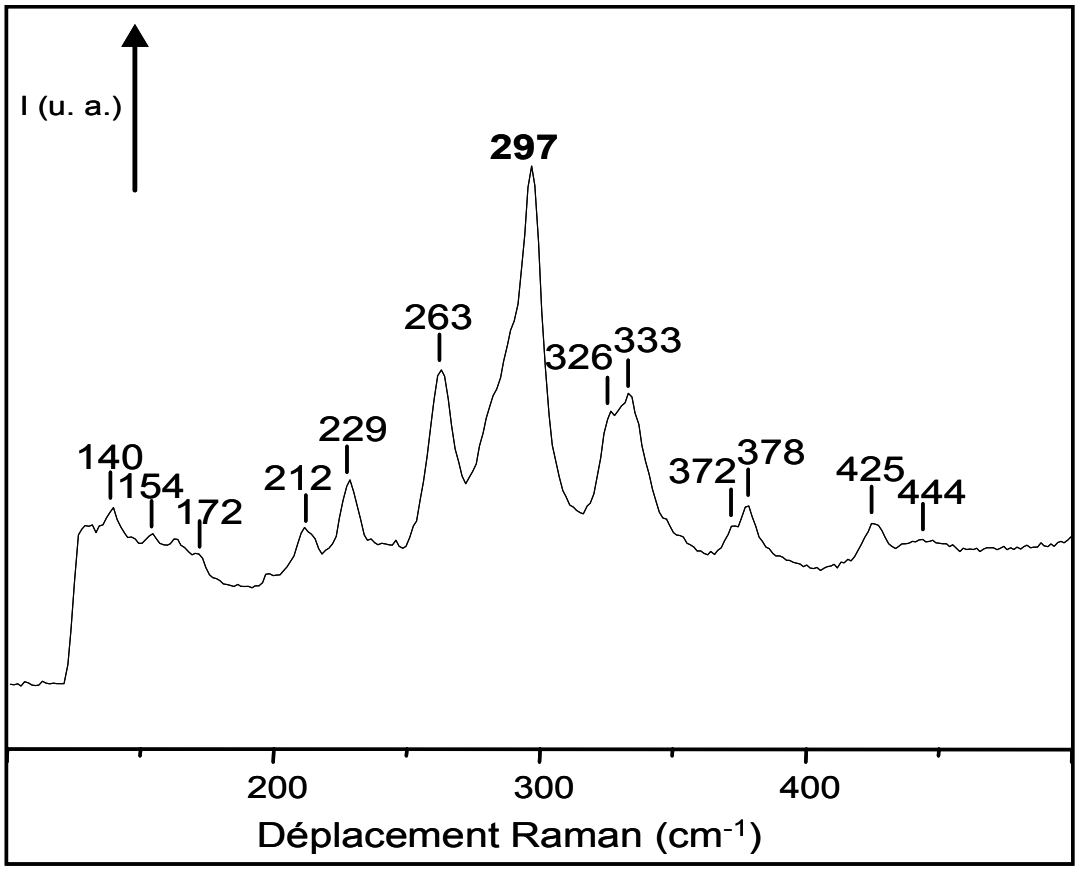


Figure II.13 : Spectres de diffusion Raman de $LiYF_4$ traité 20h à 550°C sous F_2

Comme mentionné dans l'introduction, seuls les modes de symétrie g sont actifs en spectroscopie Raman soit pour la symétrie C_{4h} les modes A_g, B_g et E_g.

Les fréquences reportées dans la littérature et enregistrées pour notre échantillon ont été attribuées à chacun des modes actifs et sont rassemblées dans le Tableau II.4.

[132] M Karim, *Thèse de doctorat*, Clermont II, 1996.

Tableau II.4 : Fréquences de phonon actives en Raman dans $LiYF_4$

Symétrie de phonon			[133]	Nos travaux
A_g (cm^{-1})	145	151		140
	244	265	264	263
	416	427	425	425
B_g (cm^{-1})	170	174	177	172
	213	246	248	229
	314	327	329	333
	347	379	382	378
	398	427	427	425
E_g (cm^{-1})	149	154	153	154
	188	199	199	212
	306	326	329	326
	356	373	368	372
	448	447	446	444

Ainsi, l'ensemble des modes actifs en Raman pour la matrice $LiYF_4$ est visible sur l'enregistrement effectué pour notre échantillon. Cependant, la raie la plus intense à 297 cm^{-1} ne correspond à aucun des modes de vibration de la matrice, ceci laisse à penser que ce pic résulte de l'absorption $^7F_0 \rightarrow {}^7F_1$ des ions Eu^{3+} qui peuvent être présents en tant qu'impureté au sein de l'échantillon.

b - Résonance Magnétique Nucléaire du ^{19}F

Afin de mettre en évidence l'évolution structurale entre l'échantillon de xérogel amorphe et le tétrafluorure de terress rare cristallisé au cours du traitement thermique, la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du ^{19}F a été utilisée pour caractériser l'environnement local des atomes de fluor.

Du fait du paramagnétisme des ions Gd^{3+} qui entraine un élargissement des signaux, les mesures de RMN ont été faites uniquement pour les composés à base d'yttrium.

[133] S. A. Miller, H. E. Rast & H. H. Caspers, *The Journal of Chemical Physics* **52** (1970) 4172-4175.

Les enregistrements ont été réalisés à température ambiante sur le xérogel et les échantillons traités à 300°C et 550°C sous fluor et comparés avec les résultats obtenus pour une poudre de $LiYF_4$ synthétisée par voie solide (LiF-YF_3 à 600°C sous F_2).

Hormis pour le xérogel, les spectres enregistrés en mode statique (Figure II.14) présentent une très large bande centrée à -90 ppm / $CFCl_3$. La largeur à mi-hauteur est de 2kHz pour le xérogel et de 60 kHz pour $LiYF_4$ quelque soit la température de traitement ou le procédé de synthèse utilisés. La valeur élevée de la largeur de bande à mi-hauteur est due au couplage dipolaire homonucléaire ^{19}F-^{19}F qui explique également la forme rectangulaire du sommet de la courbe. Ce type de signal a également été observé pour d'autres fluorures inorganiques tels que LiF[134] ou CaF_2[135,136]. En fait, le couplage dipôle-dipôle d'un spin donné avec les autres peut être décrit comme la somme de contributions statistiques indépendantes, celle des plus proches voisins et celle du reste du cristal, donnant lieu respectivement à une enveloppe rectangulaire et une fonction de distribution gaussienne.

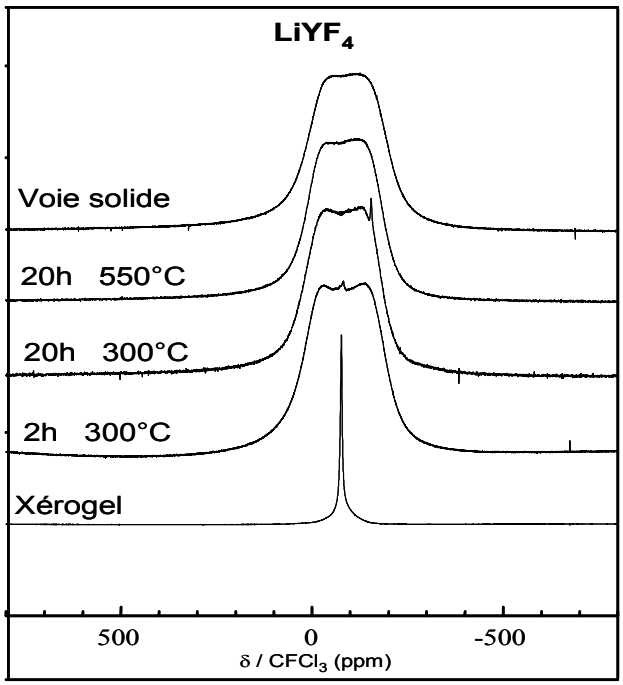


Figure II.14 : Spectres RMN du ^{19}F enregistrés en mode statique (Séquence simple $\pi/2$ – acquisition – temps de recyclage D_1=20 s)

[134] U. Groβ, S. Rüdiger, M.-R. Grimmer & E. Kemnitz, *Journal of Fluorine Chemistry* **115** (2002) 193-199.

[135] A. Abragam, *The Principles of Nuclear Magnetism*, Oxford University Press London, 1961.

[136] E. M. Purcell, N. Bloembergen & R. V. Pound, *Physical Review* **70** (1946) 988.

Comme le montre la Figure II.15, l'enregistrement des spectres en rotation à l'angle magique (MAS) à une vitesse de 14 KHz permet de limiter la contribution du couplage dipolaire et de l'anisotropie éventuelle de déplacement chimique ce qui limite donc l'élargissement des signaux. En effet, la largeur à mi-hauteur décroit de 60 KHz à 4 KHz pour les échantillons $LiYF_4$ traités thermiquement, quelque soit le mode de synthèse utilisé.

L'échantillon xérogel dont la structure est amorphe présente un pic de résonance situé à -79 ppm qui est attribué aux groupements CF_3 de la 1,1,1-trifluoro-5méthyl-2,4-hexanedione utilisée comme précurseur fluoré.

L'influence du traitement thermique sur la structure de nos échantillons se caractérise par un élargissement du signal lié à une augmentation du couplage homonucléaire. Ce résultat est la conséquence d'un accroissement de la cristallinité qui se traduit par une meilleure organisation structurale des atomes de fluor et donc une optimisation du couplage dipolaire. La présence d'un signal unique centré à -90 ppm pour l'ensemble des échantillons calcinés indique que tous les atomes ^{19}F possèdent un environnement similaire comme le prévoit le modèle structural. On peut donc en déduire que l'arrangement structural des atomes pour les échantillons traités est, dès 300°C, très proche de celui de la matrice $LiYF_4$ cristallisée.

De fines raies supplémentaires sont cependant visibles sur les spectres enregistrés en mode statique pour les échantillons traités 2h et 20h à 300°C sous F_2 avec des déplacements chimiques égaux respectivement à -79 ppm et -160 ppm. La présence résiduelle de xérogel explique l'existence du premier pic tandis que le second est attribué à la formation de carbones fluorés. En effet, sous atmosphère de fluor, à cette température, des liaisons C-F peuvent être créées par la dégradation des précurseurs organiques. Le traitement effectué à 550°C permet d'éliminer ces carbones fluorés par réaction avec le fluor moléculaire en formant des composés volatils du type CF_4, C_2F_6, etc. En ce qui concerne le pic de résonance visible à -57 ppm sur le spectre MAS de l'échantillon traité à 300°C, il est attribué, sur la base des informations fournies par l'enregistrement DRX, à la présence de trifluorure d'yttrium. Ceci a été confirmé par l'enregistrement du spectre de YF_3 (non présenté ici) à une vitesse de rotation de 14 kHz qui présente en effet un pic isotrope à -57,2 ppm avec un épaulement à -67,2 ppm.

Enfin, l'évolution de la structure est également mise en évidence par une augmentation du temps de relaxation spin-réseau T_1 qui passe de 1,67 s à 3,15 s après calcination à 550°C. En effet, le fait qu'au cours de la cristallisation la matrice devienne plus rigide ralenti le phénomène de relaxation nucléaire.

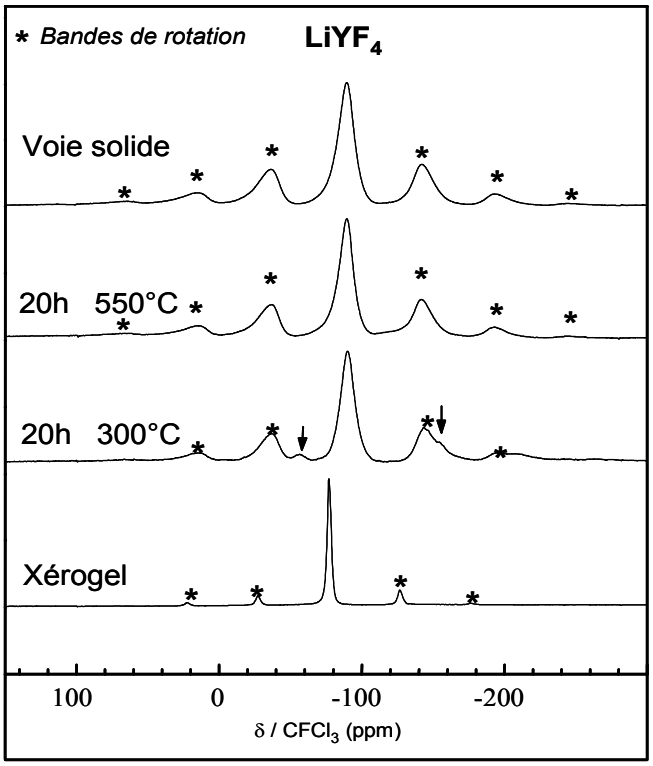


Figure II.15 : Spectres RMN enregistrés en rotation à l'angle magique avec une vitesse de 14 kHz (D_1=20 s > 5T_1)

En accord avec les données DRX, la caractérisation par RMN révèle une grande similitude des phases $LiYF_4$ synthétisées par le procédé sol-gel et préparées par voie solide. De plus, conformément aux résultats obtenus en spectroscopies IR et Raman, il est prouvé que le traitement thermique à 550°C est nécessaire pour former la phase $LiYF_4$ cristallisée à partir du xérogel en éliminant la totalité des résidus organiques.

c - Résonance Paramagnétique Electronique

Dans un premier temps, l'élimination des composés carbonés au cours de la synthèse a été mise en évidence par une étude par Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) réalisée sur les échantillons de $LiYF_4$ traités à 300°C et 550°C sous fluor. Les spectres sont présentés sur la Figure II.16.

La position du signal permet de remonter à la valeur du facteur de Landé noté g grâce à la formule suivante :

$$\hbar\upsilon = g\mu_B H$$

avec ħ la constante de Planck, υ la fréquence, μ_B le magnéton de Bohr et H le champ magnétique. La valeur g obtenue pour nos échantillons est égale à 2,0034 ce qui est caractéristique des liaisons pendantes dans les carbones et des radicaux organiques. Compte tenu de la présence de carbones fluorés mise en évidence sur le spectre RMN de l'échantillon traité à 300°C, le signal RPE peut être attribué aux liaisons pendantes dans les carbones fluorés et/ou des carbones pyrolytiques.

Les largeurs pic-à-pic (notée Δ_{pp}) diffèrent dans ces deux échantillons (Δ_{pp} = 8,8 et 2,7 G pour les produits traités à 300°C et 550°C, respectivement). Ce fait peut s'expliquer par des tailles de graphène non similaires ou des interactions différentes entre les liaisons pendantes et les noyaux de fluor environnant (de nombre de spin nucléaire I = 1/2, conduisant à une structure super hyperfine, non résolue ici)

La spectroscopie RPE étant une technique particulièrement sensible, la présence de carbone au sein de notre échantillon cristallisé à 550°C est également détectée. Cependant, la diminution importante du nombre de spins, proportionnelle à l'aire sous le signal, confirme tout de même l'efficacité du traitement à 550°C pour éliminer la quasi-totalité des résidus carbonés. En effet, l'aire sous la courbe enregistrée après traitement à 550°C est 1,8 moins importante que pour le traitement à 300°C.

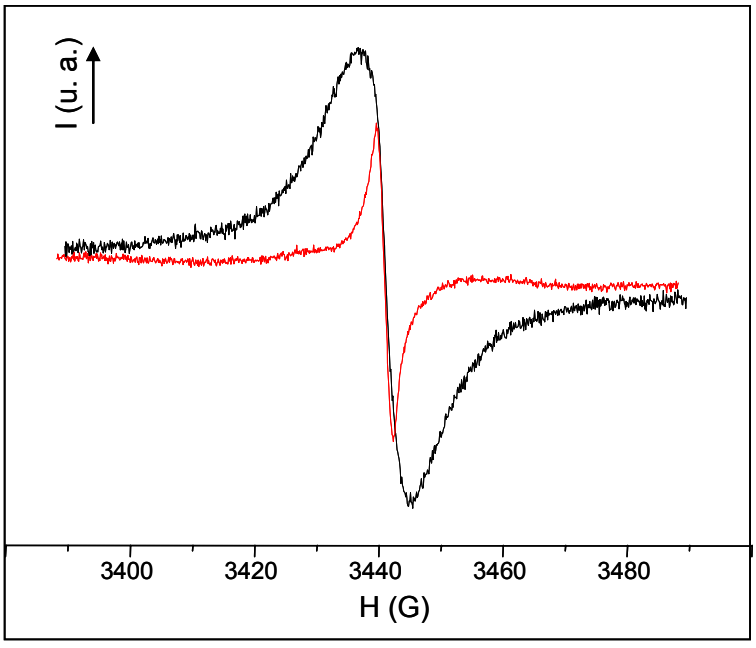


Figure II.16 : Spectres RPE des échantillons $LiYF_4$ traités à 300°C (courbe noire) et 550°C (courbe rouge) sous F_2

Le paramagnétisme de l'ion Gd^{3+} modifie sensiblement les données expérimentales pour $LiGdF_4$; dans ce cas, les interactions magnétiques entre ions Gd^{3+} entrainent une augmentation importante de la largeur du signal. Ainsi, la Figure II.17 met en évidence un élargissement du signal important entre le xérogel et la poudre traitée à 550°C (Δ_{pp} ~ 2200 G pour le xérogel ; pour le second échantillon, cette largeur est supérieure à 4000 G). Ce phénomène est lié à une optimisation des interactions Gd^{3+}-Gd^{3+} due à la cristallisation induite par le traitement thermique, déjà observée par diffraction des rayons X. Les distances Gd^{3+}-Gd^{3+} tendent vers des valeurs uniformes contrairement à la phase xérogel amorphe.

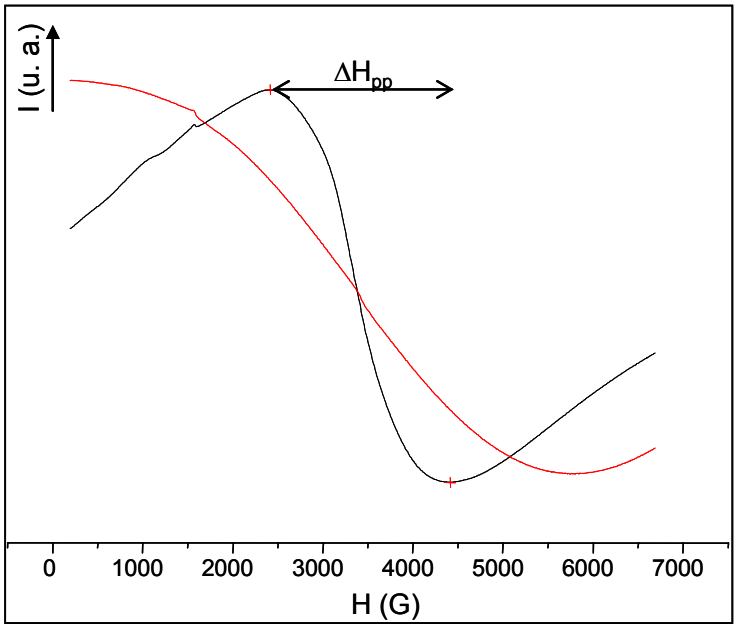


Figure II.17 : Spectres RPE des échantillons $LiGdF_4$ xérogel (courbe noire) et traité à 550°C (courbe rouge) sous F_2

Dans un second temps, afin de mettre en évidence l'homogénéité de la dispersion des ions de terres rares au sein des échantillons préparés par voie sol-gel, le composé $LiYF_4$ dopé 1% en ions gadolinium trivalent a été synthétisé.

Le spectre RPE du xérogel de $LiYF_4$:Gd^{3+}, illustré sur la Figure II.18, présente des signaux de résonance pour des valeurs de g égales à 2, 2,8 et 6,4 similaires au spectre U (*ubiquitous*) caractéristique des ions Gd^{3+}au sein de matériaux possédant des sites distordus et de faibles symétries. Ces valeurs du facteur de Landé sont généralement attribuées aux ions

gadolinium de coordination élevée (nombre de coordination supérieur à 6) au sein des sites cubique, octaédrique et tétraédrique[137, 138].

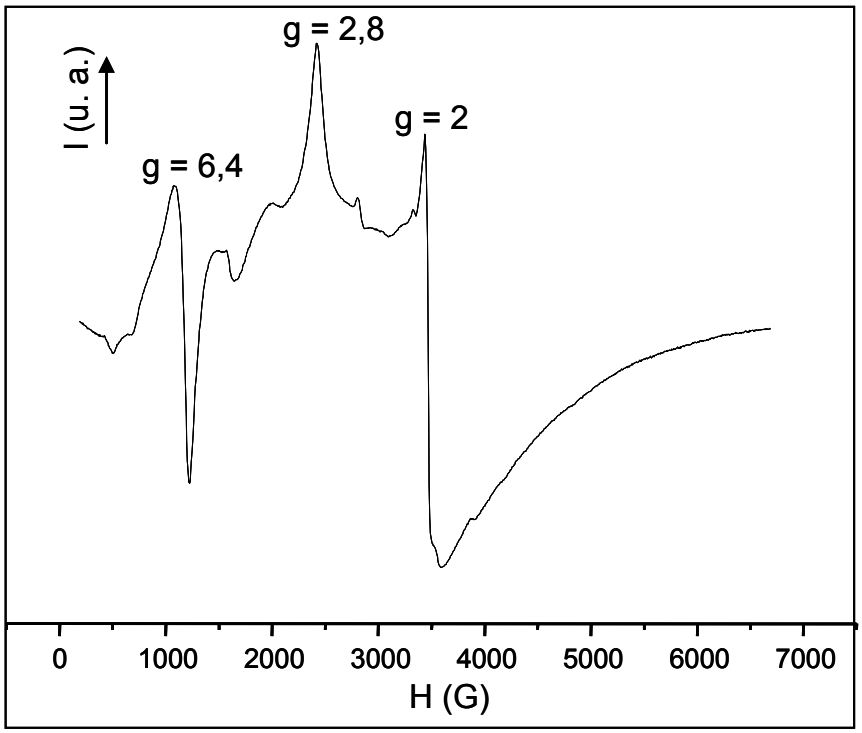


Figure II.18 : Spectre RPE du xérogel de $LiYF_4:Gd^{3+}$ (1%)

L'allure générale de ce spectre est la conséquence de la présence d'ions de terres rares isolés dans différents sites[139]. Ceci indique donc que les ions Gd^{3+} de notre échantillon sont dispersés de manière homogène dans le xérogel.

Le spectre enregistré après traitement thermique à 550°C, présenté sur la Figure II.19, révèle un changement de structure. La complexité du signal est caractéristique d'une structure fine propre à un produit bien cristallisé à laquelle se superpose probablement des interactions super hyperfines induites par l'interaction magnétique avec les noyaux ^{19}F (I = 1/2). De plus, il faut noter que le signal fin présent à H_0 = 3443 G (g ~ 2,0034) est attribué aux carbones fluorés résiduels.

[137] R. W. A. Franco, J. F. Lima, C. J. Magon, J. P. Donoso & Y. Messaddeq, *Journal of Non-Crystalline Solids* **352** (2006) 3414-3422.

[138] I. Ardelean & L. Griguta, *Journal of Non-Crystalline Solids* **353** (2007) 2363-2366.

[139] A. Murali, R. P. Sreekanth Chakradhar & J. Laskshmana Rao, *Physica B* **364** (2005) 142-149.

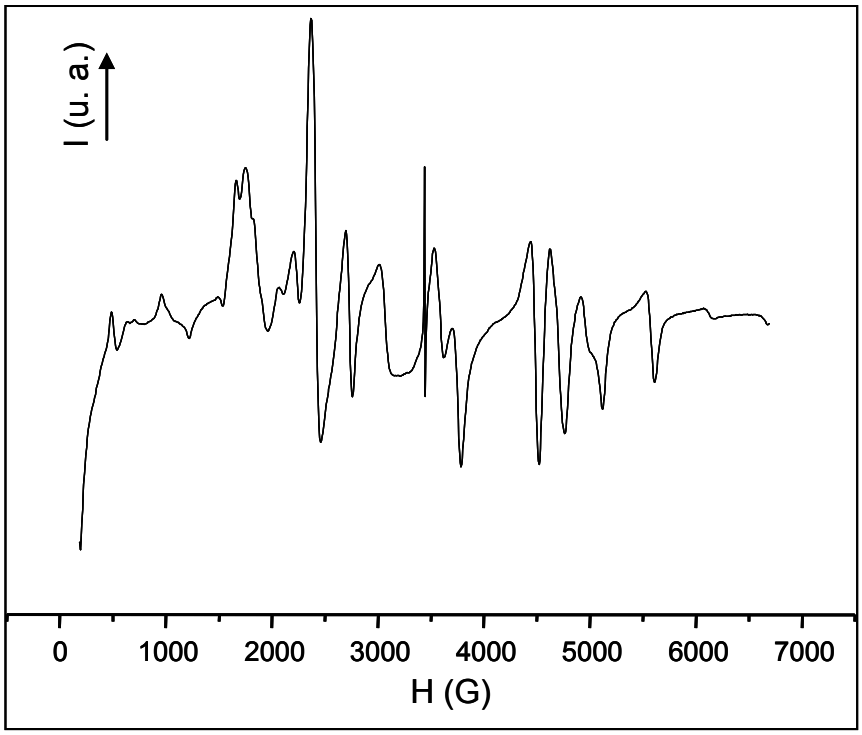


Figure II.19 : Spectre RPE du composé $LiYF_4:Gd^{3+}$ (1%) traité 20h à 550°C sous F_2

La spectroscopie RPE a donc permis de confirmer l'efficacité du traitement thermique pour cristalliser une matrice fluorée pratiquement exempte de résidus organiques. De plus, les analyses montrent que le procédé sol-gel favorise une dispersion homogène des terres rares au sein de l'échantillon, ces deux caractéristiques étant particulièrement importantes pour l'utilisation de ces matériaux dans le domaine de l'optique.

d - Spectroscopie d'absorption X

La spectroscopie EXAFS (Extented X-ray Absorption Fine Structure) est une technique particulièrement bien adaptée à l'étude des matériaux amorphes qui donne accès aux informations concernant l'environnement local d'ions absorbeurs (distances interatomiques, nombre de coordination, …).

Les échantillons $LiYF_4$ et $LiGdF_4$ xérogels et poudres calcinées ont donc été étudiés par cette technique afin de suivre l'évolution de l'environnement local des atomes d'yttrium et de gadolinium au cours du traitement thermique. Les expériences ont été réalisées au

synchrotron italien Elettra sur la ligne de lumière BL-11-1. Les spectres ont été enregistrés aux seuils K de l'yttrium et L_3 du gadolinium à une température de 15 K.

Les spectres des oscillations EXAFS et les modules de Transformées de Fourier (TF) associés aux séries $LiYF_4$ et $LiGdF_4$ ainsi que ceux des composés de références YF_3 et GdF_3 sont présentés respectivement Figure II.20 et Figure II.21.

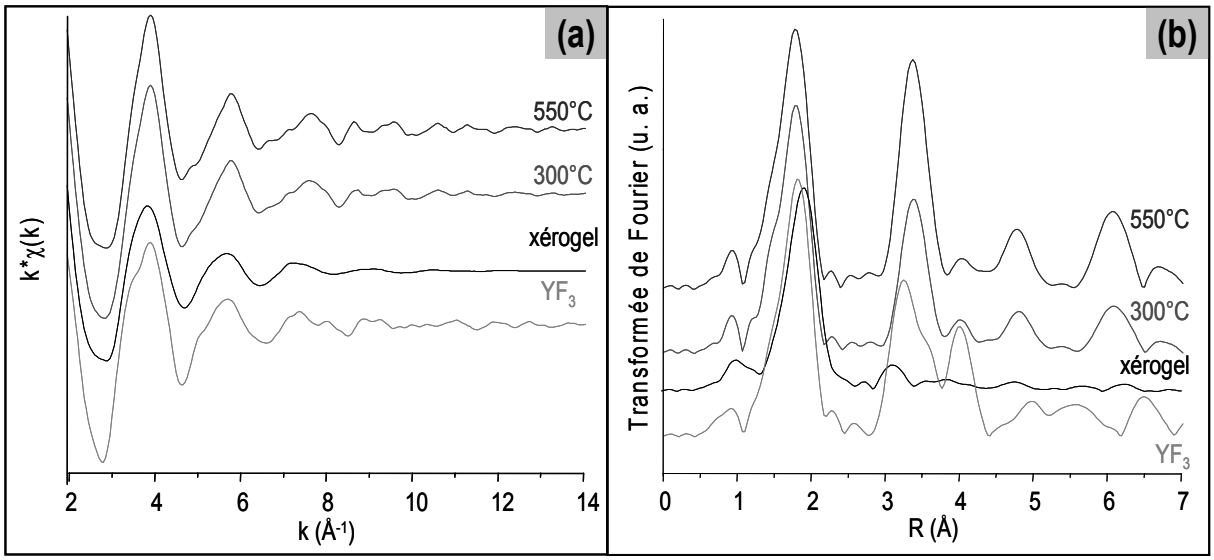


Figure II.20 : (a) Oscillations EXAFS et (b) modules des transformées de Fourier correspondant enregistrés au seuil K de l'yttrium

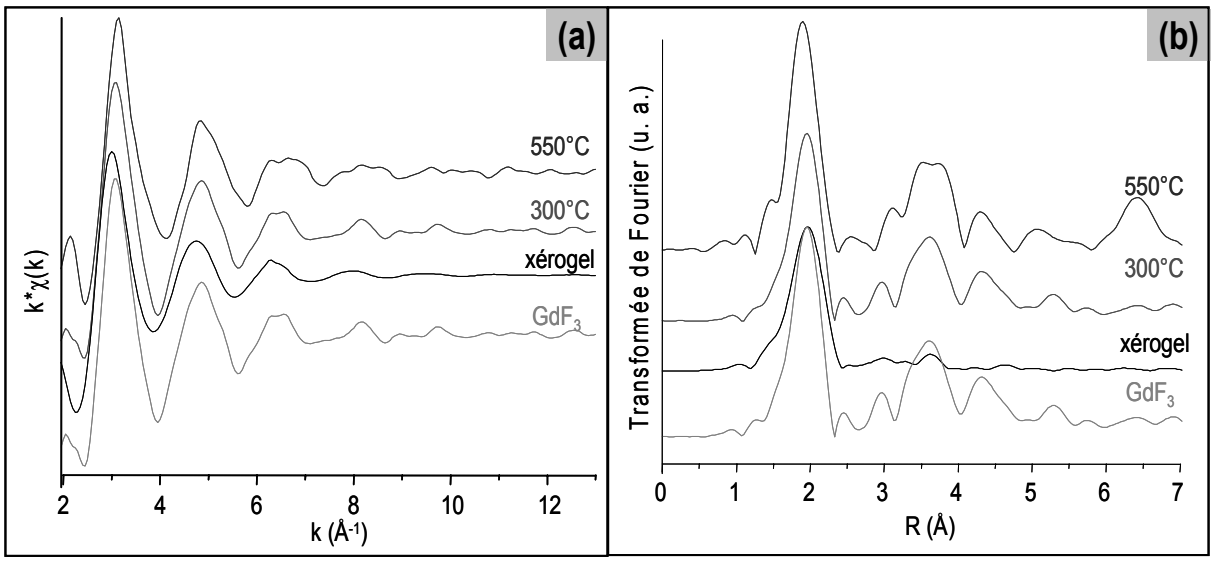


Figure II.21 : (a) Oscillations EXAFS et (b) modules des transformées de Fourier correspondant enregistrés au seuil L_3 du gadolinium

Seule la première sphère de coordination est visible sur la représentation des modules de TF relatifs aux poudres des xérogels. Un tel comportement est caractéristique de composés amorphes ou qui possèdent des environnements hautement désordonnés.

Après calcination à 300°C, l'échantillon contenant du gadolinium présente des oscillations EXAFS et un module de TF très similaires à la référence GdF_3 tandis que les données enregistrées pour le composé à base d'yttrium sont plus proches de celles obtenues pour l'échantillon traité à 550°C identifié par DRX comme étant du $LiYF_4$ que de la référence YF_3. Quant aux spectres enregistrés pour les échantillons traités à 550°C, ils correspondent aux descriptions structurales des matrices $LiYF_4$[34] et $LiGdF_4$[140] et sont en accord avec l'étude EXAFS réalisée pour $LiYF_4$-$LiREF_4$[141] (RE = terre rare) en solutions solides.

Ces observations sont en parfait accord avec les résultats de DRX présentés aux Figures II.5 et II.6.

Afin de déterminer la contribution de chacune des phases fluorures contenue dans les échantillons traités à 300°C, un affinement par la méthode des moindres carrés a été réalisé sur les oscillations EXAFS $k^3\chi(k)$ et est représenté à la Figure II.22.

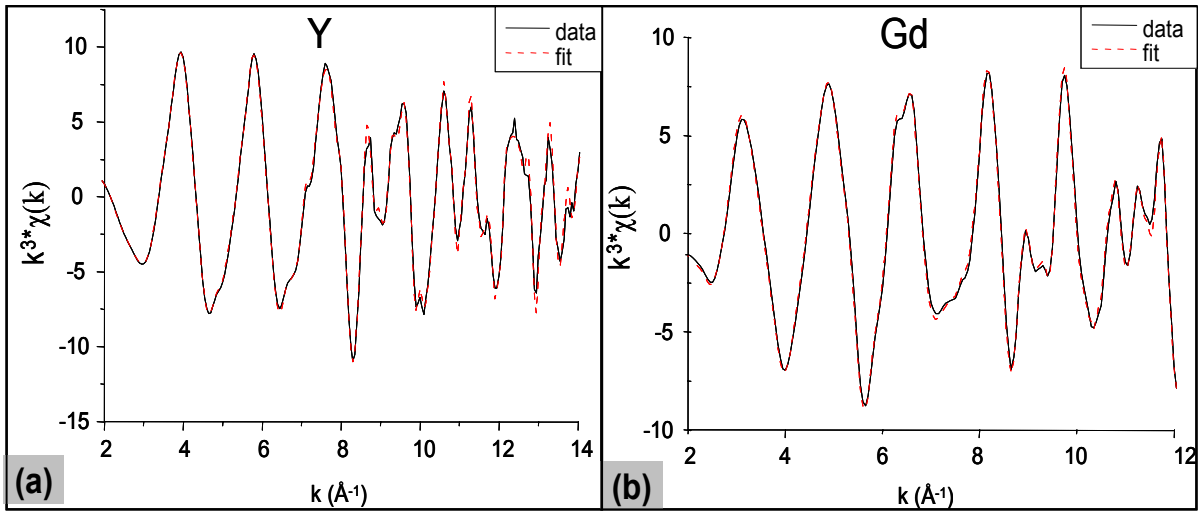


Figure II.22 : Données expérimentales (lignes pleines) et affinées (lignes pointillées) des oscillations EXAFS $k^3\chi(k)$ pour les échantillons (a) à base d'yttrium et (b) de gadolinium calcinés à 300°C

[140] Brunton & *al.*, *OakRidge International Laboratory*, Rep. ORNL (U. S.) (1965) 3761.

[141] M. E. G. Valerio, A. V. Chadwick, J. F. De Lima & I. M. Ranieri, *Radiation Effects and Defects in Solids* **157** (2002) 1173-1176.

Les résultats des affinements reportés dans le Tableau II.5 sont en accord avec les analyses DRX (page 72). En effet, après calcination à 300°C sous F_2, l'échantillon synthétisé à partir du sel d'yttrium est constitué majoritairement de la phase $LiYF_4$ alors que celui élaboré avec le chlorure de gadolinium contient essentiellement du GdF_3.

Tableau II.5 : Résultats des affinements linéaires pour les échantillons traités à 300°C

Echantillon à base d'Y traité à 300°C	Echantillon à base de Gd traité à 300°C
14% YF_3	88% GdF_3
75% $LiYF_4$	–
11% amorphe	12% amorphe

Enfin, les paramètres structuraux des xérogels et des échantillons chauffés à 300°C et 550°C ont été déduits des affinements réalisés sur la première sphère de coordination de chaque échantillon comprise entre 1,1 et 2,6 Å. Les affinements réalisés sur les modules de TF des données pour le xérogel et l'échantillon traité à 300°C à base de gadolinium ont été effectués en utilisant les résultats obtenus pour la référence GdF_3 tandis que les autres échantillons ont été affinés par rapport aux résultats obtenus pour les phases $LiGdF_4$ ou $LiYF_4$.

Les résultats de ces affinements sont répertoriés sur la Figure II.23 et les paramètres déduits rassemblés dans le Tableau II.6.

Les valeurs déterminées pour les xérogels (Figure II.23 a et d) mettent en évidence la présence d'un arrangement primitif autour de l'ion lanthanidique se caractérisant par un environnement constitué de six atomes de fluor pour l'yttrium et de sept pour le gadolinium, avec des distances interatomiques en accord avec les valeurs de la structure $LiYF_4$ pour le composé contenant de l'yttrium (R = 2,33 Å au lieu de 2,26 Å et 2,32 Å) et de la structure GdF_3 pour l'échantillon à base de gadolinium (R = 2,39 Å valeur intermédiaire entre 2,33 Å, 2, 40 Å et 2,54 Å).

Les échantillons calcinés à 300°C sont quant à eux déjà bien structurés. Le fluorure d'yttrium (Figure II.23.b) possède des paramètres structuraux très proches de ceux de $LiYF_4$. Les résultats pour le fluorure de gadolinium (Figure II.23.e) sont pratiquement identiques à ceux de la phase GdF_3. Ces observations sont donc en parfait accord avec les conclusions des études réalisées par DRX et RMN.

Enfin, l'environnement des atomes d'yttrium des échantillons traités à 550°C ainsi que les paramètres structuraux déterminés lors de l'ajustement (distances, nombre de coordination, …) corroborent les données cristallographiques correspondant à la matrice $LiYF_4$[34, 129]. En effet, les affinements des spectres EXAFS (Figure II.23.c et f) indiquent que la première sphère de coordination des ions lanthanidiques est constituée par deux groupes de quatre ions fluor à des distances R_1 et R_2 égales à 2,24 Å et 2,32 Å pour le tétrafluorure à base d'yttrium et à 2,27 Å et 2,28 Å pour le tétrafluorure contenant du gadolinium.

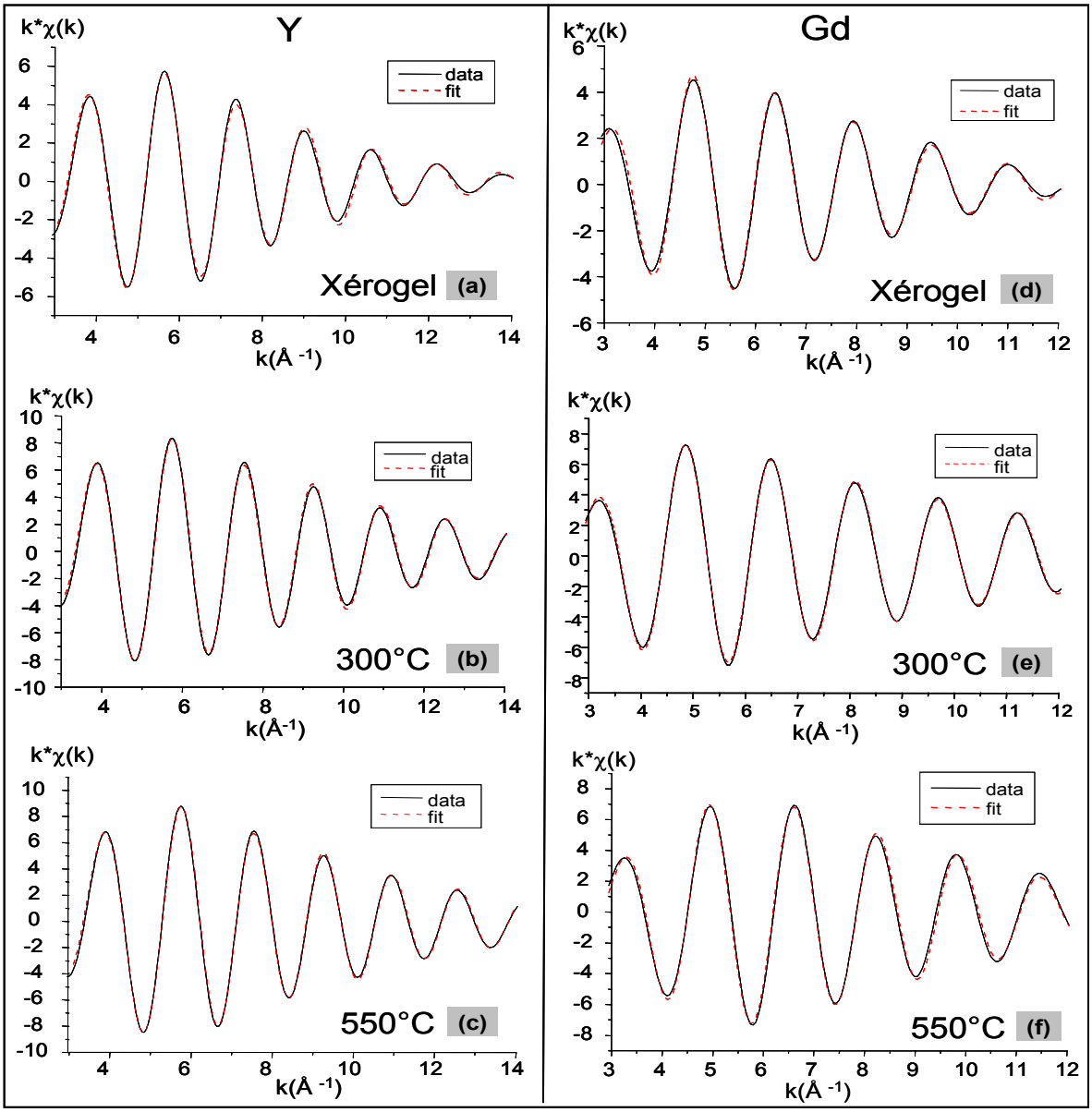


Figure II.23 : Affinements (lignes pointillées) des oscillations EXAFS sur la première sphère de coordination pour les séries $LiYF_4$ et $LiGdF_4$

Tableau II.6 : Paramètres structuraux déterminés à partir des affinements des signaux EXAFS, les données entre parenthèses ont été déterminées par Garcia et Ryan[34]

Echantillons		N	R(Å)	σ(Å)	RF (%)
$LiYF_4$- Seuil K de l'Y	xérogel	6,1	2,33	0,09	0,68
	300°C	3,9 4,1	2,26 2,32	0,06 0,09	0,49
	550°C	3,8 (4) 4,3 (4)	2,245 (2,244) 2,321 (2,297)	0,05 0,08	0,42
$LiGdF_4$- Seuil L_3 du Gd	xérogel	7,3	2,39	0,09	0,41
	300°C	5,7 1,9 0,9	2,33 2,40 2,54	0,07 0,01 0,02	0,48
	550°C	3,9 4,1	2,27 2,28	0,03 0,04	0,45
	Réf. GdF_3	6 2 1	2,33 2,40 2,54	0,06 0,01 0,02	0,16

e - Microscopie à Balayage Electronique

La morphologie des poudres a été observée par microscopie électronique à balayage (MEB). Les clichés du xérogel et de l'échantillon traité à 550°C de la phase $LiGdF_4$ présentés Figure II.24 ont été pris afin de mettre en évidence l'effet du traitement thermique sur la microstructure des poudres.

Le xérogel est constitué d'un amas de plaquette micrométrique de taille inhomogène. Après un traitement thermique de 20h sous fluor à 550°C, la poudre se compose de petites particules sphériques agglomérées de distribution homogène dont la taille moyenne est de l'ordre de 4 µm. Cette forme particulière s'explique par les phénomènes de cristallisation et de coalescence qui se déroulent à haute température.

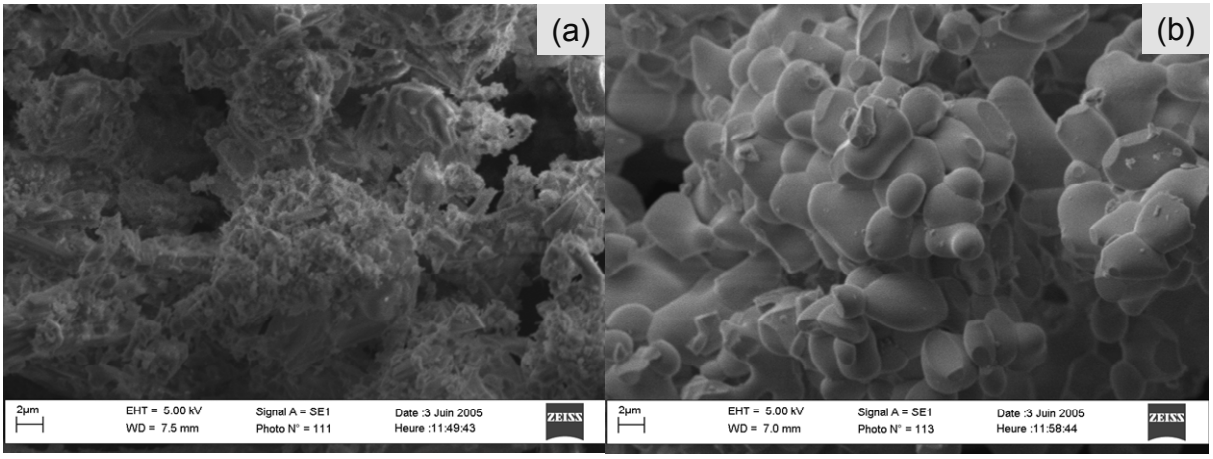


Figure II.24 : Images MEB de poudres $LiGdF_4$: Eu^{3+} (a) non traité et (b) calcinée 20h à 550°C sous F_2 enregistrées avec un agrandissement de 25000X

II.2 - Elaboration de la matrice $LiGdF_4$ synthétisée à partir de chlorures sous forme de couches minces

II.2.1 - Mises en forme du matériau

Comme nous l'avons vu dans le chapitre I, le contrôle rhéologique des sols constitue une étape importante pour la mise en forme des matrices, en particulier pour l'élaboration des couches minces. Afin de stabiliser les sols, il peut être nécessaire d'utiliser un agent chélatant permettant de maitriser la cinétique des réactions d'hydrolyse et de condensation. Pour satisfaire à ces conditions, nous avons choisi d'utiliser une β-dicétone fluorée qui sert donc à la fois d'inhibiteur de réaction et d'agent fluorant interne.

Le protocole de synthèse pour l'élaboration de couches minces reste donc identique à celui mis en place pour les poudres. Ainsi, après élimination du KCl, le sol filtré (filtres seringues Sartorius Minisart RC25 0,2µm) est déposé sur un substrat en fluorure de calcium (CaF_2) de dimension 25 x 25 x 1 mm par les techniques de dip-coating (trempage-retrait), de spin-coating (enduction centrifuge) ou de spray (pulvérisation).

Les résultats présentés concernent seulement des revêtements de formulation $LiGdF_4$ dopés Eu^{3+}.

a - Technique de trempage-retrait

Pour ce mode de dépôt, le sol est utilisé sans dilution, ce qui correspond à une concentration en lithium de l'ordre de 0,052 mol.L^{-1}, la concentration en gadolinium variant entre 0,052 et 0,036 mol.L^{-1} et celle de l'europium entre $2{,}6.10^{-4}$ et 0,016 mol.L^{-1} en fonction de la concentration en ion dopant.

Le sol est placé dans un récipient en Téflon® de forme adaptée afin de limiter les effets de bords et après avoir été fixé au porte-échantillon, le substrat est immergé dans la solution puis retiré à une vitesse constante de 4 mm/s. Les manipulations sont réalisées à l'aide du dispositif de la Figure II.25.

Afin d'accroître l'épaisseur finale du film, des dépôts multiples ont été effectués. Le cycle trempage-retrait / séchage à l'étuve à 80°C / recuit à 200°C à l'air dans un four tubulaire a été reproduit 20 fois. Le film multicouche est ensuite calciné à 550°C pendant 10, 20 ou 35 heures sous atmosphère de fluor.

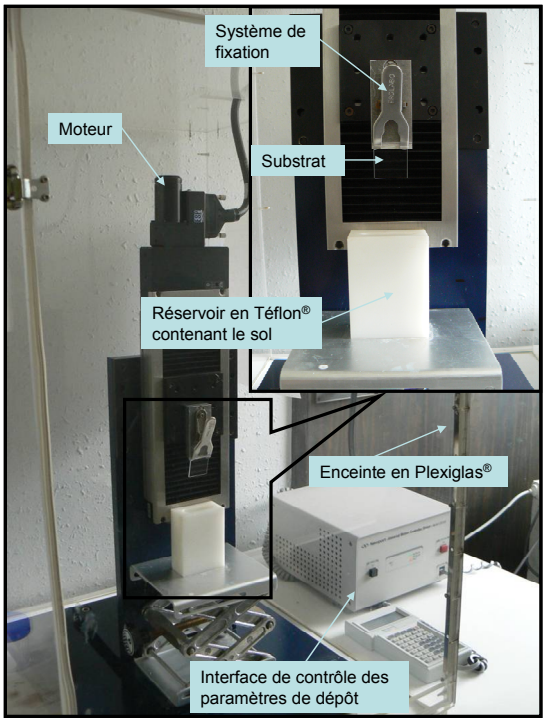


Figure II.25 : Dispositif expérimental utilisé pour les dépôts par « dip-coating »

L'utilisation de cette technique permet de réaliser des dépôts avec une surface lisse. Avant le traitement thermique, les films sont transparents mais s'opacifient suite à la calcination sous atmosphère réactive de fluor.

b - Technique d'enduction centrifuge

Tout comme pour le « dip-coating », le sol déposé sur le substrat par enduction centrifuge est utilisé sans dilution. Les concentrations sont donc identiques à celles données précédemment.

Quelques gouttes de solution sont déposées au centre d'un substrat carré de CaF_2 et une rotation de 700 tours par minute (RPM) est appliquée pendant 50 secondes afin de répartir le sol sur l'ensemble de la surface du support. Le substrat est ensuite séché 10 minutes dans une étuve à 80°C et un recuit à 200°C réalisé à l'air. Une photographie du « spin-coater » est présentée Figure II.26.

Le cycle dépôt / séchage / recuit est répété 10 fois afin d'augmenter l'épaisseur totale du film puis un traitement thermique du dépôt multicouche est réalisé sous fluor à 550°C pendant différentes durées de 10, 20 et 35 heures.

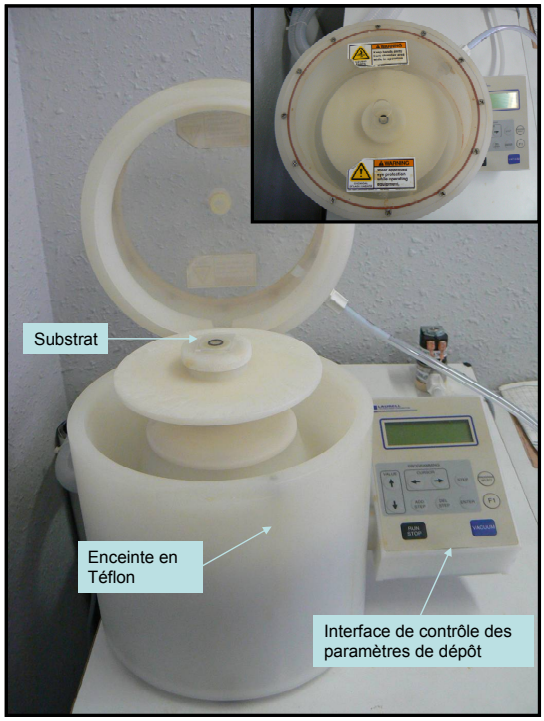


Figure II.26 : Dispositif expérimental utilisé pour les dépôts par « spin-coating »

Les films ainsi produits présentent un aspect relativement similaire à ceux obtenus par dip-coating. En effet, lisses et transparents avant le traitement thermique ils deviennent ensuite opaques.

c - Technique de pulvérisation

En chimie du sol-gel, la pulvérisation peut être accomplie à partir d'un sol, d'un gel dilué ou encore d'une suspension de poudre ultrafine en solution.

Les dépôts réalisés au cours de ce travail ont été effectués à l'aide du dispositif expérimental présenté Figure II.27.

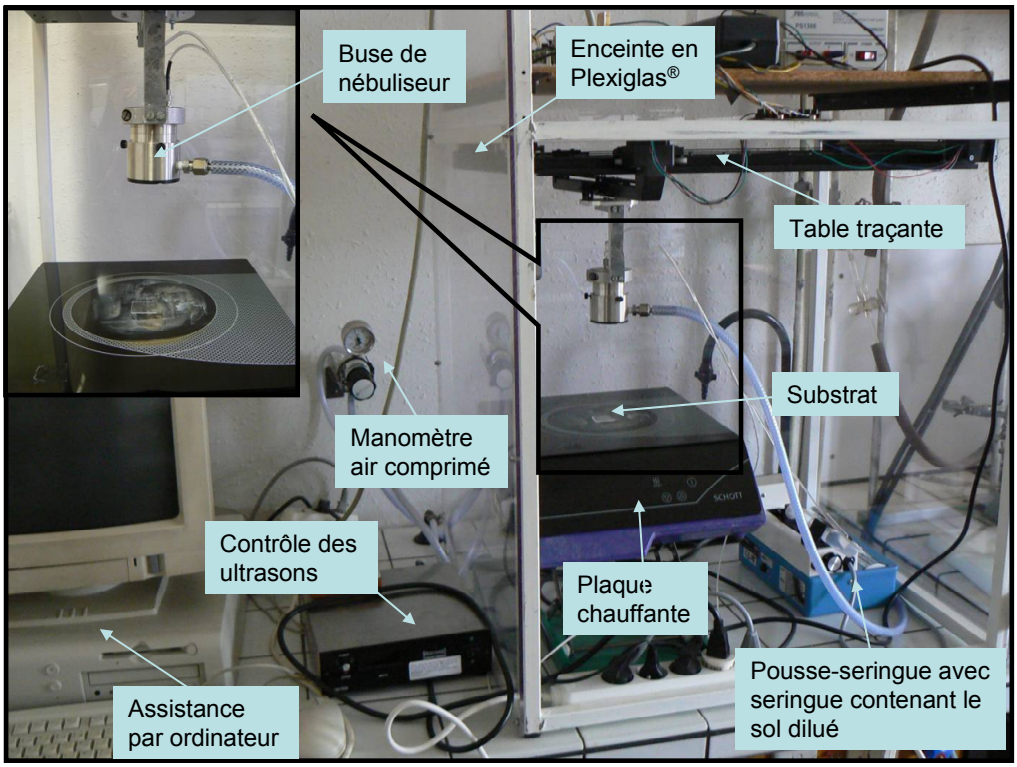


Figure II.27 : Dispositif expérimental utilisé pour les dépôts par « spray »

L'obtention de dépôts de qualité nécessite de diluer le sol 3 fois dans de l'isopropanol anhydre. Le sol dilué est ensuite pulvérisé en fines gouttelettes sur le substrat placé sur une plaque chauffante afin d'éliminer le solvant en excès au fur et à mesure du dépôt. La solution est vaporisée à l'aide d'un nébuliseur ultrasonique commandé par un transducteur piézoélectrique à fréquence ajustable (contrôle de la puissance électrique transmise au transducteur). Le sol est amené à la buse du nébuliseur à vitesse constante grâce à un pousse-seringue et la pulvérisation s'effectue sous pression contrôlée (air comprimé). Les mouvements de la buse permettant de procéder au dépôt sont assurés par une table traçante pilotée par ordinateur.

Les conditions expérimentales utilisées pour élaborer nos dépôts sont les suivantes :

- Débit du pousse-seringue : 16,7 mL/h
- Pression indiquée sur le manomètre d'air comprimé : 0,2 bars
- Puissance électrique transmise au transducteur piézoélectrique : 5,5 W
- Dilution par 3 du sol obtenu à l'issu de la synthèse
- Température de la plaque chauffante : environ 120°C (thermostat 2)
- Distance buse-substrat : environ 12,5 cm
- Nombre de passages : 21

Le substrat est ensuite traité à l'air 10 minutes à 200°C dans un four tubulaire.

L'ensemble de ces opérations est répété 3 fois puis le dépôt multicouche est calciné pendant 10, 20 ou 35 heures à 550°C sous atmosphère de fluor.

A la différence des deux autres techniques, les dépôts réalisés par pulvérisation présentent une rugosité importante qui ne permet pas d'obtenir des films transparents et ceci même avant le traitement thermique.

II.2.2 - Caractérisations des films

a - Diffraction des rayons X

Les analyses par diffraction des rayons X ont été menées sur l'ensemble des revêtements déposés par trempage-retrait, enduction centrifuge et pulvérisation après avoir été traités 20h et 35h à 550°C sous fluor. Les diffractogrammes sont présentés sur la Figure II.28.

Après 20 heures de calcination à 550°C sous fluor, la présence de la phase $LiGdF_4$ est détectée dans chacun des films. De plus, les rapports d'intensité des pics relatifs à cette matrice indiquent une orientation préférentielle, la raie (1 1 2) étant particulièrement sensible d'autant plus dans le cas du film déposé par pulvérisation. Les diffractogrammes révèlent également la présence du composé GdF_3. Or, les différentes études réalisées sur les poudres ont mis en évidence la formation de la phase intermédiaire GdF_3 au cours du traitement thermique. Ainsi, la présence de GdF_3 dans les revêtements après 20 heures de traitement

pouvant être due à une réaction incomplète, les films ont donc été recuits pendant 15 heures à 550°C sous F_2. Ce traitement n'a non seulement pas permis d'éliminer la phase trifluorée mais est à l'origine de la formation de l'oxyfluorure GdOF dont les pics de diffraction sont particulièrement intenses sur le diffractogramme du film déposé par dip-coating. D'après le diagramme de phase LiF-GdF_3, seule la phase $LiGdF_4$ est susceptible d'être formée dans les conditions stœchiométriques. La présence simultanée des phases $LiGdF_4$ et GdF_3 seraient donc liées à un déficit en lithium, ce qui n'a pas pu être démontré par manque de temps.

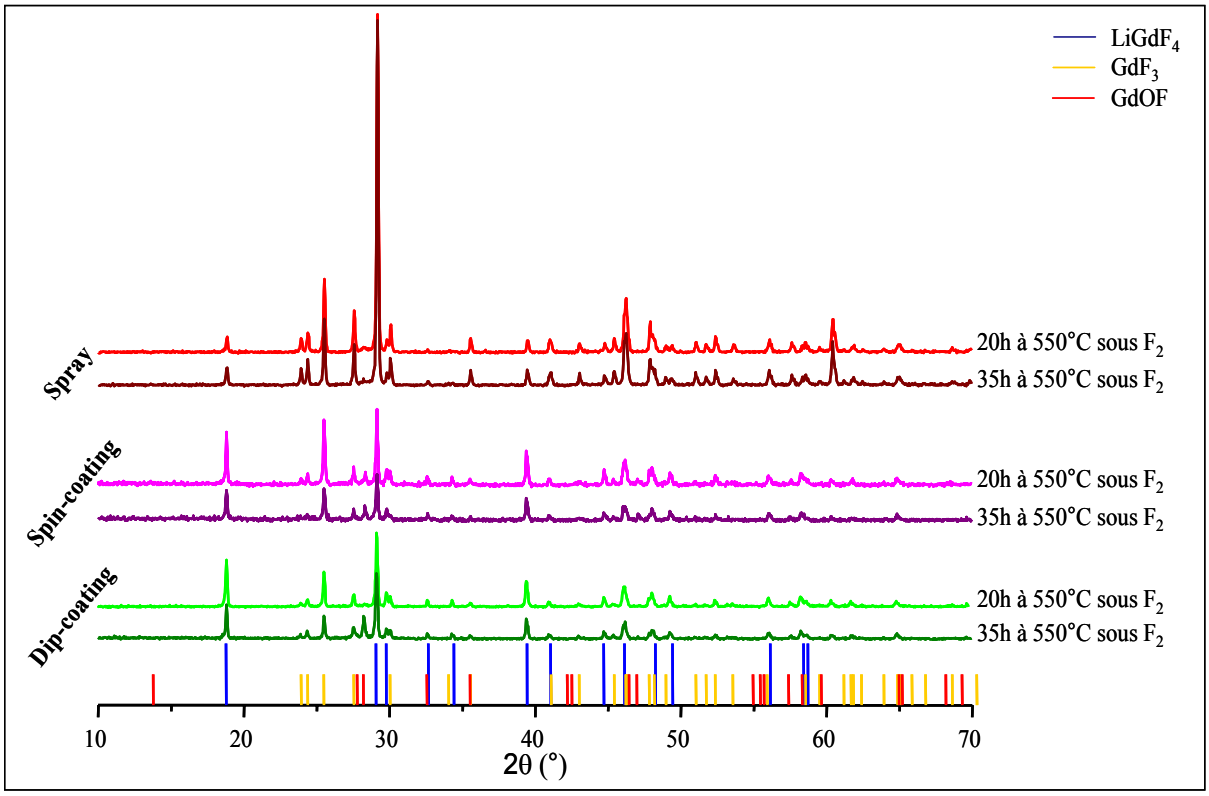


Figure II.28 : Diffractogrammes X des différents revêtements après 20h et 35h de traitement à 550°C sous F_2

b - Microscopie à Balayage Electronique

La microscopie à balayage électronique a été employée d'une part pour observer l'évolution de la surface du film entre le moment du dépôt et après traitement thermique sous F_2 et d'autre part pour estimer l'épaisseur des revêtements en fonction du mode de dépôt utilisé.

Les clichés, présentés aux Figures II.29.a et II.30.a, indiquent que la surface avant traitement thermique des films déposés par dip-coating et spin-coating est parfaitement uniforme et ne présente aucun défaut détectable par cette technique de microscopie. Ces observations signifient que les dépôts non traités possèdent une rugosité particulièrement faible. Les images enregistrées après 10h de calcination à 550°C sous fluor, présentées aux Figures II.29.b et II.30.b, mettent en évidence un phénomène de coalescence qui se produit au cours du traitement et induit une porosité importante.

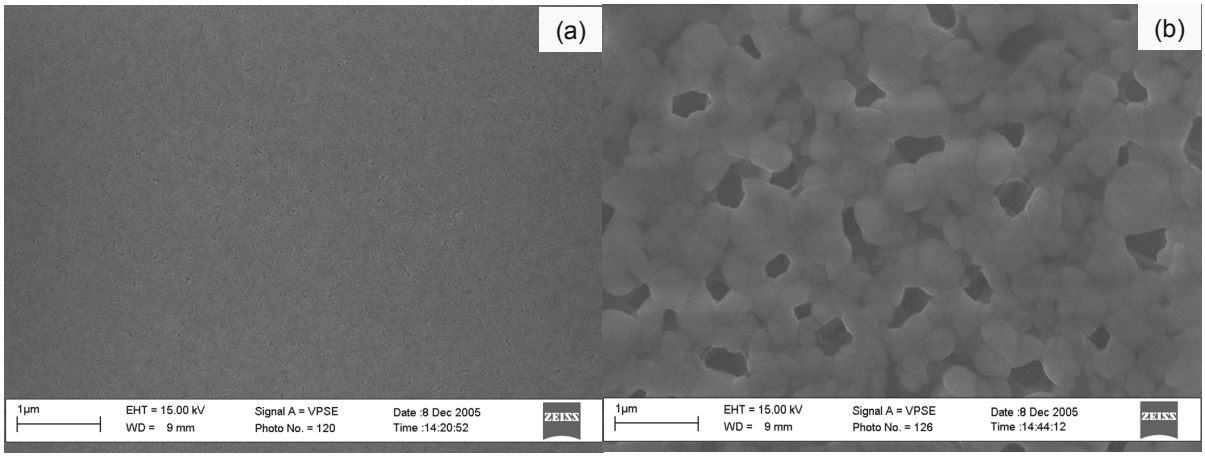


Figure II.29 : Images MEB d'un film $LiGdF_4:Eu^{3+}$ (0,5%) déposé par dip-coating (a) non traité et (b) calciné 10h à 550°C sous F_2 enregistrées avec un agrandissement de 50000X

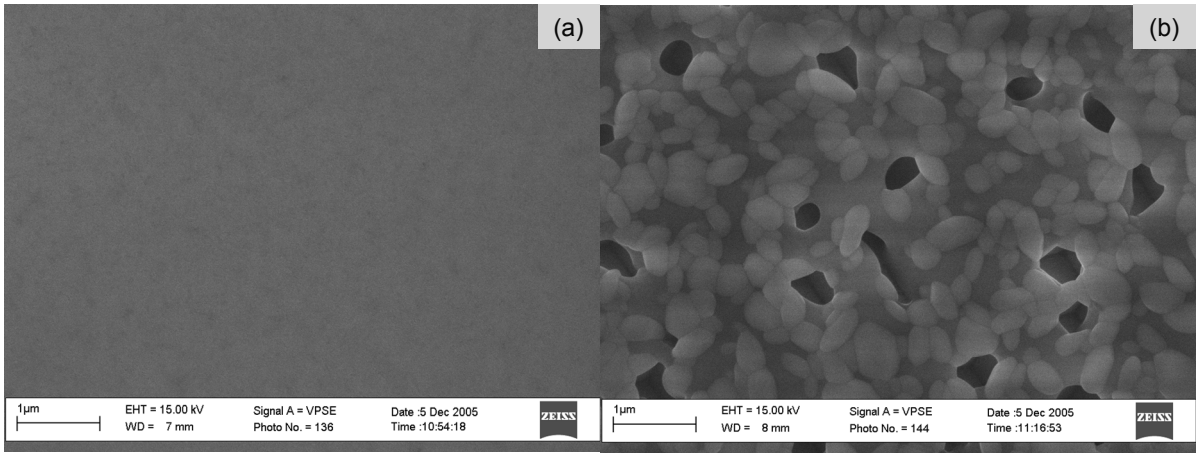


Figure II.30 : Images MEB d'un film $LiGdF_4:Eu^{3+}$ (0,5%) déposé par spin-coating (a) non traité et (b) calciné 10h à 550°C sous F_2 enregistrées avec un agrandissement de 50000X

A la différence des deux autres techniques, la méthode de pulvérisation ne permet pas d'obtenir une surface lisse mais un dépôt rugueux avec une texture poudreuse comme le montre la micrographie enregistrée par microscopie et présentée à la Figure II.31.a. Aussi le

frittage qui a lieu au cours de la calcination entraine une porosité beaucoup plus élevée (Figure II.31.b) que des dépôts réalisés par trempage retrait ou enduction centrifuge.

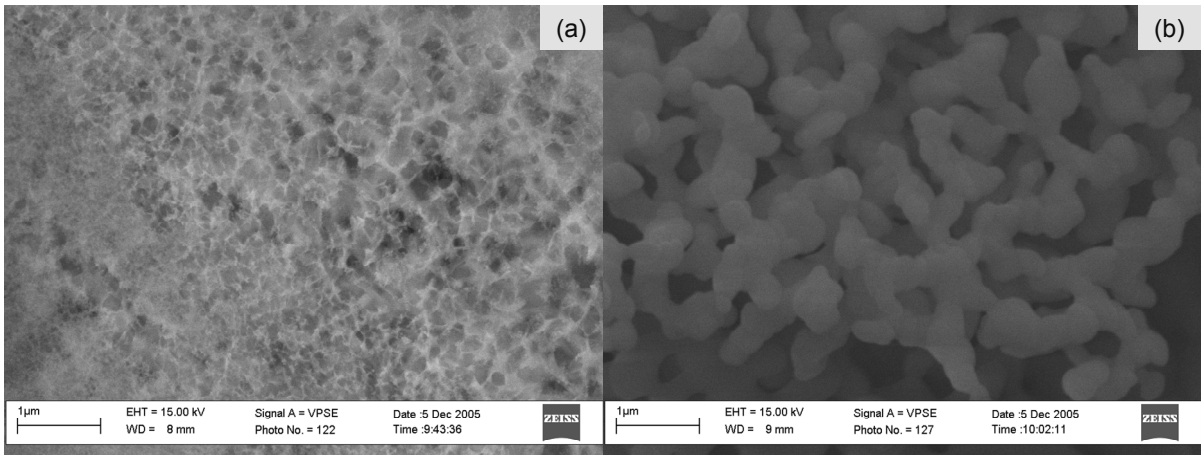


Figure II.31 : Images MEB d'un film $LiGdF_4:Eu^{3+}$ (0,5%) déposé par spray (a) non traité et (b) calciné 10h à 550°C sous F_2 enregistrées avec un agrandissement de 50000X

Comme nous l'avons indiqué en introduction, la microscopie a également été utilisée pour déterminer l'épaisseur moyenne de nos dépôts après traitement thermique sous fluor. Afin de s'affranchir des erreurs pouvant être introduites par les effets de bord, le support est coupé en deux parties et la tranche observée au microscope correspond au milieu du dépôt. Les images sont exposées sur la Figure II.32 et l'épaisseur du film multicouche ainsi que la valeur moyenne d'un seul dépôt sont réportées dans le Tableau II.7.

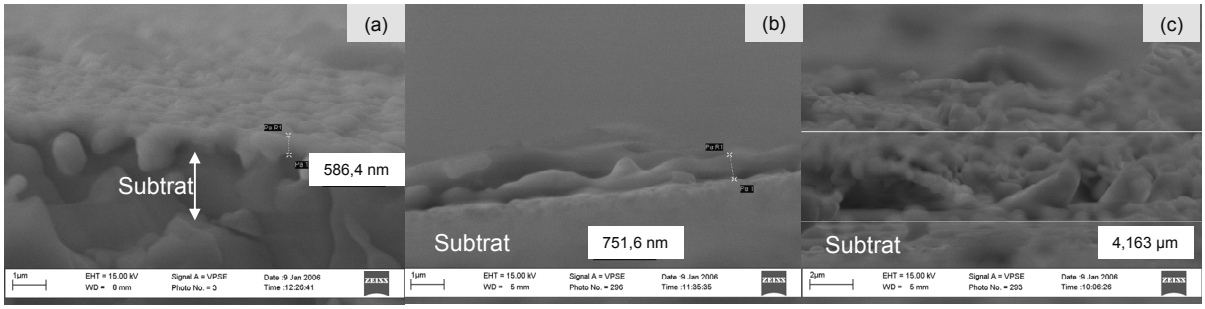


Figure II.32 : Clichés MEB de la tranche des films $LiGdF_4:Eu^{3+}$ (0,5%) déposés par (a) dip-coating (x 30000), (b) spin-coating (x 30000) et (c) spray (x 20000)

Tableau II.7 : Epaisseur des films déposés par différentes techniques

	Dip-coating (20 couches)	**Spin-coating (10 couches)**	**Spray (3 couches)**
Epaisseur totale	590 nm	750 nm	4 µm
Epaisseur moyenne d'une couche	30 nm	75 nm	1,3 µm

Une étude par ellipsométrie réalisée sur les films obtenus par trempage-retrait et par enduction centrifuge a également permis de déterminer l'épaisseur moyenne de nos dépôts.

c - Ellipsométrie

Tout d'abord, afin de réduire la complexité du modèle, une des faces du substrat a été dépolie. Cependant, les réflexions de la face arrière sont tout de même prises en compte par le logiciel. De plus, le modèle utilisé tient compte de la variation d'indice en fonction de la profondeur. Cette variation est alors modélisée à l'aide de milieux effectifs de part et d'autre de la structure.

L'application de ce modèle a permis de déterminer une épaisseur totale égale à 222,4 nm pour dix dépôts réalisés par dip-coating et à 271,6 nm pour 5 couches déposées par spin-coating ; soit une épaisseur moyenne par couche d'environ 20 nm pour un dépôt effectué par trempage-retrait et de 55 nm pour une couche déposée par enduction centrifuge.

Ainsi, en corrélant ces résultats avec ceux obtenus par microscopie, l'épaisseur moyenne d'une couche déposée par dip-coating peut alors être estimée à 25 ± 5 nm et celle d'un dépôt effectué par spin-coating à 65 ± 10 nm.

d - Spectroscopie Infrarouge

L'étude infrarouge de nos dépôts sur substrat CaF_2 a été réalisée à l'aide d'un accessoire ATR (Réflexion Totale Atténuée) particulièrement bien adaptée aux échantillons élaborés sous forme de revêtement. Le principe consiste à mettre en contact un cristal en

diamant avec l'échantillon à analyser, le faisceau IR circulant dans le cristal. Si l'indice de réfraction du cristal est supérieur à celui de l'échantillon, alors le faisceau subit des réflexions totales au delà d'un certain angle d'incidence à l'interface échantillon/cristal. En réalité une onde, dite onde évanescente, émerge du cristal et est absorbée par l'échantillon. C'est cette onde qui est responsable du spectre IR observé.

Seules les données recueillies pour les films non traité et traité à 550°C pendant 35 heures sous fluor et déposés par dip-coating sont présentés Figure II.33, les enregistrements effectués sur les autres échantillons présentant les mêmes bandes de vibration.

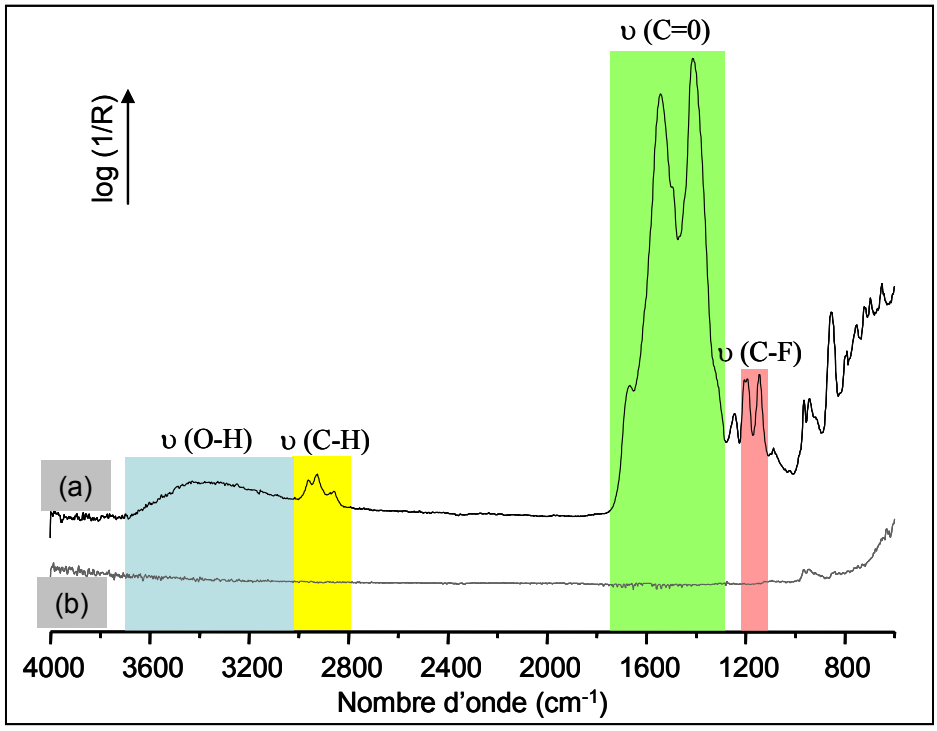


Figure II.33 : Spectres IR enregistrées en mode ATR d'un film $LiGdF_4:Eu^{3+}$ (0,5%) déposé par dip-coating (a) non traité et (b) traité à 550°C sous F_2

Tout comme pour les données obtenues après analyse des échantillons élaborés sous forme de poudre, les signaux présents sur le spectre IR du film non traité sont caractéristiques des composés organiques utilisés ou formés au cours de la synthèse. Tout d'abord, la large bande située entre 3680 et 3000 cm^{-1} peut être attribuée aux vibrations O-H de l'alcool résiduel utilisé comme solvant et les trois pics suivants (2960, 2925 et 2885 cm^{-1}) sont caractéristiques des vibrations C-H des groupements CH et CH_3. Ensuite, les bandes intenses localisées entre 1750 et 1280 cm^{-1} sont dues aux vibrations C=O de la β-dicétone utilisée

comme agent fluorant et des groupements acetylacétonates formés au cours de la synthèse. Enfin, au-delà, les signaux correspondent à l'ensemble des vibrations C-O, C-C, C-H et C-F mais une attribution précise semble difficile seules les bandes à 1200 et 1145 cm^{-1} peuvent être assignées sans trop d'ambigüité aux vibrations C-F des groupements CF_3 de la dicétone fluorée.

Après avoir été traité sous fluor à 550°C, l'ensemble des bandes attribuables aux vibrations des groupements contenus au sein des composés organiques a disparu, seule une faible bande résiduelle reste visible entre 990 et 880 cm^{-1} pouvant être liée à la vibration de groupements fluorés.

Ces données indiquent que le traitement thermique mis en œuvre est efficace pour éliminer l'ensemble des composés et résidus organiques.

Les études menées sur les échantillons élaborés sous forme de poudre et de films indiquent donc que la formation de la phase tétrafluorée $LiGdF_4$ est particulièrement sensible au mode de mise en forme et que le comportement diffère selon la technique de dépôt utilisée. Cette observation va se confirmer tout au long de notre étude.

III - Synthèse par voie sol-gel de la phase $LiGdF_4$ à partir d'acétates métalliques

Afin de s'affranchir du traitement thermique sous fluor, un nouveau mode opératoire a été développé, en collaboration avec S. Fujihara, au Laboratoire de Sciences Céramiques de l'Université de Keio à Yokohama au Japon dans le cadre d'un séjour de quatre mois financé par le programme de la JSPS (Japan Society for Science Promotion).

S'appuyant sur les travaux réalisés par S. Fujihara *et al.* pour la phase $BaMgF_4$[110,112], les produits précurseurs employés dans ce protocole de synthèse sont des acétates de terres rares et de lithium, ainsi que l'acide trifluoroacétique comme agent fluorant interne. Une représentation schématique des différentes étapes de la synthèse est donnée sur la Figure II.34.

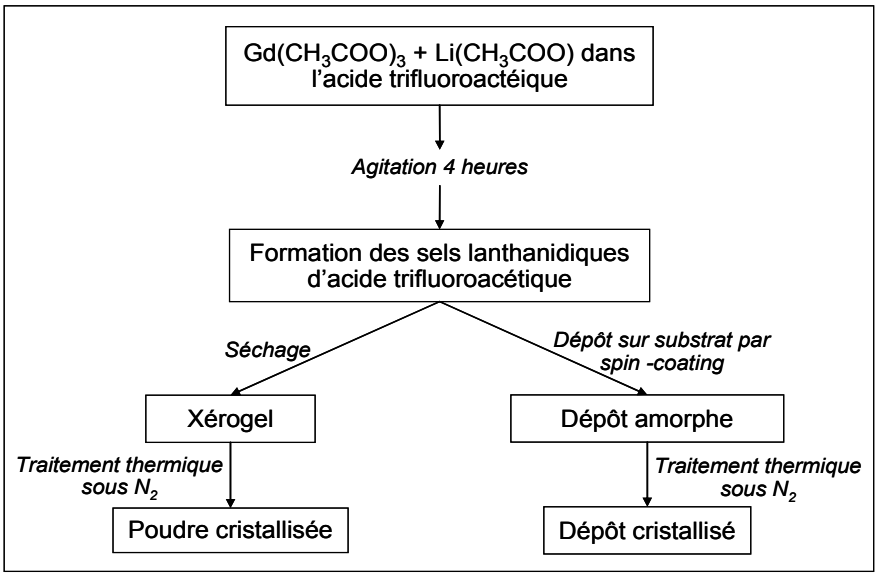


Figure II.34 : Schéma du protocole de synthèse pour l'élaboration de fluorures de formulation $LiGdF_4$ à partir d'acétates métalliques

I.1 -Elaboration de la matrice sous forme de poudres

I.1.1 - Optimisation des paramètres de synthèse grâce à une étude par diffraction des rayons X

Comme pour la synthèse réalisée à partir des précurseurs chlorés, la diffraction des rayons X nous a non seulement permis de confirmer au final la formation d'une phase pure de $LiGdF_4$ mais avant tout d'optimiser le protocole de synthèse. Tout d'abord, l'influence de la température sur la cristallisation de la phase $LiGdF_4$ a été étudiée. Ensuite, le rapport initial en précurseurs $Li(CH_3COO)$ et $Gd(CH_3COO)_3$ ainsi que la durée du traitement ont été ajustés afin de favoriser la formation d'une phase monocristalline.

✓ <u>Influence de la température</u>

Avant d'étudier l'influence de la concentration en précurseur sur la formation du composé $LiGdF_4$, nous avons d'abord cherché à connaître la température pour laquelle cette phase se formait majoritairement. Une première synthèse a donc été accomplie avec un rapport $Li(CH_3COO)/Gd(CH_3COO)_3 = 1$ et, après formation du xérogel, les poudres ont été calcinées à différentes températures pendant 3 heures sous azote. Il est important de noter que

les échantillons de xérogel sont introduits dans le four directement à la température de traitement thermique. Les diffractogrammes X obtenus sont présentés à la Figure II.35.

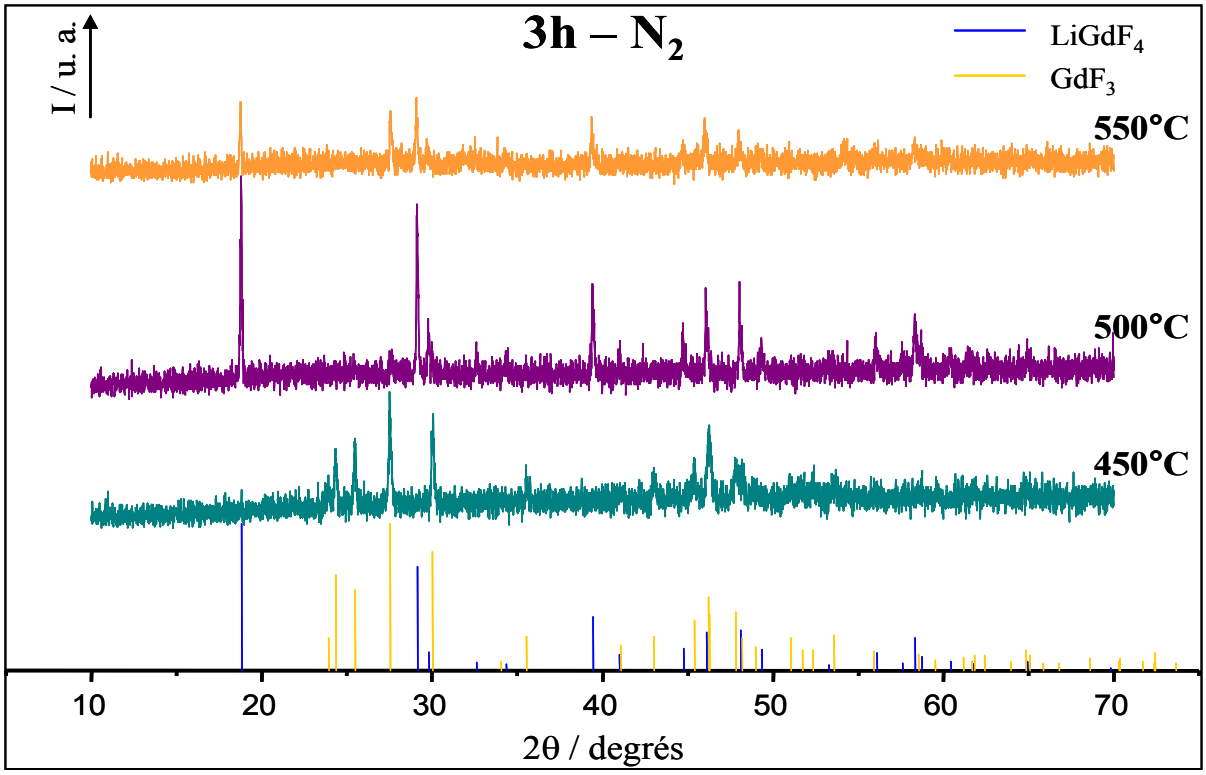


Figure II.35 : Diffractogrammes X mettant en évidence l'influence de la température sur la formation de la phase $LiGdF_4$

Après un traitement de 3 heures à 450°C sous atmosphère inerte, la phase formée correspond au composé trifluoré GdF_3. Cependant un début de cristallisation de la phase $LiGdF_4$ est soupçonné avec l'apparition du pic majoritaire à 18,7°. Ce diffractogramme souligne donc également le fait, qu'au cours de la cristallisation de la phase $LiGdF_4$, il y a formation de la phase intermédiaire GdF_3 comme nous avons pu le mettre en évidence lors des études menées sur les phases synthétisées à partir de chlorures. De plus, S. Fujihara et ses collaborateurs ont montré que la décomposition des sels de lanthanide d'acide trifluoroacétique, formés par les acétates de lanthanide en présence de l'acide trifluoroacétique (réaction (1)), se faisait selon le principe de la réaction (2)[120] :

$$Ln(CH_3COO)_3 + 3\ CF_3COOH \longrightarrow Ln(CF_3COO)_3 + 3\ CH_3COOH \quad (1)$$

$$Ln(CF_3COO)_3 \xrightarrow{\Delta} LnF_3 + (CF_3CO)_2O + CO_2 + CO \quad (2)$$

Concernant le produit traité à 500°C, bien qu'une faible quantité de GdF_3 soit encore détectée, la phase qui se forme très majoritairement est le tétrafluorure $LiGdF_4$.

Enfin, en calcinant le xérogel à une température de 550°C, le produit obtenu correspond à un mélange des phases $LiGdF_4$ et GdF_3. Aussi, au-delà d'une température critique le tétrafluorure de lithium gadolinium semble donc se décomposer.

La température de traitement choisie pour la synthèse de $LiGdF_4$ à partir des précurseurs acétates a donc été fixée à 500°C. Cependant, la faible quantité de GdF_3 encore présente après trois heures de calcination laisse à penser que le rapport molaire entre les précurseurs de lithium et de gadolinium n'est pas optimal. Une étude a donc été menée afin de mettre en évidence l'influence de ce ratio sur la composition finale et de déterminer la composition en précurseurs la mieux adaptée pour former une phase pure de $LiGdF_4$.

✓ Influence du rapport molaire $Li(CH_3COO)/Gd(CH_3COO)_3$

L'étude effectuée par diffraction des rayons X afin de déterminer le rapport molaire $Li(CH_3COO)/Gd(CH_3COO)_3$ optimal permettant la cristallisation du fluorure $LiGdF_4$ a été réalisée sur un ensemble d'échantillons dont les ratios Li^+/Gd^{3+} sont compris entre 0,8 et 1,5. Les résultats sont présentés à la Figure II.36.

Le premier enregistrement est issu d'un produit dont le rapport molaire initial en précurseurs Li^+/Gd^{3+} est égal à 0,8 et calciné 3 heures à 500°C sous flux d'azote. L'attribution des pics de diffraction révèle une présence majoritaire de la phase $LiGdF_4$ mais également une quantité non négligeable de GdF_3. Ces observations sont en accord avec le diagramme de phase qui indique, qu'en voie solide, la phase $LiGdF_4$ se forme par réaction entre les composés LiF et GdF_3 dans les conditions stœchiométriques.

Cependant, comme nous l'avons déjà souligné dans le paragraphe précédent, le composé synthétisé par voie sol-gel avec un ratio $Li^+/Gd^{3+} = 1$ est également biphasé bien que la quantité résiduelle de GdF_3 soit très faible. Ce résultat peut être expliqué par la plus forte volatilité des composés alcalins.

Afin de pallier à cette perte, un excès en acétate de lithium a donc été introduit. Les données recueillies pour les composés préparés avec cet excès indiquent en effet une diminution de la phase trifluorée.

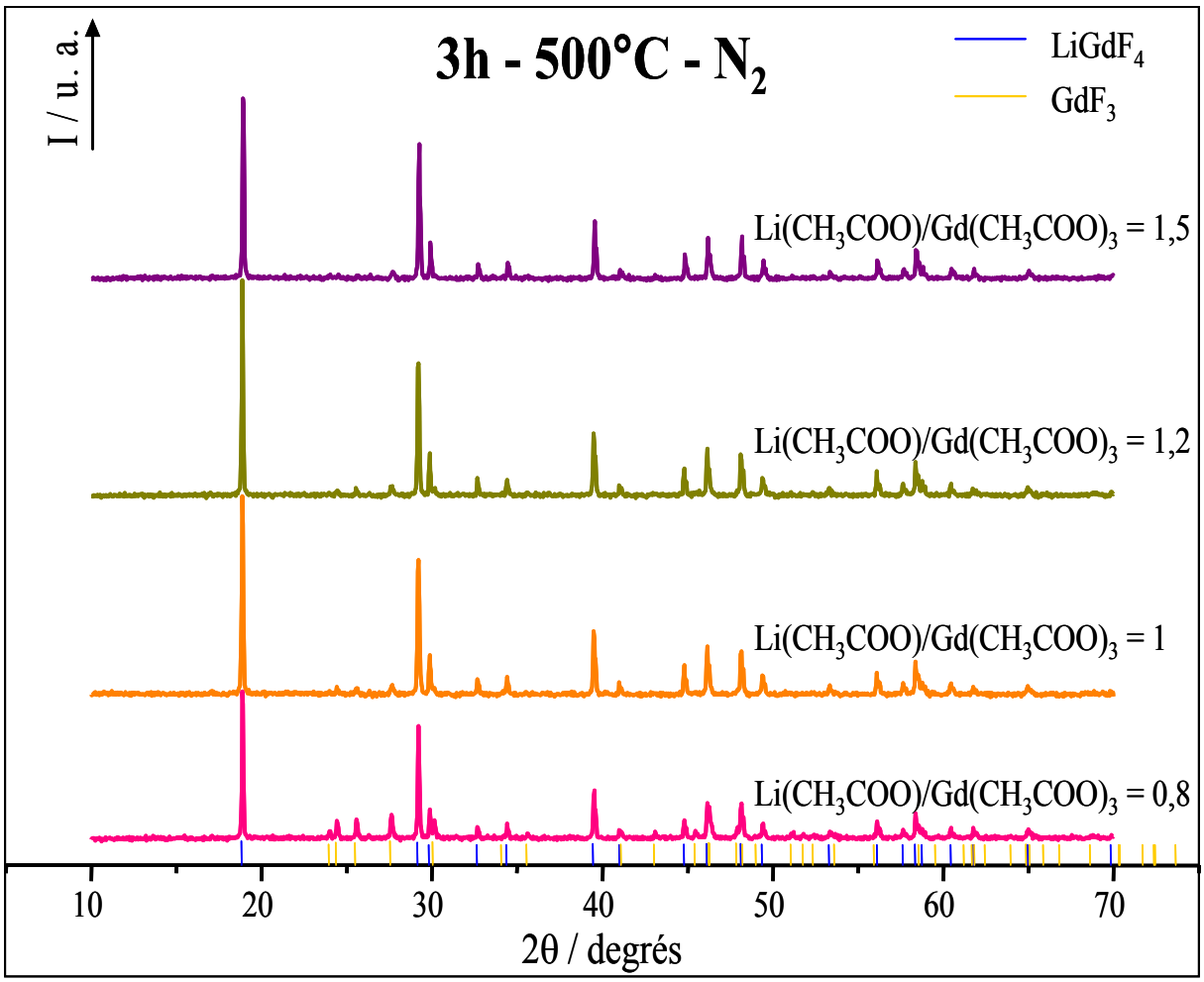


Figure II.36 : Diffractogrammes X mettant en évidence du rapport molaire Li^+/Gd^{3+} sur la formation de la phase $LiGdF_4$

Nous avons donc choisi de fixer le rapport molaire $Li(CH_3COO)/Gd(CH_3COO)_3$ à 1,5 afin de compenser la perte en lithium engendrée par le traitement thermique.

✓ Optimisation du traitement thermique

Le ratio en précurseur et la température de traitement fixés, la durée du traitement thermique a été optimisée de manière à éliminer complètement les traces de GdF_3 et à obtenir une phase pure de $LiGdF_4$. Les enregistrements en diffraction X (Figure II.37) montrent qu'après un traitement de 3h à 500°C sous azote, un broyage intermédiaire et un recuit de 2 heures, une phase pure de $LiGdF_4$ est obtenue.

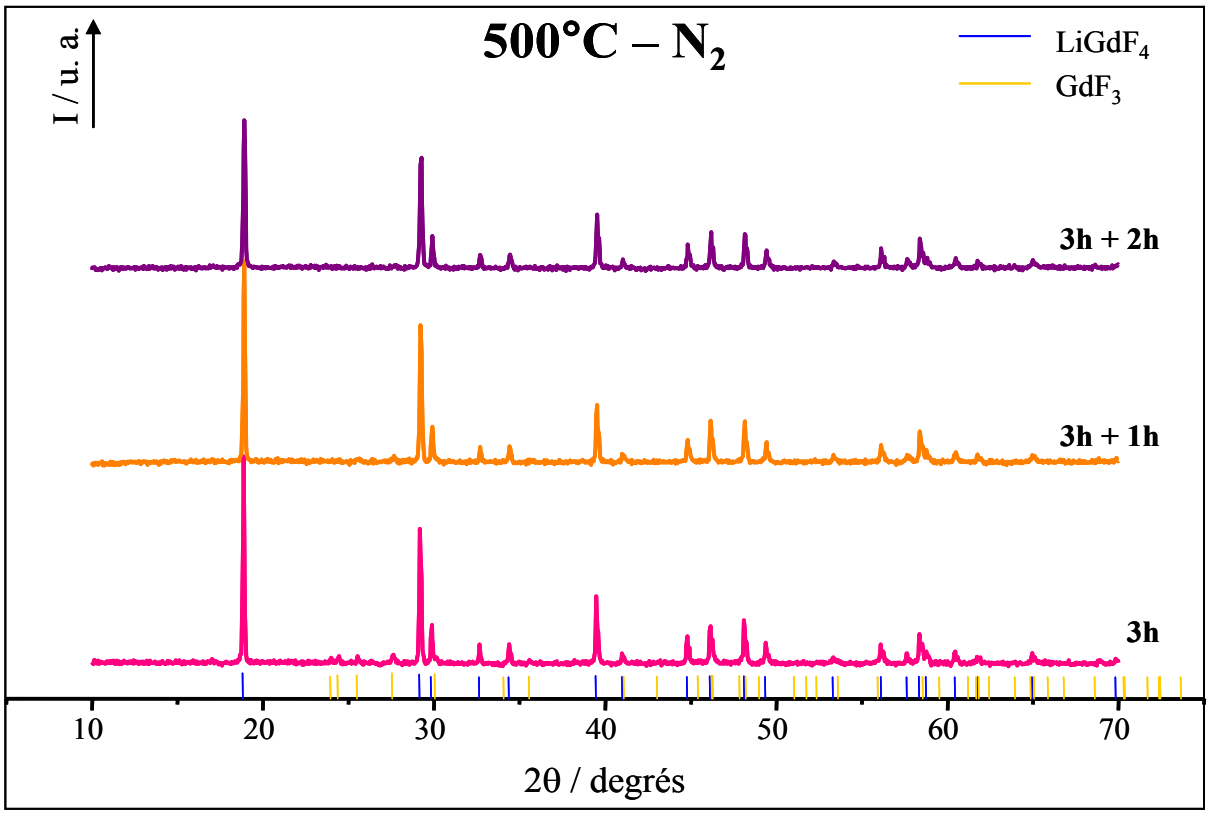


Figure II.37 : Diffractogrammes X de la phase $LiGdF_4$ en fonction du temps de traitement thermique sous N_2

En conséquence, un traitement thermique de 3 heures à 500°C sous atmosphère inerte d'azote suivi d'un recuit de 2 heures dans les mêmes conditions, ceci après un broyage intermédiaire, est nécessaire pour synthétiser une phase monocristalline de $LiGdF_4$ préparée à partir d'acétates.

I.1.2 - Protocole de synthèse retenu

Ainsi, les résultats de l'étude par diffraction des rayons X nous ont permis de valider le protocole de synthèse dont la description est donnée ci-dessous.

Les acétates de terres rares (1 éq.) et de lithium (1,5 éq.) sont dissous dans de l'acide trifluoroacétique (25,5 éq.) qui joue à la fois le rôle de solvant et de précurseur fluoré.

Après 4 heures d'agitation, le solvant est évaporé puis le gel est séché dans une étuve à 90°C. La poudre blanche de xérogel finement broyé est placée dans une nacelle en alumine et traité 3 heures directement à 500°C sous atmosphère inerte, de nouveau broyé puis replacé 2

heures à 500°C sous azote. Le débit d'azote est maintenu à 0,5 L/min. La poudre alors obtenue arbore une couleur grise foncée.

A la différence du protocole décrit dans la partie précédente utilisant des chlorures comme précurseurs, il n'est pas nécessaire d'utiliser ici des produits anhydres et les manipulations sont effectuées à l'air.

Des poudres de $LiGdF_4$ non dopées et dopées 0,5%, 2% et 5% en Eu^{3+} ont été préparées par ce procédé.

I.1.3 - Caractérisations des poudres par spectroscopies Infrarouge et Raman

Afin de s'assurer qu'au cours du traitement thermique permettant la cristallisation de la phase $LiGdF_4$, l'ensemble des composés organiques introduits et formés au cours de la synthèse est bien éliminé, des analyses par spectroscopies IR et Raman ont été entreprises.

✓ Spectroscopie IR

Les spectres IR relatifs au xérogel et aux composés traités à 300°C et 500°C sous azote sont comparés sur la Figure II.38.

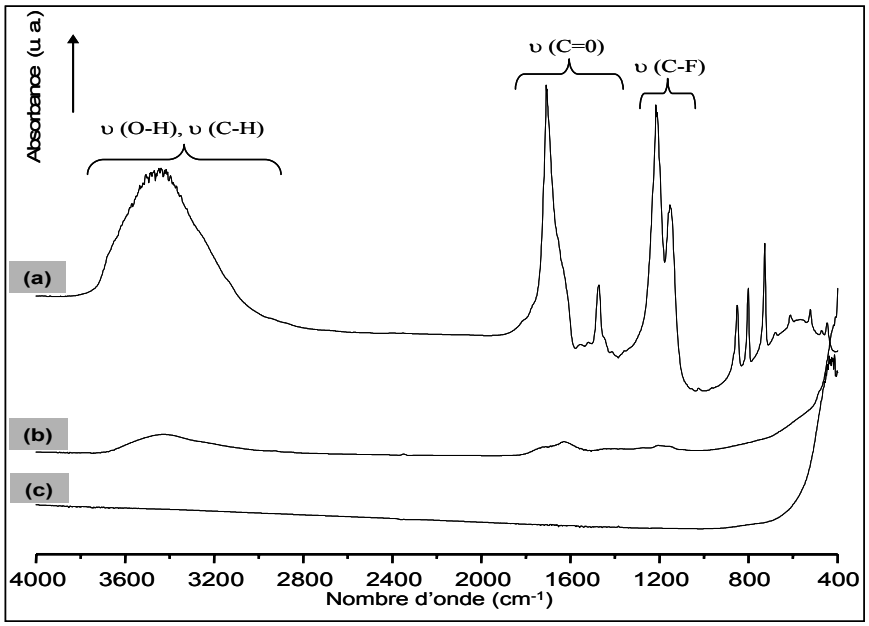


Figure II.38 : Spectres IR de $LiGdF_4$ (a) xérogel, (b) traité à 300°C et (c) à 500°C sous N_2

Sur le spectre correspondant au xérogel, on observe les bandes caractéristiques des résidus organiques introduits et formés au cours de la synthèse. En effet, la large bande située entre 2950 et 3800 cm^{-1} est attribuable à la vibration des liaisons O-H et C-H des acétates et du solvant ainsi qu'aux liaisons O-H de l'eau contenu dans les précurseurs. De plus, l'acide trifluoroacétique introduit comme agent fluorant interne est à l'origine des deux bandes comprises entre 1390 et 1900 cm^{-1} caractéristiques des vibrations C=O. et des signaux observables à 1100 et 1300 cm^{-1} correspondant aux liaisons C-F[114].

Après un traitement thermique d'une heure à 300°C, les bandes relatives aux fréquences de vibration des liaisons O-H, C-H, C=O et C-F de l'acide trifluoroacétique apparaissent encore faiblement.

Enfin, suite au traitement thermique à 500°C sous azote, aucune bande de vibration n'est observable sur la gamme de fréquence comprise entre 400 et 4000 cm^{-1}. Ceci confirme l'absence de composés organiques et est en accord avec la formation du fluorure qui ne possède pas de bandes de vibration dans ce domaine de nombres d'onde.

✓ Spectroscopie Raman

Des spectres de diffusion Raman ont été enregistrés afin de compléter les informations obtenues en spectroscopie Infrarouge et sont répertoriés sur la Figure II.39.

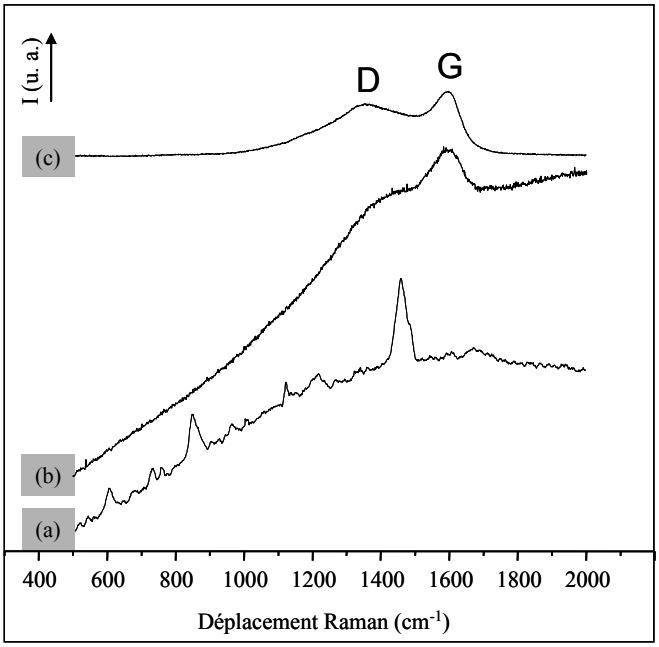


Figure II.39 : Spectres de diffusion Raman de $LiGdF_4$
(a) xérogel, (b) traité à 300°C et (c) à 500°C sous N_2

Ne connaissant pas avec exactitude la composition du xérogel, l'attribution exacte des bandes de vibration est délicate. Les précurseurs utilisés étant des acétates et de l'acide trifluoroacétique, on peut supposer que les vibrations des liaisons C=O, C-H et C-O sont à l'origine des pics les plus intenses.

L'analyse par diffusion Raman des échantillons traités à 300°C et 500°C révèle l'existence de deux bandes respectivement situées à 1350 cm^{-1} (bande D) et 1595 cm^{-1} (bande G). Ces bandes indiquent la présence de carbone amorphe au sein de nos composés. En effet la bande à 1350 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de valences des paires de carbone hybridé sp^2 tandis que le pic à 1595 cm^{-1} est caractéristique des sites sp^2 au sein d'une structure ordonnée de type graphite[142,143].

Ces informations montrent la complémentarité des spectroscopies IR et Raman. La couleur des poudres s'explique donc par cette présence de carbone résiduel qui, comme nous le verrons dans le chapitre 3, affectera les propriétés optiques de nos matériaux.

I.2 -Elaboration par enduction centrifuge de la matrice sous forme de couches minces

I.2.1 - Mise en forme

Le protocole d'élaboration mis en place pour la synthèse de poudre $LiGdF_4$ à partir de précurseurs acétates a été adapté afin d'élaborer des films minces par spin-coating. Les concentrations en précurseurs sont celles retenues pour la synthèse des poudres.

Après dissolution des acétates dans l'acide trifluoroacétique, la solution est maintenue sous agitation durant une nuit. Puis 100 µL du sol sont déposés au centre d'un substrat en silice amorphe de dimension 25 x 25 x 1 mm. Pour obtenir un dépôt uniforme, la vitesse de rotation est maintenue à 2000 RPM pendant 10 secondes. Afin que le dépôt cristallise, le substrat est déposé sur une plaque en alumine puis traité dans un four tubulaire sous un flux

[142] F.-X. Liu, K.-L. Yao & Z.-L. Liu, *Surface and Coatings Technology* **201** (2007) 7235-7240.

[143] X. Liu, Y. Yang, H. Liu, W. Ji, C. Zhang & B. Xu, *Materials Letters* **61** (2007) 3916-3919.

d'azote à une température comprise entre 300°C et 700°C. L'opération est répétée 2 fois afin d'accroître l'épaisseur totale. Les dépôts non-traités et traités présentent une surface transparente lisse et uniforme.

I.2.2 - Etude par diffraction des rayons X

✓ Influence de la température de traitement

Avec pour objectif la détermination de la température de traitement nécessaire à la formation d'une phase pure de $LiGdF_4$, des enregistrements par diffraction des rayons X ont été accomplis sur un ensemble de cinq films traités 10 minutes sous azote à des températures respectives de 300°C, 400°C, 500°C, 600°C et 700°C. La température du four est fixée avant d'introduire le film et chaque traitement est effectué sur un nouveau dépôt non-traité au préalable. Les résultats de cette étude sont regroupés sur la Figure II.40.

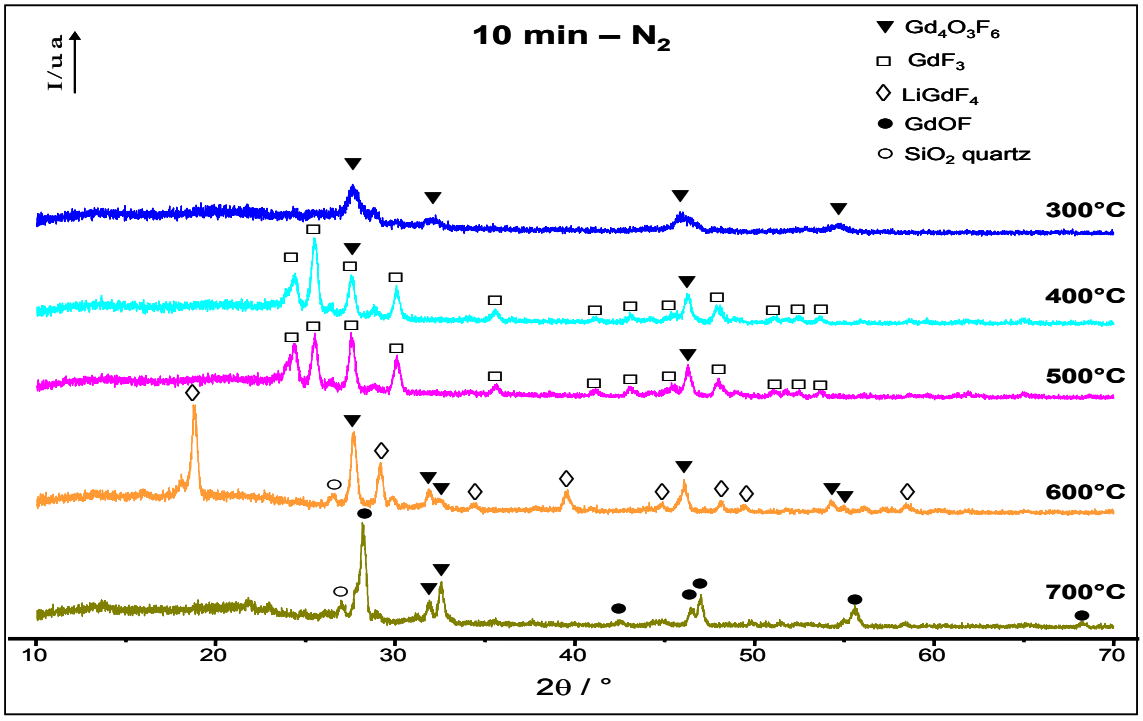


Figure II.40 : Diffractogrammes X des films calcinés 10 minutes sous N_2 à différentes températures

Après un traitement de 10 minutes à 300°C sous N_2, seul la phase oxyfluorée $Gd_4O_3F_6$ est présente au sein du dépôt, tandis qu'un traitement à une température de 400°C ou de 500°C permet de limiter la formation de cet oxyfluorure et de cristalliser le trifluorure GdF_3.

La phase tétrafluorée $LiGdF_4$ apparaît quant à elle seulement à 600°C mais en présence d'une quantité importante d'oxyfluorure. Au-delà, à 700°C, seuls les oxyflurures de formule respective $Gd_4O_3F_6$ et GdOF sont détectés.

Ainsi, un traitement à une température supérieure à 500°C ne permet pas d'obtenir la phase $LiGdF_4$ seule mais au contraire favorise la formation des oxyfluorures particulièrement néfastes au processus de luminescence que nous souhaitons mettre en place au sein de nos composés.

Aussi, sachant qu'au cours du traitement thermique notre xérogel se décompose en GdF_3 avant de former le tétrafluorure, nous avons donc cherché à connaître l'influence du temps de calcination. La température de traitement a donc été fixée, comme pour les poudres, à 500°C.

✓ Influence de la durée du traitement

La Figure II.41 répertorie donc les différents enregistrements X des films traités à 500°C sous azote pendant une durée comprise entre 5 et 15 minutes.

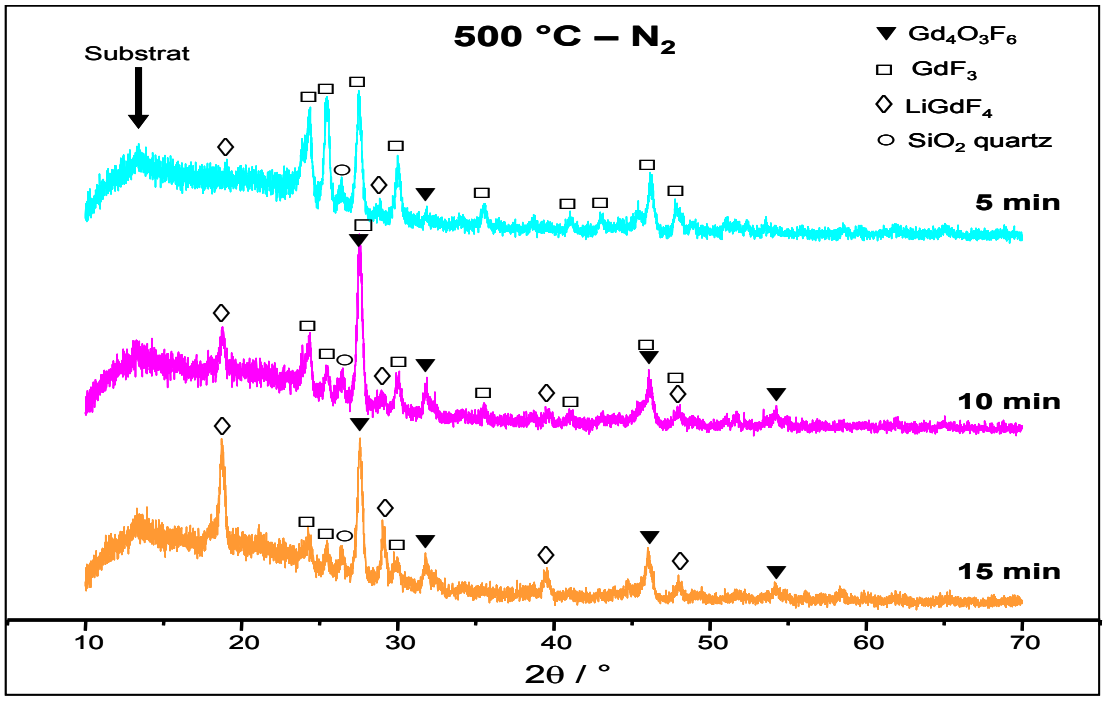


Figure II.41 : Diffractogrammes X des films calcinés à 500°C en fonction du temps de traitement

L'étude des diffractogrammes X nous indique qu'un allongement du temps de traitement permet effectivement de favoriser la cristallisation de la phase $LiGdF_4$ mais également celle de l'oxyfluorure.

Ainsi, comme nous l'avons déjà constaté dans l'étude réalisée sur les composés $LiLnF_4$ (Ln = Y, Gd) synthétisés à partir des chlorures, la formation de la phase tétrafluorée est particulièrement influencée par la mise en forme du composé. En effet, le dépôt du sol sur un substrat n'a pas permis l'obtention de la monophase $LiGdF_4$ sous forme de film alors que des poudres pures de $LiGdF_4$ ont pu être synthétisées dans les mêmes conditions de synthèse.

IV - Synthèse par voie sol-gel de composites oxyde/fluorure de type $SiO_2/LiGdF_4$

Comme nous venons de le voir même, si la synthèse des poudres de $LiGdF_4$ par voie sol-gel reste un succès, il est néanmoins difficile d'obtenir ce type de composés sous forme de film et encore plus d'obtenir des revêtements transparents en utilisant un traitement thermique sous fluor.

Une alternative consisterait donc à réaliser des revêtements de SiO_2 dans lesquels seraient dispersés des nanocristaux de fluorures. En effet, les matrices de silice présentent non seulement une haute stabilité chimique et une forte résistance mécanique mais également une grande transparence particulièrement adaptée aux applications optiques. Les propriétés de transparence inhérente à la matrice de silice seraient également un avantage pour la synthèse de nouveaux verres fonctionnalisés.

Dans cette partie, des composites inorganiques $SiO_2/LiGdF_4:Eu^{3+}$ ont donc été synthétisés par voie sol-gel sous forme de poudre et de films. Le procédé de synthèse mis en place est schématisé à la Figure II.42 et les caractérisations structurales et morphologiques sont présentées.

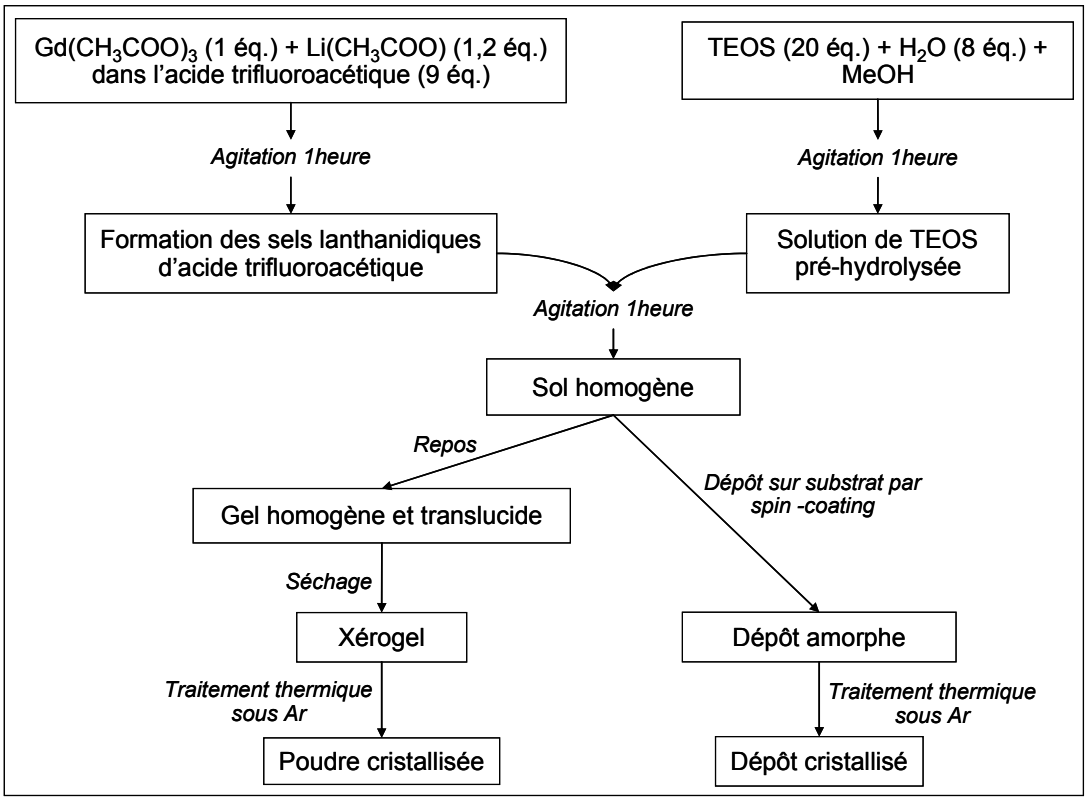


Figure II.42 : Schéma du protocole de synthèse pour l'élaboration par voie sol-gel de composite de formulation $SiO_2/LiGdF_4$

IV.1 - Elaboration de la matrice sous forme de poudres

IV.1.1 - Protocole de synthèse

Les poudres composites sont préparées à partir d'une solution contenant des acétates de lanthanide (1 éq.) et de lithium (1,2 éq.), du tétraéthoxysilane (TEOS) (20 éq.), de l'acide trifluoroactétique (TFA) (9 éq.), du méthanol (28 éq.) et de l'eau (8 éq.). D'une part, les acétates sont dissous dans l'acide (solution 1) et d'autre part une solution contenant le TEOS, l'alcool et l'eau est préparée (solution 2). Chaque solution est maintenue sous agitation pendant une heure puis la solution 1 est ajoutée à la solution 2 afin de favoriser la formation des sels lanthanidiques d'acide trifluoroacétique ($Ln(CF_3COO)_3$) et d'assurer une pré-hydrolyse de la solution à base de TEOS. Ce mélange est agité pendant une heure à température ambiante puis laissé au repos jusqu'à la gélification. Le gel est ensuite placé à l'étuve à 80°C, le xérogel alors obtenu est traité thermiquement sous atmosphère inerte d'argon.

IV.1.2 - Caractérisations structurales

a - Analyses thermiques

Tout d'abord, le processus de cristallisation de ce type d'échantillon a été étudié par une analyse thermogravimétrique (ATG) couplée à une analyse thermodifférentielle (ATD).

Le thermogramme enregistré à partir du xérogel non dopé, sur lequel une perte de masse totale de l'ordre de -40,45% est observée, est présenté Figure II.43.

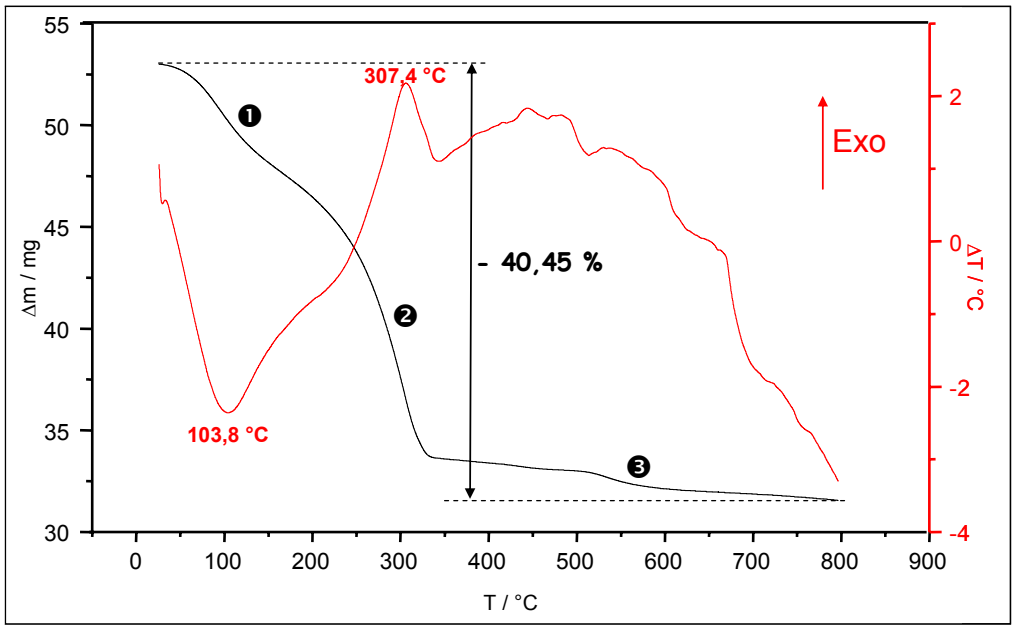


Figure II.43 : Analyses thermogravimétrique (ATG) et thermodifférentielle (ATD) enregistrées sur un xérogel non dopé de $SiO_2/LiGdF_4$

Cette perte de masse s'effectue en trois étapes.

La première, entre 25°C et 200°C, correspond au départ des molécules d'eau adsorbées et des molécules d'alcool faiblement liées à la matrice (solvant résiduel). Elle s'accompagne d'un large signal endothermique.

La principale perte de masse a lieu entre 200 et 340°C et est associée à un phénomène exothermique. Elle peut être attribuée à la pyrolyse des groupements ethoxy et acétate ainsi qu'à l'élimination des molécules d'alcool plus fortement liées à la matrice.

Au-dessus de 330°C, seule une faible perte de masse se produit, attribuée à l'élimination des derniers groupements organiques piégés dans la matrice.

b - Diffraction des rayons X

Afin de déterminer à quelle température la phase $LiGdF_4$ cristallise au sein de la matrice silice, une étude en DRX en fonction de la température de calcination a été menée. Le xérogel de $SiO_2/LiGdF_4$ a donc été calciné pendant une heure sous argon à des températures respectives de 500°C, 600°C, 700°C et 800°C. Les diffractogrammes X des composés traités thermiquement ont été enregistrés et sont comparés Figure II.44.

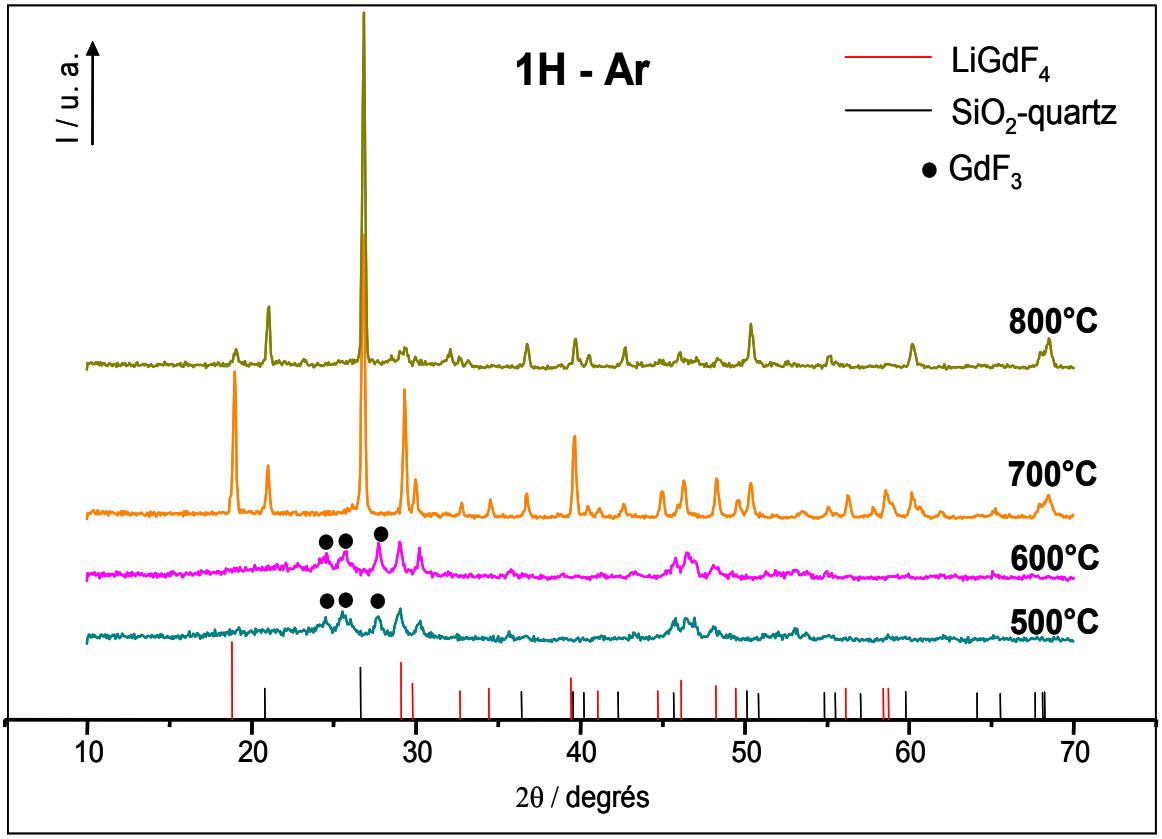


Figure II.44 : Diffractogrammes X d'un xérogel de $SiO_2/LiGdF_4$ non dopé traité à différentes températures

D'après les résultats, on constate que la cristallisation de la phase $LiGdF_4$ démarre à partir de 500°C. Cependant, pour une température inférieure à 700°C, la présence du trifluorure GdF_3 est également détectée. Un traitement d'une heure à 700°C sous argon est nécessaire pour obtenir la phase monocristalline $LiGdF_4$ au sein de la matrice SiO_2. Cette température engendre simultanément la cristallisation du quartz à basse température. En effet, la présence des ions alcalins Li^+ a pour effet d'abaisser la température de cristallisation du

quartz[144,145], qui en principe cristallise à partir de 850°C[146]. Un traitement au-delà de 700°C provoque une décomposition de la phase $LiGdF_4$.

Ainsi, la température de traitement du xérogel est donc fixée à 700°C afin d'obtenir après une heure de calcination sous atmosphère d'argon la phase composite $SiO_2/LiGdF_4$.

c - Spectroscopie IR et Raman

✓ Spectroscopie IR

Afin de mettre en évidence l'efficacité du traitement thermique pour éliminer l'ensemble des résidus organiques, un spectre IR des échantillons $SiO_2/LiGdF_4$ avant traitement thermique et après une heure de calcination à 700°C sous Ar a été réalisé en transmission. Les tracés obtenus sont regroupés sur la Figure II.45.

Les signaux détectés sur le spectre de l'échantillon non traité sont caractéristiques des composés organiques utilisés au cours de la synthèse. La large bande située entre 3760 et 2800 cm^{-1} est attribuable à la vibration des liaisons O-H et C-H des résidus d'alcool utilisé comme solvant et piégés au sein de la matrice ainsi qu'aux vibrations O-H de l'eau ajoutée au cours de l'hydrolyse et formée lors du processus de condensation. Les pics situés à 1680 et 1460 cm^{-1} résultent quant à eux des vibrations C=O de l'acide trifluoroacétique utilisé comme agent fluorant interne.

Les signaux caractéristiques des vibrations Si-O-Si de la silice sont également mis en évidence par la présence des bandes à 1086 et 792 cm^{-1}, la première étant caractéristique des vibrations Si-O-Si et la seconde attribuée à la vibration des cycles à six atomes de silicium.

Après un traitement de 1 heure à 700°C sous Ar, l'ensemble des signaux détectés est attribuable à la présence de quartz au sein de l'échantillon[147], les vibrations des matrices fluorées n'étant pas observables dans ce domaine.

---

[144] M. P. McDaniel, D. R. Witt & A. Benham, *Journal of Catalysis* **176** (1998) 344-351.

[145] F. Roccaforte, M. J. Gustafsson, W. Bolse, J. Keinonen & K. P. Lieb, *Nuclear Instrument and Methods in Physics Research B* **166-167** (2000) 148-153.

[146] S. M Schnurre, J. Gröbner & R. Schmid-Fetzer, *Journal of Non-Crystalline Solids* **336** (2004) 1-25.

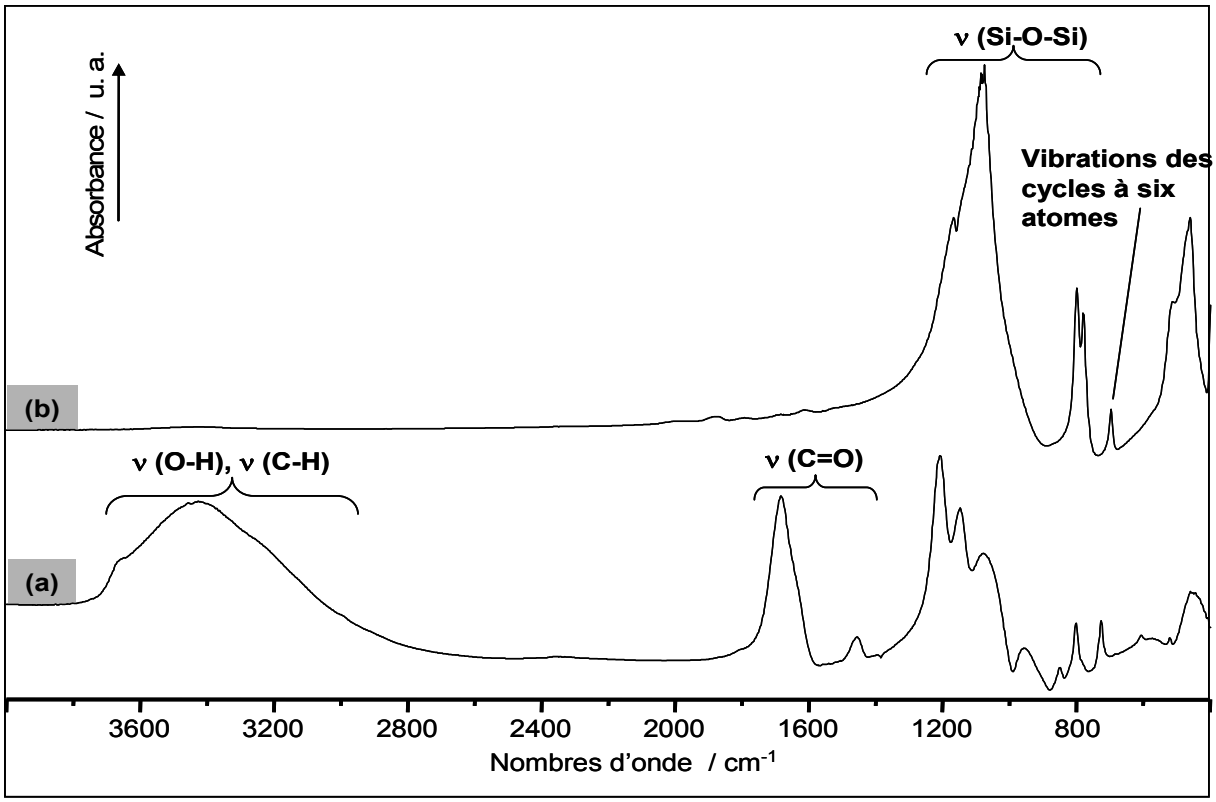


Figure II.45 : Spectres Infrarouge de $SiO_2/LiGdF_4:Eu^{3+}$ (0,5%) (a) xérogel et (b) traité 1h à 700°C sous Ar

Afin de mettre en évidence la formation de la phase fluorée au sein de la matrice de silice, les spectres en infrarouge lointain ont été enregistrés pour le xérogel de $SiO_2/LiGdF_4$ et la phase cristallisée à 700°C sous argon. Le spectre du composite formé à 700°C est directement comparé à celui enregistré pour la phase pure de $LiGdF_4$. Ces données sont présentées sur la Figure II.46.

L'ensemble des raies détectées pour la monophase $LiGdF_4$ et attribuées aux vibrations de la matrice tétrafluorée apparaît également sur le spectre du composite cristallisé. En accord avec les résultats obtenus par diffraction des rayons X, l'étude infrarouge permet donc de confirmer la formation de cristallites de fluorure au sein de la matrice de silice.

[147] M. Sitarz, M. Handke & W. Mozgawa, *Spectrochimica Acta Part A* **56** (2000) 1819-1823.

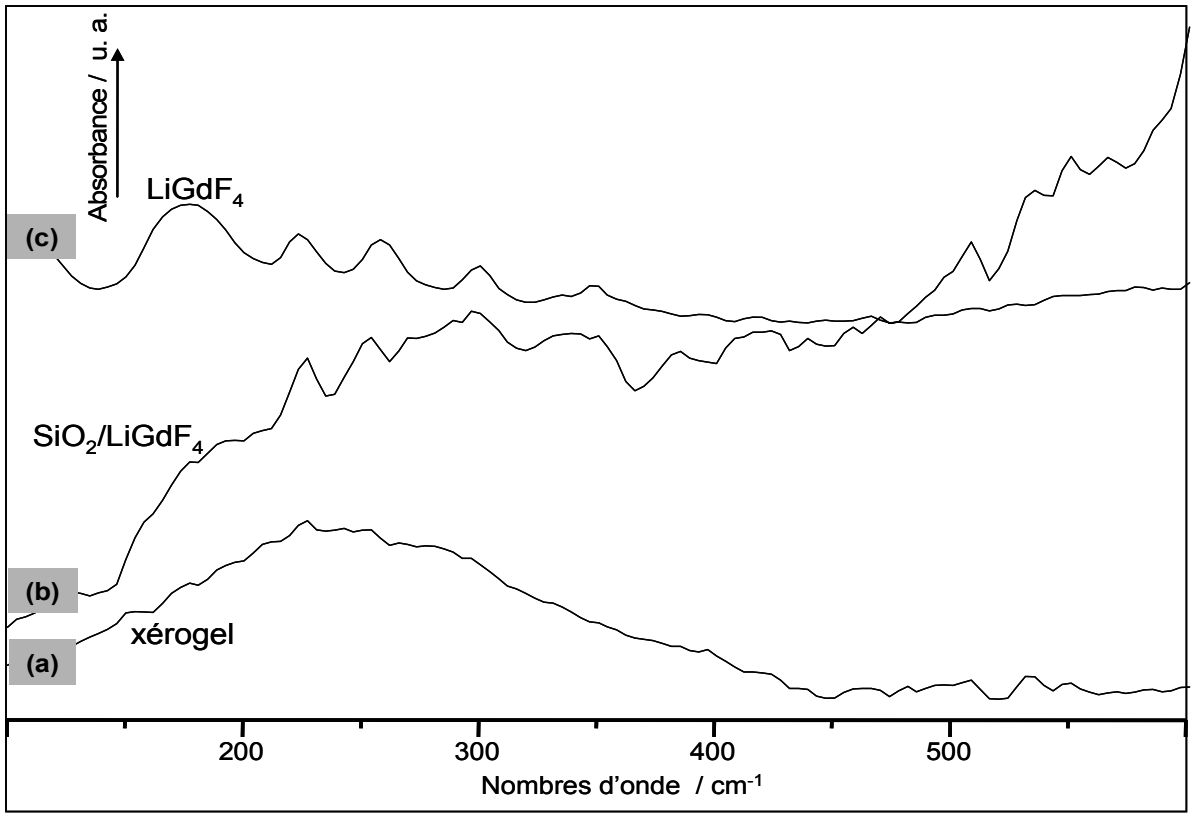


Figure II.46 : Spectres IR lointain en transmission (a) du xérogel $SiO_2/LiGdF_4$, (b) de $SiO_2/LiGdF_4$ traité à 700°C sous Ar et (d) de $LiGdF_4$ synthétisée par voie sol-gel

✓ Spectroscopie Raman

Pour compléter les analyses IR et afin de mettre en évidence la formation de la phase fluorée au sein de nos composites, une analyse par diffusion Raman de l'échantillon $SiO_2/LiGdF_4$ non dopé traité à 700°C sous Ar pendant une heure a été effectuée à une longueur d'onde d'excitation de 514,53 nm.

Ce spectre a été comparé à celui enregistré pour l'échantillon $LiGdF_4$ synthétisé à partir de chlorures métalliques et calciné 20h sous F_2 à 550°C. Les spectres sont rassemblés sur la Figure II.47.

Outre l'ensemble des pics correspondant aux vibrations de la matrice $LiGdF_4$, un pic supplémentaire attribuable à la présence de quartz[148] est détecté au sein de nos échantillons

[148] B. Champagnon, G. Panczer, C. Chemarin & B. Humbert-Labeaumaz, *Journal of Non-Crystalline Solids* **196** (1996) 221-226.

composites. Ces observations sont donc en accord avec les résultats obtenus par diffraction des rayons X et confirment la présence de cristallites $LiGdF_4$ au sein de la matrice SiO_2.

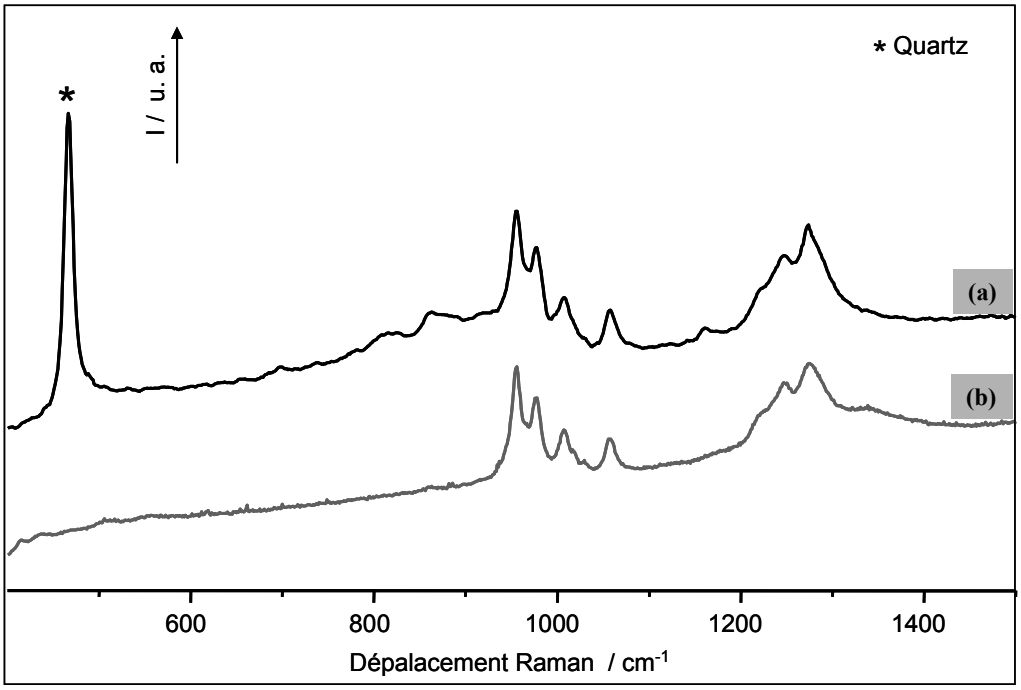


Figure II.47 : Spectres Raman (a) du composé de $SiO_2/LiGdF_4$ traité 1h à 700°C sous Ar et (b) du composé $LiGdF_4$ traité 20h à 550°C sous Ar

d - Microscopie électronique

✓ Microscopie électronique à balayage

L'enregistrement des clichés MEB présentés sur la Figure II.48 permet de visualiser l'influence du traitement thermique sur la morphologie des poudres.

Avant le traitement thermique, la poudre xérogel se présente sous la forme de morceaux linéaires et compacts aux bords saillants de taille hétérogène.

Suite au traitement thermique, l'aspect éclaté de l'échantillon observé sur la première image est remplacé par celui d'une poudre frittée et caractérisée par une morphologie spongieuse. Cette microstructure, qui différent totalement de celle des poudres de $LiGdF_4$ traitées à 550°C sous F_2, est certainement imputable à la présence de la silice.

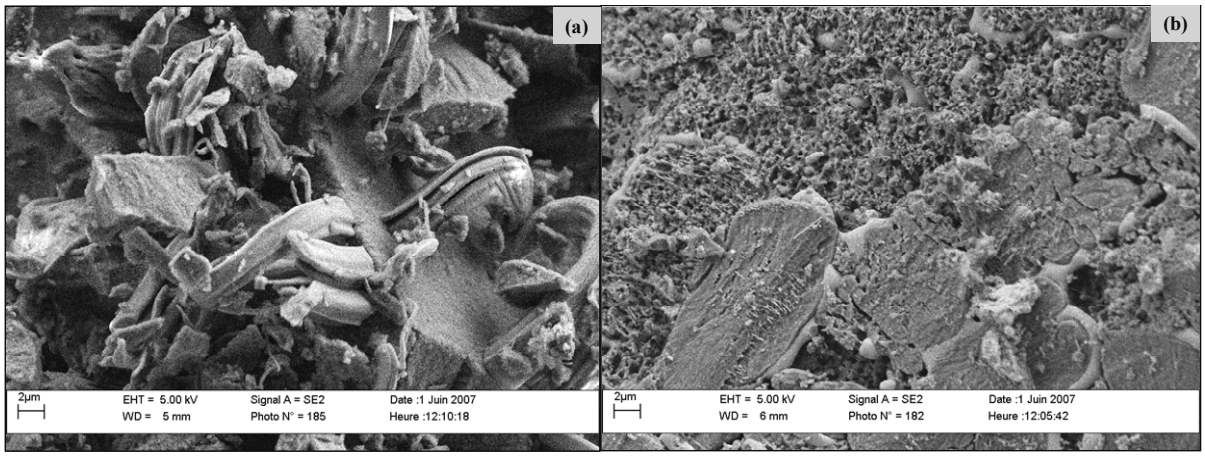


Figure II.48 : Images MEB (a) du xérogel de $SiO_2/LiGdF_4$ et (b) de l'échantillon traité 1h à 700°C sous Ar enregistrées avec un grossissement de X 2500

✓ Microscopie électronique en transmission

Avec pour objectif de confirmer la présence de cristallites de fluorure au sein de la matrice de silice, des images MET de notre échantillon $SiO_2/LiGdF_4$ calciné à 700°C ont été enregistrées et sont présentées à la Figure II.49.

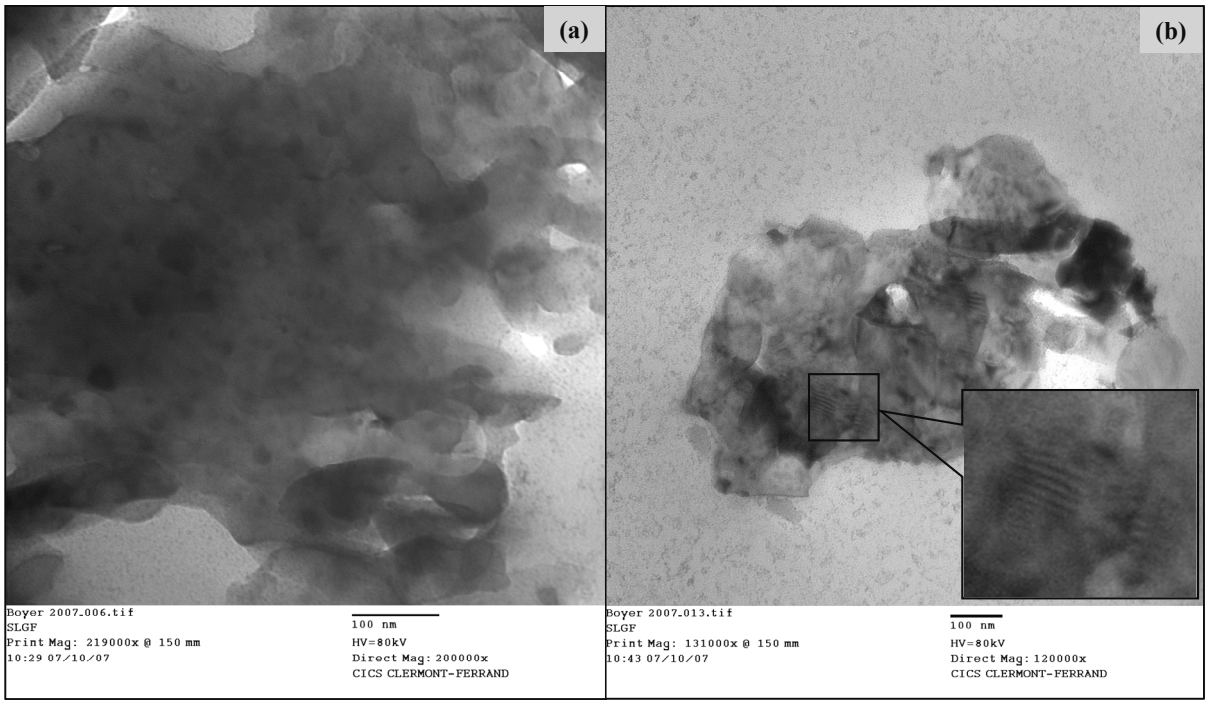


Figure II.49 : Images MET de l'échantillon $SiO_2/LiGdF_4$ traité 1h à 700°C sous Ar à des agrandissements de (a) X 200 000 et (b) X 120 000

Sur la première image enregistrée avec un grossissement de X 200 000, on distingue au cœur de la matrice de silice des taches plus foncées de forme sphérique. D'après les analyses MET effectuées par Fujihara *et al.*[121] ou Yanes *et al.*[124], respectivement sur les composites $SiO_2/BaMgF_4$ et SiO_2/LaF_3, ces sphères correspondraient à la phase fluorée $LiGdF_4$. Malheureusement, le microscope n'était pas configuré pour enregistrer des clichés de diffraction X qui auraient pu confirmer nos observations.

De même, le cliché réalisé à X 120 000 permet de visualiser la présence de plans cristallins. Cependant, étant dans l'impossibilité de réaliser des clichés de diffraction X des différentes phases, nous ne pouvons pas affirmer avec certitude qu'il s'agisse bien de nanocristaux de $LiGdF_4$.

La synthèse de poudre composite mise en place, nous avons ensuite cherché à adapter le protocole afin de réaliser des revêtements de composites $SiO_2/LiGdF_4$ transparents.

IV.2 - Elaboration par enduction centrifuge de la matrice sous forme de couches minces

IV.2.1 - Protocole de synthèse

Le protocole mis en place pour la synthèse des poudres composites a également été utilisé pour préparer les sols servant à l'élaboration des films. Cependant afin d'augmenter le temps de gélification, deux volumes de méthanol sont ajoutés au mélange. Ainsi, le sol déposé est donc composé d'acétate de lanthanide (1 éq.), d'acétate de lithium (1,2 éq.), de tétraéthoxysilane (TEOS) (20 éq.), d'acide trifluoroactétique (TFA) (9 éq.), de méthanol (84 éq.) et d'eau (8 éq.). Le dépôt est ensuite effectué par enduction centrifuge, 100 µL de sol sont placé sur un substrat de quartz puis une vitesse de 2000 RPM est appliquée pendant 50 secondes afin d'uniformiser la surface du film. L'échantillon est ensuite traité thermiquement à une température comprise entre 500°C et 700°C sous atmosphère inerte (Argon). L'opération est répétée quatre fois afin d'accroître l'épaisseur finale du film.

IV.2.2 - Caractérisation par diffraction des rayons X

Les diffractogrammes des échantillons traités à une température inférieure à 700°C révèlent une structure amorphe. Après un traitement de 10 minutes à 700°C sous Ar, tout comme pour les poudres, les pics caractéristiques du quartz basse température sont détectés par diffraction des rayons X (Figure II.50). Cependant les autres pics de diffraction ne correspondent pas au tétrafluorure $LiGdF_4$ mais pourraient appartenir à un oxyde mixte gadolinium/silicium.

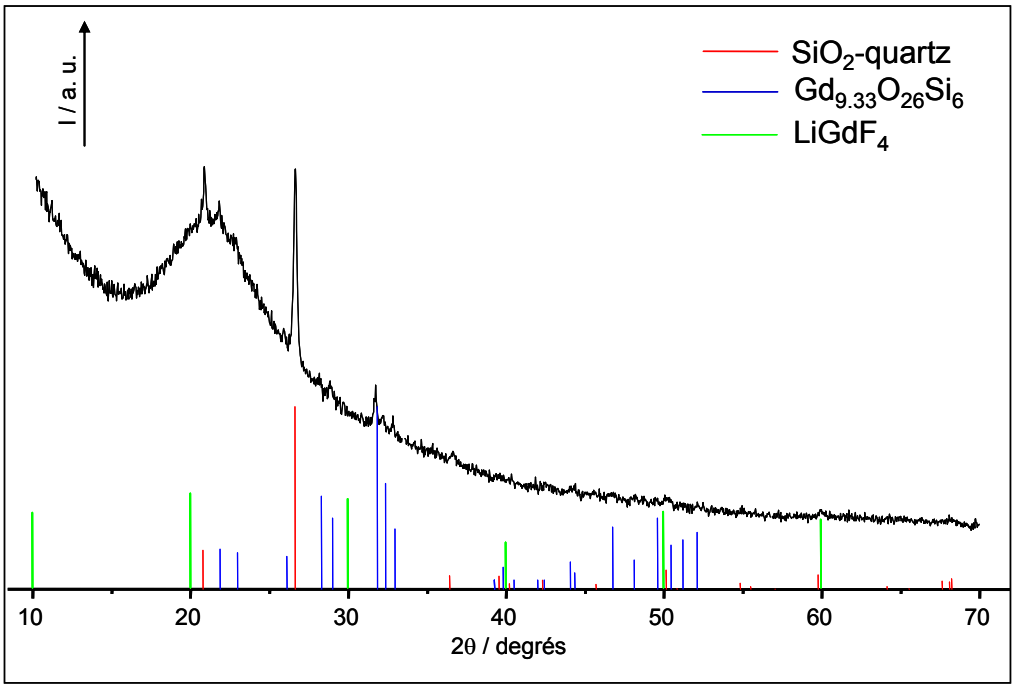


Figure II.50 : Diffractogramme X d'un film déposé par spin-coating traité 10 min à 700°C sous Ar

Une fois de plus, la difficulté réside dans la mise en forme des revêtements. En effet, si le protocole de synthèse mis en place nous à permis de préparer des poudres de composition $SiO_2/LiGdF_4$ non dopées et dopées par l'ion Eu^{3+}, le dépôt du sol sur un substrat de quartz n'a pas abouti à la formation de la phase composite désirée bien que les films élaborés soient dans ce cas effectivement transparents.

Cette étude réalisée récemment mérite d'être poursuivie en optimisant certains paramètres notamment la température et la durée de traitement.

V - Synthèse par voie sol-gel des phases $NaLnF_4$ (Ln = Y, Gd)

Les phases cubiques et hexagonales $NaLnF_4$ (Ln = ions lanthanides trivalents) dopées par des ions de terres rares présentent également un intérêt du fait qu'elles possèdent des propriétés optiques différentes des phases $LiLnF_4$. Aussi, avons-nous cherché à les synthétiser par voie sol-gel en adaptant le protocole de synthèse mis en place pour les phases $LiLnF_4$ synthétisée à partir de chlorures présenté précédemment.

V.1 - Synthèse sous forme de poudre

Le protocole de synthèse décrit dans la partie I mis au point pour l'élaboration des phases $LiLnF_4$ (Ln = Y, Gd) a été adapté afin de préparer les matrices de type $NaLnF_4$ (Ln = Y, Gd) (voir Figure II.51).

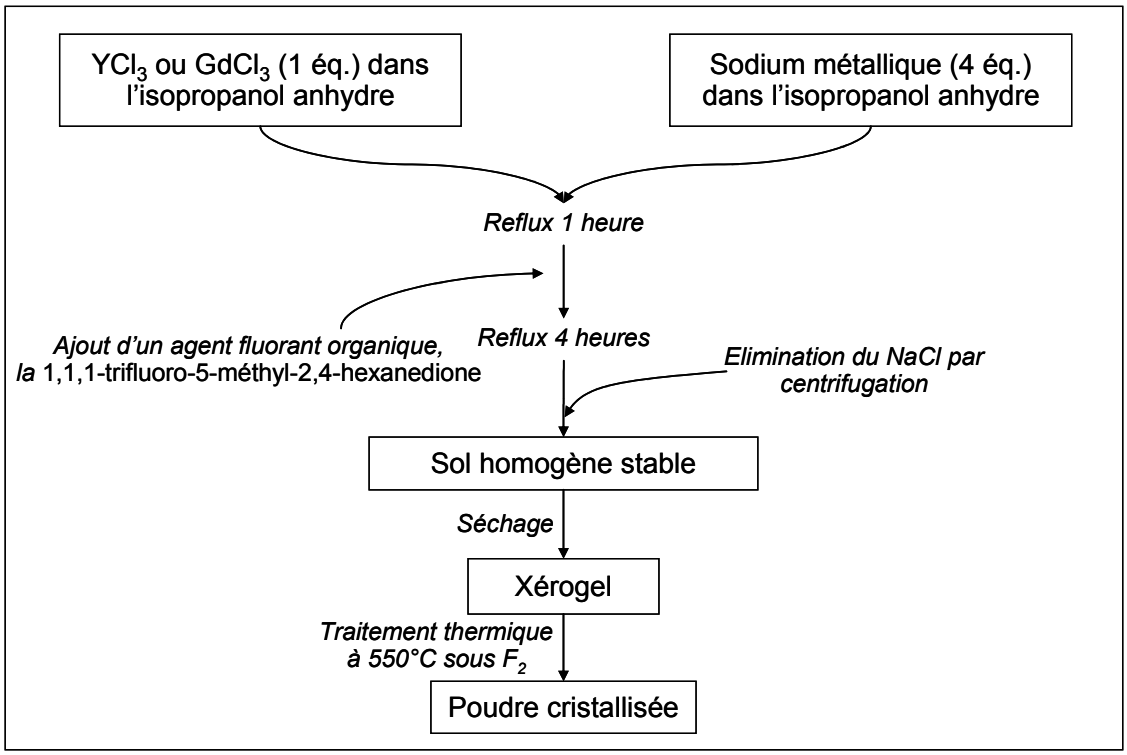


Figure II.51 : Schéma du protocole de synthèse pour l'élaboration par voie sol-gel de fluorures de formulation $NaGdF_4$

Une solution est donc préparée, sous agitation vigoureuse, par dissolution de chlorures de lanthanides (1 éq.) dans de l'isopropanol anhydre. Une solution d'isopropoxide de sodium, obtenue à partir de sodium métallique (4 éq.) dissous dans de l'isopropanol, est ajoutée à la première afin d'introduire les ions Na^+ dans le sol et d'éliminer les ions Cl^- par précipitation du chlorure de sodium. Après une heure de reflux à 85°C, la β-dicétone, 1,1,1-trifluoro-5-méthyl-2,4-hexanedione, est introduite dans le ballon. Le mélange réactionnel est alors porté à reflux pendant 4 heures sous agitation constante. Après refroidissement et élimination du précipité de NaCl par centrifugation, un sol stable et homogène est isolé. La solution est alors placée 15 heures dans une étuve à 80°C afin d'évaporer les solvants. Le xérogel obtenu est ensuite finement broyé puis placé dans une nacelle en nickel et calciné 20 heures à 550°C sous atmosphère de fluor.

Les phases $NaYF_4$ et $NaGdF_4$ dopées ou non-dopées par les ions Eu^{3+} ont donc été élaborées selon ce protocole. Le Tableau II.1 donne une liste des différents échantillons synthétisés.

Tableau II.8 : Liste des phases $NaLnF_4$ (Ln = Y, Gd) élaborées par voie sol-gel sous forme de poudre

Matrices élaborées	Taux de dopage (concentration molaire)
$NaYF_4$	Non dopée Eu^{3+} : 5% – 30%
$NaGdF_4$	Non dopée Eu^{3+} : 5% – 30%

V.2 - Caractérisations structurales des échantillons

V.2.1 - Diffraction des rayons X de $NaYF_4$

Le protocole décrit ci-dessus a donc été utilisé pour la synthèse de la phase $NaYF_4$ non dopée et dopée Eu^{3+}. Les diffractogrammes sont présentés respectivement sur la Figure II.52 et la Figure II.53.

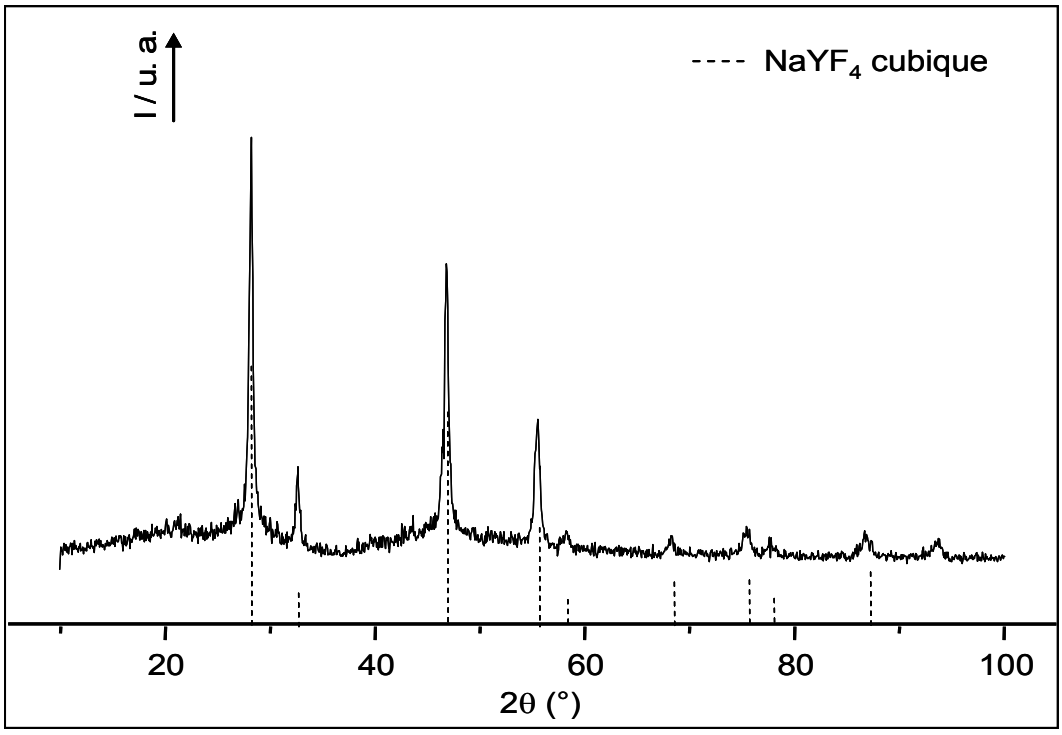


Figure II.52 : Diffractogramme X de $NaYF_4$ non dopé traité à 550°C sous F_2

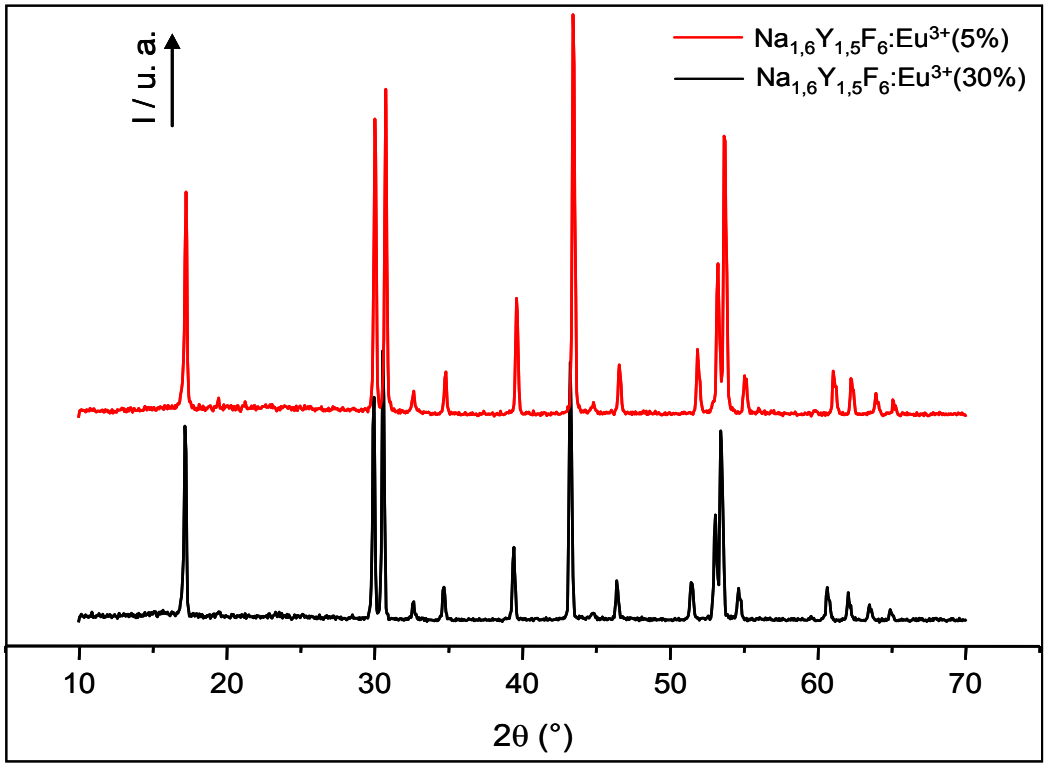


Figure II.53 : Diffractogrammes X de $Na_{1,5}Y_{1,5}F_6$ dopé Eu^{3+} traité à 550°C sous F_2

Après un traitement à une température de 550°C le composé non dopé adopte une structure cubique contrairement à ce que prévoit le diagramme de phase présenté en

Annexe D. Ce type d'inversion par rapport au diagramme de phases établi pour les synthèses par voie solide a déjà été observé lors de travaux antérieurs menés au laboratoire sur la préparation de borates par voie sol-gel[149].

Néanmoins, après dopage par les ions Eu^{3+}, la phase $NaYF_4$ cristallise directement sous sa forme hexagonale en accord avec le diagramme de phase $NaF.YF_3$.

Le diagramme de phases indiquant que la phase cubique peut être obtenue à haute température, nous avons donc cherché à transformer la phase hexagonale en phase cubique en procédant à un recuit à 880°C du composé $NaYF_4:Eu^{3+}$ suivi d'une trempe. Les diffractogrammes présentant l'évolution de la structure en fonction du temps de traitement à 880°C sont reportés sur la Figure II.54.

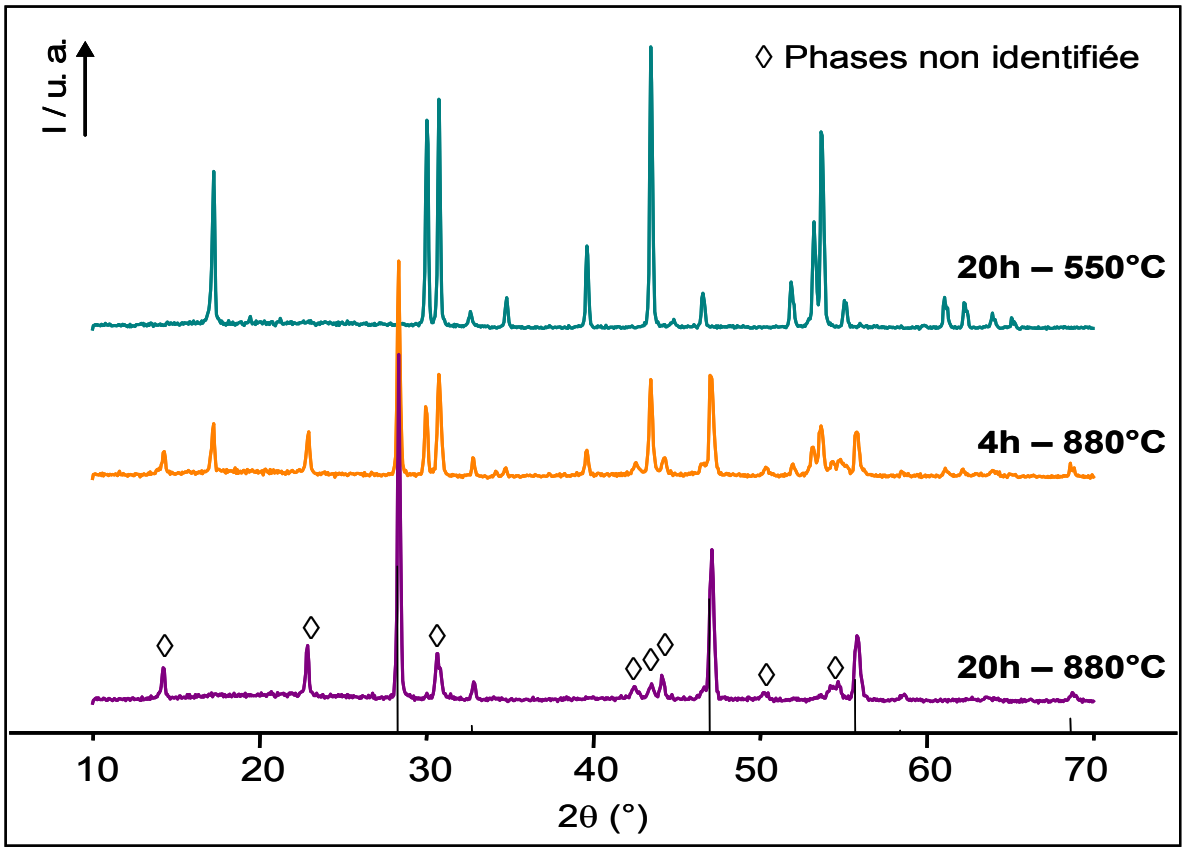


Figure II.54 : Evolution de la structure de la phase $NaYF_4:Eu^{3+}$ (5%) en fonction de la température et du temps de traitement

On constate qu'un recuit de 4h à 880°C du composé $Na_{1,5}Y_{1,5}F_6$ dopé 5% en ions Eu^{3+} suivi d'une trempe permet de transformer la phase hexagonale au profit de la phase cubique

[149] D. Boyer, F. Leroux, G. Bertrand & R. Mahiou, *Journal of Non-Crystalline Solids* **306** (2002) 110-119.

avec cependant l'apparition une troisième phase non identifiée. En augmentant le temps de recuit à 20h, la phase hexagonale est alors complètement transformée et la forme cubique est obtenue. Au vu, du diagramme d'équilibre, on peut supposer que les pics de diffraction supplémentaires, non attribuables à une structure connue, sont probablement dus à la formation d'une phase intermédiaire induite par le passage à 880°C dans la zone de liquidus.

V.2.2 - Caractérisations de la phase $NaGdF_4$

Le protocole de synthèse utilisé pour l'élaboration des phases $NaYF_4$ non dopées et dopées à l'europium trivalent a également permis de préparer les phases $NaGdF_4$ non dopées et dopées avec les ions Eu^{3+}.

a - Diffraction des rayons X

Les résultats des analyses par diffraction des rayons X des composés $NaGdF_4$ synthétisés par voie sol-gel et traités 20 heures sous fluor à 550°C sont présentés sur la Figure II.55.

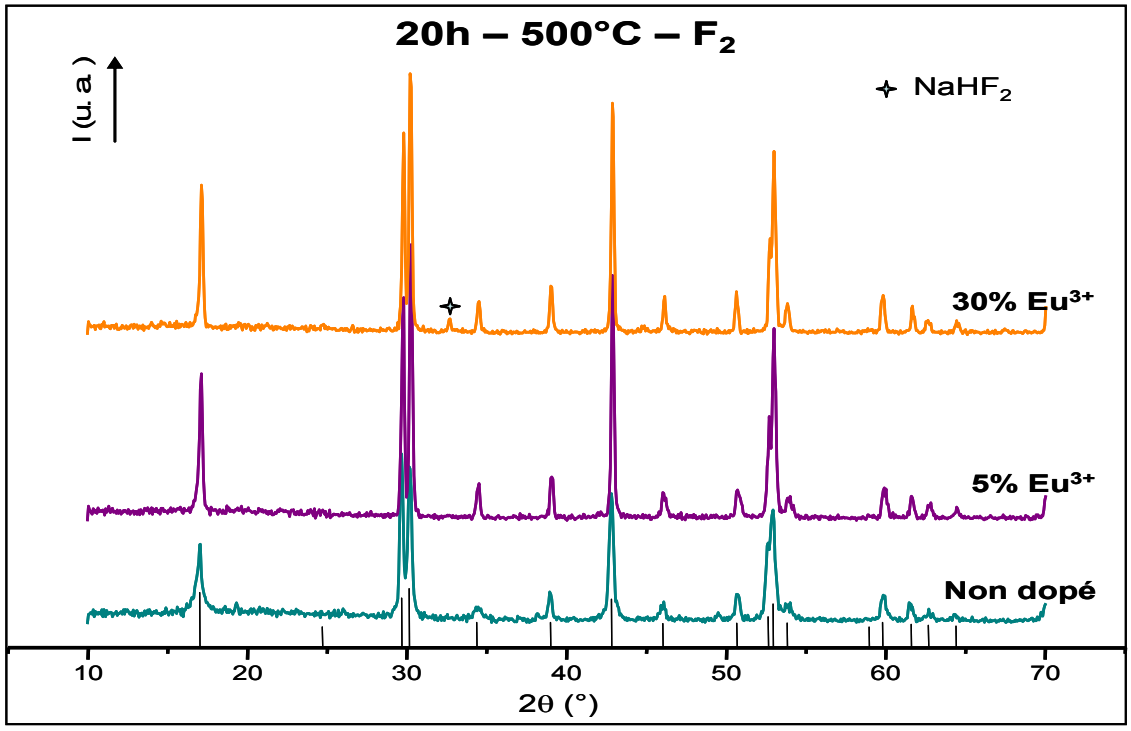


Figure II.55 : Diffractogrammes X de la phase $Na_{1,5}Gd_{1,5}F_6$ en fonction du taux de dopage en ions Eu^{3+}

Comme le montre cette figure, le protocole de synthèse mis en place permet d'obtenir la phase hexagonale monocristalline $Na_{1,5}Gd_{1,5}F_6$ et ceci quelque soit le pourcentage d'europium trivalent incorporé.

Un recuit à 880°C dans un tube de platine scellé ne permet pas ici de cristalliser la forme cubique du composé. En effet, l'étude du diagramme de phases présenté dans l'Annexe D indique que la synthèse de la phase cubique nécessite dans ce cas un excès de GdF_3. Les essais effectués en introduisant dans le sol de départ un excès de chlorure de gadolinium n'ont cependant pas permis d'obtenir la forme cubique du composé $NaGdF_4$.

b - Spectroscopies IR et Raman

Comme nous l'avons décrit dans le premier chapitre, au sein de la phase $Na_{1,5}Gd_{1,5}F_6$ hexagonale appartenant au groupe d'espace C_{3h}^1 ($P\bar{6}$), les six atomes de fluor occupent les sites 3j et 3k. Ces atomes donnent lieu aux modes de vibrations 4A' + 2A'' + 4E' + 2E''. Les ions Gd^{3+} occupant les sites de symétrie 1a et les ions Gd^{3+} et Na^+ distribués de manière statistiques sur les sites 1f contribuent quant à eux aux modes 2A' + 2E'. Enfin, les sites 2h occupés pour moitié par les ions Na^+ sont à l'origine des modes de vibrations A' + A'' + E' + E''.

En résumé, il existe au sein de cette matrice deux modes acoustiques (A'' + E') et 7A' + 2A'' + 6E' + 3E'' modes optiques. Sachant que les modes de vibrations A' et E'' sont actifs en Raman, que le mode A'' est actif en IR et que E' est actif pour les deux, il est donc théoriquement possible d'observer 9 bandes en IR et 16 en Raman.

Bednarkiewicz *et al.*[150] proposent une attribution des bandes observables en IR et Raman résumée dans le Tableau II.9.

[150] A. Bednarkiewicz, M. Mączka, W. Strek, J. Hanuza & M. Karbowiak, *Chemical Physics Letters* **418** (2006) 75-78.

Tableau II.9 : Attribution des bandes de vibration IR et Raman obervées par Bednarkiewicz *et al.*

IR	Raman	Symétrie
403	400	E’
355	353	E’
304	-	A’’
-	288	A’ ou E’’
248	-	A’’
201	188	E’
168	164	E’
116		E’
58		E’

✓ Spectroscopie IR

Afin de mettre en évidence l’efficacité du traitement thermique pour éliminer les résidus organiques, des analyses IR ont été effectuées sur le xérogel de $Na_{1,5}Gd_{1,5}F_6$ et traité 20h à 550°C sous F_2 (Figure II.56).

Comme pour les autres composés, la phase non traitée présente des raies caractéristiques des solvants et composés organiques utilisés lors de la synthèse. Les trois pics situés entre 3070 et 2840 cm^{-1} correspondent aux vibrations C-H des groupements CH et CH_3 contenus dans l’isopropanol utilisé comme solvant et les isopropoxides formés au cours de la synthèse. L’ensemble des raies entre 1640 et 1460 cm^{-1} est attribuable aux vibrations de la liaison C=O de la β-dicétone fluorée. Quant à l’attribution des bandes au-delà, elle reste difficile. On peut tout de même supposer que le groupe de pics localisé entre 1420 et 980 cm^{-1} sont le résultat des vibrations des liaisons C-F.

A la différence des spectres IR enregistrés pour les composés contenant la matrice $LiLnF_4$ où aucune bande n’était observée entre 4000 et 400 cm^{-1}, on remarque ici la présence de deux pics distincts respectivement à 760 et 570 cm^{-1}. Ceci amène à penser que ces signaux sont caractéristiques de la phase fluorure $NaGdF_4$.

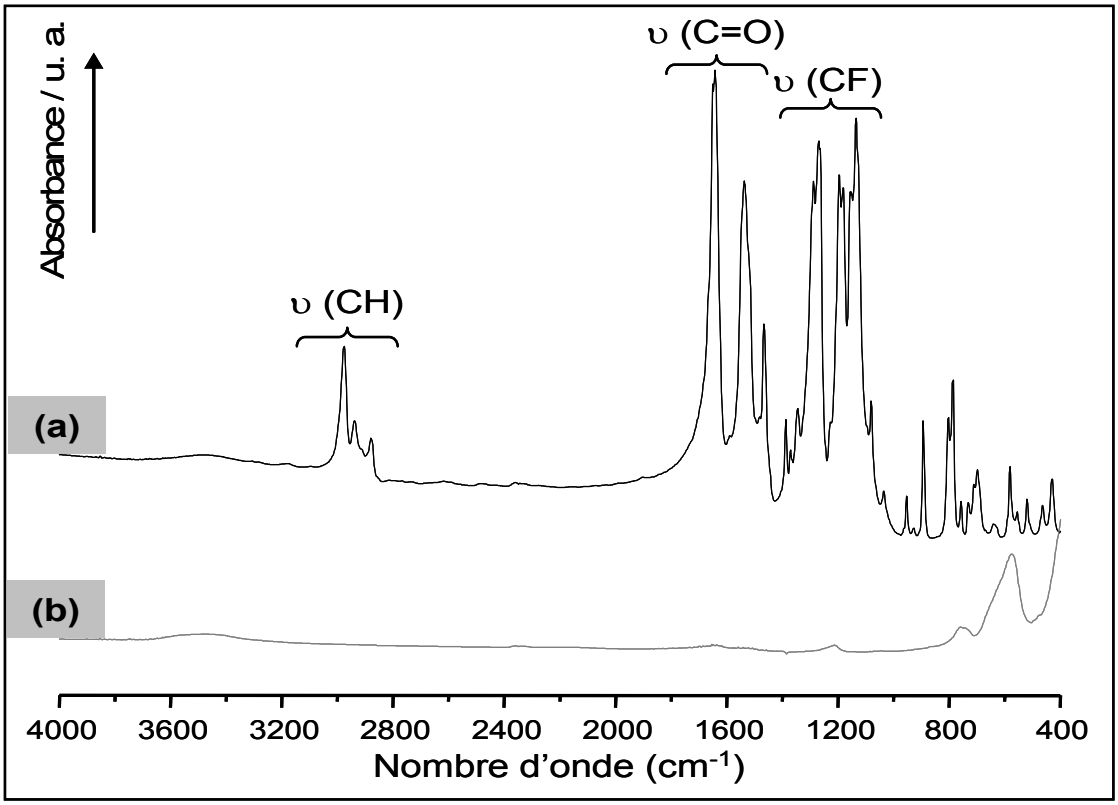


Figure II.56 : Spectres IR du composé $Na_{1,5}Gd_{1,5}F_6$ (a) xérogel et (b) traité à 550°C

Les analyses en infrarouge lointain du xérogel et du composé cristallisé ont également été effectuées et les spectres sont présentés sur la Figure II.57.

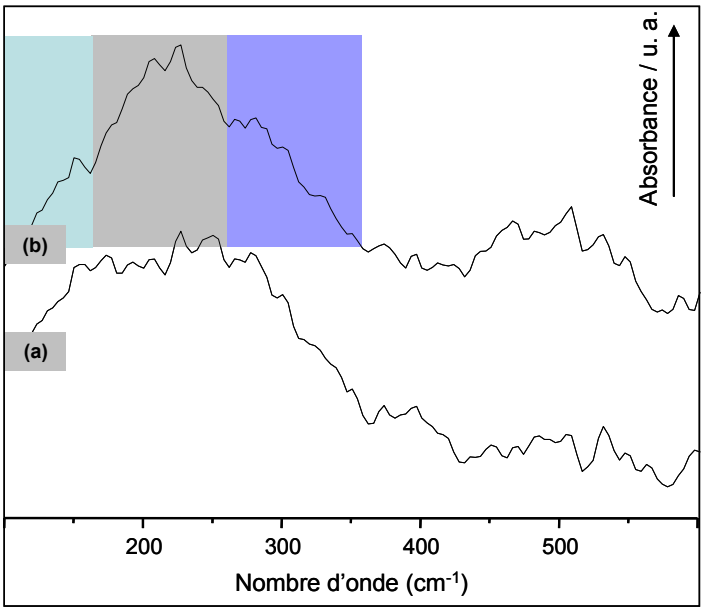


Figure II.57 : Spectres en infrarouge lointain (a) du xérogel de $NaGdF_4$ et (b) du composé cristallisé traité à 550°C sous F_2

L'attribution des raies détectées pour la phase cristallisée n'est pas aisée du fait de la faiblesse des signaux. Cependant, les enregistrements présentés par Bednarkiewicz *et al.* ne possèdent pas une meilleure résolution, aussi il est possible que ce phénomène soit inhérent à cette matrice. Ainsi, en ce référant à cette publication, les trois domaines colorés sur le spectre de la phase cristallisée $Na_{1,5}Gd_{1,5}F_6$ correspondent aux modes de vibration E' qui sont attribués aux vibrations des liaisons Gd-F et (Gd, Na)-F.

Ainsi, le traitement thermique sous F_2 à 550°C permet non seulement d'induire la cristallisation de la phase $NaGdF_4$ hexagonale mais semble également être un procédé efficace pour éliminer l'ensemble des composés organiques introduits ou formés au cours de la synthèse par voie sol-gel.

✓ Spectroscopie Raman

Afin de compléter les informations fournis par la spectroscopie IR, une étude Raman des composés xérogels et cristallisés à également été menée. Les résultats sont répertoriés sur la Figure II.58, Figure II.59 et Figure II.60.

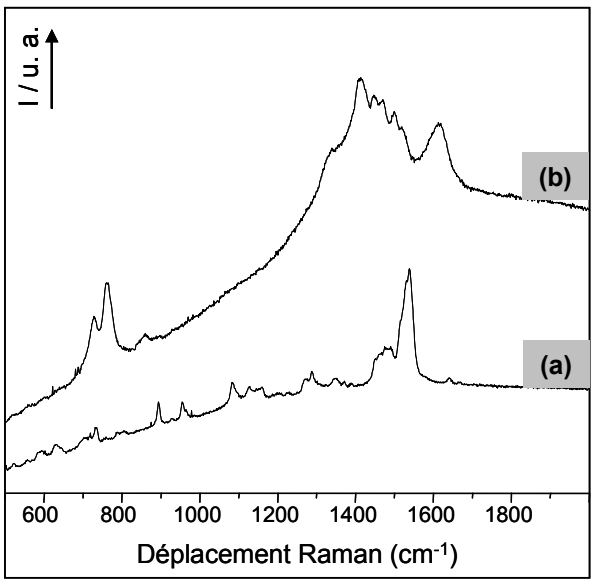


Figure II.58 : Spectres de diffusion Raman enregistrés entre 500 et 2000 cm^{-1} (a) du xérogel de $NaGdF_4$ et (b) du composé traité à 550°C

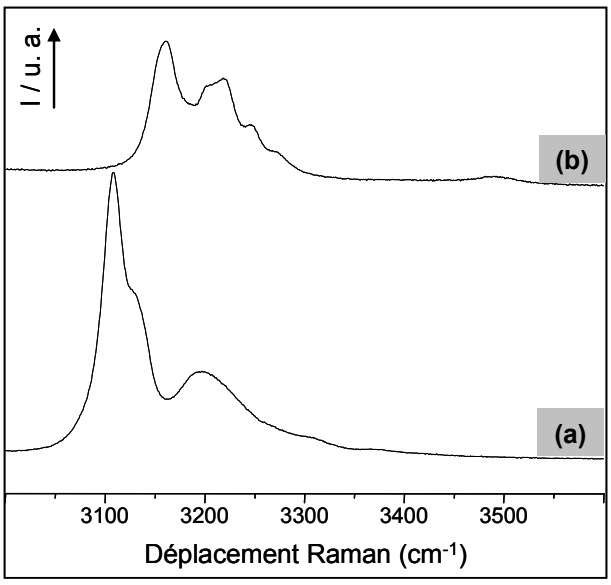


Figure II.59 : Spectres de diffusion Raman enregistrés entre 3000 et 3600 cm^{-1} (a) du xérogel de $NaGdF_4$ et (b) du composé traité à 550°C

Encore une fois, ne connaissant pas avec exactitude la composition du xérogel, l'attribution des bandes de vibration est par conséquent délicate. Les précurseurs utilisés étant des chlorures de lanthanide et une β-dicétone dans de l'isopropanol, il y a donc formation au cours de la synthèse d'alcoxydes et d'acétylacétonates métalliques. On peut alors supposer que les vibrations des groupements CH_3, CF_3 et CO sont à l'origine des vibrations de plus forte intensité. Notamment, les bandes les plus intenses situées entre 1400 et 1600 cm^{-1} peuvent être attribuées aux vibrations C=O et celles entre 3050 et 3500 cm^{-1} aux liaisons C-H.

L'attribution des signaux présents sur les analyses par diffusion Raman de l'échantillon traité à 550°C pour des déplacements Raman supérieurs à 600 cm^{-1} n'a pu être effectuée, aucune référence n'ayant été trouvée pour ce domaine dans la littérature. On peut cependant penser qu'ils sont caractéristiques de la matrice $Na_{1,5}Gd_{1,5}F_6$ étant donné que, sur l'enregistrement effectué entre 100 et 500 cm^{-1} (Figure II.60), les bandes correspondent aux données reportées dans la littérature et présentées en introduction de ce paragraphe (p. 133).

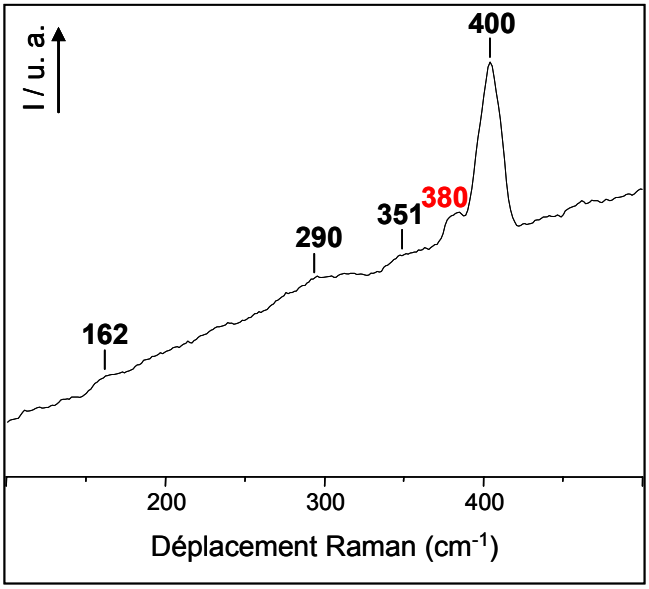


Figure II.60 : Spectres de diffusion Raman enregistrés entre 100 et 500 cm^{-1} pour $Na_{1,5}Gd_{1,5}F_6$ traité à 550°C

Le protocole de synthèse proposé a donc permis d'élaborer grâce au procédé sol-gel des poudres de type $NaLnF_4$ (Ln = Y, Gd) non dopées et dopées par l'ion europium trivalent monocristallines et exemptes de résidus organiques.

VI - Conclusion

Dans cette partie consacrée aux caractérisations structurales et morphologiques des phases $LiLnF_4$, $SiO_2/LiGdF_4$ et $NaLnF_4$, nous avons donc montré que des poudres de fluorures de formulations complexes peuvent être préparées par le procédé sol-gel via un mélange de chlorures ou d'acétates métalliques.

La diffraction des rayons X a permis d'optimiser les protocoles de synthèses et de mettre en évidence la formation de phases pures après décomposition des précurseurs.

De plus, l'efficacité du traitement thermique pour éliminer les résidus organiques a pu être confirmée par les spectroscopies Infrarouge et Raman.

L'étude de la morphologie des échantillons par microscopie électronique à balayage a révélé une grande homogénéité ainsi qu'une coalescence induite par le traitement thermique.

L'élaboration de revêtements transparents et monophasés n'a pu être accomplie que ce soit pour les matrices fluorures ou composites. Néanmoins les premiers résultats sont encourageants et l'optimisation des paramètres de synthèse et de dépôt devrait permettre d'atteindre cet objectif.

La dernière partie de ce mémoire sera consacrée à l'étude des propriétés optiques des échantillons de poudres présentées ici et dopées par l'europium trivalent.

Chapitre III :

Etude des propriétés optiques

I - Introduction

Comme nous l'avons vu au cours du chapitre I, un des objectif de ce travail de thèse était d'élaborer des luminophores susceptibles d'être utilisés dans une nouvelle génération de lampes propres et, plus généralement, fonctionnant sous une excitation plasma Néon-Xénon correspondant à une énergie située dans le domaine de l'ultraviolet du vide.

Dans ce troisième chapitre, nous nous sommes donc attachés à étudier les propriétés optiques des différentes matrices synthétisées grâce au procédé sol-gel et dont les caractérisations structurales et morphologiques ont été présentées dans la partie précédente.

Tout d'abord, afin de valider l'efficacité du procédé sol-gel pour la synthèse de fluorures, notre choix s'est porté sur les matrices du type $LiLnF_4$ (Ln = Y, Gd) car elles présentent des propriétés optiques intéressantes et bien connues lorsqu'elles sont élaborées par la voie de céramisation classique et activées par des ions de terres rares tels que Er^{3+} et Eu^{3+} auxquels nous nous sommes intéressés dans le cadre de ce travail. Pour mettre en évidence l'efficacité du transfert d'énergie des ions Gd^{3+} vers les ions Eu^{3+}, l'étude des propriétés de luminescence dans le domaine du visible et sous excitation VUV a été réalisée. Cette étude a exclusivement été menée sur les échantillons de fluorures préparés à partir des précurseurs de chlorures et traités sous fluor. En effet, les poudres de $LiGdF_4$ synthétisées à partir d'acétates et calcinées sous N_2, bien qu'étant monophasées, contiennent du carbone qui leur confère une couleur relativement foncée ne permettant pas d'enregistrer des spectres de luminescence de qualité.

Ensuite, nous avons cherché à connaitre le comportement de ces matrices lorsqu'elles sont incorporées dans un réseau de silice. Pour cela, nous avons étudié les propriétés optiques dans le domaine du visible des cristallites de $LiGdF_4$ dopées par les ions Eu^{3+} dans le composite de formulation $SiO_2/LiGd_{0,95}Eu_{0,05}F_4$.

Enfin, nous nous sommes également intéressés aux propriétés optiques de la matrice $NaGdF_4:Eu^{3+}$ synthétisée par voie sol-gel.

Dans la mesure où aucun film possédant la phase pure du fluorure désiré n'a pu être élaboré, les analyses optiques sur les couches minces ne sont donc pas présentées dans ce travail.

II - Luminescence des ions Er^{3+} et Eu^{3+} dans les phases $LiLnF_4$ (Ln = Y, Gd) préparées par voie sol-gel

La matrice $LiGdF_4$ dopée par l'ion europium trivalent est un luminophore connu pour sa capacité à émettre deux photons rouges après excitation dans le domaine de l'ultraviolet du vide (VUV). En effet, élaborée par la voie solide classique, elle présente un rendement de conversion interne pouvant atteindre 190%. Au vu de ces résultats et étant donnés les avantages que présente le procédé de synthèse par voie sol-gel (pureté des matériaux, mise en forme versatile, formulation complexe possible et basse température de traitement), nous avons donc choisi d'étudier les propriétés de luminescence de ce système synthétisé par voie sol-gel.

Tout d'abord, une étude des propriétés de luminescence dans le domaine de l'infrarouge du composé $LiYF_4:Er^{3+}$ synthétisé par voie sol-gel a été réalisée afin de mettre en évidence la répartition homogène des ions dopants dans la matrice fluorée ainsi que l'absence de contamination par l'oxygène.

Ensuite l'étude des propriétés de luminescence dans le domaine de l'UV-visible et du VUV de la matrice $LiGdF_4$ dopée par les ions europium trivalent synthétisée par voie sol-gel a été menée afin de confirmer l'efficacité du transfert d'énergie des ions Gd^{3+} vers les ions Eu^{3+} et sa capacité à émettre deux photons visibles pour chaque photon VUV absorbé.

II.1 - Propriétés d'émission de $LiYF_4:Er^{3+}$ dans le domaine de l'infrarouge

Dans ce paragraphe, nous nous sommes intéressés aux propriétés de fluorescence de l'ion Er^{3+} dans la matrice $LiYF_4:Er^{3+}$ (1%). L'échantillon étudié, synthétisé par le procédé sol-gel selon le mode opératoire décrit dans la seconde partie de ce manuscrit (p.72), a été traité 40 heures à 500°C sous F_2.

Afin de favoriser la compréhension des mécanismes de luminescence, le diagramme d'énergie de l'ion Er^{3+} est illustré sur la Figure III.1.

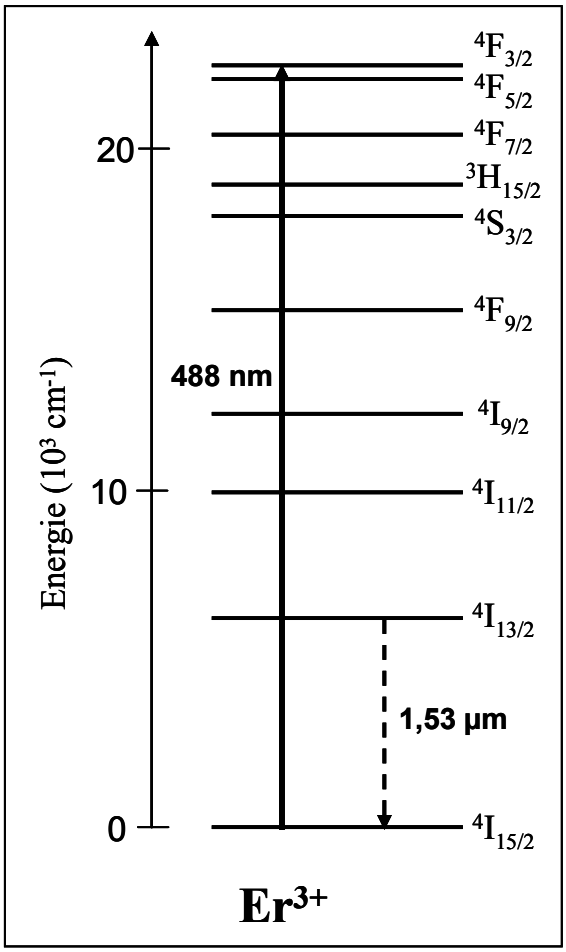


Figure III.1 : Diagramme d'énergie des ions Er^{3+} au sein de la matrice LaF_3

Les mesures de fluorescence des ions erbium au sein de la matrice $LiYF_4$ ont été réalisées au Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules (PhLAM) de l'université de Lille 1. La Figure III.2 présente le spectre d'émission de la fluorescence, obtenu en effectuant une excitation à 488 nm fournie par un laser argon, correspondant à la transition $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$ représentée par la flèche pleine sur le schéma de la Figure III.1. La luminescence à environ 1,53 µm (représentée par la flèche pointillée) a été sélectionnée grâce à un ensemble de filtres interférentiels de silicium et détectée par une photodiode Edinburgh EI-P de germanium refroidie avec de l'azote liquide.

Ce spectre se caractérise donc par l'émission infrarouge $^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ de l'ion erbium trivalent.

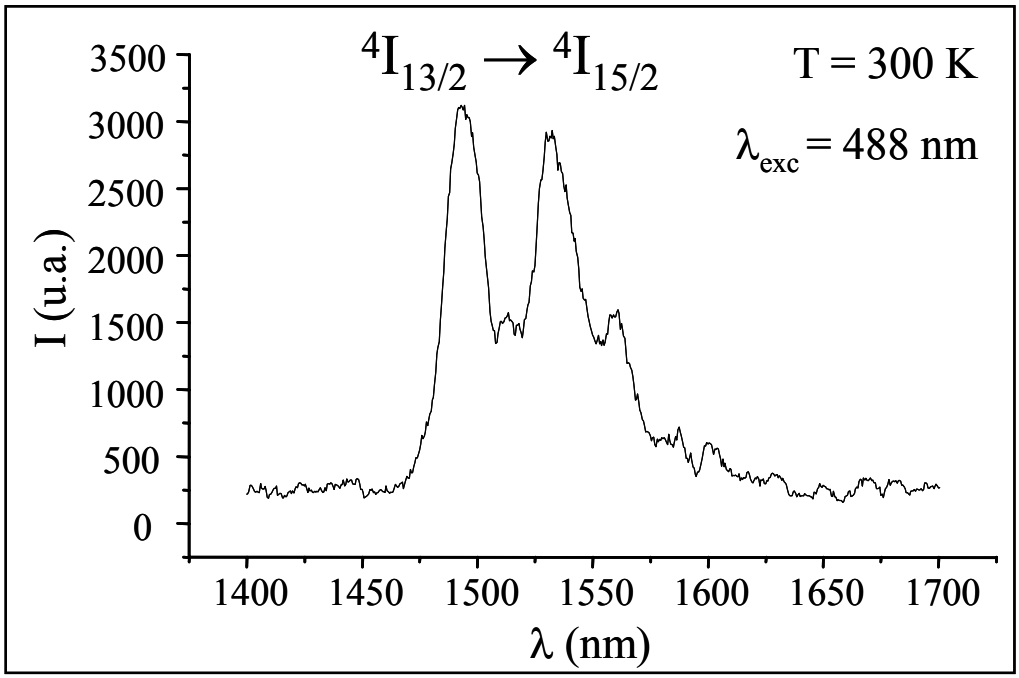


Figure III.2 : Spectre d'émission à 300 K de la fluorescence de l'ion Er^{3+} dans la phase $LiYF_4:Er^{3+}$ (1%) après excitation à 488 nm

Le déclin de la fluorescence de la transition $^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ située dans le domaine de l'infrarouge, enregistré après excitation à 488 nm et représenté sur la Figure III.3, est exponentiel et possède une constante de temps égale à 10,5 ms.

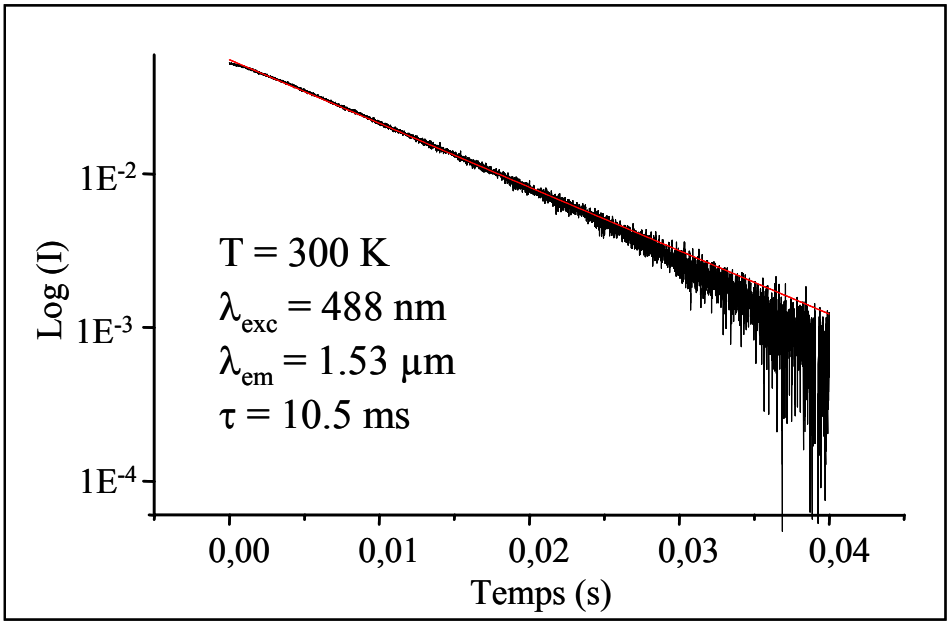


Figure III.3 : Représentation semi-logarithmique du profil du déclin de la fluorescence $^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ à 300K des ions Er^{3+} dans $LiYF_4:Er^{3+}$ (1%)

Cette valeur est proche de celle obtenue pour le cristal $LiYF_4:Er^{3+}$[151] ce qui indique qu'un transfert d'énergie éventuel entre les ions Er^{3+} et d'autres centres issus des résidus organiques ou dû à la présence de groupes OH n'existe pas. Aussi, en accord avec les données RPE, ce résultat signifie que les ions Er^{3+} sont uniformément distribués au sein de la matrice et que notre matériau est quasiment exempt de groupements hydroxyles. Dans le cas contraire, une chute significative de la constante de temps se serait produite.

Ces expériences nous ont donc permis de montrer l'efficacité du procédé sol-gel à synthétiser un tétrafluorure de lithium gadolinium dans lequel les terres rares sont réparties de manière homogène, évitant la formation d'agrégats de ces dernières, au sein d'un matériau exempt de résidus organiques et de groupements hydroxyles.

II.2 - Propriétés optiques de $LiGdF_4:Eu^{3+}$

II.2.1 - Etude dans l'ultraviolet et le visible

a - Emission de la fluorescence

Une étude spectroscopique dans le domaine UV-visible a été entreprise préalablement à l'étude VUV. Aucune information concernant l'occurrence du phénomène de division de photon ne peut en être déduite de l'enregistrement de ces spectres puisque les énergies d'excitation en jeu ne sont pas suffisantes, mais cette gamme d'énergie est par contre particulièrement bien adaptée à l'étude des niveaux émetteurs visibles des ions dopants.

L'ensemble des échantillons du système $LiGd_{1-x}Eu_xF_4$ (x = 0,005 ; 0,02 ; 0,05 ; 0,1 ; 0,2 ; 0,3) synthétisés par voie sol-gel révèle une émission caractéristique des ions Eu^{3+} après excitation dans l'ultraviolet sur l'un des niveaux absorbeurs du gadolinium ($^6I_{7/2}$, $^6P_{5/2}$ ou $^6P_{7/2}$) ou après excitation des ions Eu^{3+}, dans le visible, des niveaux $^5D_{0,\ 2}$.Les spectres d'émission en fonction de la longueur d'onde d'excitation et de la concentration en ions

[151] M.B. Camargo, L. Gomes & S. P. Morato, *Optical Materials* **4** (1995) 597-607.

europium trivalent ont été enregistrés dans le domaine UV-visible. Les enregistrements présentent une désexcitation à partir du premier niveau excité $^6P_{7/2}$ du gadolinium et à partir des états $^5D_{J\,(J = 0, 1, 2)}$ de l'europium.

En appliquant les règles qui régissent les transitions dipolaires électriques (DE) et dipolaires magnétiques (DM), il est possible de déterminer quelles sont les transitions permises. Ainsi pour l'ion Eu^{3+}, les transitions $^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ prévues en symétrie S_4 se dénombrent de la manière suivante : zéro pour $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, deux pour $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (DM), trois pour $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (DE forcée) et quatre $^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ (DE forcée). Le nombre des raies observées correspond bien à cette prévision, une émission supplémentaire de faible intensité correspondant à la transition $^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ est également observée[42].

Sur la Figure III.4, on observe, suite à l'excitation du niveau $^5D_0$ à 590,6 nm, les bandes d'émission caractéristiques de la fluorescence de l'ion Eu^{3+} issue du niveau $^5D_0$: ces bandes sont caractérisées par des raies de forte intensité attribuées aux transitions $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ et $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ainsi que par des signaux de plus faible intensité correspondant aux transitions $^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ et $^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$.

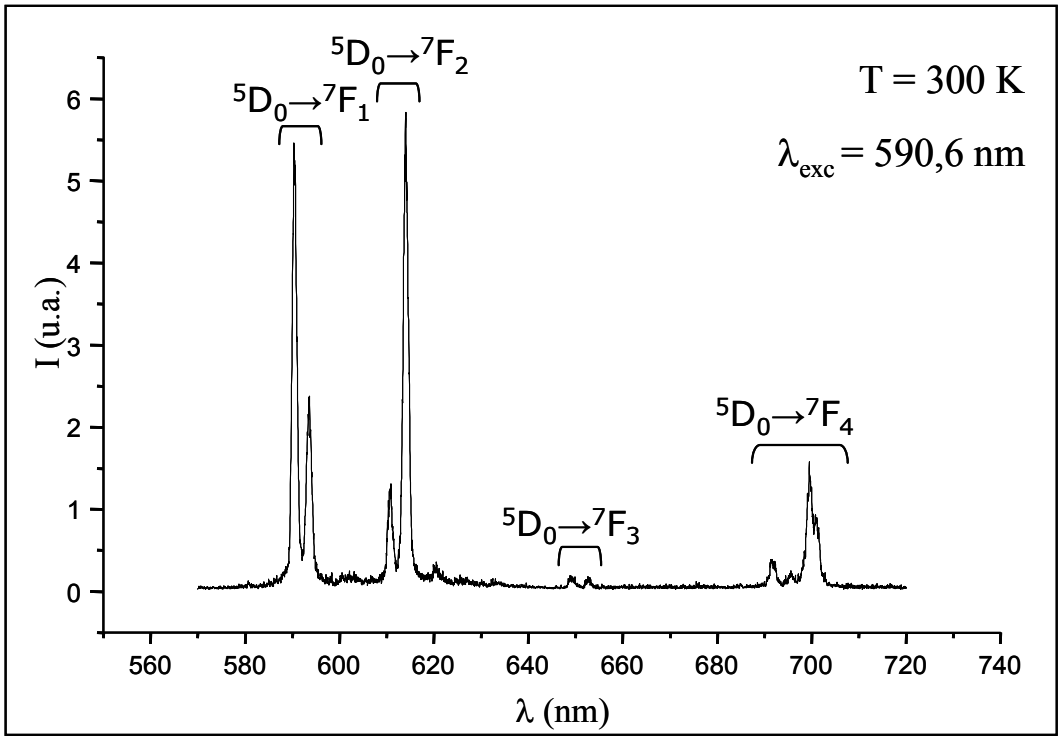


Figure III.4 : Spectre d'émission de $LiGdF_4:Eu^{3+}$ (5%) après excitation à 590,6 nm ($^7F_1 \rightarrow {}^5D_0$) des ions Eu^{3+} enregistré à 300 K

En excitant sélectivement dans le niveau $^5D_2$ des ions Eu^{3+}, il est alors possible dans ce cas là d'observer, en plus des raies attribuées aux transitions $^5D_0 \rightarrow {}^7F_{J\ (J = 1, 2, 3, 4)}$, l'émission des ions Eu^{3+} issue du niveau $^5D_1$. La Figure III.5 présente le spectre d'émission de la fluorescence des ions Eu^{3+} enregistré à température ambiante après excitation à 464,76 nm du composé $LiGdF_4:Eu^{3+}$ (5%). Le nombre de raies observées est caractéristique d'ions europium trivalent localisés dans un site de symétrie S_4[152].

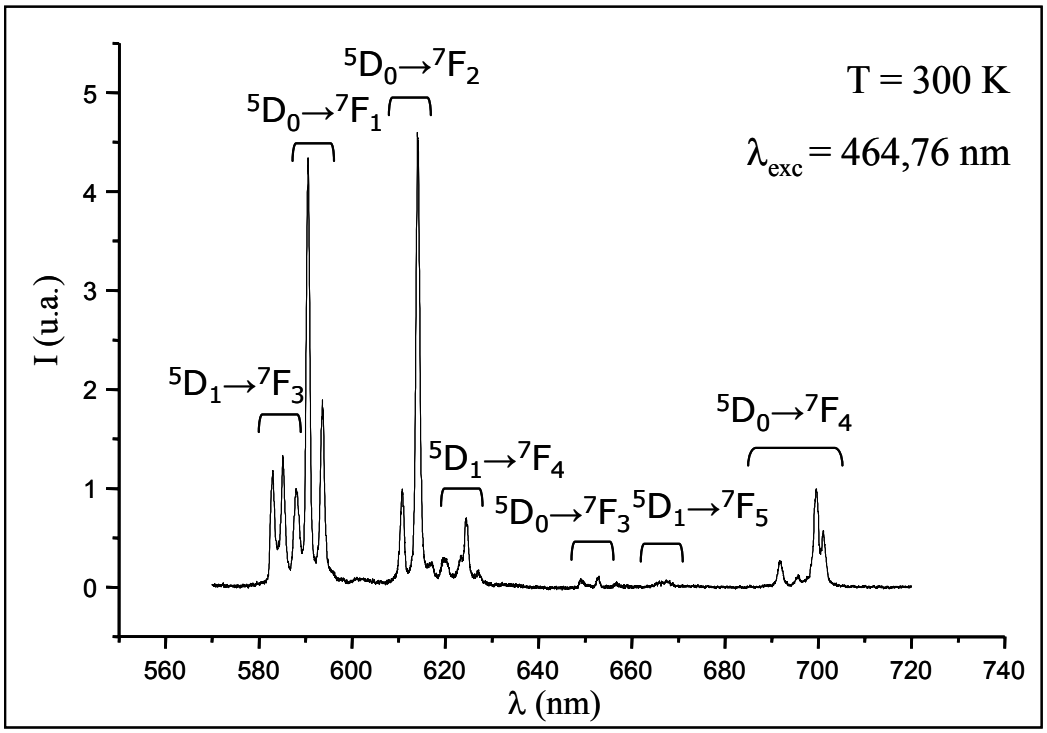


Figure III.5 : Spectre d'émission de $LiGdF_4:Eu^{3+}$ (5%) après excitation à 464,76 nm ($^7F_1 \rightarrow {}^5D_2$) des ions Eu^{3+} enregistré à 300 K

La Figure III.6 présente le spectre d'émission dans le domaine du visible de $LiGdF_4:Eu^{3+}$ (2%) enregistré à une température de 300 K sous excitation dans le niveau $^6P_{5/2}$ des ions Gd^{3+}. Le spectre est constitué de l'ensemble des raies correspondant aux transitions électroniques engendrées à partir des niveaux $^5D_1$ et $^5D_0$ des ions Eu^{3+}. Le spectre est moins bien résolu que celui de la Figure III.5 du fait de la faible énergie du faisceau excitateur UV, il est cependant caractéristique du transfert d'énergie des ions Gd^{3+} vers les ions Eu^{3+}. D'autre part, la prédominance des émissions à partir du niveau $^5D_1$ comparativement à celui de la Figure III.5 vient du fait que le spectre est résolu dans le temps et enregistré à temps court après l'impulsion laser.

[152] C. Görller-Walrand, K. Binnemans, L. Fluyt, *Journal of Physics: Condensed Materials* **5** (1993) 8359-8374.

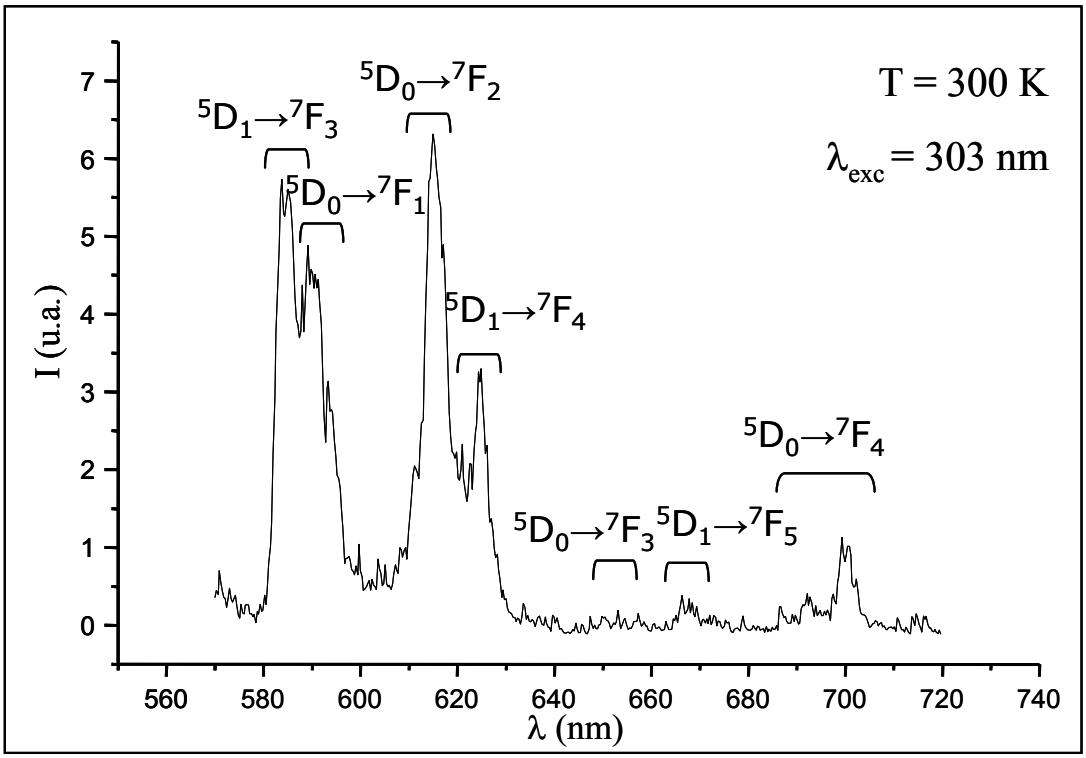


Figure III.6 : Spectre d'émission de $LiGdF_4:Eu^{3+}$ (2%) après excitation à 303 nm ($^8S_{7/2} \rightarrow {}^6P_{5/2}$) des ions Gd^{3+} enregistré à 300 K

b - Déclin de la fluorescence

Les déclins de la fluorescence issue du niveau $^5D_0$ de l'ion Eu^{3+} ont été enregistrés à une température de 300 K pour l'ensemble des échantillons $LiGdF_4$ dopés 0,5%, 2%, 5%, 10% et 30% en europium trivalent après une excitation sélective dans le niveau $^5D_2$ de l'europium. Les courbes obtenues présentent toutes une décroissance purement exponentielle.

La Figure III.7 représente le déclin de la fluorescence des ions Eu^{3+} pour la transition $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ située à 592,8 nm dans $LiGdF_4:Eu^{3+}$ (2%) après excitation des ions gadolinium trivalent à une longueur d'onde de 303 nm ($^8S_{7/2} \rightarrow {}^6P_{5/2}$). Un temps de montée de 1,1 ms est observé suite à l'excitation laser pulsée suivi d'un déclin exponentiel de 7 ms. Ce temps de montée indique un mécanisme de relaxation non-radiative sur le niveau $^5D_0$ des ions Eu^{3+}.

Les données dynamiques de ces deux phénomènes associés à chaque déclin mesuré en fonction du taux de dopage molaire en ions Eu^{3+} sont répertoriées dans le Tableau III.1.

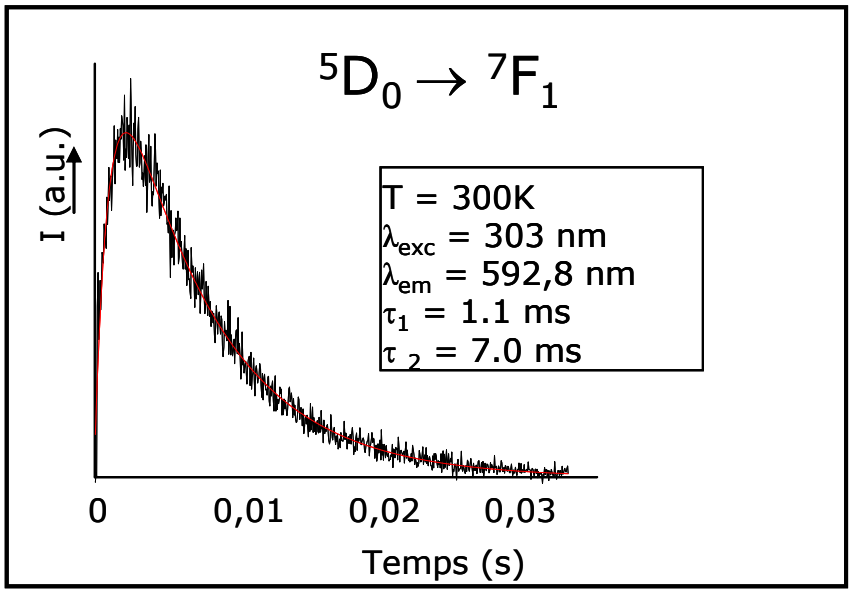


Figure III.7 : Déclin de la fluorescence $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ des ions Eu^{3+} dans $LiGdF_4$:Eu^{3+} (2%) après excitation du niveau $^6P_{5/2}$ des ions Gd^{3+}

Tableau III.1 : Constantes de temps des déclins de la fluorescence $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ de lion Eu^{3+} dans la matrice $LiGdF_4$ en fonction du taux de dopage molaire

Eu^{3+} (%) / τ (ms)	0,5	2	5	10	30
τ_1	1,8	1,1	1,6	0,8	-
τ_2	7,5	7,0	7,2	6,9	7,3

On remarque que le temps de montée se raccourcit avec l'augmentation de la concentration conformément au transfert d'énergie se produisant entre les ions Eu^{3+} dans leurs états excités supérieurs à $^5D_0$, lorsque les distances entre les centres émetteurs diminuent[153]. Il est à noter que le temps de montée pour une même concentration en ions Eu^{3+} est plus long pour le composé préparé par voie sol-gel comparativement au composé préparé par synthèse dans l'état solide. Comparé à ce qui a été observé[126] dans $LiYF_4$:Eu^{3+}, ce résultat est conforme au fait que les centres Eu^{3+} sont répartis de manière plus homogène dans le matériau sol-gel.

[153] D. Zambon, *Thèse de Doctorat*, Clermont II, 1987.

Le déclin de la fluorescence issue du niveau $^6P_{7/2}$ de l'ion Gd^{3+} a également été enregistré à une température de 300 K pour le composé $LiGdF_4$ dopé 2% en ions europium trivalent après une excitation sélective dans le niveau $^6P_{5/2}$ du gadolinium (Figure III.8). Dans ce cas, le temps de déclin mesuré est de courte durée et le mode de déclin est non-exponentiel avec un temps de monté égal à 3,5 µs suivi d'une décroissance non exponentielle caractérisée par deux constantes de temps égales à 2,8 µs et 10 µs. Le caractère non-exponentiel du déclin de la fluorescence des ions Gd^{3+} est attribué à l'existence du transfert d'énergie des ions Gd^{3+} vers les ions Eu^{3+}[154,155]. La décroissance globalement courte est caractéristique de son efficacité.

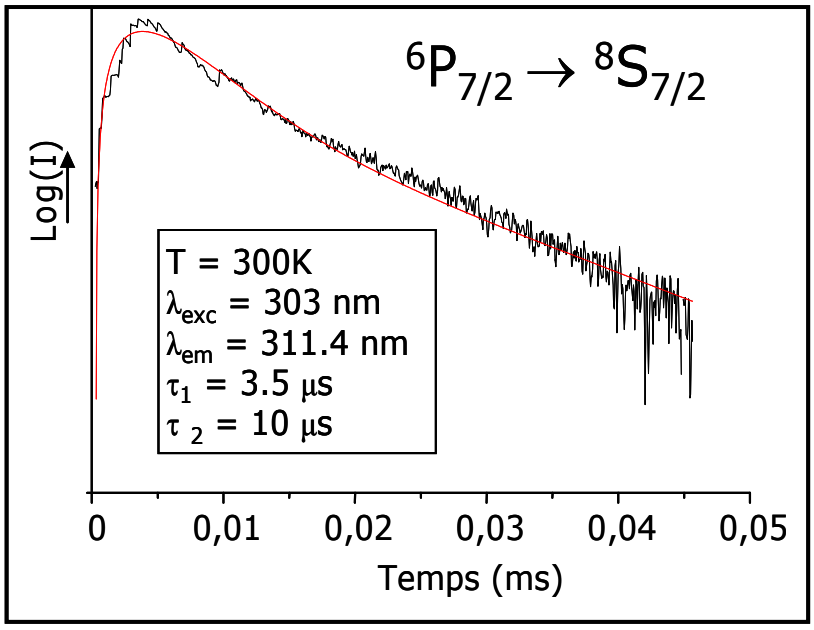


Figure III.8 : Déclin d'émission des ions Gd^{3+} à partir du niveau $^6P_{7/2}$ dans $LiGdF_4:Eu^{3+}$ (2%) enregistré après excitation UV

Les propriétés de luminescence mis en évidence dans cette étude indiquent que la matrice $LiGdF_4$ dopée par les ions europium trivalent élaborée par voie sol-gel est un luminophore capable d'émettre de la lumière rouge à partir des ions Eu^{3+} après excitation des ions Gd^{3+} de la matrice.

[154] A. J. De Vries, M. F. Hazenkamp, G. Blasse, *Journal of Luminescence* **42** (1988) 275-282.

[155] A. I. Burshtein, *Soviet Physics Uspehki* **27** (1984) 579-606.

II.2.2 - Etude dans l'ultraviolet du vide

L'excitation sous VUV nécessitant un rayonnement de haute énergie, l'expérimentation a été menée au synchrotron DESY à Hambourg sur la ligne Superlumi de HASYLAB, afin de mettre en évidence le phénomène de division de photons au sein de la matrice $LiGdF_4:Eu^{3+}$ synthétisée par voie sol-gel. Les intensités relatives des émissions $^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ et $^5D_{J\ (J = 1\text{-}3)} \rightarrow {}^7F_J$ de l'ion Eu^{3+} ont donc été comparées après excitation dans les niveaux ^6G_J et ^6P_J des ions Gd^{3+}. Une représentation des niveaux d'énergie du système Gd^{3+}-Eu^{3+} est donnée à la Figure III.9 afin de faciliter la compréhension des mécanismes mis en jeu après excitation dans les différents niveaux du gadolinium.

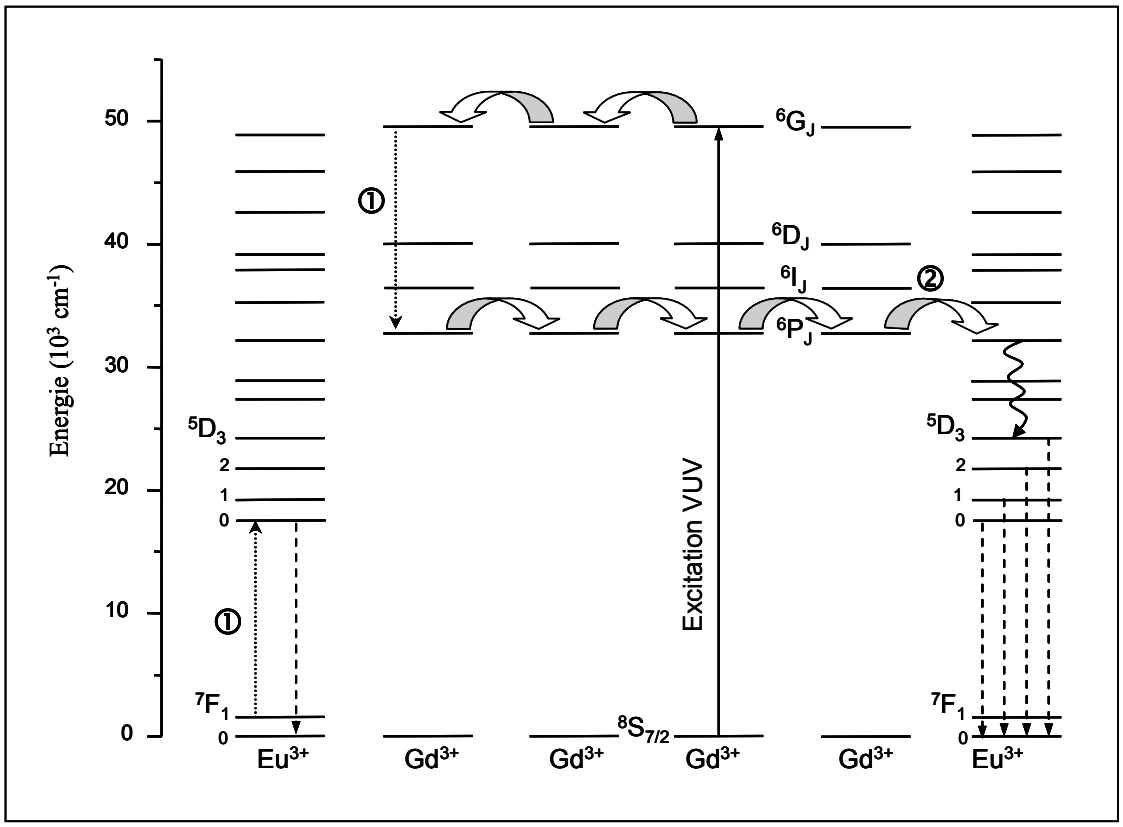


Figure III.9 : Diagramme des niveaux d'énergie du système Gd^{3+}-Eu^{3+} représentant les étapes permettant la mise en place du processus de division de photon

L'étape de relaxation croisée (étape 1) se produit après excitation des états ^6G_J des ions gadolinium et alimente alors seulement les niveaux $^5D_0$ des ions Eu^{3+} conduisant ainsi uniquement à l'émission $^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$. Suite à la deuxième étape ou à l'excitation directe des niveaux ^6P_J ou ^6I_J des ions Gd^{3+}, le transfert d'énergie entre les ions Gd^{3+} et Eu^{3+} s'opère alors directement vers les hauts niveaux d'énergie des ions Eu^{3+} donnant lieu, après relaxation non

radiative vers les niveaux ^5D_J, aux émissions à partir des états $^5D_3$, $^5D_2$, $^5D_1$ et $^5D_0$. Par conséquent, la comparaison des spectres d'émission enregistrés après excitation dans les niveaux ^6G_J (Gd^{3+}) et ^6I_J (Gd^{3+}) doit mettre en évidence une augmentation du rapport des intensités d'émission $^5D_0/^5D_{J\ (J = 1\text{-}3)}$ dans le premier cas, si le processus de relaxation croisée est efficace.

a - Emission de la fluorescence dans $LiGdF_4:Eu^{3+}$ (5%)

Afin de vérifier si le transfert d'énergie en deux étapes a bien lieu dans nos composés, les spectres d'émission ont été enregistrés après excitation dans les différents niveaux du gadolinium. La Figure III.10 compare les spectres d'émission du composé $LiGdF_4:Eu^{3+}$ (5%), normalisés par rapport aux raies relatives aux transitions $^5D_1 \rightarrow {}^7F_J$, enregistrés à température ambiante après excitation respective des niveaux ^6G_J et ^6I_J des ions Gd^{3+}.

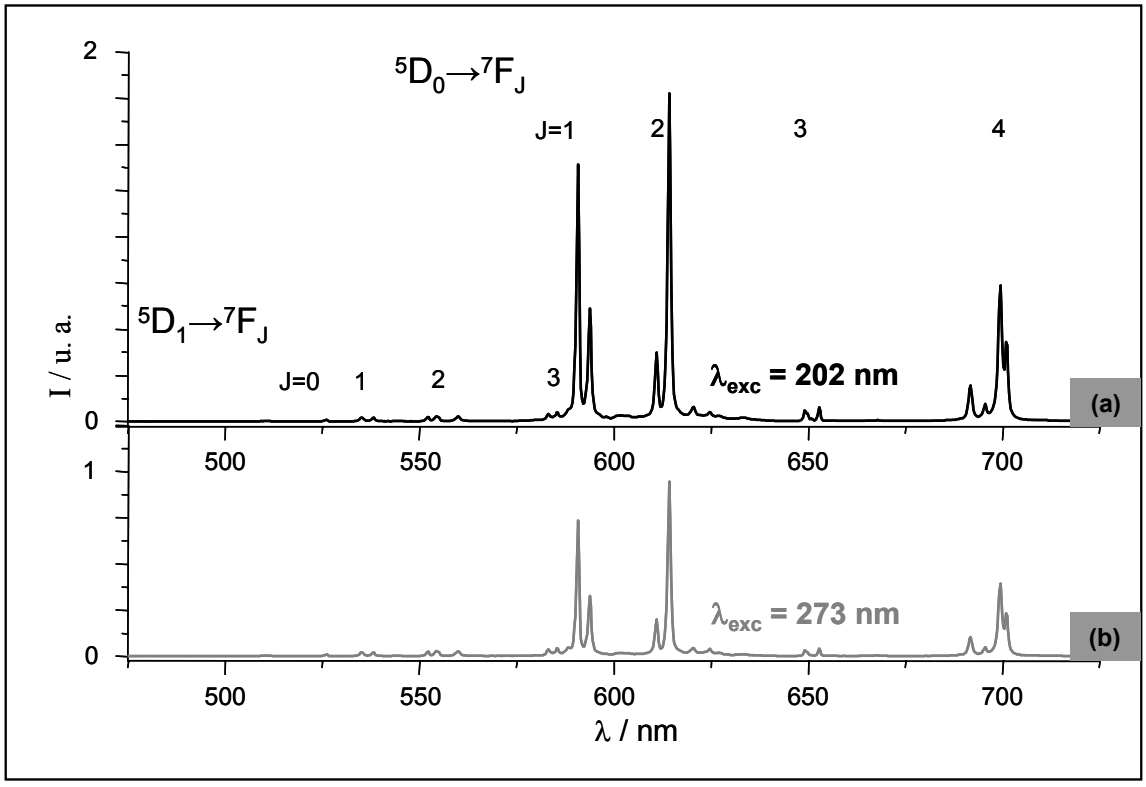


Figure III.10 : Spectres d'émission de $LiGdF_4:Eu^{3+}$ (5%) à 300 K après excitation (a) $^8S_{7/2} \rightarrow {}^6G_J$ (202 nm) et (b) $^8S_{7/2} \rightarrow {}^6I_J$ des ions Gd^{3+} (273 nm)

Les enregistrements de ces spectres d'émission ont été réalisés après excitation dans les niveaux ^6G_J et ^6I_J car, comme précédemment indiqué, en comparant les intensités relatives des émissions $^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ et $^5D_{J\ (J = 1\text{-}3)} \rightarrow {}^7F_J$ pour chaque excitation l'efficacité du mécanisme

de division de photons peut être démontré. En effet, il est clair que le rapport des intensités des émissions à partir de $^5D_0$ et $^5D_1$ ($^5D_0/^5D_1$), observé sur la Figure III.10, est effectivement plus élevé après excitation des niveaux $^6G_J(Gd^{3+})$ comparé à celui après excitation dans l'état $^6I_J(Gd^{3+})$.

Il est possible d'estimer le rendement quantique interne de conversion en calculant l'intégrale des intensités sur les spectres d'émission. Pour cela, il est supposé que tous les ions Gd^{3+} aussi bien excités dans les niveaux ^6I_J que ^6G_J relaxent via les ions Eu^{3+}, induisant l'ensemble des émissions $^5D_{0,\,1,\,2,\,3}$. Cette hypothèse implique qu'une migration d'énergie se met en place via les niveaux ^6G_J, ce que semble confirmer l'absence de transitions radiatives à partir de ces niveaux sur les enregistrements effectués à température ambiante.

Après excitation des niveaux $^6G_J(Gd^{3+})$, le transfert d'énergie vers les ions Eu^{3+} peut se faire soit par un transfert direct vers les hauts niveaux de l'europium situés autour de 50 000 cm^{-1} engendrant les émissions à partir des niveaux $^5D_{0,\,1,\,2,\,3}$, soit par une relaxation croisée suivie d'un transfert direct (étapes 1 et 2) produisant une augmentation significative de l'intensité relative des émissions à partir de $^5D_0$.

Pour le spectre d'émission enregistré après excitation dans les niveaux $^6I_J(Gd^{3+})$, le rapport d'intensité d'émission $^5D_0/^5D_1$ résultant d'un transfert direct de l'énergie des ions Gd^{3+} vers les ions Eu^{3+} est égal à 5. Tandis qu'après excitation des niveaux $^6G_J(Gd^{3+})$ ce rapport vaut 9 ce qui signifie qu'une partie des émissions $^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ est la conséquence de la mise en place de l'étape de relaxation croisée (étape 1). L'efficacité de cette étape peut être déterminée en utilisant l'équation suivante proposée par Wegh *et al.*[42] :

$$\frac{P_{RC}}{P_{RC}+P_{TD}} = \frac{R(^5D_0/^5D_1)_{^6G_J} - R(^5D_0/^5D_1)_{^6I_J}}{R(^5D_0/^5D_1)_{^6I_J}+1}$$

où P_{RC} et P_{TD} sont, respectivement, les probabilités de relaxation croisée et de transfert direct d'énergie à partir des niveaux $^6G_J(Gd^{3+})$ vers les ions Eu^{3+} et, $R(^5D_0/^5D_1)_{^6G_J}$ et $R(^5D_0/^5D_1)_{^6I_J}$ correspondent, respectivement, aux rapports d'intensité $^5D_0/^5D_1$ des émissions après excitation dans les niveaux $^6G_J(Gd^{3+})$ et $^6I_J(Gd^{3+})$. Etant donnée que la quantité réelle de rayonnement VUV absorbée par le luminophore n'est pas prise en compte, ce calcul permet seulement d'évaluer le rendement quantique de conversion interne. En utilisant les valeurs données précédemment, un rapport $P_{RC}/(P_{RC} + P_{TD})$ égal à 0,7 est obtenu. Autrement dit,

environ 70% des ions Gd^{3+} excités dans les niveaux ^6G_J relaxent vers les ions Eu^{3+} via un transfert d'énergie en deux étapes, donnant lieu à l'émission de deux photons visibles. En faisant l'hypothèse qu'aucune perte non radiative ne se produit, le rendement interne de conversion après excitation des niveaux ^6G_J est donc proche de 170% pour la matrice $LiGdF_4:Eu^{3+}$ (5%).

Ces résultats indiquent que le processus de transfert en deux étapes a bien lieu et permet d'obtenir un rendement de conversion interne relativement élevé.

b - Effet de la concentration en europium trivalent

L'effet de la concentration en ions dopants sur le rendement quantique de conversion interne a ensuite été étudié. Pour cela, l'équation précédente a été utilisée pour l'ensemble des échantillons $LiGdF_4$ dopés entre 0,5 et 30% en ions Eu^{3+}. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau III.2.

Tableau III.2 : Rendement quantique de conversion interne calculé pour les échantillons $LiGd_{1-x}Eu_xF_4$

$LiGd_{1-x}Eu_xF_4$	x = 0,005	x = 0,02	x = 0,05	x = 0,1	x = 0,2	x = 0,3
Rendement quantique (%)	148	162	169	156	-	-

L'efficacité de conversion est croissante pour une concentration en ions Eu^{3+} allant de 0,5% à 5%. Pour les concentrations supérieures à 10%, les interactions entre les ions Eu^{3+} deviennent importantes et la sensibilisation par les ions Gd^{3+} après diffusion diminue. En conséquence, globalement le nombre de centres Eu^{3+} qui émettent s'amoindrit.

Le meilleur résultat est donc obtenu pour une concentration en ions Eu^{3+} égale à 5%, avec 70% des ions Gd^{3+} à l'origine de l'émission de deux photons rouges.

La comparaison des spectres d'excitation enregistrés à température ambiante en monitorant la raie d'émission $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ de l'europium pour différentes concentrations, reportés sur la Figure III.11, va également dans ce sens.

En effet, la normalisation des spectres par rapport à la transition $^8S_{7/2} \rightarrow {}^6I_J$ met clairement en évidence le fait que l'intensité de la transition $^8S_{7/2} \rightarrow {}^6G_J$ est maximale pour l'échantillon $LiGdF_4:Eu^{3+}$ (5%). Ceci signifie donc que l'étape de relaxation croisée est à son maximum d'efficacité pour une concentration en europium trivalent de 5%.

De plus, on peut également observer une augmentation importante de l'intensité de la bande de transfert de charge Eu^{3+}-F^- avec la concentration en ions Eu^{3+}. Ce phénomène est lié à l'augmentation des interactions Eu^{3+}-F^- avec la concentration en ions Eu^{3+} au sein de la matrice.

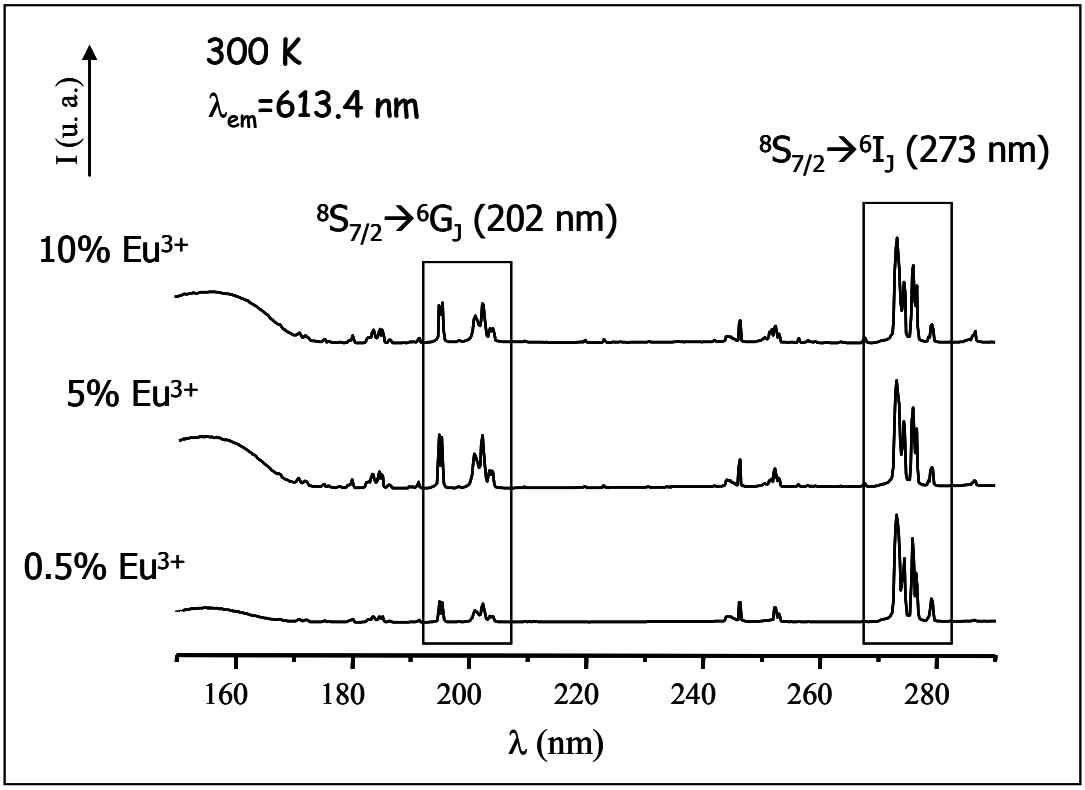


Figure III.11 : Spectres d'excitation enregistrés à 300 K en monitorant la raie d'émission $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ de l'ion Eu^{3+} pour les composés $LiGd_{1-x}Eu_xF_4$ (x = 0,005 ; 0,05 et 0,01)

c - Effet de la température sur le rendement quantique de conversion

Sur la Figure III.12 sont présentés les spectres d'excitation du composé $LiGdF_4:Eu^{3+}$ (5%) monitorés sur la raie d'émission $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (614,4 nm) de l'ion Eu^{3+} enregistrés à 300K et 8 K. En normalisant ces spectres par rapport à la raie $^8S_{7/2} \rightarrow {}^6I_J$, on

constate que le signal relatif à la transition $^8S_{7/2} \rightarrow {}^6G_J$ diminue significativement après abaissement de la température à 8 K ce qui laisse penser que le processus de relaxation croisée est un mécanisme assisté par phonons.

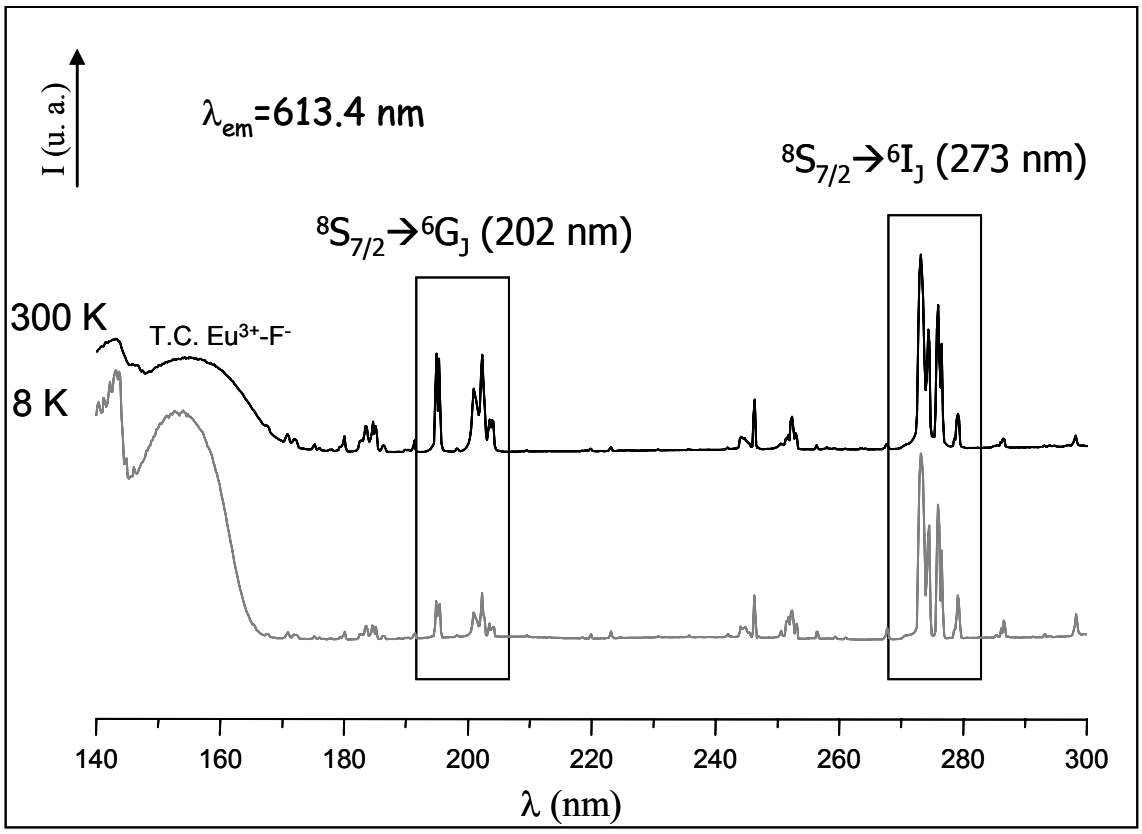


Figure III.12 : Spectres d'excitation du composé $LiGdF_4:Eu^{3+}$ (5%) enregistrés en monitorant la raie d'émission $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ de l'ion Eu^{3+} à 300 K et 8 K

En effet, comme nous l'avons indiqué auparavant, à température ambiante le processus de transfert d'énergie entre les ions Gd^{3+} et Eu^{3+} est efficace car il existe un bon recouvrement spectral entre les transitions $^6G_J \rightarrow {}^6P_J$ des ions Gd^{3+} et les transitions $^7F_J \rightarrow {}^5D_0$ des ions Eu^{3+} à l'origine de l'étape de relaxation croisée entre les ions Gd^{3+} et Eu^{3+}. La valeur de J n'a pas été spécifiée car, à température ambiante, plusieurs niveaux ^6G_J et ^7F_J sont thermiquement peuplés et ainsi différents niveaux ^6G_J et ^7F_J peuvent induire le processus de relaxation croisée. Cependant, le meilleur recouvrement spectral correspond aux transitions $^6G_{7/2} \rightarrow {}^6P_{7/2}$ des ions Gd^{3+} et $^7F_1 \rightarrow {}^5D_0$ des ions Eu^{3+}. Il n'existe pas de recouvrement entre les transitions $^6G_{7/2} \rightarrow {}^6P_J$ du gadolinium et celles issues à partir du niveau $^7F_0$ des ions Eu^{3+} ; $^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ étant située à 579 nm[156] et $^6G_{7/2} \rightarrow {}^6P_{7/2}$ entre 586 et 593 nm[55]. Ainsi, les deux

[156] J. P. M van Vliet, D. van der Voort & G. Blasse, *Journal of Luminescence* **42** (1989) 305-316.

niveaux $^7F_1$ situés à 334 et 430 cm^{-1} au dessus de l'état fondamental doivent être thermiquement peuplés pour que l'étape de relaxation croisée soit efficace.

Le calcul du rendement quantique de conversion interne présenté précédemment a été appliqué pour des températures comprises entre 8 et 300 K. Les résultats sont présentés sous forme graphique à la Figure III.13. De 300 K à 200 K, on peut voir que ce rendement augmente pour atteindre une valeur maximale égale à 175 %. Ensuite, il décroit progressivement et ne vaut plus que 100 % à partir de 50 K ce qui signifie que la première étape de relaxation croisée n'a plus lieu à cette température donc que les niveaux $^7F_1$ ne sont plus peuplés thermiquement.

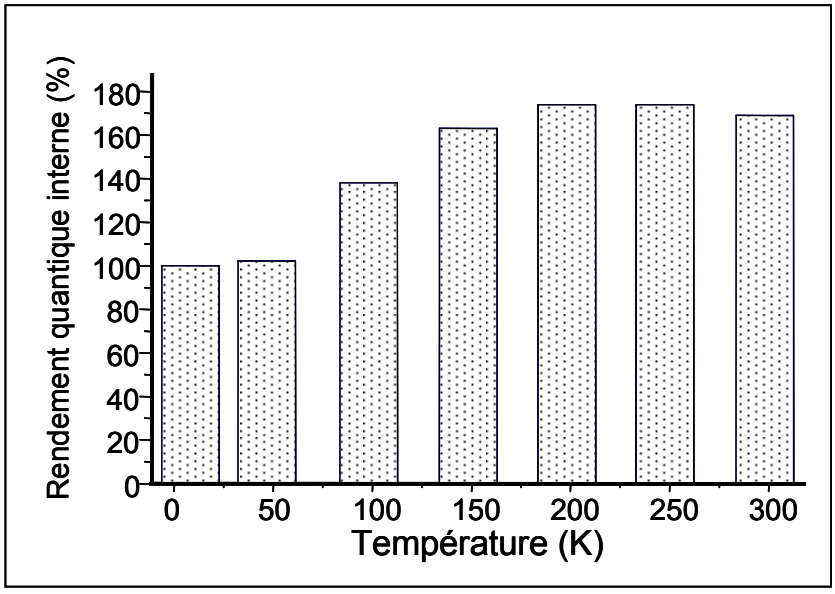


Figure III.13 : Dépendance en température du rendement quantique de conversion interne de l'échantillon $LiGdF_4:Eu^{3+}$ (5%)

En effet, en comparant les spectres d'émission enregistrés après excitation à 202 nm dans le niveau ^6G_J des ions gadolinium à 300 K et 8 K (Figure III.14), on observe sur l'enregistrement à 8 K l'apparition d'une raie supplémentaire correspondant à la transition $^6G_{7/2} \rightarrow {}^6P_{7/2}$ du gadolinium confirmant que l'étape de relaxation croisée n'a plus lieu à cette température. Ceci indique que le peuplement du niveau $^7F_1$ requiert un minimum d'énergie et donc une température minimum. En effet, l'énergie de la transition $^7F_1 \rightarrow {}^5D_0$ des ions europium trivalent (16847 et 16936 cm^{-1}) correspond parfaitement à celui de la transition $^6G_{7/2} \rightarrow {}^6P_{7/2}$ des ions gadolinium (16872, 16938, 17010 et 17077 cm^{-1}). Ainsi, lorsque les niveaux $^7F_1$ des ions Eu^{3+} sont thermiquement peuplés, toutes les conditions sont remplies

pour engendrer une relaxation croisée efficace. Ces conditions sont donc nécessaires pour obtenir un rendement de conversion important.

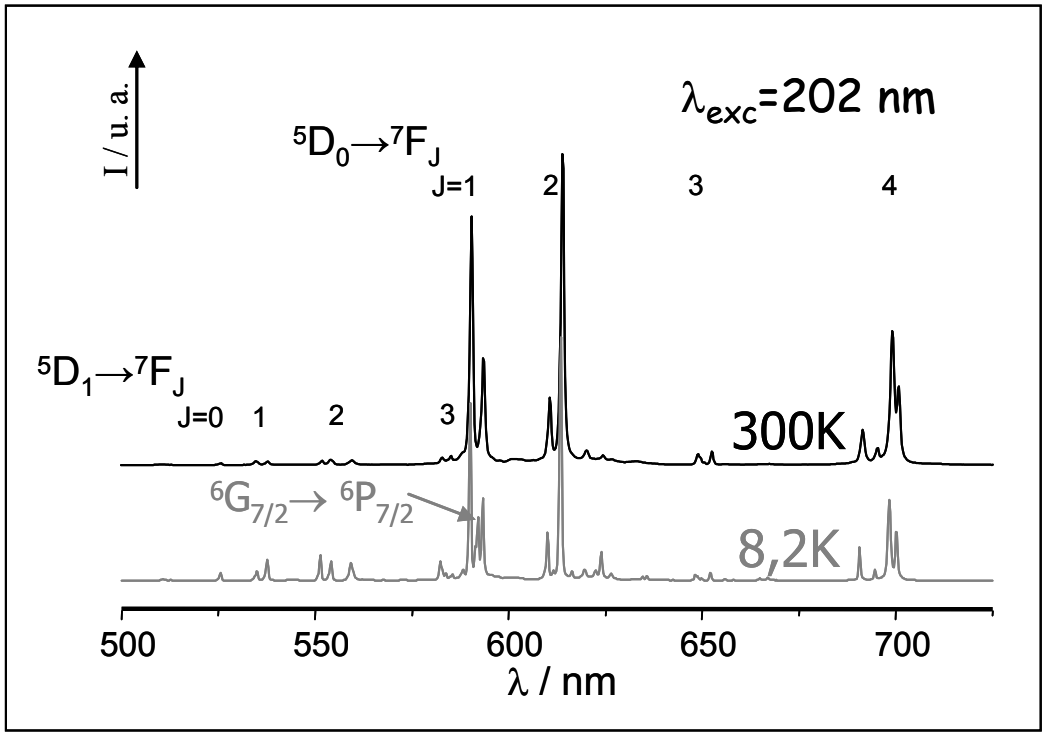


Figure III.14 : Spectres d'émission de $LiGdF_4:Eu^{3+}$ (5%) après excitation à 202 nm ($^8S_{7/2} \rightarrow {}^6G_J$) enregistrés à 300 K et 8 K

L'étude dans le domaine de l'ultraviolet du vide, réalisée sur le composé $LiGdF_4$ dopé europium et préparé par voie sol-gel, confirme donc le déroulement du processus de dédoublement de photon à température ambiante pour un taux de dopage relativement élevé grâce à une répartition uniforme des ions dopants au sein de la matrice.

III - Luminescence de l'ion Eu^{3+} dans le composite $SiO_2/LiGdF_4$

Nous avons vu dans la première partie de cette étude optique qu'au sein de la matrice $LiGdF_4$ les ions europium trivalent occupent les sites de symétrie S_4 et présentent de ce fait une signature spécifique. La comparaison des propriétés de la fluorescence des ions Eu^{3+} dans le composé $SiO_2/LiGdF_4$ avec celles observées pour le fluorure pur $LiGdF_4$ va donc nous

permettre de définir la localisation des ions europium, utilisés comme sonde ponctuelle, au sein du composite.

III.1 - Excitation de la fluorescence

L'enregistrement du spectre d'excitation de la fluorescence de l'ion Eu^{3+} dans la matrice composite de formulation $SiO_2/LiGdF_4:Eu^{3+}$ (5%) a été effectué en fixant la longueur d'onde d'émission à l'intérieur de la transition $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ de l'europium. Le spectre obtenu, présenté sur la Figure III.15, est comparé à celui enregistré pour le fluorure pur $LiGdF_4$ dopé 5% en ions Eu^{3+}.

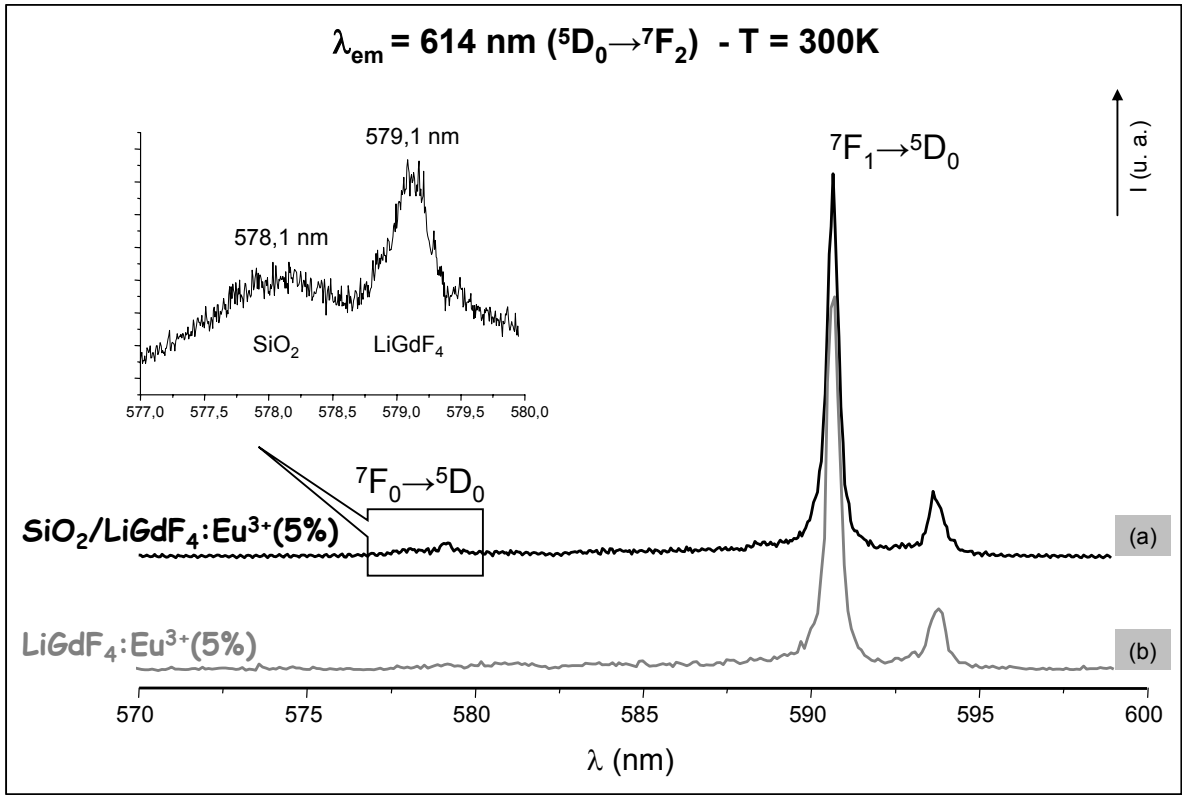


Figure III.15 : Spectres d'excitation de la fluorescence de l'ion Eu^{3+}
(a) dans le composite $SiO_2/LiGd_{0,95}Eu_{0,05}F_4$ et (b) dans la matrice $LiGd_{0,95}Eu_{0,05}F_4$
enregistrés à 300 K en monitorant la transition $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ des ions Eu^{3+}

Les deux matrices présentent des spectres d'excitation avec des profils relativement semblables. Ils sont constitués tous deux des bandes caractéristiques de la transition $^7F_1 \rightarrow {}^5D_0$ des ions europium dans les sites de symétrie S_4.

Le spectre relatif au composite $SiO_2/LiGdF_4$ contient cependant un signal supplémentaire de faible intensité attribué à la transition $^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$. La détection d'un signal théoriquement interdit par les règles de sélection a déjà été observée suite à la synthèse de nanoparticules de $YVO_4:Eu^{3+}$ [157], ce qui va dans le sens de la formation de particules de $LiGdF_4:Eu^{3+}$ de taille nanométrique au sein de la matrice de silice.

De plus, la transition entre deux niveaux pour lesquels J = 0 n'étant pas décomposée par l'effet du champ cristallin, le dénombrement de deux transitions $^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ indique l'existence d'au moins deux sites pour le cation trivalent dans cette matrice. Le positionnement des raies permet d'attribuer la première bande, centrée à 578 nm, à la présence ions Eu^{3+} dans SiO_2 et le signal plus fin, à 579 nm, aux ions Eu^{3+} présents dans les cristallites de $LiGdF_4$.

En accord avec les diffractogrammes X, cette première analyse semble confirmer la formation de cristallites de $LiGdF_4$ au sein de la matrice de silice. Afin de confirmer ces observations, l'émission des ions europium trivalent contenus dans le composé $SiO_2/LiGd_{0,95}Eu_{0,05}F_4$ a été étudiée.

III.2 - Emission de la fluorescence

Le spectre d'émission global du composé $SiO_2/LiGdF_4:Eu^{3+}$ (5%) présenté sur la Figure III.16 a été enregistré après excitation dans le niveau $^5D_0$ de l'europium et est comparé à l'enregistrement de l'émission de la fluorescence des ions Eu^{3+} dans le tétrafluorure pur $LiGdF_4:Eu^{3+}$ (5%).

L'enregistrement effectué pour la matrice composite présente exactement les mêmes caractéristiques d'émission que celui du fluorure pur, ceci témoigne donc de la présence de cristallites de $LiGdF_4$ dopées par les ions europium trivalent au sein de la matrice de silice.

[157] A. Huignard, V. Buissette, A-C. Franville, T. Gacoin & J-P. Boilot, *Journal of Physical Chemistry B* **107** (2003) 6754-6759.

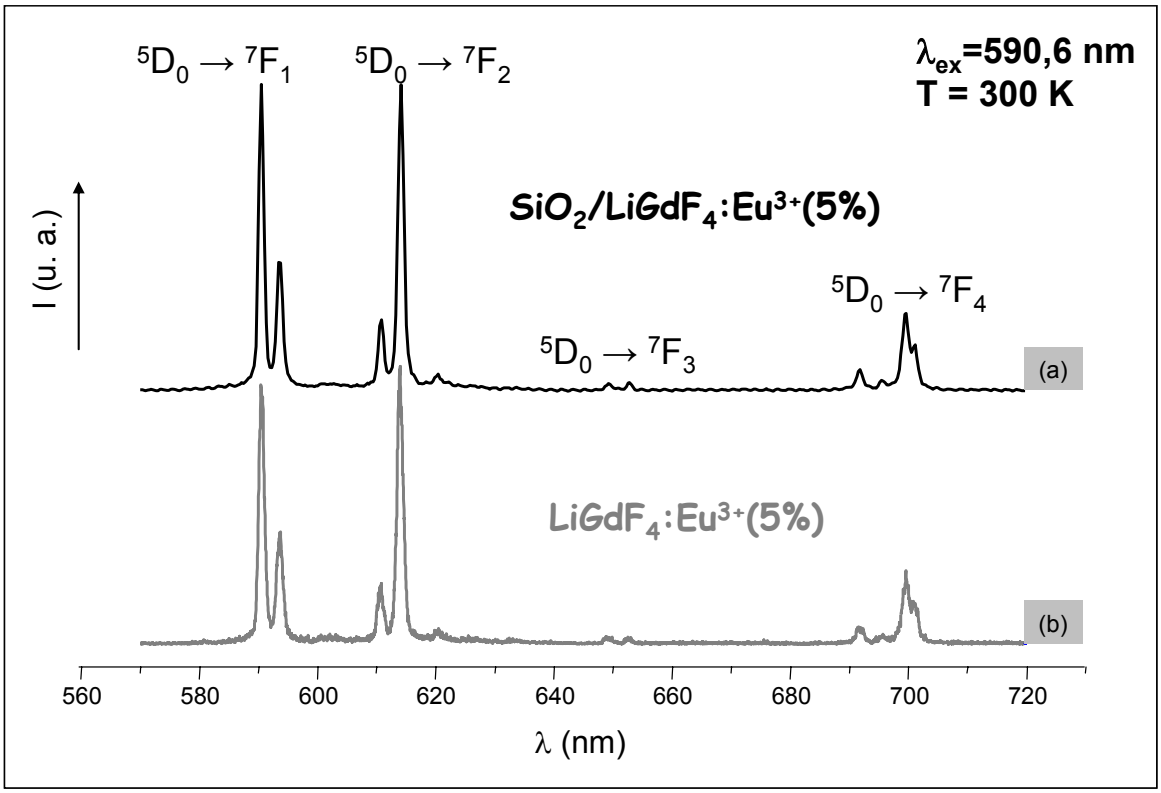


Figure III.16 : Spectres d'émission à 300 K de la fluorescence des ions Eu^{3+} (a) dans le composite $SiO_2/LiGd_{0,95}Eu_{0,05}F_4$ et (b) dans la matrice $LiGd_{0,95}Eu_{0,05}F_4$ après excitation du niveau $^5D_0$ de l'europium à 590,6 nm

Afin de confirmer les attributions des transitions $^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ observées sur le spectre d'excitation du composite $SiO_2/LiGd_{0,95}Eu_{0,05}F_4$ (Figure III.15), nous avons enregistré les spectres de l'émission globale à 300 K après excitation des ions Eu^{3+} à 578,1 nm et 579,1 nm, respectivement.

Le profil du spectre d'émission enregistré après excitation à 578,1 nm est, en effet, caractéristique des ions Eu^{3+} au sein d'une matrice de silice[158,159] ce qui confirme bien l'attribution de la bande d'excitation à la présence d'ions Eu^{3+} au sein de la phase SiO_2.

Concernant l'enregistrement effectué après excitation à 579,146 nm, les bandes d'émission correspondent à celles des ions Eu^{3+} dans la matrice $LiGdF_4$.

[158] W. Jia, H. Liu, S. P. Felofilov, R. Meltzer & J. Jiao, *Journal of Alloys and Compounds* **311** (2000) 11-15.

[159] V. Jokanović, M. D. Dramićanin, Ž. Andrić, B. Jokanović, Z. Nedić & A. M. Spasic, *Journal of Alloys and Compounds* (2007) En presse.

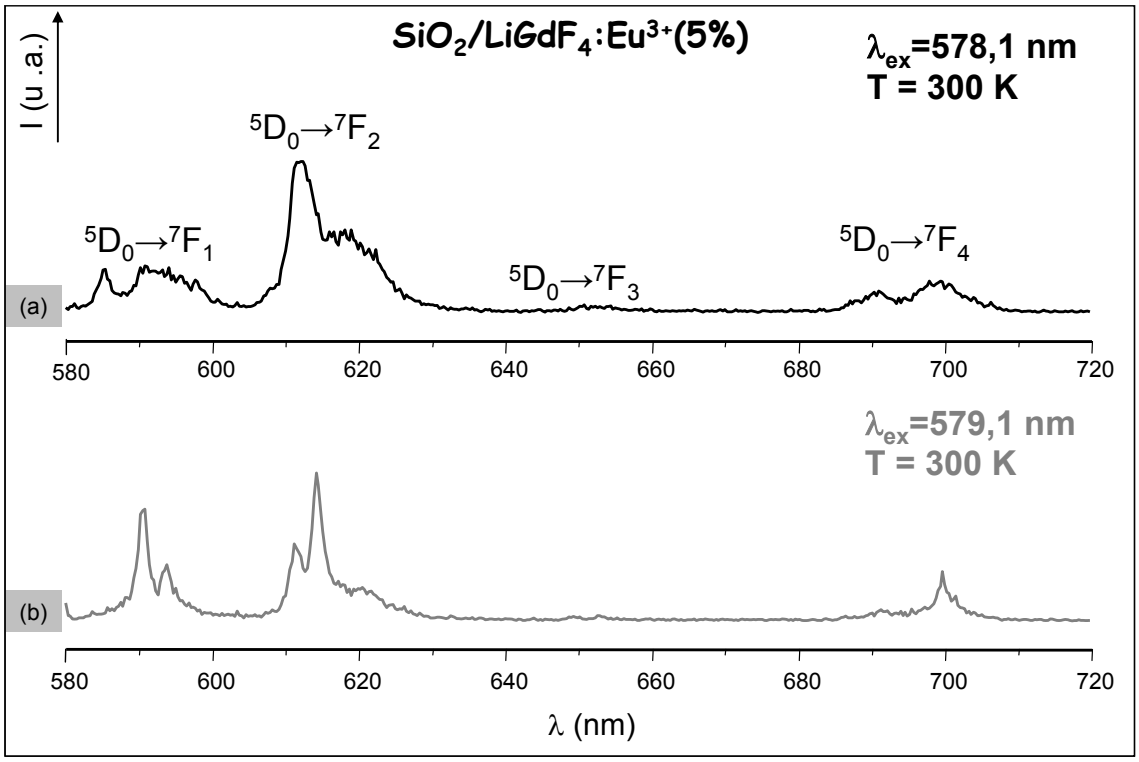


Figure III.17 : Spectres d'émission à 300 K de la fluorescence des ions Eu^{3+} dans le composite $SiO_2/LiGd_{0,95}Eu_{0,05}F_4$ après excitation de l'europium (a) à 578,1 nm et (b) à 579,146 nm

III.3 - Déclin de la fluorescence

Le déclin de la fluorescence $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ de l'europium dans la matrice composite a été mesuré à température ambiante, après excitation dans le niveau $^5D_2$ des ions Eu^{3+}. La Figure III.18 donne une représentation semi-logarithmique du profil du déclin du composite comparée à celle du fluorure pur $LiGdF_4:Eu^{3+}$ (5%).

Dans les deux cas, les profils de déclin sont représentatifs d'une décroissance purement exponentielle. Le temps de monté déterminé pour le composite est du même ordre de grandeur que celui de la matrice $LiGdF_4:Eu^{3+}$ ce qui indique qu'il n'y a pas eu formation d'agrégats au sein du composé $SiO_2/LiGdF_4:Eu^{3+}$. De plus, la durée de vie mesurée, de 6,8 ms, est comparable à celle du fluorure pur. Ainsi, la présence des groupements OH^- n'a donc pas d'effet sur les propriétés de luminescence des ions Eu^{3+} présents dans la phase $LiGdF_4$ signalant que les cristallites de fluorure sont bien isolées au sein de la phase de silice.

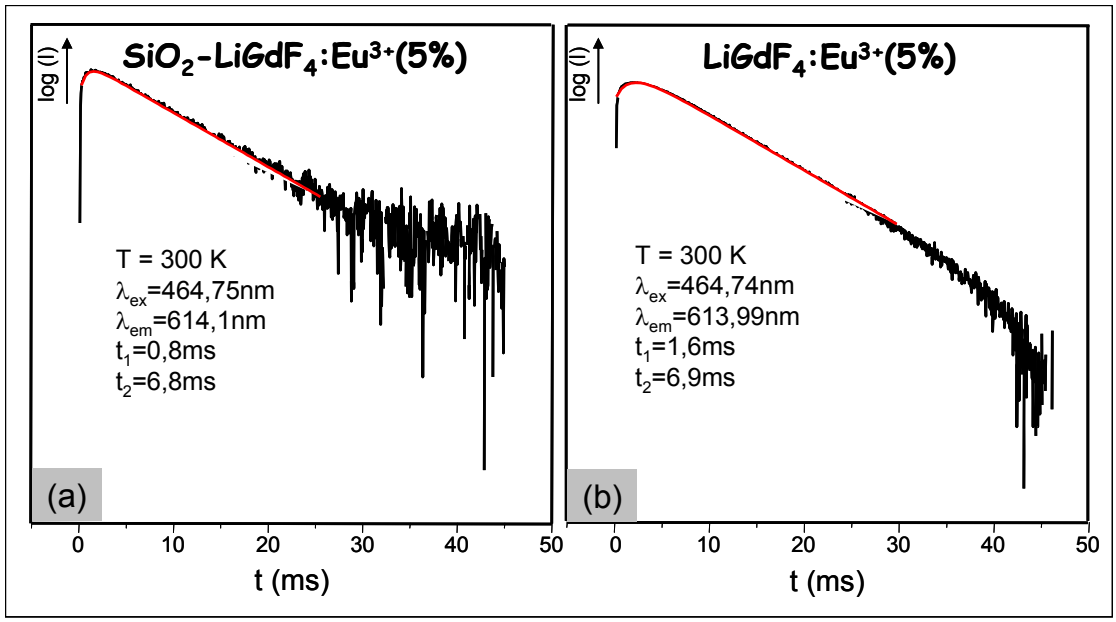


Figure III.18 : Représentations semi-logarithmique du profil de la fluorescence $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ à 300 K des ions Eu^{3+} (a) dans le composite $SiO_2/LiGd_{0,95}Eu_{0,05}F_4$ et (b) dans la matrice $LiGd_{0,95}Eu_{0,05}F_4$

Au cours de cette étude, nous avons donc pu mettre en évidence l'efficacité du procédé sol-gel à former des cristallites de tétrafluorures $LiGdF_4$ dispersées au sein d'une phase de silice dont les propriétés de luminescence ne sont pas affectées par la présence des groupements OH^- contenus dans la matrice SiO_2.

Il semble important de préciser que l'étude des propriétés de luminescence de ce composé dans le domaine de l'ultraviolet du vide n'a pu être réalisée à cause de problèmes techniques persistants sur la ligne VUV du synchrotron DESY localisé en Allemagne.

IV - Luminescence de l'ion Eu^{3+} dans la matrice $NaGdF_4$

L'intérêt pour les phases hexagonales $NaLnF_4$ (Ln = ions lanthanides trivalents) dopées par des ions de terres rares émane principalement du fait qu'elles présentent une photoluminescence intense. La forte intensité de luminescence de cette matrice est plutôt surprenante étant donné que les émissions les plus intenses sont généralement produites au sein de matrices qui présentent une symétrie basse autour de l'ion luminescent. Or, dans les phases de type $NaLnF_4$, les centres émetteurs sont localisés en principe dans des sites de

symétrie C_{3h} (voir le paragraphe intitulé : Structures cristallines de $NaLnF_4$ (Ln = Y, Gd) p. 29).

IV.1 - Excitation de la fluorescence

Le spectre d'excitation global des ions Eu^{3+} dans la matrice $NaGd_{0,95}Eu_{0,05}F_4$, présenté à la Figure III.19, a été enregistré à 300 K en fixant la longueur d'onde d'émission à 615 nm.

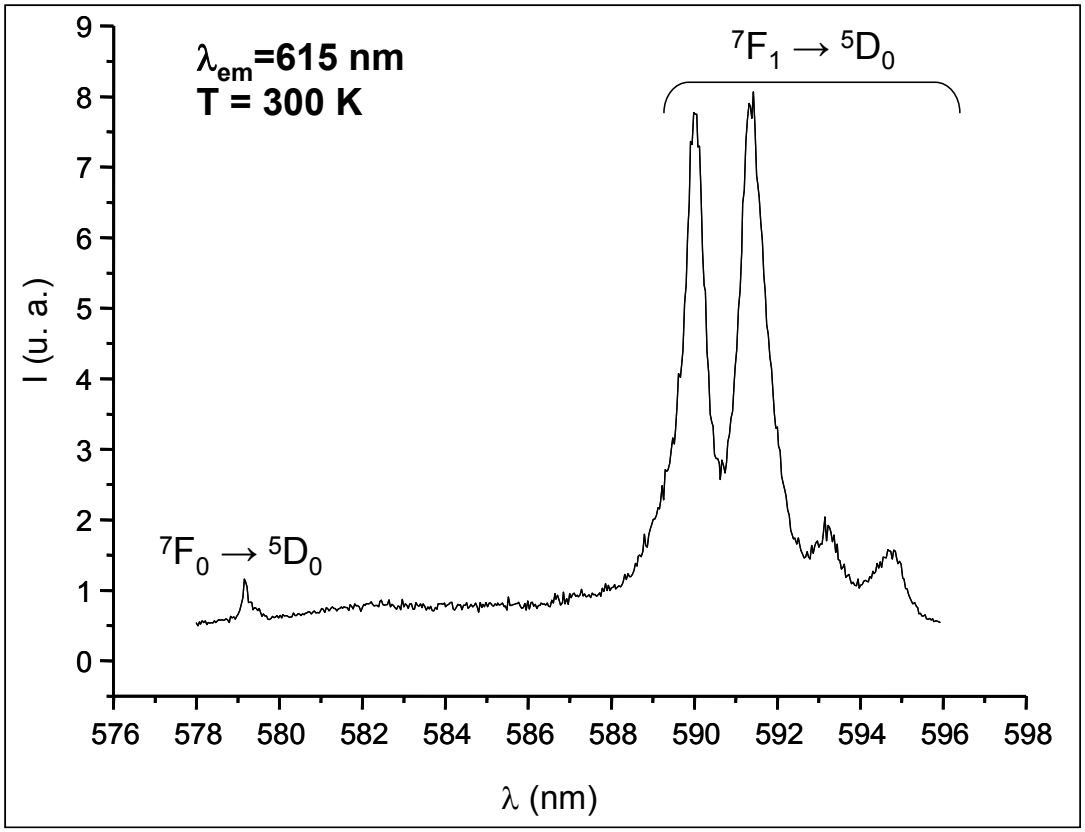


Figure III.19 : Spectre d'excitation de la fluorescence de l'ion Eu^{3+} dans la matrice $NaGd_{0,95}Eu_{0,05}F_4$ enregistrés à 300 K en monitorant la transition $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ des ions Eu^{3+}

Les quatre raies respectivement localisées à 590 nm, 591,3 nm, 593,2 nm et 594,7 nm sont attribuées à la transition $^7F_1 \rightarrow {}^5D_0$ des ions europium distribués majoritairement sur deux sites.

La bande de très faible intensité correspond à la transition $^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ en accord avec l'observation faite par D. Zakaria *et al.*[38].

Cette transition est normalement interdite par les règles de sélection à l'ordre dipolaire électrique en symétrie C_{3h}. Cette observation a été expliquée par l'existence d'une légère distorsion des sites (1a) ou (1f) qui ferait que la symétrie locale de l'europium trivalent dans $NaGdF_4$ ne serait plus C_{3h} mais serait abaissée.

Sur le spectre d'excitation $^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ enregistré en monitorant la transition $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ dans un domaine plus restreint (Figure III.20), une autre raie est détectée à 579,165 nm suivie d'une large bande de plus faible intensité. Ce spectre est bien caractéristique des taux d'occupation des ions Eu^{3+} dans les deux sites cationiques majoritaires de $NaGdF_4$.

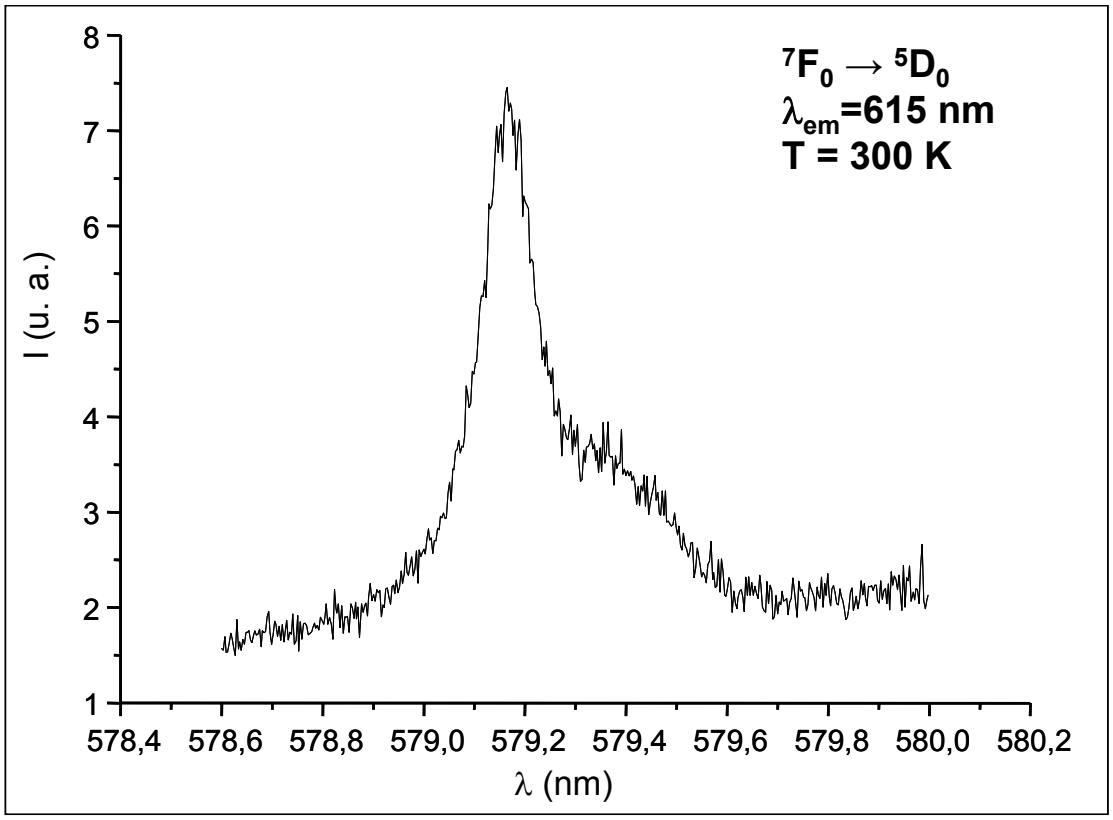


Figure III.20 : Spectre d'excitation $^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ à 300 K de la fluorescence $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ de l'ion Eu^{3+} dans la matrice $NaGd_{0,95}Eu_{0,05}F_4$

La Figure III.21 qui reporte le spectre d'excitation $^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ de la fluorescence $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ des ions Eu^{3+} dans $NaGdF_4$ conduit aux mêmes remarques.

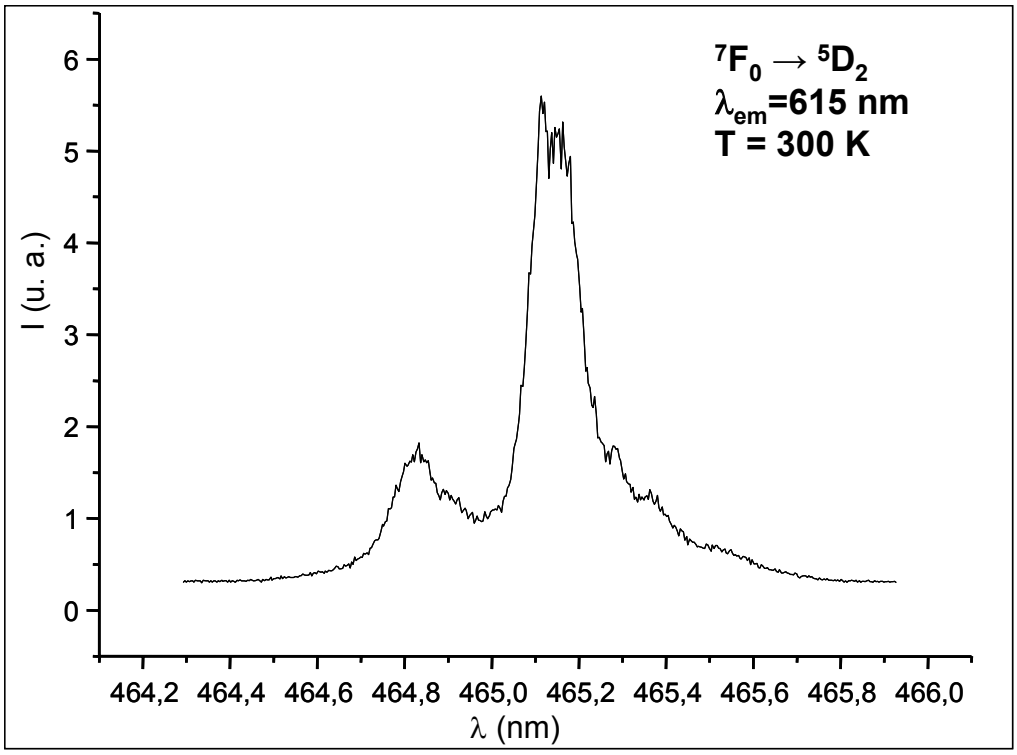


Figure III.21 : Spectre d'excitation $^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ à 300 K de la fluorescence $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ de l'ion Eu^{3+} dans la matrice $NaGd_{0,95}Eu_{0,05}F_4$

IV.2 - Emission et déclin de la fluorescence

La Figure III.22 donne une représentation du spectre d'émission des ions Eu^{3+} dans la matrice $NaGdF_4$ dopée 5% en europium trivalent enregistré à température ambiante après excitation dans le niveau $^5D_0$ des ions Eu^{3+} à 590 nm.

Théoriquement, du fait que les ions europium sont répartis dans deux sites (1a et 1f) de symétrie C_{3h}, le nombre de raies observées devrait se dénombrer de la façon suivante : aucune émission pour la transition $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, quatre raies pour $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, deux pour $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, zéro pour $^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ et enfin quatre pour la transition $^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$.

On constate que globalement la symétrie C_{3h} est en effet respectée au sein de notre composé puisque pour chaque transition, sauf pour $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, le nombre de raies observées correspond exactement au nombre de raies prévu par la théorie.

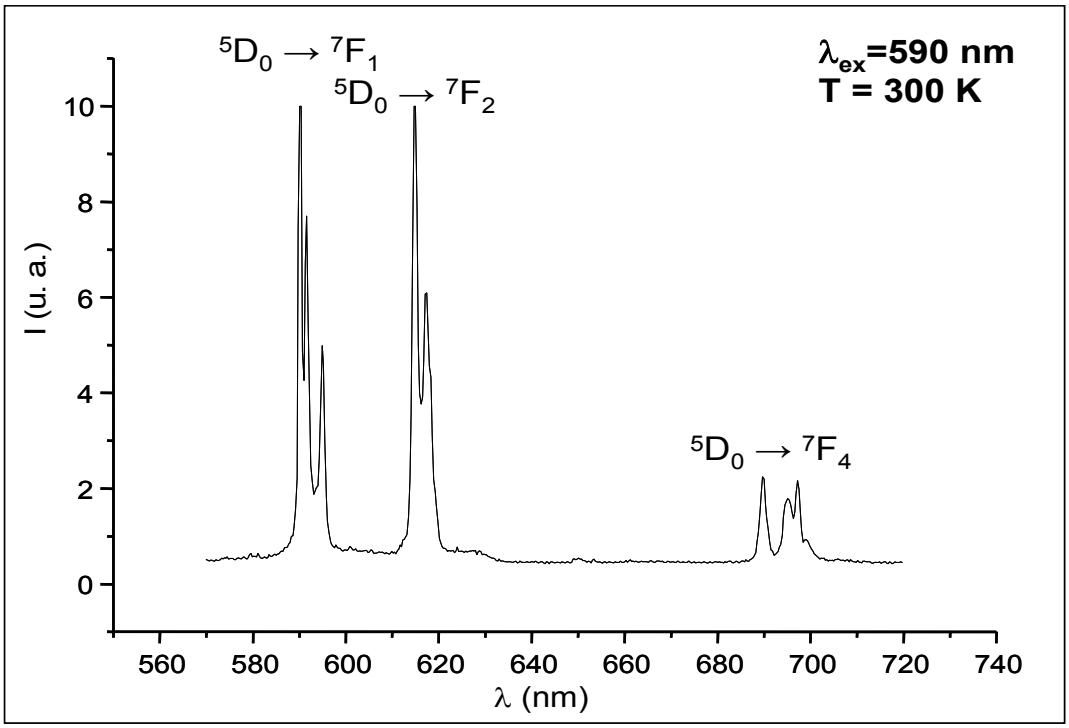


Figure III.22 : Spectres d'émission à 300 K de la fluorescence des ions Eu^{3+} dans la matrice $NaGd_{0,95}Eu_{0,05}F_4$ après excitation de l'europium à 590 nm

Le déclin de la fluorescence $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ de l'europium dans cette poudre a été enregistré à 300 K après excitation dans le niveau $^5D_0$ de l'ion Eu^{3+} (Figure III.23).

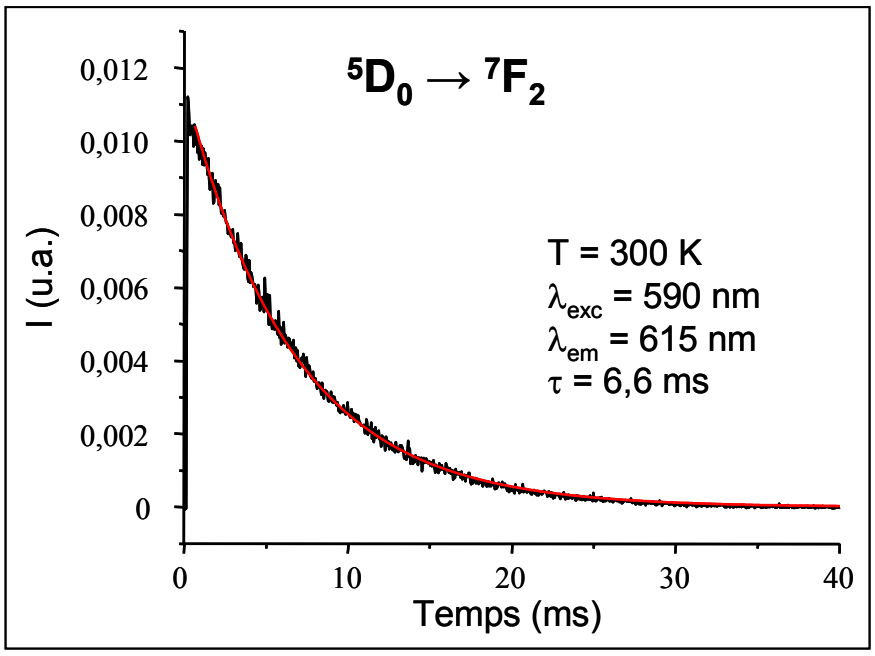


Figure III.23 : Profil du déclin de la fluorescence $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ à 300 K des ions Eu^{3+} dans la poudre $NaGdF_4$:Eu^{3+} (5%)

Le profil du déclin présente un caractère exponentiel avec une durée de vie à temps long égale à 6,6 ms similaire à celle enregistrée pour l'europium dans cette même matrice synthétisée par voie solide[38].

Cette étude préliminaire des propriétés de luminescence du composé $NaGdF_4$ dopé par les ions Eu^{3+}, nous a permis de vérifier l'efficacité de procédé sol-gel à élaborer ce type de phase. D'autre part, les propriétés de fluorescence statique et dynamique sont équivalentes à celles reportées pour la même phase produite par une voie de céramisation classique.

Pour les raisons invoquées dans la partie précédente, les analyses des propriétés de la fluorescence après excitation VUV n'ont pas pu être réalisées.

V - Conclusion

Les propriétés de luminescence des matrices $LiYF_4:Er^{3+}$ et $LiGdF_4:Eu^{3+}$ ont été étudiées sur différents domaines d'énergie.

L'étude réalisée sur le composé $LiYF_4$ dopé par les ions Er^{3+} a confirmé l'efficacité du procédé sol-gel pour synthétiser des fluorures exempts de résidus organiques et de groupements hydroxo tout en favorisant une répartition homogène des ions dopants dans la matrice hôte.

L'efficacité du mécanisme de transfert d'énergie en deux étapes entre les ions gadolinium et europium dans la matrice $LiGdF_4:Eu^{3+}$ a été mise en évidence grâce à une étude réalisée dans le domaine du visible et du VUV. L'analyse des spectres d'excitation et d'émission a montré que le rendement interne de conversion le plus élevé a été obtenu pour une concentration en ions europiums trivalents égale à 5%. De plus, les enregistrements effectués en fonction de la température ont révélé que le mécanisme de conversion est un processus assisté thermiquement dont la mis en place nécessite une température supérieure à 50 K.

La spectroscopie de fluorescence de l'ion Eu^{3+} dans le composite $SiO_2/LiGdF_4$ dans le domaine du visible a conduit à l'observation de toutes les transitions issues du niveau $^5D_0$. La comparaison des propriétés optiques du composite avec celles du fluorure pur $LiGdF_4$ a

confirmé l'existence de cristallites $LiGdF_4:Eu^{3+}$ isolées au sein du réseau de silice. On a ainsi pu constater que les propriétés de luminescence des cristallites de fluorure n'étaient pas affectées par la présence des groupements hydroxo contenus dans la matrice SiO_2.

Les premiers résultats obtenus pour la phase $NaGdF_4$ dopée par les ions europium trivalent synthétisée par voie sol-gel sont en accord avec les analyses réalisées par D. Zakaria sur ce même composé synthétisé par voie solide.

Une étude optique des composites et des phases $NaLnF_4$ (Ln = Y, Gd) dopés par les ions Eu^{3+} sous excitation VUV doit être réalisée au synchrotron DESY en Allemagne afin de vérifier la capacité de ces matériaux à émettre deux photons visibles après absorption d'un photon VUV.

Conclusion générale

L'objectif principal de ce travail a été de développer des matrices fluorures complexes par voie sol-gel et présentant les caractéristiques de luminophores quantiques potentiellement utilisables dans les panneaux ou les lampes à excitation plasma. Nous avons, dans un premier temps, défini un protocole d'élaboration original pour les fluorures $LiLnF_4$ et $NaLnF_4$ et les composites $SiO_2/LiGdF_4$ basé sur les principes du procédé sol-gel permettant à la fois de préparer des poudres et des couches minces. La caractérisation des différents composés a ensuite été réalisée aussi bien d'un point de vue structural que morphologique. Enfin, l'étude de leurs propriétés de luminescence a permis de mettre en exergue leurs potentialités en tant que luminophores rouges performants sous excitation VUV.

Des poudres de formulation $LiYF_4$ et $LiGdF_4$ dopées ou non par les ions Er^{3+} ou Eu^{3+} ont été synthétisées avec succès par le procédé sol-gel. Les spectroscopies infrarouge et Raman nous ont permis de mettre en évidence l'absence de résidus organiques dans les fluorures synthétisés ce qui a également été confirmé par les analyses RPE. Des mesures RMN du ^{19}F et EXAFS ont confirmé la formation à 550°C de matrices présentant une structure organisée préalablement mise en évidence par diffraction des rayons X. De plus, l'analyse des matrices traitées à une température intermédiaire de 300°C a montré que la cristallisation des phases finales passe par la formation des intermédiaires réactionnels LiF et LnF_3 (Ln = Y, Gd). L'étude des propriétés optiques, dans le domaine du visible et de l'ultraviolet du vide, a confirmé l'efficacité du procédé à produire des matériaux, exempts d'agrégats d'ions dopants et de groupements hydroxo, capables d'émettre deux photons rouges grâce à un transfert d'énergie en deux étapes efficace entre les ions Gd^{3+} et Eu^{3+}. Le rendement interne de conversion est maximal pour une concentration en ions Eu^{3+} égale à 5% pour une température supérieure à 50 K.

Le développement d'un protocole de synthèse par voie sol-gel nous a également permis de synthétiser une phase composite de formulation $SiO_2/LiGdF_4$ dans laquelle les cristallites de $LiGdF_4$ dopées par les ions europium trivalent présentent des propriétés de luminescence après excitation UV équivalentes à celles des fluorures purs de $LiGdF_4$ avec l'avantage supplémentaire de s'affranchir d'un traitement thermique sous fluor.

Enfin, les phases $NaYF_4$ et $NaGdF_4$ ont également pu être élaborées par voie sol-gel et présentent des caractéristiques de fluorescence, dans le domaine du visible, similaires à celles des phases de même composition synthétisées par un procédé classique de céramisation.

L'obtention de films sol-gel transparents et monophasés n'a pu être totalement accomplie, mais certains résultats sont prometteurs.

Ce travail ouvre la voie à de nouvelles possibilités de développement originales de matrices fluorures que ce soit sous forme de poudres ou de revêtements. Cette dernière mise en forme particulière devrait élargir leur domaine d'applications. Notamment la possibilité de réaliser des composites avec la silice permettra d'accéder à de nouveaux produits verriers par exemple offrant de nouvelles fonctionnalités en modifiant la surface du verre plutôt qu'en changeant sa composition.

Chapitre IV :

Annexes

Annexe A : Tables de conversion

Le spectre électromagnétique est la décomposition du rayonnement électromagnétique selon ses différentes composantes en termes de fréquence, d'énergie des photons ou encore de longueur d'onde associée, les trois grandeurs ν (fréquence), E (énergie) et λ (longueur d'onde) étant liées deux à deux par la constante de Planck *h* et la vitesse de la lumière *c* , selon les formules :

$$E = h.\upsilon = \frac{h.c}{\lambda} \qquad \text{avec} \quad c = 299792458 \text{ m.s}^{-1}$$

$$\text{et} \qquad h = 6{,}626069.10^{-34} \text{ J.s}$$

Pour les ondes radio et la lumière, on utilise habituellement la longueur d'onde. Cependant, cette énergie peut-être également exprimée en électron-volt (eV), soit l'énergie d'un électron accéléré par un potentiel de 1 volt (1 eV = 1,602175.10^{-19} J).

Tableau IV.1 : Conversion Longueur d'onde/Energie

Longueur d'onde (nm)	**Energie (eV)**
100	12,4
1240	1

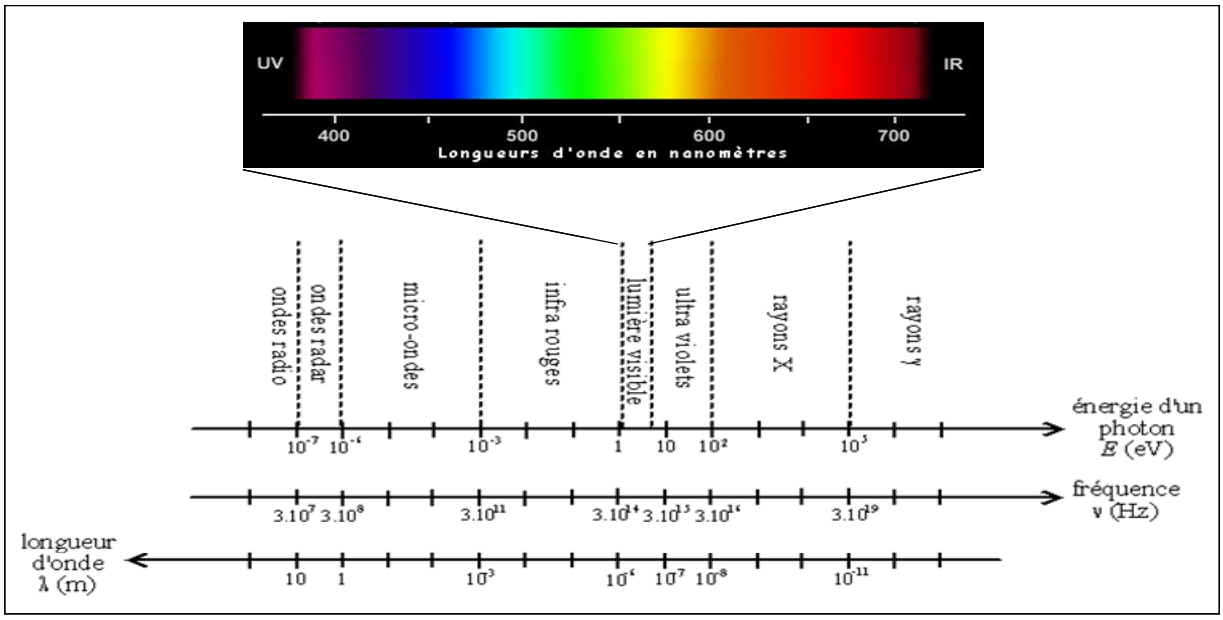


Figure IV.1 : Spectre électromagnétique

Tableau IV.2 : Valeurs pour les régions UV, Visible et IR

Région		Longueur d'onde (nm)	Fréquence (GHz)	Energie (eV)
UV	X-UV	10 - 100	3.10^7 - 3.10^6	124,0 - 12,4
	VUV	100 - 200	3.10^6 - $1,5.10^6$	12,4 - 6,2
	UV-C	200 - 280	$1,5.10^6$ - 1.10^6	6,2 - 4,4
	UV-B	280 - 315	1.10^6 - $9,5.10^5$	4,4 - 3,9
	UV-A	315 - 400	$9,5.10^5$ - $7,5.10^5$	3,9 - 3,1
Visible	Violet	400 - 446	$7,5.10^5$ - 7.10^5	3,1 - 2,8
	Bleu	446 - 500	7.10^5 - 6.10^5	2,8 - 2,5
	Vert	500 - 578	6.10^5 - $5,2.10^5$	2,5 - 2,15
	Jaune	578 - 592	$5,2.10^5$ - $5,1.10^5$	2,15 - 2,1
	Orange	592 - 620	$5,1.10^5$ - 5.10^5	2,1 - 2,0
	Rouge	620 - 700	5.10^5 - 4.10^5	2,0 - 1,8
IR	Proche IR	700 - 5.10^3	4.10^5 - 6.10^4	1,8 - 0,25
	Moyen IR	5.10^3 - 3.10^4	6.10^4 - 1.10^4	0,25 - 0,04
	Lointain IR	3.10^4 - 1.10^6	1.10^4 - 3.10^2	0,04 - 0,001

Annexe B : Eclatement des niveaux d'énergie des ions lanthanides

Dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer, qui permet de séparer le mouvement des électrons de celui du noyau, l'hamiltonien décrivant le mouvement de N électrons peut s'écrire sous la forme : $H_{électronique} = H_{conf} + H_{es} + H_{so}$.

L'hamiltonien de configuration (H_{conf}) correspond à la somme des interactions coulombiennes électron-noyau (énergie potentielle) et de l'énergie cinétique de l'électron. Il conduit aux différentes configurations électroniques liées à la distribution des électrons sur les différentes orbitales.

L'hamiltonien d'interaction électrostatique (H_{es}) est associé à la répulsion coulombienne entre les électrons 4f. Il conduit à la levée de dégénérescence de la configuration et donne naissance aux termes spectroscopiques ^{2S+1}L. L représente le moment orbital (nombre entier 0, 1, 2, … auquel on fait correspondre les lettres S, P, D, …) et S la résultante des moments cinétiques de spin. Le nombre 2S+1 donne la multiplicité de spin du terme et 2L+1 la multiplicité orbitale. Chaque état est (2S+1)(2L+1) fois dégénéré.

L'hamiltonien de couplage spin-orbite (H_{so}) est dû à l'interaction magnétique entre le moment de spin et le moment cinétique orbital. Pour les terres rares, on applique le modèle de Russel-Saunders (couplage L-S) qui entraine la levée de dégénérescence de chaque terme ^{2S+1}L en sous niveaux $^{2S+1}L_J$ où J prend des valeurs comprises entre $|L-S|$ et $|L+S|$. Ce couplage spin-orbite a pour effet de décomposer chaque terme spectroscopique ^{2S+1}L en (2S+1) ou (2L+1) termes $^{2S+1}L_J$ selon que S<L ou S>L et chaque niveau est dégénéré (2J+1) fois puisque l'on considère que l'ion libre possède la symétrie sphérique.

Lorsqu'un ion est inséré dans une matrice cristalline, la cohésion du réseau lui impose une contrainte environnementale. Cette interaction supplémentaire est liée à l'action du champ cristallin qui induit une interaction supplémentaire H_{cc} créée par les charges qui entourent l'ion. Si pour les éléments de transition, l'ordre d'importance de l'hamiltonien du

champ cristallin H_{cc} est supérieur à H_{so} et voisin de H_{es}, ce n'est pas le cas pour les éléments f. En effet, ceux-ci ne subissent que faiblement l'influence du réseau (orbitales 4f internes protégées par les couches $5s^2$ et $5p^6$) et ainsi conservent approximativement, dans le solide, les états de l'ion libre. La représentation des niveaux énergétiques des ions lanthanides trivalents est donnée sur la Figure IV.2 et la Figure IV.3.

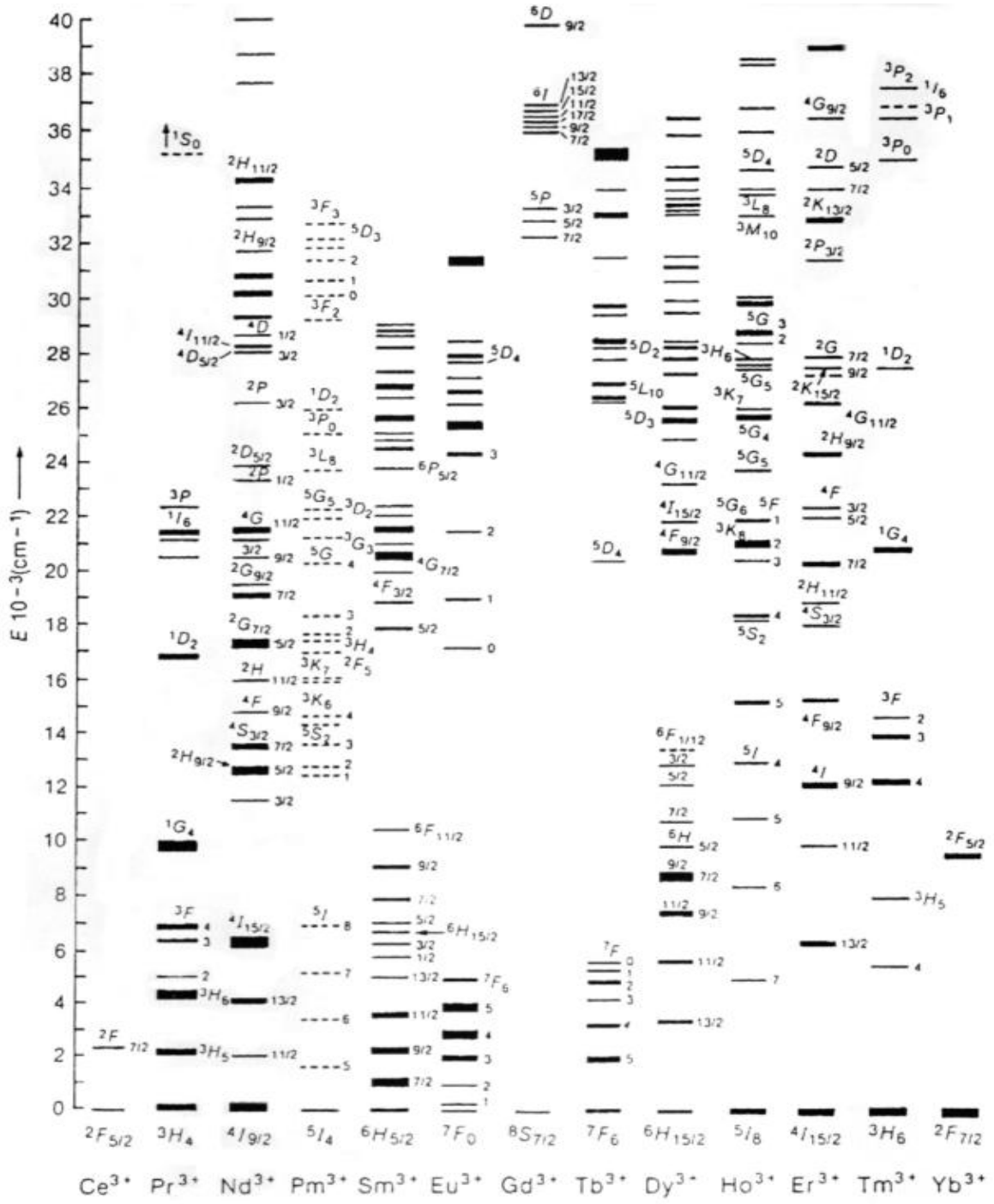


Figure IV.2 : Energie des ions lanthanides trivalents dans LaF_3 (Diagramme de Dieke)

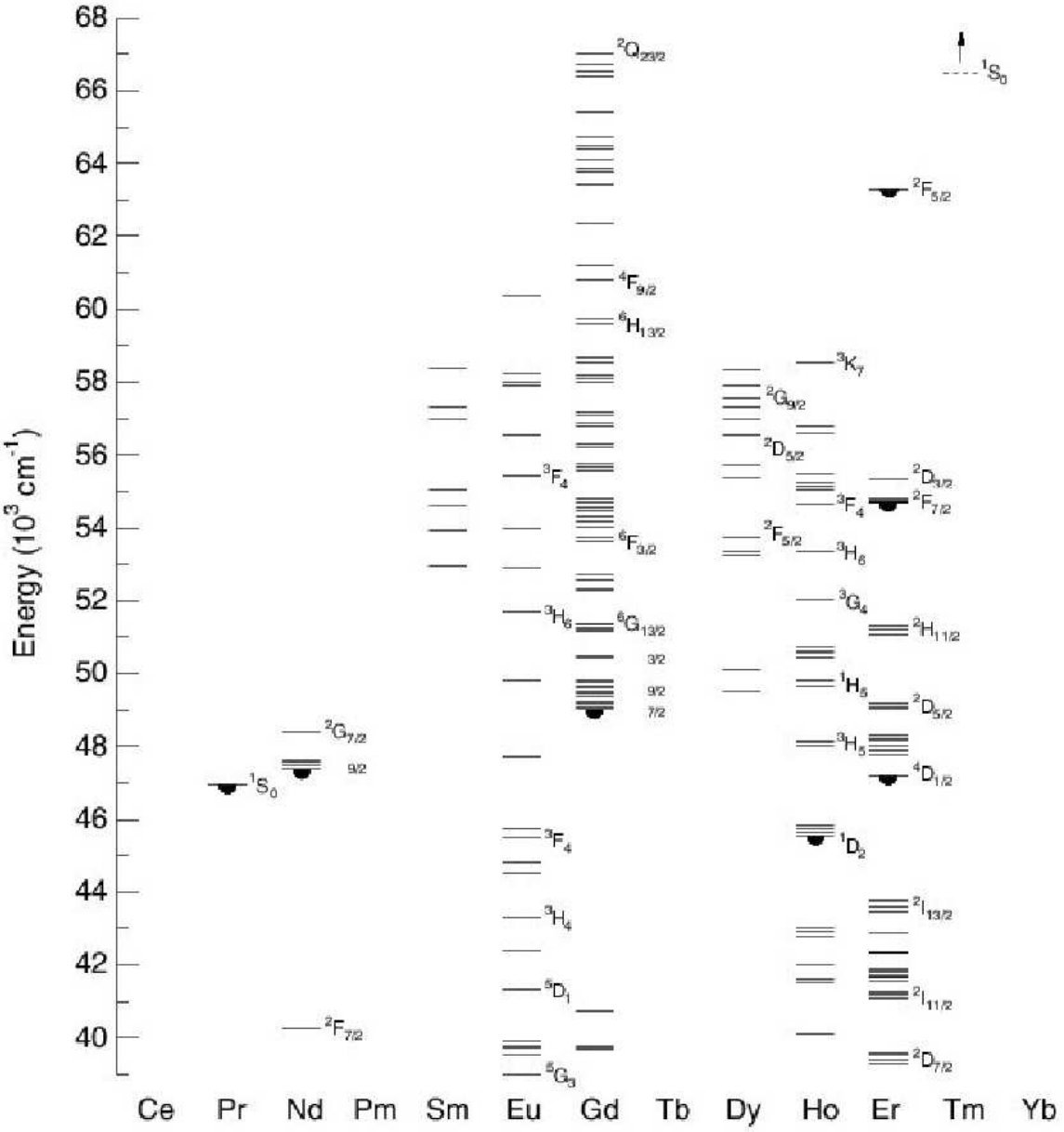


Figure IV.3 : Extension du diagramme de Dieke proposé par Meijerink *et al.*[160]

De ce fait, H_{cc} est considéré comme une perturbation agissant sur l'ion libre ne provoquant qu'un léger déplacement de ses niveaux d'énergie (quelques cm^{-1}) qui seront décomposés en sous-niveaux, c'est l'effet Stark interne. L'hamiltonien global d'un ion lanthanide dans une matrice s'écrit donc : $H = H_{électronique} + H_{cc}$. Cette décomposition dépend de la symétrie du champ cristallin, laquelle est elle-même liée à la symétrie des charges électroniques qui la créent. Les composantes Stark peuvent être dénombrées par l'application de la théorie des groupes.

[160] R. T. Wegh, A. Meijerink, R.-J. Lamminmäki & J. Höslä, *Journal of Luminescence* **87-89** (2000) 1002-1004.

L'ordre décroissant des perturbations dans l'hamiltonien H (champ cristallin faible) est donné par la Figure IV.4.

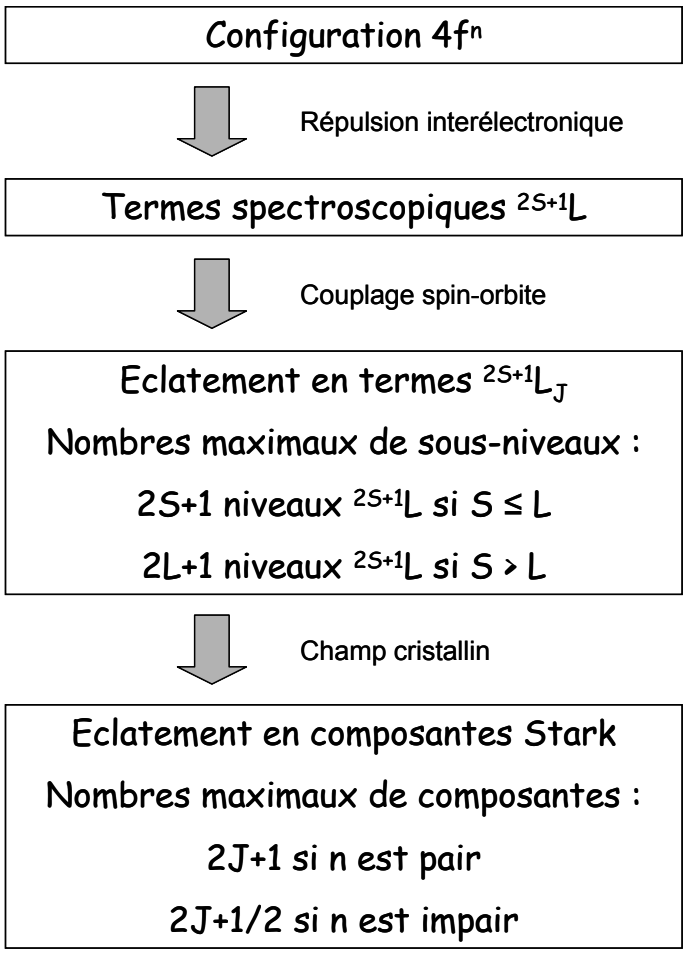


Figure IV.4 : Perturbations dans l'hamiltonien H

Annexe C : Règles de sélection

Les transitions radiatives sont le résultat d'un couplage entre deux niveaux. L'interaction rayonnement-matière peut être d'origine électronique ou magnétique :

- Transitions dipolaires électriques
- Transitions dipolaires magnétiques.

Ces transitions sont régies par des règles de sélection dites de Laporte qui diffèrent selon la nature de la transition :

- Transitions dipolaires électriques permises lorsque : $\Delta l = \pm 1$ et $\Delta S = 0$
- Transitions dipolaires magnétiques permises lorsque : $\Delta l = 0$ et $\Delta S = 0$.

Ainsi les transitions intra-configurationnelles 4f devraient être uniquement autorisées pour les transitions magnétiques.

Cependant, le caractère strict de ces règles est en général affaibli par le mélange des orbitales d et f. En particulier, lorsque l'ion se trouve dans un environnent non centrosymétrique, la force exercée par le champ cristallin a pour effet de mélanger les états de configuration $4f^n$ avec ceux ayant une configuration de parité opposée. Les transitions intra-configurationnelles dipolaires électriques ainsi forcées deviennent permises et suivent alors des règles de sélection portant sur le nombre quantique J.

✓ Transitions dipolaires électriques

Judd et Ofelt ont montré que les transitions permises à l'ordre dipolaire électrique vérifiaient les règles de sélection suivantes :

$$|\Delta J| \leq 6 \text{ et si J ou J' = 0 alors } |\Delta J| = 2, 4, 6$$

La transition $0 \leftrightarrow 0$ interdite est cependant permise dans les groupes de symétrie C_s, C_n et C_{nv} car un mélange des états provoqué par la force champ cristallin lève cette interdiction.

Les autres règles sont :

- $\Delta S = 0$
- $\Delta l = \pm 1$ (règle de Laporte)
- $\Delta L \leq 6$

✓ Transitions dipolaires magnétiques

Les transitions dipolaires magnétiques sont beaucoup moins intenses que les transitions dipolaires électriques. Les règles de sélection pour un ion présent dans une matrice sont les mêmes que pour l'ion libre. Elles sont définies par :

- $\Delta l = 0$ (pas de changement de parité)
- $\Delta S = 0$
- $\Delta L = 0, \pm 1$
- $\Delta J = 0, \pm 1$ avec $0 \leftrightarrow 0$ interdite

A ces règles s'ajoutent celles relatives aux transitions entre les différents sous niveaux provenant de la décomposition par l'effet Stark interne.

Annexe D : Diagrammes de phases

I - Diagramme d'équilibre de la phase $LiYF_4$ [33]

Le diagramme d'équilibre des phases du système binaire LiF-YF_3, présenté sur la Figure IV.5, met en évidence la formation d'une unique phase intermédiaire LiF.YF_3. Aucune solution solide n'a été observée entre ce composé et les autres composantes. A 815°C, le composé LiF.YF_3 fond et produit un liquide et la phase orthorhombique basse température YF_3. Pour cette réaction, le point invariant péritectique se situe à 49 % molaire de YF_3. Le seul eutectique de ce système se trouve à 19 % molaire de YF_3 pour une température de 695°C. La composition péritectique donnant lieu à la formation d'une seconde phase allotropique de YF_3 se fait approximativement à partir de 82 % molaire de YF_3.

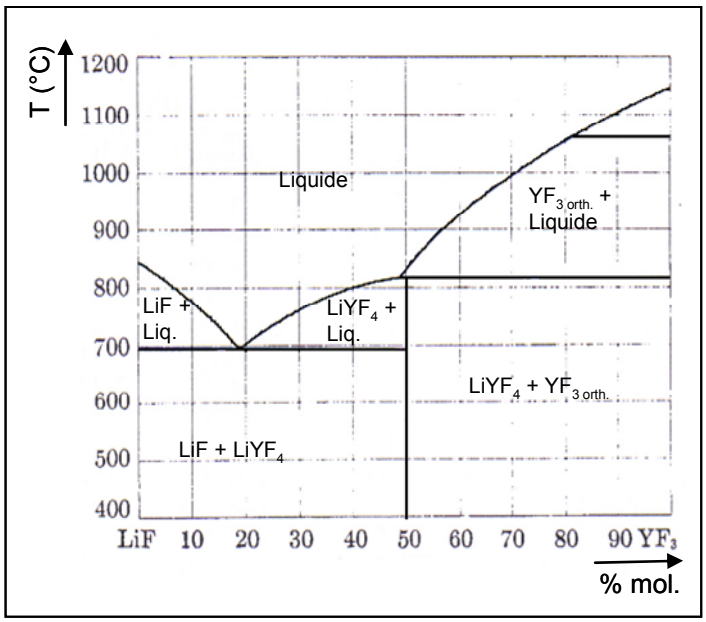


Figure IV.5 : Diagramme de phase du système LiF-YF_3

II - Diagrammes d'équilibre des phases LiLnF4 (Ln = Y, Eu, Gd)[36]

Les digrammes de phases pour les systèmes binaires NaF-LnF_3 (Ln = Y, Eu, Gd) sont présentés sur la Figure IV.6, la Figure IV.7 et la Figure IV.8, respectivement.

Pour tous les systèmes NaF-LnF_3 présentés ici deux composés de composition NaF.LnF_3 et 5NaF.9LnF_3 sont observés. La phase hexagonale de formule NaF.LnF_3 se forme à une température comprise entre 600 et 700°C en fonction du système. A environ 700°C, la phase hexagonale est instable. En chauffant, elle se décompose pour donner un liquide et la phase cubique de type fluorine (zone hachurée). La composition limite de la phase cubique correspond au composé 5NaF.9LnF_3. La solution solide de phase cubique est instable et se transforme en refroidissant en divers produits dépendant de la composition des phases.

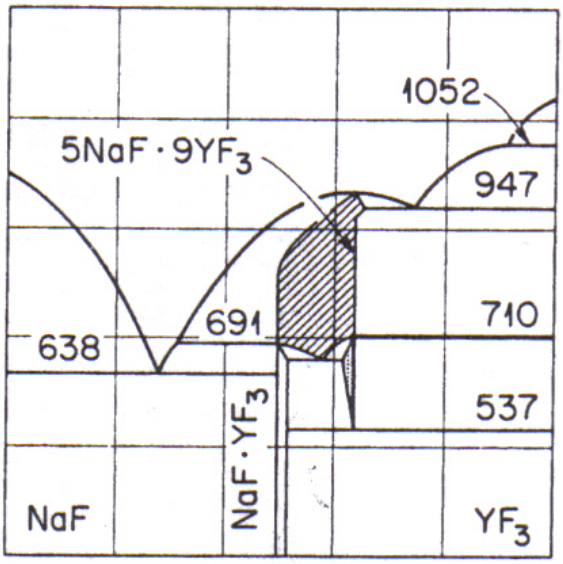


Figure IV.6 : Diagramme de phase du système NaF-YF_3

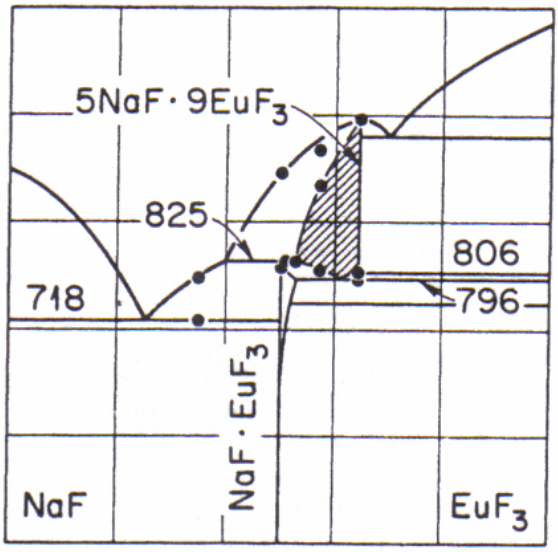


Figure IV.7 : Diagramme de phase du système NaF-EuF_3

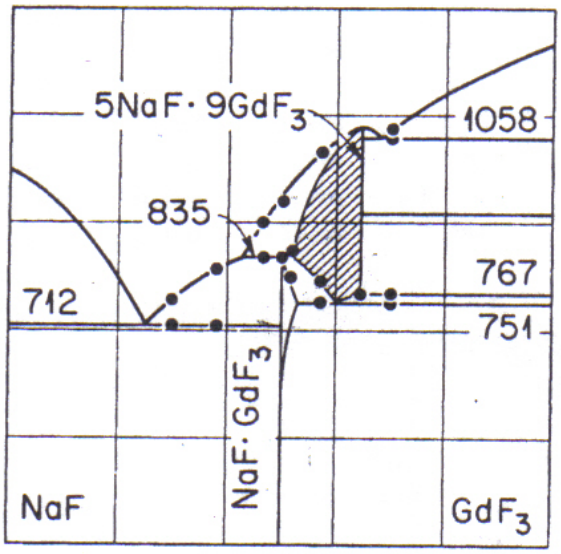


Figure IV.8 : Diagramme de phase du système NaF-GdF_3

Annexe E : Techniques expérimentales de caractérisation

I - Diffraction des rayons X

Les diffractogrammes X des poudres ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre SIEMENS D501 fonctionnant en configuration Bragg-Brentano. La longueur d'onde utilisée correspond à la radiation K_α du cuivre située à 1,5406 Å.

On utilise ici la configuration Bragg-Brentano avec un montage en « θ-2θ ». Le tube à rayons X reste fixe tandis que l'échantillon et le détecteur tournent. Le plan de l'échantillon fait un angle θ avec le faisceau incident, et le détecteur fait un angle 2θ avec le même faisceau.

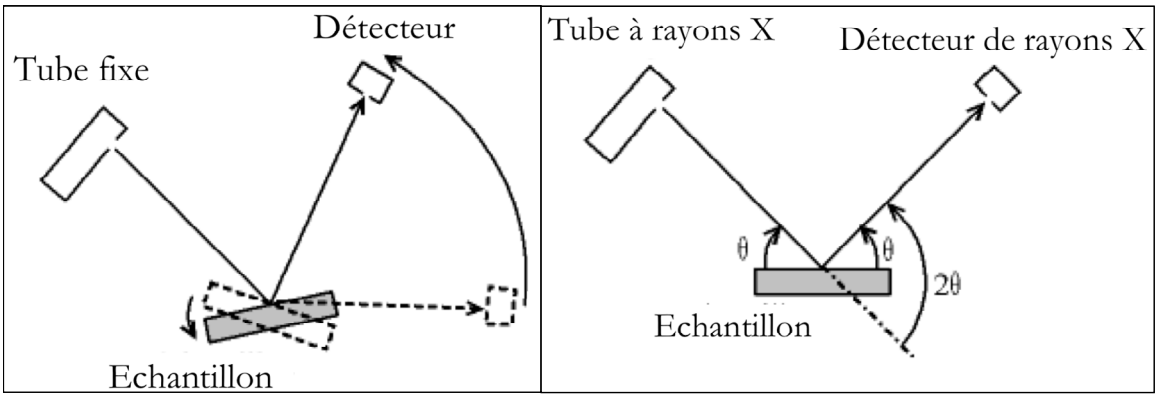


Figure IV.9 : Configuration Bragg-Brentano avec un montage en « θ-2θ »

Les diffractogrammes X des films minces ont été enregistrés sur un diffractomètre PHILIPS XPert Pro avec un détecteur X'Celecrator de type RTMS Dectector.

II - Spectroscopie Infrarouge

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Grâce à la détection de vibrations caractéristiques de certaines liaisons chimiques, cette technique permet de connaître les fonctions chimiques présentes au sein du matériau. Selon la géométrie de la molécule, et en particulier de sa symétrie, les vibrations donnent lieu ou non à une absorption. Par conséquent, à un matériau de composition chimique et de structure données va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant de l'identifier.

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure l'absorption en fonction de la longueur d'onde de la source.

La nécessité de réaliser de telles analyses sur des films, matériaux polymères notamment, a permis le développement de nouveaux types de montage tels que le montage en Réflexion Totale Atténuée (ATR). Cette technique présente l'avantage de ne pas être destructrice, contrairement à l'IR classique nécessitant souvent la réalisation de pastilles KBr. Elle requiert l'utilisation d'un cristal à travers lequel le faisceau IR passe pour atteindre l'échantillon. Ce cristal doit être à haut indice de réfraction afin de minimiser l'« angle critique » et d'assurer une profondeur de pénétration du faisceau suffisante.

- ✓ Analyse des poudres par spectroscopie IR

Les spectres d'absorption des poudres ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre à Transformée de Fourier Nicolet 5700 dans le domaine 400-4000 cm^{-1} et 100-600 cm^{-1}.

Pour effectuer les analyses entre 400 et 4000 cm^{-1}, les échantillons se présentent sous la forme de pastilles KBr au sein desquelles le produit à analyser est dilué, typiquement 5 mg de produit pour 200 mg de KBr. Le KBr est placé dans une étuve et la pastille est analysée dès sa fabrication afin de limiter l'absorption d'eau au sein de l'échantillon. La résolution utilisée est de 4 cm^{-1} avec une accumulation de 32 balayages.

Les analyses dans le domaine 100-600 cm^{-1} sont effectuées en diluant 1mg de produit dans 50 mg de polyéthylène pressé sous forme de pastille. Le polyéthylène est également placé dans une étuve et la pastille analysée dès sa fabrication. La résolution utilisée est de 4 cm^{-1} avec une accumulation de 32 balayages.

✓ Analyse des couches par spectroscopie ATR

Le spectromètre utilisé est un spectromètre à transformée de Fourier NICOLET 5700 dans le domaine 50-4000 cm^{-1}. Les enregistrements des spectres ont été réalisés dans les conditions suivantes :

- La résolution spectrale est de 4 cm^{-1}.
- Le nombre d'accumulations de balayages est de 32.

III - Spectroscopie de diffusion Raman

La spectroscopie de diffusion Raman est une des principales méthodes non-destructives d'analyse chimique. Elle consiste à soumettre le matériau à un faisceau de lumière monochromatique. Cette radiation peut ensuite être transmise, réfléchie absorbée et/ou diffusée dans toutes les directions.

Parmi les photons diffusés, la plupart ont la même fréquence que la radiation incidente. Les autres sont de fréquences différentes en raison de l'effet Raman. L'écart de fréquence étant caractéristique de la molécule, la spectrographie des photons diffusés permet d'analyser le matériau étudié.

Plus précisément, ce phénomène, qui résulte d'une interaction lumière-matière, met en jeu différents niveaux d'énergie vibrationnels d'une molécule. Après excitation par la lumière et passage à un niveau de plus haute énergie, le système revient sur le niveau électronique initial, soit sur le niveau vibrationnel de départ, soit un autre niveau vibrationnel. Si le système revient sur le niveau vibrationnel de départ, les photons diffusés ont la même énergie que les photons incidents et sont donc à la même fréquence. Si le système revient sur un niveau vibrationnel plus faible, les photons diffusés ont plus d'énergie que les photons incidents et sont donc à une fréquence plus élevée (Effet Raman Stokes).

Enfin, si le système revient sur un niveau vibrationnel plus élevé, les photons diffusés ont perdu de l'énergie par rapport aux photons incidents, ils sont donc à une fréquence plus faible (Effet Raman anti-Stokes).

Les deux effets Raman (Stokes et anti-Stokes) n'apparaissent pas dans les mêmes proportions car ils ne concernent pas les mêmes populations de molécules. À l'équilibre

thermique, la relation de distribution de Boltzmann permet de mesurer la quantité de molécules dans chaque niveau vibrationnel (en fonction de son énergie). On observe alors que la population décroît exponentiellement en fonction de l'énergie considérée. L'effet Raman Stokes partant d'un niveau d'énergie moins élevé concerne donc une population beaucoup plus grande que celle de l'effet Raman anti-Stokes.

La spectroscopie Raman est une technique complémentaire à la spectroscopie infrarouge pour la caractérisation structurale des molécules. Elles sont basées sur le même principe physique : la vibration des liaisons entre atomes d'une molécule. Toutefois, leurs règles de sélection sont différentes : pour que la diffusion Raman se produise, il faut que la polarisabilité de la molécule change pendant la vibration.

De ce fait, certaines vibrations peuvent être actives en infrarouge et inactives en Raman et inversement ou encore actives dans les deux cas.

✓ Spectromètre utilisé

Les spectres Raman ont été enregistrés sur un spectromètre T64000 commercialisé par Jobin Yvon.

Les poudres ont été analysées grâce à un microscope confocal OLYMPUS. La source d'excitation utilisée est un laser cohérent Innova Ar 70C5 à argon ionisé, émettant à 100 mW et la longueur d'onde retenue est la raie verte à 514,53 nm. La détection est assurée par un détecteur multicanal refroidi à l'azote liquide (caméra CCD). La gamme spectrale étudiée est comprise entre 100 et 3600 cm^{-1}.

IV - Analyses thermogravimétriques

La plupart des phénomènes physiques, chimiques ou physico-chimiques se caractérisent par des variations de masse lorsque les échantillons sont soumis à des conditions d'environnement diverses, tel que, par exemple, un changement de la température. La thermogravimétrie est donc basée sur la mesure de la masse de l'échantillon en fonction de ces conditions extérieures.

La thermobalance permet de porter un solide à des températures déterminées, en enregistrant les variations de masse en fonction du temps. On dispose de 3 variables : la

masse m, le temps t et la température θ. Habituellement, on trace des courbes soit à température constante, soit en faisant varier la température linéairement en fonction du temps. Dans le cas le plus simple, on étudie les transformations d'un composé donné en fonction de la température.

Dans notre cas, on suit l'évolution de la masse de l'échantillon au cours d'une montée en température linéaire. Les manipulations ont été effectuées sur un appareil SETARAM TG-DTA92 sous un flux de N_2 de la température ambiante à 800°C à une vitesse de 5°C/min.

V - Résonance Magnétique Nucléaire

La résonance magnétique nucléaire (RMN) est une spectroscopie moléculaire qui met à profit l'existence d'interactions entre les spins nucléaires et les champs locaux créés par les électrons entourant les noyaux et les moments magnétiques de spins voisins.

La RMN permet donc de mettre en évidence les différents environnements chimiques du noyau considéré dans la structure étudiée. Tout noyau de nombre de spin I différent de zéro est théoriquement observable en RMN (exemples : ^{1}H, ^{13}C, ^{19}F et ^{31}P pour lesquels I = 1/2 contrairement à ^{16}O et ^{12}C caractérisés par I = 0).

Lorsqu'un échantillon est placé dans un champ magnétique statique, chacun des noyaux de nombre de spin non nul est alors soumis à une interaction dite « interaction Zeeman ». Elle résulte du couplage entre le moment magnétique associé au spin et le champ externe B_0, et se traduit par une levée de dégénérescence et par conséquent la création de 2I + 1 niveaux énergétiques. C'est entre ces niveaux que l'on induit les 2I transitions à une fréquence donnée par la relation de Larmor : $\upsilon_0 = \gamma B_0/2\pi$ (γ est le rapport gyromagnétique du noyau observé). L'interaction Zeeman ne dépend que du champ externe et du rapport gyromagnétique γ qui est une grandeur intrinsèque du noyau considéré : elle ne donne pas accès à une information moléculaire. Par contre, l'influence du milieu environnant (au niveau de la molécule) sur le noyau observé crée des champs locaux (par opposition au champ statique B_0 qui est externe) qui viennent apporter une contribution au champ magnétique effectivement vu par le noyau. Ceci se traduit par des déplacements en fréquence (déplacements chimiques) et des éclatements de raies. Ces interactions supplémentaires sont à l'origine de la richesse des informations que peut apporter une expérience de RMN.

A l'état solide, les mouvements sont plus lents et plus anisotropes qu'en phase liquide ; ils ne peuvent pas, dans la plupart des cas, moyenner complètement les interactions anisotropes qui sont parties intégrantes du spectre RMN. La présence simultanée de plusieurs interactions isotropes conduit donc à un élargissement considérable des transitions observées. Celui-ci peut être éliminé ou sensiblement réduit (sauf dans des cas d'effets du second ordre dus à la présence d'un noyau quadripolaire) par la procédure de rotation à l'angle magique (M.A.S. : Magic Angle Spinning). Cette technique consiste à orienter l'échantillon, mis en rotation, suivant un angle de 54,74° (angle magique) par rapport au champ magnétique statique B_0 ; le but étant de simuler le mouvement moléculaire isotrope possible en phase liquide. Ceci conduit à une nette amélioration du rapport signal/bruit et à une meilleure résolution des spectres.

Les enregistrements des spectres RMN ont été effectués à température ambiante à l'aide d'un spectromètre BRUKER type AVANCE DSX 300 travaillant à 282,2 MHz pour le noyau ^{19}F. La rotation à l'angle magique (MAS) a été utilisée et un rotor de 4 mm de diamètre en oxyde de zirconium a été employé comme porte-échantillon. La référence externe utilisée pour déterminer la position des pics est $CFCl_3$. Une séquence d'impulsions simples (τ-acquisition) a été employée avec un temps de répétition de 20 s et une durée de simple impulsion $\pi/2$ de 4 μs.

VI - Résonance Paramagnétique Electronique

Les espèces paramagnétiques possédant par définition un ou plusieurs électrons célibataires peuvent être étudiées par Résonance Paramagnétique Electronique (RPE). L'avantage de la RPE est sa grande sensibilité qui en fait une technique de choix pour l'étude de faibles concentrations en entités paramagnétiques.

Si une substance paramagnétique (renfermant des moments de spin $\vec{s}$ permanents non compensés mutuellement) est placée dans un champ magnétique continu, le moment magnétique de l'électron se trouve dans un état énergétique caractérisé par son énergie :

$$E = -\overrightarrow{\mu_s}.\overrightarrow{H} = g.\mu_B.\vec{S}.\overrightarrow{H_0} \qquad \text{avec } \mu_B = \frac{e.\hbar}{2mc}$$

où g est le facteur de Landé; μ_B le magnéton de Bohr, e et m sont respectivement la charge et la masse de l'électron.

Comme le spin de l'électron ne peut prendre que les valeurs 1/2 ou -1/2, le niveau d'énergie électronique se décompose en deux sous niveaux énergétiques (effet Zeeman) :

$$E' = -\frac{1}{2} g.\mu_B.H_0 \qquad \text{et} \qquad E'' = \frac{1}{2} g.\mu_B.H_0$$

Pour observer le phénomène de résonance d'un échantillon, celui-ci doit être placé dans une cavité résonante, de manière à ce qu'un champ hyperfréquence $\overrightarrow{H_1}$ de fréquence υ soit perpendiculaire au champ magnétique appliqué, qui est à l'origine de la levée de dégénérescence. On constate une modification des propriétés de résonance, lorsque le champ continu et la fréquence υ sont liés par la relation :

$$\frac{H_0}{\nu} = \frac{h}{g.\mu_B}$$

Précisons que la substance considérée doit posséder un moment magnétique résultant, c'est-à-dire doit être paramagnétique, ou avoir un ou plusieurs électrons "célibataires" dont les moments angulaires ne sont pas saturés. D'autres entités, comme les radicaux libres, peuvent présenter le même phénomène du fait de leur structure moléculaire.

En RPE, le signal est généralement enregistré sous forme de dérivée première ou parfois de seconde dérivée d'absorption, la surface intégrale est proportionnelle au nombre de spins.

- ✓ Spectromètre utilisé

Les spectres RPE ont été enregistrés sur un spectromètre à bande X BRUKER AVANCE DSX. Le diphénylpicrylhydrazyl (DPPH) est utilisé pour calibrer la cavité. Les paramètres d'enregistrement (gain et modulation d'amplitude) sont optimisés pour chaque

échantillon. La modulation d'amplitude doit rester inférieure à 1/3 de la largeur du signal le plus fin. La fréquence du champ micro-onde est 9,649 GHz.

VII - Absorption des rayons X

✓ Principe – montage

Un faisceau de rayons X est dirigé sur l'échantillon. Avant le seuil d'absorption, les photons ne peuvent pas exciter les électrons de la couche de l'atome considéré et par conséquent l'absorption est faible. Quand l'énergie des photons incidents (hν) est suffisante (hν > énergie de liaison de l'électron), l'ionisation des couches électroniques profondes (K ou L) de l'atome absorbeur peut se produire. Ceci se traduit donc par une augmentation brutale de l'absorption, définie comme le seuil d'absorption. Les photoélectrons résultants ont une faible énergie cinétique et peuvent être rétrodiffusés par les atomes voisins de l'atome absorbeur. Si l'atome absorbeur est isolé, l'absorption décroît tout de suite après le seuil. Dans le cas contraire, la variation de l'absorption se présente, après le seuil, sous forme d'une série d'oscillations d'amplitude décroissante. Celles-ci peuvent s'étendre jusqu'à quelques centaines d'eV après le seuil.

Le spectre d'absorption des rayons X se compose donc de trois régions :

- Le pré-seuil : cette zone située avant le seuil informe sur la configuration électronique et la symétrie du site autour de l'atome absorbeur
- XANES (X-Ray Absorption Near Edge Structure) : Cette zone, située entre le pré-seuil et l'EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structures), s'étend sur quelques dizaines d'eV au-delà du seuil d'absorption. On pourra en déduire la configuration électronique et la symétrie du site de l'atome absorbeur.
- EXAFS : Cette zone peut s'étendre jusqu'à quelques centaines d'eV après le seuil d'absorption. Elle donne des informations sur l'environnement local de l'atome absorbeur.

Les spectres enregistrés au seuil K de l'yttrium (17080 eV) et au seuil L_{III} du gadolinium (7243 eV) pour les références et les échantillons ont été réalisés sur la ligne de lumière BL-11-1 du synchrotron italien Elettra situé à Trieste. L'anneau de ce synchrotron opère à 2/2.4 GeV sous un courant optimal de 300 mA. Les mesures ont été effectuées sous vide à basse température en mode transmission en utilisant un monochromateur Si(111). Deux chambres d'ionisation remplies par un mélange d'azote, d'hydrogène et d'argon ont été mises en œuvre (voir Figure IV.10).

Pour chaque seuil, les spectres EXAFS ont été enregistrés caractérisés par un temps de comptage de 2s avec une résolution de 3 eV. Typiquement, trois ou quatre spectres ont été collectés pour chaque échantillon afin d'obtenir un rapport signal sur bruit important.

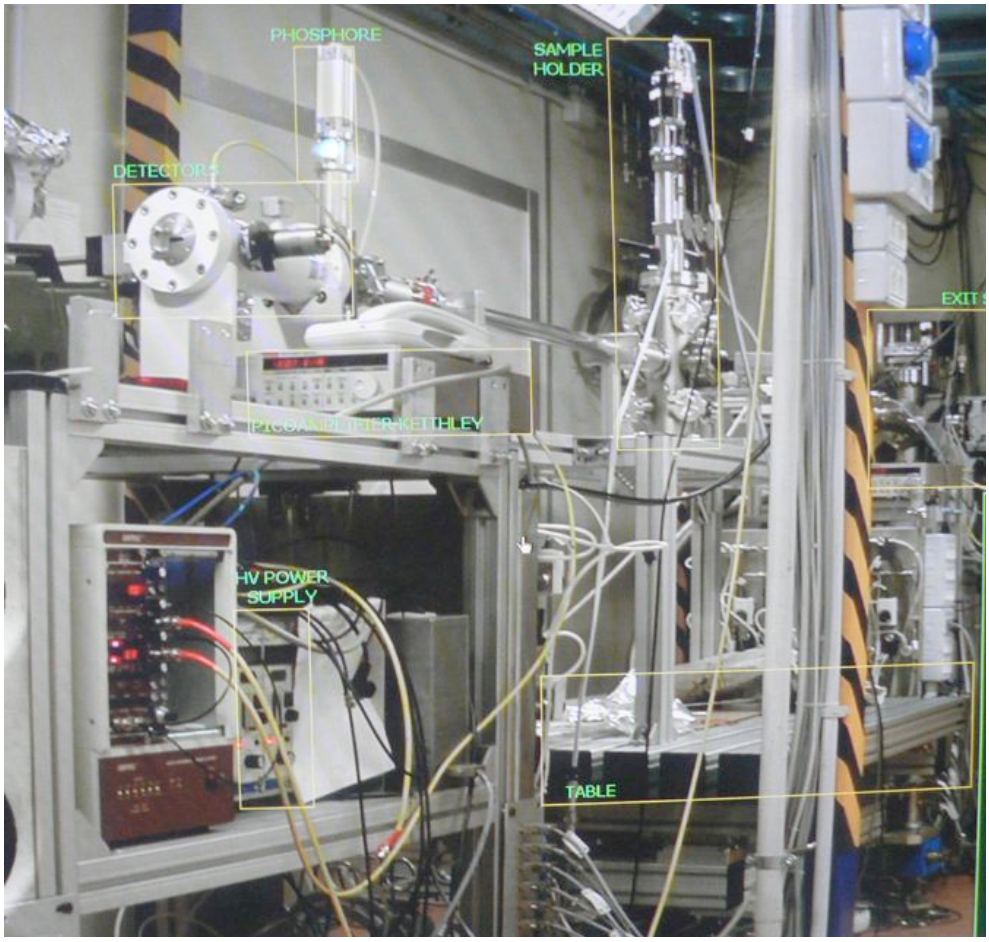


Figure IV.10 : Montage utilisé pour les expériences d'absorption X

Pour les poudres, la quantité nécessaire d'échantillons a été pesée, broyée et diluée dans le nitrure de bore, puis mise sous forme de pastilles dont l'épaisseur a été choisie telle que le saut au seuil soit proche de 1. Pour les mesures, les pastilles ont été entourées d'adhésif Kapton® puis placées dans un cryostat refroidi à l'azote liquide (voir Figure IV.11).

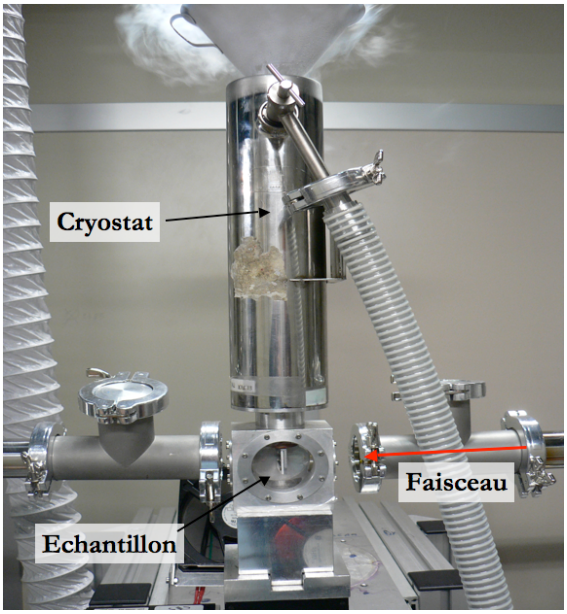


Figure IV.11 : Photographie du porte-échantillon utilisé en EXAFS pour travailler à basse température

✓ Formalisme de l'EXAFS et traitement du signal

Les spectres EXAFS ont été extraits et affinés à l'aide d'un logiciel reposant sur le formalisme décrit par Newville[161], le Sixpack[162].

Tout d'abord, les trois ou quatre spectres enregistrés sont moyennés. La transformation de l'énergie E en k est effectuée en déterminant l'énergie de seuil E_0 au maximum du pic d'absorption (en utilisant la dérivée seconde du spectre précédent pour déterminer le point d'inflexion au seuil). Une fonction linéaire a été utilisée pour extrapoler le pré-seuil. Ensuite, l'absorption atomique μ_0 a été modélisée par une fonction polynomiale, la normalisation a été faite par la méthode Lengeler-Eisenberger en définissant une fenêtre de Kaiser-Bessel appropriée. D'autre part, les programmes ATOMS[163] et FEFF6[164] ont été utilisés pour générer *ab initio* les phases et amplitudes pour les chemins de diffusion simples et multiples des composés ($LiYF_4$, $LiGdF_4$, YF_3 et GdF_3).

[161] cars9.uchicago.edu/xafs/xas_fun/xas_fundamentals.pdf

[162] S.M. Webb, *Physica Scripta* **115** (2005) 1011-1014.

[163] B Ravel, *Journal of Synchrotron Radiation* **8** (2001) 314-316.

[164] A.L. Ankudinov, B. Ravel, J.J. Rehr & S.D. Conradson, *Physical Review B* **58** (1998) 7565-7576.

Enfin, les ajustements EXAFS ont été réalisés en utilisant les affinements des moindres carrés de l'interface IFEFFIT[165]. Ces ajustements conduisent à la détermination des paramètres structuraux R (distance interatomique moyenne entre atomes absorbeur et rétrodiffuseur), N (nombre de coordination) et σ (facteur de Debye Waller) avec une précision de 1, 10 et 20% respectivement. La qualité de l'ajustement peut être évaluée à l'aide du facteur résiduel R_F qui doit être minimisé.

VIII - Techniques de microscopie

✓ Microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique en transmission (MET) est une technique de microscopie basée sur le principe de diffraction des électrons et pouvant atteindre un grossissement de x5 000 000. Elle consiste à placer un échantillon suffisamment mince sous un faisceau d'électrons utilisé en faisceau cohérent, et de visualiser soit l'hologramme obtenu qu'est la figure de diffraction dans le plan focal de l'objectif, soit d'utiliser une autre lentille pour obtenir la figure transformée de Fourier de la figure de diffraction observable par l'impact des électrons sur un écran fluorescent ou de l'enregistrer sur une plaque photo.

La limite de résolution dépend de la longueur d'onde de De Broglie des électrons, donc de leur tension d'accélération, elle serait donc de l'ordre de grandeur du picomètre dans un cas idéal. Mais en raison des fortes aberrations, elle n'est en réalité que de quelques Angströms.

La préparation des échantillons pour une observation au microscope électronique en transmission est une phase très importante. C'est elle qui déterminera en partie la qualité des résultats obtenus. Le faisceau d'électrons devant traverser l'échantillon, son épaisseur doit être idéalement de l'ordre de quelques nanomètres.

Les clichés MET ont été réalisés par le Centre d'Imagerie Cellulaire Santé (CICS) localisé à la Faculté de Médecine de Clermont-Ferrand. Les poudres ont été imprégnée dans une résine TAAB pendant une nuit à température ambiante puis l'inclusion en capsule a été réalisée grâce à un traitement de 4h à 37°C suivi de 2 jours à 60°C, des coupes ultrafines

[165] M. Newville, *Journal of Synchrotron Radiation* **8** (2001) 322-324.

(70 nm) ont ensuite été faites. Les échantillons sont alors placés sur des grilles de cuivre et de l'acétate d'uranyl et du citrate de plomb sont utilisés comme colorant. Les observations se font à l'aide d'un microscope électronique en transmission Hitachi H-7650 120 kV équipé d'une caméra latérale AMT HR 1k x 1k, avec une résolution de 0,2 nm et un agrandissement allant de x200 à x600 000.

✓ Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) fournie des informations sous forme d'images, résultant de l'interaction d'un faisceau d'électrons avec un volume microscopique de l'échantillon.

Le principe du MEB est de bombarder la surface de l'échantillon à observer par un faisceau d'électrons produit en appliquant une haute tension à un filament chaud de tungstène, et en accélérant les électrons émis par un champ électrique élevé (10-50 kV). L'utilisation du faisceau d'électrons nécessite que l'échantillon soit placé dans une chambre à vide pour l'observation. Les images des électrons qui sont réfléchis et ceux qui sont arrachés à la surface de l'échantillon sont ensuite numérisés lors du balayage.

Les clichés de microscopie électronique à balayage ont été réalisés au pôle technologique CASIMIR d'Aubière sur un microscope ZEISS SUPRA 55VP FEG (source à effet de champ type Shottky) à pression variable avec détecteurs SE, In lens, VPSE, et 4QBSD.

Cet appareil offre la possibilité d'observations :

- sous vide en mode HV (High Vacuum) : résolution de 1 nm avec une HT de 15 kV et sous une distance de travail de 2 mm, résolution de 1,7 nm avec une HT de 1 kV sous une distance de travail de 2 mm
- en pression variable (VPSE jusqu'à 40 Pa) : résolution de 2 nm à 30 kV avec le détecteur d'électrons secondaires pour mode pression variable. Le mode VP est utilisé pour l'observation d'échantillons non conducteurs sans aucune pulvérisation cathodique (carbone ou métal type Au, Pt, Pd...). Couplé à un système de microanalyse RX INCA 350 refroidi par un système DRYCOOL (résolution : 130 eV sur Mn, fenêtre STW de 1mm^2), le microscope permet de réaliser des analyses chimiques sur les produits.

Ces conditions de manipulations nous ont notamment permis d'analyser des films sans les détruire.

Annexe F : Appareillages utilisés pour les mesures de luminescence

I - Dispositif expérimental avec laser YAG à colorants

Les spectres d'émission ont été enregistrés en utilisant comme source excitatrice un laser à colorant pompé par un laser YAG:Nd^{3+} à impulsions (voir Figure IV.12). La fluorescence est analysée à angle droit par rapport à l'excitation grâce à un monochromateur JOBIN-YVON HR 1000 équipé d'un réseau de 1200 traits par mm et de dispersion inverse de 8 Å par mm. Les photons sont détectés par la photocathode d'un photomultiplicateur (PM) HAMAMATSU R1104. Un système d'échantillonnage du signal (BOXCAR PAR 162/164) (Figure IV.13) permet de résoudre les spectres avec un délai inférieur à 500 ns après l'impulsion laser. Le signal électrique fourni par le PM est échantillonné puis traité à l'aide d'une carte d'acquisition HEITHLEY DAS-1600. La manipulation est automatisée et pilotée par un ordinateur qui permet d'une part de commander le balayage en longueur d'onde du laser à colorant et du monochromateur, et d'autre part de contrôler l'acquisition des données.

Figure IV.12 : Laser à colorant pompé par un laser YAG:Nd^{3+} à impulsions

Figure IV.13 : Système d'échantillonnage du signal (BOXCR PAR 162/164)

Les spectres d'excitation ont été enregistrés avec le même dispositif expérimental en utilisant le laser à colorant ajustable.

Un mélange de colorant de Rhodamines 590 et 610, permettant de couvrir une plage de longueurs d'onde comprises entre 567 et 599 nm, est utilisé pour exciter l'europium trivalent dans les états $^5D_0$ et $^5D_2$ (Figure IV.14). Pour l'excitation dans l'état $^5D_2$, une cellule Raman (enceinte en acier inox remplie par de l'hydrogène sous une pression de 30 bars) est placée à la sortie du laser à colorant (Figure IV.15). La raie anti-Stokes 1 (459-480 nm) est alors sélectionnée pour réaliser l'excitation sélective du niveau $^5D_2$.

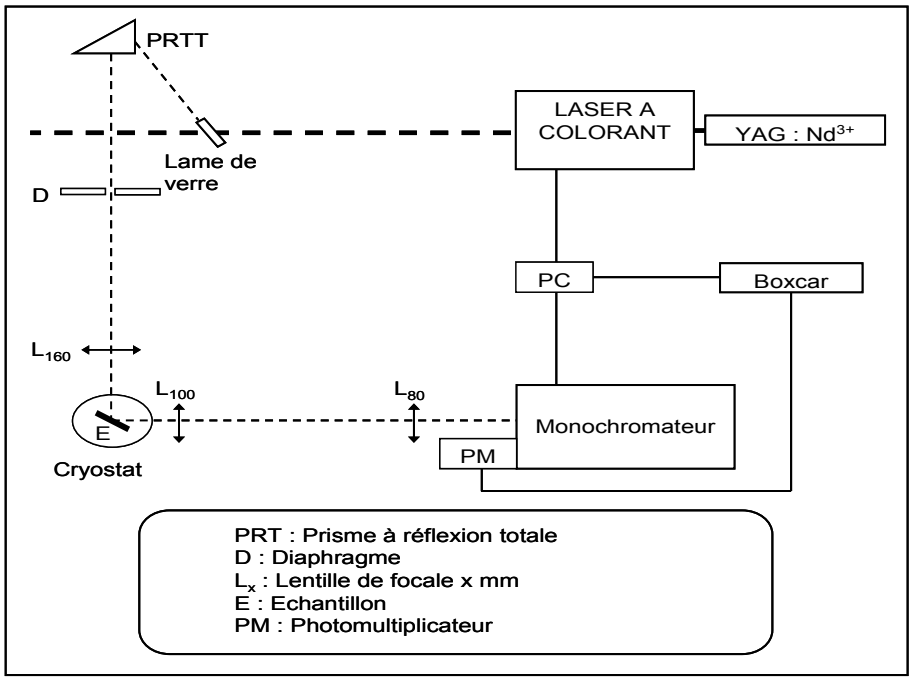


Figure IV.14 : Schéma de montage utilisé pour les mesures de fluorescence avec le laser à colorant

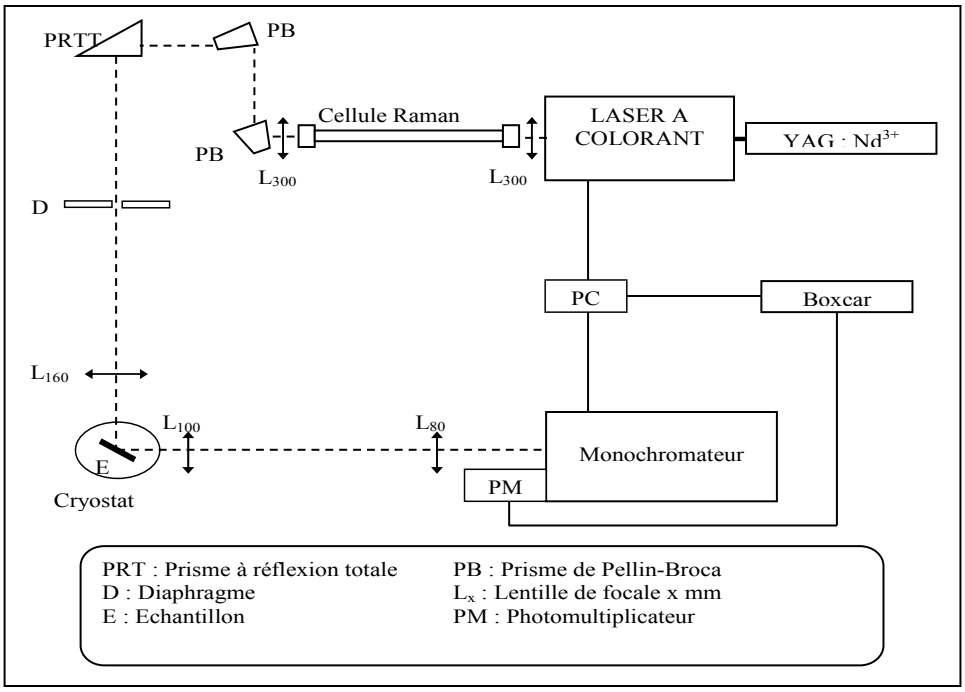


Figure IV.15 : Schéma du dispositif expérimental utilisé pour les mesures de fluorescence avec la cellule Raman

II - Dispositifs permettant l'étude VUV

Les mesures réalisées dans le domaine du VUV ont été effectuées au synchrotron allemand DESY situé à Hambourg: la ligne de lumière utilisée a été la ligne Superlumi d'Hasylab[13]. Les spectres d'excitation et d'émission ont été enregistrés à température entre 300 K et 8 K.

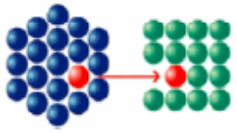
Les spectres d'émission ont été enregistrés dans la gamme de longueur d'onde 450 - 750 nm en utilisant un monochromateur-spectrographe SpectraPro-308 (Acton Research Corporation) équipé d'une caméra CCD (Princeton Instruments) refroidie à l'azote liquide en guise de détecteur. Pour les spectres d'excitation, la luminescence a été détectée par un photomultiplicateur HAMAMATSU R6358P PMT sur une gamme de longueur d'onde 150 - 320 nm. Les spectres d'excitation ont été enregistrés à l'aide d'un monochromateur inclus dans un montage McPherson 15° (résolution de 3,2 Å).

III - Mesure des déclins de fluorescence

Il s'agit d'enregistrer la courbe donnant la variation de l'intensité de fluorescence en fonction du temps en utilisant le laser à colorant comme source d'excitation. Le signal fourni par le photomultiplicateur est transmis à un oscilloscope numérique, LECROY de type 9310 A, qui permet de mesurer des déclins sur une gamme de temps allant de 0,1 µs à 1 s. Cet appareil offre également la possibilité de réaliser une acquisition sur un grand nombre de pulsation laser, la moyenne calculée permettant d'améliorer le rapport signal sur bruit. Les résultats des acquisitions sont ensuite traités à l'aide du logiciel ORIGIN 7.5 également utilisé pour le traitement des spectres d'émission et d'excitation.

Chapitre V :

Valorisation des compétences



Association Bernard Gregory
www.abg.asso.fr

Valorisation des compétences
«un nouveau chapitre de la thèse ®»

Elaboration par procédé sol-gel de fluorures de type $ALnF_4$ (A = Li, Na et Ln = Y, Gd) et de composite $SiO_2/LiGdF_4$ dopés par des ions de terres rares pour applications optiques

Sophie LEPOUTRE

Ecole doctorale des Sciences Fondamentales
Université Blaise Pascal de Clermont-Ferrand
Laboratoire des Matériaux Inorganiques

Mentor : Maria BACHMANN
Directeurs de thèse : Damien BOYER et Rachid MAHIOU

Sommaire

I - Introduction **211**

II - Cadre général et enjeux de ma thèse **211**

II- 1 - Moi dans ce contexte *211*

II- 2 - Présentation succincte du sujet *212*

II- 3 - Ma thèse dans son contexte *213*

III - Déroulement, gestion et coût de mon projet **215**

III- 1 - Préparation et cadrage du sujet *215*

III- 2 - Conduite du projet *216*

III- 3 - Evaluation et prise en charge du coût du projet *216*

IV - Expériences annexes **218**

IV- 1 - Formations de l'école doctorale, du CIES et du département *219*

IV- 2 - Expérience d'enseignement *220*

V - Compétences, savoir-faire, qualités professionnelles et personnelles ... **222**

VI - Résultats, impact de ma thèse **223**

VII - Conclusion **224**

I - Introduction

La **réflexion sur les compétences** et **le savoir-faire personnel** acquis au cours de la formation doctorale constituent la première étape d'une démarche de recherche d'emploi.

Ce document expose de manière synthétique et structurée les enseignements que j'ai pu tirer de cette première expérience professionnelle qu'est le doctorat. En effet, une thèse est une formation approfondie à la recherche dont la préparation se déroule dans un cadre professionnel. La formation doctorale apprend à élaborer, fonder et réaliser de nouveaux concepts ou de nouvelles méthodes et à en assurer la mise en valeur sous forme de produits et d'articles. Elle dure en général trois ans et exige un travail de recherche original sous la direction d'un directeur de thèse, parfois un service d'enseignement et dans tous les cas, une participation active et professionnelle à la vie de votre laboratoire d'accueil.

La réflexion menée ici sur cette **expérience de jeune chercheur** vise au final à définir et construire mon projet dans la perspective de ma future vie professionnelle.

II - Cadre général et enjeux de ma thèse

II- 1 - Moi dans ce contexte

Mon désir de m'orienter vers une carrière de chercheur s'est révélé lors de la découverte de ce métier au cours de mon stage de maitrise. En effet, j'ai eu l'occasion durant cette formation d'avoir un premier aperçu des différentes tâches afférentes à un chercheur.

J'ai pu me rendre compte que pour mener à bien ces missions, le chercheur réalise, dans son laboratoire ou sur le terrain, et en fonction du domaine dans lequel il travaille et des techniques qu'il utilise, des activités très diversifiées : il définit des sujets de recherche, élabore des protocoles en concertation avec les ingénieurs et techniciens de son équipe, réalise

des expériences, analyse et interprète les résultats, rédige et publie des articles, participe et intervient dans des colloques et séminaires…

Ce premier contact avec le monde de la recherche m'a donc permis de découvrir, de mettre en œuvre et de développer une partie des compétences nécessaires au bon déroulement d'un projet. J'ai pu ainsi m'apercevoir que l'autonomie, la curiosité et la persévérance, qui sont des traits de caractère que je possède, sont en parfaite adéquation avec le travail d'un chercheur.

Ainsi, j'ai pris la décision de poursuivre ma formation par un DEA (Diplôme d'Etudes Approfondies) pendant lequel j'ai effectué un stage de neuf mois en laboratoire universitaire. Ce stage a été déterminant pour le choix de mon sujet de thèse.

En effet, j'ai découvert la chimie du sol-gel au cours de cet apprentissage et me suis donc orientée vers un sujet de doctorat me permettant de mettre en application mes acquis dans ce domaine. Cependant, souhaitant développer de nouvelles compétences, je me suis donc orientée vers un sujet me permettant de renforcer mon **savoir-faire en chimie du sol-gel** et d'**acquérir des nouvelles connaissances** dans un domaine qui m'était jusqu'alors peu connu, **l'optique**.

II- 2 - Présentation succincte du sujet

Mon sujet de doctorat s'inscrit dans le domaine de la chimie des matériaux, l'objectif est de synthétiser des matériaux appelés luminophores capables d'émettre de la lumière visible suite à l'absorption d'une grande quantité d'énergie produite par une décharge électrique dans un mélange de gaz (néon-xénon).

Ce mélange est déjà utilisé dans les écrans à plasma et semble être un candidat idéal, car non-toxique, pour l'élaboration de nouvelles lampes fluorescentes. En effet, les lampes fluorescentes actuelles contiennent du mercure, dangereux pour l'environnement. Il convient donc de trouver des solutions alternatives.

Si l'utilisation du **plasma néon-xénon** est une solution, il est néanmoins nécessaire d'améliorer les performances des matériaux qui assurent la transformation de l'énergie produite après excitation du mélange gazeux en lumière visible (couleur).

Les nuances de couleurs existantes au sein des écrans à plasma et la lumière artificielle produite par les lampes fluorescentes sont le résultat d'un mélange de trois luminophores émettant respectivement dans le bleu, le vert et le rouge. Or, les matériaux actuellement utilisés se trouvent altérés par l'énergie produite par la décharge plasma (UltraViolet du Vide : VUV) et les rendements lumineux sont inférieurs à ceux obtenus dans les téléviseurs à tube cathodique et les lampes néons fonctionnant grâce à l'énergie produite par l'excitation des atomes de mercure. De plus, le rendu de couleur n'est pas optimal.

Afin de pallier à ces inconvénients, une des solutions est de synthétiser des luminophores qui résistent à des irradiations de haute énergie et qui présentent des rendements lumineux élevés sous excitation VUV.

Mon projet de thèse consiste donc à élaborer ce type de matériaux, plus particulièrement un **luminophore** émettant dans le domaine visible du rouge, grâce à une voie de synthèse récemment développée appelée procédé **sol-gel**. L'intérêt de ce procédé en comparaison avec la voie solide, qui consiste à chauffer un mélange poudreux de précurseurs afin de synthétiser le matériau de composition désiré, est que la synthèse se fait en solution. Cela permet un meilleur contrôle de la microstructure, de la pureté et de l'homogénéité du matériau et donc les propriétés physico-chimiques sont améliorées.

De plus, les mises en forme sont variées (films, poudres, fibres…) ce qui offre la possibilité d'adapter la configuration à la demande.

II- 3 - Ma thèse dans son contexte

Mes travaux de recherche s'effectuent au sein du **Laboratoire des Matériaux Inorganiques** de l'Université Blaise Pascal (UMR CNRS 6002).

L'essentiel de l'activité du laboratoire se regroupe autour des trois thèmes suivants:

- Matériaux pour l'optique,
- Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL),
- Synthèse sous atmosphère de fluor/fluorure.

D'une façon générale, les axes de recherches se développent principalement vers la synthèse et la caractérisation physico-chimique de nouveaux matériaux inorganiques dont les applications peuvent se situer dans le domaine de l'optique (luminophores,

photoprotection,…), de la catalyse et de l'environnement (HDL), du magnétisme ou du stockage de l'énergie (fluorures).

Ces recherches ont pu se développer de manière satisfaisante grâce, non seulement, au soutien de base financier du MENRT (Ministère de l'Education Nationale, de la Recherche et de la Technologie) et du CNRS (Centre National de la Recherche Scientifique), mais aussi en grande partie grâce à d'autres sources de financements comme les contrats européens, les contrats régionaux ainsi que les contrats industriels. De plus, le laboratoire est porteur du projet MASCIF (Matériaux Avancés, Synthèse et Caractérisation, de l'Innovation aux Fonctionnalités) qui réunit plusieurs laboratoires clermontois de différentes disciplines (Chimie et Physique).

La thématique **Matériaux pour l'optique**, dans laquelle s'inscrit mon travail de thèse, regroupe deux préoccupations principales, à savoir : les matériaux luminescents à vocation de luminophores et les couches minces.

Ces recherches suscitent un intérêt certain tant pour leur aspect fondamental que pour les applications importantes dont elles font l'objet. Elles correspondent à une orientation qui sera maintenue ces prochaines années sur le développement de matériaux par de nouvelles techniques de synthèse, notamment le procédé sol-gel, et de mise en forme de revêtements. Ainsi, mon projet de thèse fait partie intégrante de cette thématique qui vise à améliorer les performances des matériaux par une maîtrise des protocoles de synthèse.

Le laboratoire fonctionne de manière autonome en ce qui concerne l'élaboration, la caractérisation physico-chimique et cristallographique des matériaux ainsi que pour l'étude de leurs propriétés optiques. Cependant, la nécessité d'employer différentes techniques pointues de caractérisation, étape essentielle de l'élaboration et du développement de ces nouveaux matériaux, se concrétise dans le cadre d'étroites collaborations menées avec des laboratoires spécialisés.

Ainsi, sous la direction de mes deux encadrants de thèse, l'essentiel de mes recherches a donc été réalisé au laboratoire me permettant donc de bénéficier d'une grande autonomie.

Certaines analyses nécessitant l'emploi d'appareils spécifiques (rayonnement à haute énergie : synchrotron) ont été effectuées en Allemagne et en Italie grâce au soutien financier de la Communauté Européenne.

De plus, un projet entre notre laboratoire et le Laboratoire des Sciences Céramiques au **Japon** m'a offert l'opportunité de réaliser **un stage** d'une durée de **quatre mois** grâce à un financement collectif du CNRS et de la JSPS (Société Japonaise pour la Promotion de la Science).

III - Déroulement, gestion et coût de mon projet

III- 1 - Préparation et cadrage du sujet

En sciences dites exactes, le sujet de thèse est en général inscrit directement dans l'activité d'une équipe structurée. Souvent mais pas systématiquement, il s'inscrit dans une continuité et prolonge une ou plusieurs thèses en cours ou récemment soutenues.

Le sujet en lui même est précisément défini. Les problèmes qui seront abordés sont, au moins pour la première partie de la thèse, clairement énoncés. Le directeur de thèse a une vision assez précise, sans toutefois être rigide, du plan de travail sur 12 à 18 mois. Ensuite, le sujet devient plus ouvert car les incertitudes quant à l'avancement du domaine sur 3 ans nécessitent de prévoir un espace suffisamment large pour la fin du projet.

Le projet scientifique est donc relativement précis et le sujet est bien défini avant le début de la thèse.

L'investissement du directeur de thèse est primordial. En effet, il a un triple rôle :

- Assurer le suivi scientifique du doctorant et surveiller l'avancement de ses travaux.
- Former le thésard au métier de chercheur : il explique comment mener à bien son projet, expose les règles de fonctionnement du laboratoire, et les codes de déontologie du monde scientifique.
- Permettre un «appui » : il a une fonction clef pour la poursuite de la future carrière scientifique du doctorant. Il doit l'aider à préciser son projet professionnel, et ce quelle que soit la voie que le doctorant choisira.

Mon cas personnel est effectivement en accord avec les grandes lignes évoquées ci-dessus.

III- 2 - Conduite du projet

Ainsi, au cours d'un premier entretien avec mes encadrants, le sujet qui avait déjà été défini avant mon arrivée m'a été exposé en détail et un planning sur un an a été mis en place.

Un travail préliminaire consistant à étudier la littérature en rapport avec les tendances liées au sujet a permis de dresser un état de l'art. Cette première démarche est nécessaire afin de s'imprégner du sujet et de se familiariser avec le ou les domaines concernés.

Ensuite, après avoir été formée aux différentes techniques nécessaires à mon travail, j'ai pu commencer les expérimentations et gérer mon travail et mon temps de manière autonome.

Les nouvelles directions à explorer ont été envisagées en fonction de l'avancement des travaux et décidées d'un commun accord entre mes directeurs et moi-même.

Les travaux ont été cependant légèrement ralentis et rythmés par le besoin d'utiliser un rayonnement synchrotron dont l'accès est limité. En effet, il est nécessaire de soumettre un dossier mettant en avant les grandes lignes du projet et d'obtenir la validation de ce dernier afin qu'un créneau de manipulation soit accordé.

De plus, dès le début de ma thèse, mes encadrants m'ont fait part de leur désir de mettre en place une collaboration avec le Laboratoire des Sciences Céramiques de l'Université de Keio au Japon. Ainsi, j'ai eu l'opportunité de monter un projet de stage dont le dossier a été examiné par une commission de spécialiste du CNRS et de la JSPS. L'acceptation du projet a donc donné suite à un stage de quatre mois au cours de ma deuxième année de doctorat.

III- 3 - Evaluation et prise en charge du coût du projet

Le personnel du Laboratoire des Matériaux Inorganiques regroupe vingt-quatre chercheurs (enseignants-chercheurs, ingénieurs et chercheurs CNRS), trois techniciens et une

gestionnaire. Au sein même de l'équipe Matériaux pour l'optique, on compte onze permanents et nous sommes quatre étudiants en thèse.

Pour ma part, mon travail a été encadré par mes deux directeurs de thèse Rachid Mahiou, Directeur de Recherche CNRS en charge de la direction du Laboratoire et Damien Boyer, Maître de Conférences à l'ENSCCF. Au cours de mes recherches, j'ai également été amenée à travailler en collaboration avec mes collègues qui ont pris en charge certaines analyses spécifiques nécessitant des connaissances propres au maniement des appareils. Enfin, au cours de mon stage au Laboratoire des Sciences Céramiques, le suivi des travaux a été supervisé par Shinobu Fujihara, Assistant Professeur à l'Université de Keio.

Leur investissement personnel semble difficile à estimer d'un point de vue budgétaire, ainsi le Tableau V.1 donne une estimation du temps consacré à l'encadrement de mon doctorat et non le coût financier.

Tableau V.1: Investissement en temps des encadrants

Intervenants	Investissement en temps
Damien Boyer	Un jour par semaine
Rachid Mahiou	½ journée par semaine
Shinobu Fujihara	2 heures par semaine (stage de 4 mois)

Concernant les dépenses spécifiques liées au bon déroulement de mes travaux de recherche, le Tableau V.2 en donne une estimation. Il met en avant le budget dispensé par les différentes institutions qui a permis le financement de mon doctorat.

Tableau V.2 : Coûts du doctorat

Institutions	Objets	Coûts
Financement de l'école doctorale	Nouveau chapitre de thèse	400 €
	Participation aux frais de séminaires	700 €
Coût pour le laboratoire	Produits + Infrastructures + Prestations + Publications	11000 €
	Déplacements + Congrès	4000 €
	Soutenance	2000 €
Financements externes	CNRS / JSPS	14000 €
	Communauté européenne	1000 €
Financement du ministère	Salaire recherche doctorant	50000 €
	Salaire enseignement doctorant	12000 €
	Salaires encadrants	8000 €
	Charges sociales	22000 €
COÛT TOTAL MOYEN : 125 100 €		

IV - Expériences annexes

La formation doctorale ne se limite pas uniquement aux activités de recherche menées en laboratoire. En effet, au cours des trois ans de thèse, un certain nombre de stages doit être validé dans le cadre de l'école doctorale et du département mais également par le CIES pour les thésards recrutés en tant que moniteurs.

En tant que monitrice, j'ai donc été amenée à suivre 7 stages proposés par le CIES dont quatre également validés par l'école doctorale. J'ai suivi quatre autres formations supplémentaires dispensées par l'école doctorale et enfin deux au sein de mon département de chimie.

Il faut encore ajouter à tous ces stages, l'expérience acquise au cours des heures d'enseignement.

IV- 1 - Formations de l'école doctorale, du CIES et du département

L'ensemble des formations suivies peut être séparé en deux catégories intitulées respectivement modules socio-professionnels et modules scientifiques transverses.

Concernant la première catégorie, j'ai fait le choix de suivre les modules suivants :

- Démarche qualité dans les entreprises et dans les activités de recherche
- Prévention des risques professionnels
- Insertion professionnelle
- Communication

En sciences transverses, j'ai validé les modules :

- Caractérisations physico-chimiques des matériaux
- Caractérisations des surfaces
- Matériaux hybrides et bio-inspirés
- Chimie thérapeutique
- Philosophie et sciences
- Manipulation d'images numériques à vocation de diffusion scientifique (Photoshop)
- Fonctions avancées de traitement de texte, gros documents (Word)
- Méthodologie d'insertion de différents types d'objets dans des logiciels de traitement de texte (Word) et de présentation (Powerpoint)

Le contenu des stages proposés est très varié : outils multimédias pour l'enseignement, formation de la personne et relation aux autres, aide à l'insertion professionnelle, connaissance des métiers et des risques mais aussi pédagogie et didactique propre à chacune des disciplines et élargissement des connaissances à des domaines plus ou moins proches de notre discipline.

De plus, ces stages permettent de rencontrer d'autres moniteurs et thésards de différentes disciplines et/ou de différents établissements autour d'une action de formation commune.

IV- 2 - Expérience d'enseignement

J'ai effectué mon service d'enseignement à l'Institut Universitaire de Technologie (IUT) de Clermont-Ferrand au sein du département Mesures Physiques dirigé par Hubert Coitout.

L'IUT Mesures Physiques prépare les étudiants au diplôme de DUT et dispose de deux options : Techniques Instrumentales (TI) et Matériaux et Contrôle Physico-Chimiques (MCPC). Le nombre de place en première année est limité à une centaine d'étudiants, ce qui fait de l'IUT une petite entité.

J'ai eu l'opportunité de diriger les travaux pratiques de chimie en 1ére année et en 2éme année option TI.

L'enseignement pratique représente environ la moitié du volume horaire de la formation des étudiants. Ils travaillent par groupe de deux sur du matériel de laboratoire ou industriel et doivent mener à bien les expériences décrites dans leur fascicule pour ensuite présenter leurs résultats sous forme de compte-rendu.

Les enseignements dont j'ai été chargée sont les suivants :

- ✓ **1ére année :**

1er semestre : Travaux pratiques de dosage : Initiation à la volumétrie, Dosage acide-base :

- Acidimétrie-Alcalimétrie
- Manganimétrie
- Iodométrie
- Compléxométrie

2éme semestre : Travaux pratiques de Chimie :

- Densité
- Séparation électrolytique
- Calorimétrie
- pH-métrie (Indicateurs colorés – Effet tampon)

- Potentiométrie
- Méthodes conductimétriques (Conductivité des électrolytes – Cinétique du 2ème ordre)
- Cinétique du 1er ordre
- Micrographie

✓ **2éme année, option TI :**

1er semestre : Travaux pratiques de physico-chimie :

- Titrages conductimétriques et pHmétriques
- Titrages ampérométriques
- Titrage avec un échangeur d'ions
- Dosage colorimétrique
- Photométrie de flamme
- Chromatographie en Phase Gazeuse

L'encadrement des travaux pratiques nécessite au préalable de réaliser soi-même les manipulations afin de mieux se rendre compte des difficultés que vont rencontrer les élèves au cours de la séance.

Lors de la première séance, on se doit de rappeler les règles de sécurité à respecter au sein d'un laboratoire.

Ensuite, les explications essentielles au démarrage du TP sont communiquées à chaque groupe puis des éclaircissements sont fournis au cours de la séance en fonction des obstacles rencontrés par l'étudiant.

La correction des compte-rendus et la surveillance des examens de TP font également partie des taches incombées aux moniteurs.

De plus, à la différence des deux premières années, au cours de la dernière année les séances étaient encadrées par un seul enseignant. Ainsi, la charge de travail est plus importante du fait de diriger seule toute la séance mais l'expérience n'en est que plus enrichissante.

J'ai également eu l'opportunité d'assister aux jurys de fin d'année des 1ére et 2ème année et à certaines soutenances de stage d'étudiants de 2ème année.

Ce premier contact avec le monde de l'enseignement au cours de mes travaux de thèse m'a permis de me faire un aperçu global du métier d'enseignant-chercheur. Ce fût pour moi une expérience très enrichissante qui m'a donné le goût à l'enseignement.

V - Compétences, savoir-faire, qualités professionnelles et personnelles

Durant ma formation doctorale, j'ai donc acquis certaines compétences professionnelles et personnelles qui sont détaillées ci-dessous.

- ✓ **Compétences acquises au cours de ma formation universitaire :**

  - Connaissances générales en chimie.
  - Langues : Anglais (grille de niveau B2) et Espagnol (Notions)
  - Informatique : Expérience des logiciels Word, Powerpoint Origin et Excel.

- ✓ **Compétences scientifiques et techniques acquises en laboratoire :**

  - Synthèse par procédé sol-gel : élaboration de matériaux (fluorures, composites et silice mésoporeuse) sous forme de poudres et de couches minces (spin-coating, dip-coating et spray). Ceci implique une compréhension du procédé et une maitrise des techniques de contrôle et de dépôt.
  - Synthèse sous atmosphère de fluor.
  - Luminescence (propriétés optiques des éléments lanthanidiques) : émission et excitation, appréhension des mécanismes de désexcitation, mesures de déclins.
  - Techniques de caractérisation : maîtrise des techniques d'analyse par Diffraction des Rayons X (DRX), Spectroscopies Infra-Rouge (IR) et Raman, Ellipsométrie ; capacité à analyser les résultats obtenus par Micropscopie Electronique à Balayage (MEB) et à Transmission (MET), Résonnance Magnétique Nucléaire (RMN), Résonnance Paramagnétique Electronique (RPE) et analyses thermiques (ATG-ATD).

✓ **Compétences transversales :**

- Mener à bien un projet scientifique : Définir le sujet de recherche, élaborer des protocoles, réaliser des expériences, analyser et interpréter les résultats. Gérer le temps imparti en mettant en place un échéancier.
- Travailler en équipe : Mener des projets communs. Avoir des discussions scientifiques.
- Diffuser l'information scientifique : Rédiger et publier des articles, participer et intervenir dans des colloques et séminaires nationaux et internationaux. Valoriser les résultats.
- Transmettre des connaissances : Enseigner les bases de la chimie à des étudiants.

✓ **Compétences personnelles :**

Au cours de cette première expérience dans le milieu de la recherche, on est amené à conduire à bien une mission dans un domaine où l'on peut être novice ce qui nécessite un investissement total. Ainsi, l'autonomie, la curiosité et la persévérance sont des qualités personnelles qui se sont révélées indispensables et que j'ai pu développer et renforcer au cours de mes travaux de recherche.

VI - Résultats, impact de ma thèse

Un doctorat est une première expérience professionnelle qui donne un aperçu global du métier d'enseignant-chercheur.

Production scientifique, valorisation des résultats, diffusion de l'information scientifique et formation par la recherche sont les principales missions du chercheur.

A côté des activités centrées sur la production scientifique, le chercheur participe également à la formation des doctorants et peut dispenser un enseignement universitaire.

Ainsi le chercheur contribue au développement des connaissances et à leur transfert dans tous les domaines contribuant au progrès de la société mais aussi à leur transfert dans les entreprises. Une autre de ses missions est la diffusion de l'information dédiée à la culture scientifique et technique.

Le travail de recherche peut donc avoir un impact plus ou moins important sur la société.

Dans mon cas, si les matériaux développés répondent aux normes requises pour être utilisés au sein des systèmes d'éclairage et de visualisation, cela pourrait avoir des retombées économiques et environnementales.

Suite à cette expérience acquise grâce à mon doctorat, je souhaite mettre à profit mes compétences au sein d'une équipe de recherche en milieu universitaire en postulant au statut de maître de conférences ou de chargé de recherche.

L'autre option que j'envisage également serait d'intégrer une équipe de recherche et développement au sein d'une entreprise.

VII - Conclusion

L'expérience de ce nouveau chapitre est particulièrement intéressante. En effet, elle permet de prendre du recul sur nos travaux de thèse en considérant cette expérience non seulement comme une formation universitaire supplémentaire mais également comme une première expérience professionnelle, chose qui n'est pas forcément évidente avant de faire la démarche. C'est une formation très enrichissante permettant de mettre en évidence les connaissances acquises au cours de notre formation universitaire et plus particulièrement de valoriser cette première expérience en tant que chercheur que représente le doctorat.

Tables des illustrations

Figures

Figure I.1 : Représentation schématique d'un tube fluorescent 10
Figure I.2 : Représentation schématique d'un tube cathodique 12
Figure I.3 : Spectre d'émission caractéristique d'un plasma Ne-Xe 14
Figure I.4 : Lampe PLANON® 15
Figure I.5 : Représentation schématique d'une lampe à décharge de xénon 16
Figure I.6 : Représentation schématique d'un écran à plasma 18
Figure I.7 : Description du fonctionnement en réflexion d'un sous-pixel 19
Figure I.8 : Schéma des niveaux d'énergie de Pr^{3+}, mettant en évidence la possibilité du doublage de photon 24
Figure I.9 : Représentations de la structure cristalline de $LiLnF_4$ dans le système quadratique projetée suivant (a) [100] et (b) [001] 28
Figure I.10 : Représentations de la structure cristalline de $NaLnF_4$ (Ln = Y, Gd) dans le système hexagonal 31
Figure I.11 : Représentation de la structure cristalline de $NaLnF_4$ dans le système cubique 33
Figure I.12 : Diagrammes des niveaux d'énergie de deux types d'ions de terres rares (I et II) illustrant le mécanisme de division de photons par transfert d'énergie 34
Figure I.13 : Diagramme des niveaux d'énergie du système Er^{3+}-Gd^{3+}-Tb^{3+}, illustrant la possibilité de doublage de photons par transferts d'énergie après excitation dans l'état $4f^{10}5d$ de l'Er^{3+} 37
Figure I.14 : Diagramme des niveaux d'énergie du système Gd^{3+}-Eu^{3+}, illustrant la possibilité de doublage de photons par un transfert d'énergie en deux étapes après excitation du Gd^{3+} dans le niveau ^6G_J . 38
Figure I.15 : Diagramme partiel des niveaux d'énergie de l'ion Eu^{3+} dans un cristal de $LaCl_3$ 40
Figure I.16 : La transition sol-gel et ses produits 54
Figure I.17 : Schéma représentant le principe a) de l'enduction centrifuge et b) du trempage-retrait pour la préparation de film mince 55
Figure I.18 : Synthèse de fluorures métalliques par post-fluoration d'oxydes métalliques préparés par voie sol-gel 57
Figure I.19 : Synthèse de fluorures métalliques par décomposition thermique d'un fluoroacétate métallique préparé par voie sol-gel 58
Figure II.1 : Schéma du protocole de synthèse pour l'élaboration par voie sol-gel de fluorures de formulation $LiYF_4$ ou $LiGdF_4$ 66
Figure II.2 : Diffractogrammes X de fluorures synthétisés avec différents précurseurs fluorés 68
Figure II.3 : Zoom de la partie marquée par un rectangle sur la Figure II.2 69

Figure II.4 : Diffractogrammes X en fonction de la composition en précurseurs 70
Figure II.5 : Diffractogrammes X de la poudre $LiYF_4$ 72
Figure II.6 : Diffractogrammes X de la poudre $LiGdF_4$ 72
Figure II.7 : Schéma du dispositif expérimental utilisé pour la synthèse de matériaux par le procédé sol-gel 73
Figure II.8 : Spectres IR en transmission des phases $LiYF_4$ (a) xérogel, traitées (b) à 300°C et (c) à 550°C sous F_2 76
Figure II.9 : Spectres IR en transmission des phases $LiGdF_4$ (a) xérogel, traitées (b) à 300°C et (c) à 550°C sous F_2 76
Figure II.10 : Spectres IR lointain en transmission de la série $LiYF_4$ synthétisée par voie sol-gel : (a) xérogel, (b) 300°C, (c) 550°C et (d) synthétisée par voie solide 78
Figure II.11 : Spectres IR lointain en transmission de la série $LiGdF_4$ synthétisée par voie sol-gel : (a) xérogel, (b) 300°C, (c) 550°C et (d) synthétisée par voie solide 78
Figure II.12 : Spectres de diffusion Raman de $LiYF_4$ (a) xérogel et (b) traité à 550°C sous F_2 80
Figure II.13 : Spectres de diffusion Raman de $LiYF_4$ traité 20h à 550°C sous F_2 81
Figure II.14 : Spectres RMN du ^{19}F enregistrés en mode statique (Séquence simple $\pi/2$ – acquisition – temps de recyclage D_1=20 s) 83
Figure II.15 : Spectres RMN enregistrés en rotation à l'angle magique 85
Figure II.16 : Spectres RPE des échantillons $LiYF_4$ traités à 300°C (courbe noire) et 550°C (courbe rouge) sous F_2 86
Figure II.17 : Spectres RPE des échantillons $LiGdF_4$ xérogel (courbe noire) et traité à 550°C (courbe rouge) sous F_2 87
Figure II.18 : Spectre RPE du xérogel de $LiYF_4$:Gd^{3+} (1%) 88
Figure II.19 : Spectre RPE du composé $LiYF_4$:Gd^{3+} (1%) traité 20h à 550°C sous F_2 89
Figure II.20 : (a) Oscillations EXAFS et (b) modules des transformées de Fourier correspondant enregistrés au seuil K de l'yttrium 90
Figure II.21 : (a) Oscillations EXAFS et (b) modules des transformées de Fourier correspondant enregistrés au seuil L_3 du gadolinium 90
Figure II.22 : Données expérimentales (lignes pleines) et affinées (lignes pointillées) des oscillations EXAFS $k^3\chi(k)$ pour les échantillons (a) à base d'yttrium et (b) de gadolinium calcinés à 300°C 91
Figure II.23 : Affinements (lignes pointillées) des oscillations EXAFS sur la première sphère de coordination pour les séries $LiYF_4$ et $LiGdF_4$ 93
Figure II.24 : Images MEB de poudres $LiGdF_4$: Eu^{3+} (a) non traité et (b) calcinée 20h à 550°C sous F_2 enregistrées avec un agrandissement de 25000X 95
Figure II.25 : Dispositif expérimental utilisé pour les dépôts par « dip-coating » 96
Figure II.26 : Dispositif expérimental utilisé pour les dépôts par « spin-coating » 97
Figure II.27 : Dispositif expérimental utilisé pour les dépôts par « spray » 98
Figure II.28 : Diffractogrammes X des différents revêtements après 20h et 35h de traitement à 550°C sous F_2 100

Figure II.29 : Images MEB d'un film $LiGdF_4:Eu^{3+}$ (0,5%) déposé par dip-coating (a) non traité et (b) calciné 10h à 550°C sous F_2 enregistrées avec un agrandissement de 50000X 101

Figure II.30 : Images MEB d'un film $LiGdF_4:Eu^{3+}$ (0,5%) déposé par spin-coating (a) non traité et (b) calciné 10h à 550°C sous F_2 enregistrées avec un agrandissement de 50000X 101

Figure II.31 : Images MEB d'un film $LiGdF_4:Eu^{3+}$ (0,5%) déposé par spray (a) non traité et (b) calciné 10h à 550°C sous F_2 enregistrées avec un agrandissement de 50000X..... 102

Figure II.32 : Clichés MEB de la tranche des films $LiGdF_4:Eu^{3+}$ (0,5%) déposés par (a) dip-coating (x 30000), (b) spin-coating (x 30000) et (c) spray (x 20000) 102

Figure II.33 : Spectres IR enregistrées en mode ATR d'un film $LiGdF_4:Eu^{3+}$ (0,5%) déposé par dip-coating (a) non traité et (b) traité à 550°C sous F_2..... 104

Figure II.34 : Schéma du protocole de synthèse pour l'élaboration de fluorures de formulation $LiGdF_4$ à partir d'acétates métalliques 106

Figure II.35 : Diffractogrammes X mettant en évidence l'influence de la température sur la formation de la phase $LiGdF_4$ 107

Figure II.36 : Diffractogrammes X mettant en évidence du rapport molaire Li^+/Gd^{3+} sur la formation de la phase $LiGdF_4$ 109

Figure II.37 : Diffractogrammes X de la phase $LiGdF_4$ en fonction du temps de traitement thermique sous N_2..... 110

Figure II.38 : Spectres IR de $LiGdF_4$ (a) xérogel, (b) traité à 300°C et (c) à 500°C sous N_2..... 111

Figure II.39 : Spectres de diffusion Raman de $LiGdF_4$ (a) xérogel, (b) traité à 300°C et (c) à 500°C sous N_2 112

Figure II.40 : Diffractogrammes X des films calcinés 10 minutes sous N_2 à différentes températures 114

Figure II.41 : Diffractogrammes X des films calcinés à 500°C en fonction du temps de traitement 115

Figure II.42 : Schéma du protocole de synthèse pour l'élaboration par voie sol-gel de composite de formulation $SiO_2/LiGdF_4$ 117

Figure II.43 : Analyses thermogravimétrique (ATG) et thermodifférentielle (ATD) enregistrées sur un xérogel non dopé de $SiO_2/LiGdF_4$ 118

Figure II.44 : Diffractogrammes X d'un xérogel de $SiO_2/LiGdF_4$ non dopé traité à différentes températures 119

Figure II.45 : Spectres Infrarouge de $SiO_2/LiGdF_4:Eu^{3+}$ (0,5%) (a) xérogel et (b) traité 1h à 700°C sous Ar 121

Figure II.46 : Spectres IR lointain en transmission (a) du xérogel $SiO_2/LiGdF_4$, (b) de $SiO_2/LiGdF_4$ traité à 700°C sous Ar et (d) de $LiGdF_4$ synthétisée par voie sol-gel..... 122

Figure II.47 : Spectres Raman (a) du composé de $SiO_2/LiGdF_4$ traité 1h à 700°C sous Ar et (b) du composé $LiGdF_4$ traité 20h à 550°C sous Ar 123

Figure II.48 : Images MEB (a) du xérogel de $SiO_2/LiGdF_4$ et (b) de l'échantillon traité 1h à 700°C sous Ar enregistrées avec un grossissement de X 2500..... 124

Figure II.49 : Images MET de l'échantillon $SiO_2/LiGdF_4$ traité 1h à 700°C sous Ar à des agrandissements de (a) X 200 000 et (b) X 120 000..... 124

Figure II.50 : Diffractogramme X d'un film déposé par spin-coating traité 10 min à 700°C sous Ar 126

Figure II.51 : Schéma du protocole de synthèse pour l'élaboration par voie sol-gel de fluorures de formulation $NaGdF_4$ 127
Figure II.52 : Diffractogramme X de $NaYF_4$ non dopé traité à 550°C sous F_2 129
Figure II.53 : Diffractogrammes X de $Na_{1,5}Y_{1,5}F_6$ dopé Eu^{3+} traité à 550°C sous F_2 129
Figure II.54 : Evolution de la structure de la phase $NaYF_4:Eu^{3+}$ (5%) en fonction de la température et du temps de traitement 130
Figure II.55 : Diffractogrammes X de la phase $Na_{1,5}Gd_{1,5}F_6$ en fonction du taux de dopage en ions Eu^{3+} 131
Figure II.56 : Spectres IR du composé $Na_{1,5}Gd_{1,5}F_6$ (a) xérogel et (b) traité à 550°C 134
Figure II.57 : Spectres en infrarouge lointain (a) du xérogel de $NaGdF_4$ et (b) du composé cristallisé traité à 550°C sous F_2 134
Figure II.58 : Spectres de diffusion Raman enregistrés entre 500 et 2000 cm^{-1} (a) du xérogel de $NaGdF_4$ et (b) du composé traité à 550°C 135
Figure II.59 : Spectres de diffusion Raman enregistrés entre 3000 et 3600 cm^{-1} (a) du xérogel de $NaGdF_4$ et (b) du composé traité à 550°C 135
Figure II.60 : Spectres de diffusion Raman enregistrés entre 100 et 500 cm^{-1} pour $Na_{1,5}Gd_{1,5}F_6$ traité à 550°C 136
Figure III.1 : Diagramme d'énergie des ions Er^{3+} au sein de la matrice LaF_3 143
Figure III.2 : Spectre d'émission à 300 K de la fluorescence de l'ion Er^{3+} dans la phase $LiYF_4:Er^{3+}$ (1%) après excitation à 488 nm 144
Figure III.3 : Représentation semi-logarithmique du profil du déclin de la fluorescence $^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ à 300K des ions Er^{3+} dans $LiYF_4:Er^{3+}$ (1%) 144
Figure III.4 : Spectre d'émission de $LiGdF_4:Eu^{3+}$ (5%) après excitation à 590,6 nm ($^7F_1 \rightarrow {}^5D_0$) des ions Eu^{3+} enregistré à 300 K 146
Figure III.5 : Spectre d'émission de $LiGdF_4:Eu^{3+}$ (5%) après excitation à 464,76 nm ($^7F_1 \rightarrow {}^5D_2$) des ions Eu^{3+} enregistré à 300 K 147
Figure III.6 : Spectre d'émission de $LiGdF_4:Eu^{3+}$ (2%) après excitation à 303 nm ($^8S_{7/2} \rightarrow {}^6P_{5/2}$) des ions Gd^{3+} enregistré à 300 K 148
Figure III.7 : Déclin de la fluorescence $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ des ions Eu^{3+} dans $LiGdF_4:Eu^{3+}$ (2%) après excitation du niveau $^6P_{5/2}$ des ions Gd^{3+} 149
Figure III.8 : Déclin d'émission des ions Gd^{3+} à partir du niveau $^6P_{7/2}$ dans $LiGdF_4:Eu^{3+}$ (2%) enregistré après excitation UV 150
Figure III.9 : Diagramme des niveaux d'énergie du système Gd^{3+}-Eu^{3+} représentant les étapes permettant la mise en place du processus de division de photon 151
Figure III.10 : Spectres d'émission de $LiGdF_4:Eu^{3+}$ (5%) à 300 K après excitation (a) $^8S_{7/2} \rightarrow {}^6G_J$ (202 nm) et (b) $^8S_{7/2} \rightarrow {}^6I_J$ des ions Gd^{3+} (273 nm) 152
Figure III.11 : Spectres d'excitation enregistrés à 300 K en monitorant la raie d'émission $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ de l'ion Eu^{3+} pour les composés $LiGd_{1-x}Eu_xF_4$ (x = 0,005 ; 0,05 et 0,01) 155
Figure III.12 : Spectres d'excitation du composé $LiGdF_4:Eu^{3+}$ (5%) enregistrés en monitorant la raie d'émission $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ de l'ion Eu^{3+} à 300 K et 8 K 156

Figure III.13 : Dépendance en température du rendement quantique de conversion interne de l'échantillon $LiGdF_4:Eu^{3+}$ (5%) 157
Figure III.14 : Spectres d'émission de $LiGdF_4:Eu^{3+}$ (5%) après excitation à 202 nm ($^8S_{7/2} \rightarrow {}^6G_J$) enregistrés à 300 K et 8 K 158
Figure III.15 : Spectres d'excitation de la fluorescence de l'ion Eu^{3+} (a) dans le composite $SiO_2/LiGd_{0,95}Eu_{0,05}F_4$ et (b) dans la matrice $LiGd_{0,95}Eu_{0,05}F_4$ enregistrés à 300 K en monitorant la transition $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ des ions Eu^{3+} 159
Figure III.16 : Spectres d'émission à 300 K de la fluorescence des ions Eu^{3+} (a) dans le composite $SiO_2/LiGd_{0,95}Eu_{0,05}F_4$ et (b) dans la matrice $LiGd_{0,95}Eu_{0,05}F_4$ après excitation du niveau $^5D_0$ de l'europium à 590,6 nm 161
Figure III.17 : Spectres d'émission à 300 K de la fluorescence des ions Eu^{3+} dans le composite $SiO_2/LiGd_{0,95}Eu_{0,05}F_4$ après excitation de l'europium (a) à 578,1 nm et (b) à 579,146 nm 162
Figure III.18 : Représentations semi-logarithmique du profil de la fluorescence $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ à 300 K des ions Eu^{3+} (a) dans le composite $SiO_2/LiGd_{0,95}Eu_{0,05}F_4$ et (b) dans la matrice $LiGd_{0,95}Eu_{0,05}F_4$ 163
Figure III.19 : Spectre d'excitation de la fluorescence de l'ion Eu^{3+} dans la matrice $NaGd_{0,95}Eu_{0,05}F_4$ enregistrés à 300 K en monitorant la transition $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ des ions Eu^{3+} 164
Figure III.20 : Spectre d'excitation $^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ à 300 K de la fluorescence $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ de l'ion Eu^{3+} dans la matrice $NaGd_{0,95}Eu_{0,05}F_4$ 165
Figure III.21 : Spectre d'excitation $^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ à 300 K de la fluorescence $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ de l'ion Eu^{3+} dans la matrice $NaGd_{0,95}Eu_{0,05}F_4$ 166
Figure III.22 : Spectres d'émission à 300 K de la fluorescence des ions Eu^{3+} dans la matrice $NaGd_{0,95}Eu_{0,05}F_4$ après excitation de l'europium à 590 nm 167
Figure III.23 : Profil du déclin de la fluorescence $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ à 300 K des ions Eu^{3+} dans la poudre $NaGdF_4:Eu^{3+}$ (5%) 167
Figure IV.1 : Spectre électromagnétique 178
Figure IV.2 : Energie des ions lanthanides trivalents dans LaF_3 (Diagramme de Dieke) 180
Figure IV.3 : Extension du diagramme de Dieke proposé par Meijerink *et al.* 181
Figure IV.4 : Perturbations dans l'hamiltonien H 182
Figure IV.5 : Diagramme de phase du système $LiF-YF_3$ 185
Figure IV.6 : Diagramme de phase du système $NaF-YF_3$ 186
Figure IV.7 : Diagramme de phase du système $NaF-EuF_3$ 187
Figure IV.8 : Diagramme de phase du système $NaF-GdF_3$ 187
Figure IV.9 : Configuration Bragg-Brentano avec un montage en « θ-2θ » 188
Figure IV.10 : Montage utilisé pour les expériences d'absorption X 196
Figure IV.11 : Photographie du porte-échantillon utilisé en EXAFS pour travailler à basse température 197
Figure IV.12 : Laser à colorant pompé par un laser YAG:Nd^{3+} à impulsions 200
Figure IV.13 : Système d'échantillonnage du signal (BOXCR PAR 162/164) 201
Figure IV.14 : Schéma de montage utilisé pour les mesures de fluorescence avec le laser à colorant 201

Figure IV.15 : Schéma du dispositif expérimental utilisé pour les mesures de fluorescence avec la cellule Raman 202

Tableaux

Tableau I.1 : Inconvénients des luminophores actuels..... 20
Tableau I.2 : Caractéristiques cristallographiques des matrices de type $LiLnF_4$ (Ln = Y^{3+}, Gd^{3+})..... 27
Tableau I.3 : Coordonnées atomiques dans la maille du composé $LiYF_4$ 28
Tableau I.4 : Caractéristiques cristallographiques de $Na_{1,5}Ln_{1,5}F_6$ (Ln = Y, Gd) 30
Tableau I.5 : Coordonnées atomiques dans la maille hexagonale $Na_{1,5}Y_{1,5}F_6$..... 30
Tableau I.6 : Coordonnées atomiques dans la maille hexagonale $Na_{1,5}Eu_{1,5}F_6$..... 30
Tableau I.7 : Distances interatomiques entre les anions et cations au sein des différents polyèdres (Å) 32
Tableau I.8 : Caractéristiques cristallographiques de $NaYF_4$ et $NaGdF_4$ cubique 32
Tableau I.9 : Coordonnées atomiques dans la maille $NaLnF_4$ cubique..... 33
Tableau I.10 : Caractéristiques des principales transitions observées pour Eu^{3+} 41
Tableau I.11: Influences des paramètres de synthèses par procédé sol-gel..... 52
Tableau II.1 : Liste des phases $LiLnF_4$ (Ln = Y, Gd) élaborées par voie sol-gel sous forme de poudre..... 74
Tableau II.2 : Fréquences des phonons actifs en IR pour $LiYF_4$ en cm^{-1}..... 78
Tableau II.3 : Fréquences de phonon des échantillons $LiYF_4$ et $LiGdF_4$ synthétisés par voie sol-gel et traités à 550°C (cm^{-1})..... 79
Tableau II.4 : Fréquences de phonon actives en Raman dans $LiYF_4$..... 82
Tableau II.5 : Résultats des affinements linéaires pour les échantillons traités à 300°C..... 92
Tableau II.6 : Paramètres structuraux déterminés à partir des affinements des signaux EXAFS, les données entre parenthèses ont été déterminées par Garcia et Ryan..... 94
Tableau II.7 : Epaisseur des films déposés par différentes techniques 103
Tableau II.8 : Liste des phases $NaLnF_4$ (Ln = Y, Gd) élaborées par voie sol-gel sous forme de poudre... 128
Tableau II.9 : Attribution des bandes de vibration IR et Raman obervées par Bednarkiewicz *et al.* 133
Tableau III.1 : Constantes de temps des déclins de la fluorescence $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ de lion Eu^{3+} dans la matrice $LiGdF_4$ en fonction du taux de dopage molaire 149
Tableau III.2 : Rendement quantique de conversion interne calculé pour les échantillons $LiGd_{1-x}Eu_xF_4$ 154
Tableau IV.1 : Conversion Longueur d'onde/Energie..... 177
Tableau IV.2 : Valeurs pour les régions UV, Visible et IR..... 178
Tableau V.1: Investissement en temps des encadrants..... 217
Tableau V.2 : Coûts du doctorat..... 218

Résumé

Ce travail est consacré au développement par voie sol-gel de fluorures $ALnF_4$ (A = Li, Na et Ln = Y, Gd) et de composites $SiO_2/LiGdF_4$ activés par les ions Eu^{3+}. Le passage par un état sol a permis d'élaborer des poudres et des films de ces matériaux luminescents. L'emploi de précurseurs moléculaires induit une répartition homogène des ions dopants dans les matrices évitant la formation d'agrégats.

Plusieurs techniques expérimentales (DRX, IR et Raman, EXAFS, RMN, RPE, MEB et MET) ont été utilisées pour caractériser les propriétés structurales et morphologiques. Elles ont permis de définir les paramètres de synthèse et les traitements thermiques appropriés à l'obtention de phases pures.

Les propriétés optiques des poudres ont été étudiées après excitation dans l'UV pour souligner l'efficacité du procédé sol-gel à produire des matériaux optiques de qualité et sous excitation VUV afin d'évaluer leurs capacités à être utilisées comme luminophores quantiques.

Mots clés : Fluorures, Composites, Gadolinium, Europium, Sol-gel, Ultraviolet du vide, Conversion de photons.

Abstract

This work is devoted to the development by the sol-gel process of $ALnF_4$ (A=Li, Na and Ln=Y, Gd) fluorides and $SiO_2/LiGdF_4$ composites activated by Eu^{3+} ions. This synthesis process by a soft chemistry route, involving a sol as an intermediary step, enables the achievement of powders and coatings. The use of molecular precursors induces a homogeneous distribution of doping ions into the fluoride matrix avoiding any clustering effect.

Several experimental tools (XRD, IR, Raman, EXAFS, NMR, EPR, SEM and TEM) were performed to characterize the structural and morphological properties of samples. On the basis of these results, the synthesis parameters as well as the suitable thermal treatments to obtain pure phases without organic residues were derived.

Optical properties of powders were studied upon UV excitation to emphasize the sol-gel process efficiency for producing optical materials of high quality and in the VUV range to evidence the quantum-cutting properties of our materials.

Keywords: Fluorides, Composites, Gadolinium, europium, Sol-gel, VUV, Quantum-cutting.