Gestion de la lumière dans des couches luminescentes nanostructurées : application aux diodes blanches

Amélie Revaux

▶ **To cite this version:**

Amélie Revaux. Gestion de la lumière dans des couches luminescentes nanostructurées : application aux diodes blanches. Matériaux. Ecole Polytechnique X, 2011. Français. NNT : . pastel-00635603

HAL Id: pastel-00635603
https://pastel.hal.science/pastel-00635603

Submitted on 27 Oct 2011

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

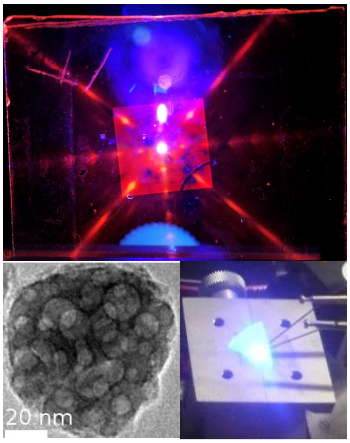
L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Thèse présentée pour obtenir le grade de
DOCTEUR DE L'ECOLE POLYTECHNIQUE
Spécialité : Chimie des matériaux

Par

Amélie REVAUX

Gestion de la lumière dans des couches luminescentes nanostructurées : application aux diodes blanches



Soutenue le 15 septembre 2011 devant le jury composé de :

M. Didier GOURIER	Président du jury
Mme Agnès MAITRE	Rapporteur
M. Stéphane PAROLA	Rapporteur
Mme Anne-Marie HAGHIRI-GOSNET	Examinateur
M. Henri BENISTY	Examinateur
M. Thierry GACOIN	Directeur de thèse
M. Jean-Pierre BOILOT	Codirecteur de thèse
Mme Géraldine DANTELLE	Co-encadrante

Remerciements

Je tiens à remercier chaleureusement mes directeurs de thèse, Thierry Gacoin et Jean-Pierre Boilot pour m'avoir accueillie dans le groupe de chimie et pour m'avoir proposé ce sujet.
Merci Thierry de m'avoir appris à être critique sur mon propre travail et à me poser les bonnes questions : « Mais qu'est ce qu'on cherche ? » Merci de m'avoir fait confiance durant ces trois ans...
Merci aussi Jean-Pierre pour votre encadrement, très différent mais complémentaire. Et surtout merci de m'avoir fait découvrir, bien avant la thèse, que la chimie ne se limite pas à la synthèse organique.

Géraldine, plus qu'une encadrante, tu as été pour moi une co-équipière. On a avancé petit à petit, grâce aussi à nos discussions quotidiennes. Merci pour ton enthousiasme au quotidien, tellement motivant même quand ça devient dur... Les moments passés avec toi ne se limitemt pas qu'au travail et je garde de très bon souvenirs des conf', des écoles et de la semaine où tu m'as rejointe à Santa Barbara. Alors certes il y a le YAG:Ce et les PhCs mais aussi Shrek, le lobster sur le port et bien d'autres choses.

Je voudrais remercier les membres du jury qui ont lu mon manuscrit et porté un regard critique sur mon travail : Didier Gourier qui m'a fait l'honneur de présider cette commission, Agnès Maitre et Stéphane Parola pour avoir accepté le rôle de rapporteurs, et Anne-Marie Haghiri-Gosnet et Henri Benisty, plus proches du projet chacun dans leur spécialité.

Sur le plateau, nous avons la chance d'évoluer dans un lieu où co-habitent des chercheurs de différentes cultures scientifiques. Je n'ai pu mener à bien ce projet pluridisciplinaire que grâce à l'aide précieuse des personnes qui m'ont entourée et de celles avec qui j'ai pu collaborer.
En particulier, je tiens à remercier Henri Benisty pour son aide en optique, sur la compréhension des résultats expérimentaux et la mise en place d'un modèle théorique. Nous partions de loin pourtant...
J'ai pu embosser de nombreux échantillons grâce à Anne-Marie Haghiri et Dominique Decanini au LPN qui m'ont donné accès à la Nanonex et m'ont appris à l'utiliser. Merci pour votre aide précieuse et l'intérêt que vous avez porté à nos travaux sur l'embossage des gels.
Claude Weisbuch est à l'origine de la collaboration avec UCSB. Merci Claude pour cette ouverture sur le monde des LED et merci à vos étudiants pour avoir donné de leur temps et sacrifié quelques précieux échantillons pour mes dépôts.
A Santa-Barbara, Ram Seshadri a eu la gentillesse de m'accueillir dans son groupe.

Ces deux séjours ont été des expériences inoubliables tant au niveau scientifique que culturel grâce à Ram et à ses étudiants Josh, Nathan and co. Les équipements auxquels j'ai eu accès, votre savoir-faire et nos discussions en tout genre ont largement contribué à l'avancée de notre étude sur le YAG:Ce. Thank you so much Ram!!!
Je tiens également à remercier Gilles Ledoux et Christophe Dujardin pour leur accueil, leur patience et leur disponibilité lors de mes séjours au LPCML.
Merci aussi à Antigoni Alexandrou et Markus Schoeffel du LOB pour leur aide dans le suivi de la réduction chimique des ions cérium.

Mais je n'ai pas fait que me promener, j'ai bien passé l'essentiel de mon temps au Laboratoire de Physique de la Matière Condensée. Je me dois de remercier son directeur, François Ozanam pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire. Il règne ici une atmosphère très propice aux discussions scientifiques et aux bonnnes blagues (n'est-ce pas Hervé et Sébastien ?). Je remercie tous les membres du laboratoire, permanents ou non, qui ont contribué de près ou de loin à ce travail et en particulier :
Merci Fouad pour ton aide précieuse en microscopie.
Merci André pour ton efficacité lorsqu'on a besoin de mécanique sur les manips.
Merci Seb pour la RMN (même si l'Aluminium aime bien jouer à cache-cache) et pour le reste.
Merci Daniel mon co-bureau pour nos discussions d'optique et pour avoir partagé ta culture et tes souvenirs de voyage en tout genre.
Merci Anne-Marie H pour la bonne humeur et les couleurs dont tu remplis le labo.
Merci Patrice pour ta motivation à aller courir entre midi et 2...
Merci François, mon co-paillasse : on a travaillé dur pour la manip du siècle... Ça t'aura quand même valu 20 min d'hommage pendant les questions.
Merci aux filles Aurélie, Nayely, Joëlle, Morgane et Magali pour le sport, les gamelles en salle café, les soirées filles, pour votre oreille attentive et tout ce qui fait que vous allez beaucoup me manquer là-bas...
Merci Morgan pour les discussions dans les marches le matin, et tes blagounettes qui remontent le moral, même 10 minutes après...
Merci à tous les thésards du labo, anciens et plus récents.
Merci à tous ceux que j'ai oubliés.
Je tiens aussi à souhaiter plein de bonnes choses à Lucie qui reprend le flambeau !

Et puisqu'il me semble impossible de bien travailler sans avoir un bon équilibre, je tiens à remercier ma famille et mes amis.
Merci aux deux Sandrine pour leur présence et leur aide cette année.
Merci à mon frère Sébastien (toujours là quand il faut) et à Stef (pour les St-Genix mais pas que...).
Merci du fond du coeur à mes parents pour leur soutien, leurs encouragements et les kilomètres parcourus. Grâce à vous, j'ai pu effectuer mes études dans les meilleures conditions possible et si je suis là aujourd'hui, c'est aussi grâce à vous.
Merci Benjamin, « on est une équipe », c'est une page qui se tourne après cette année riche en émotions.

Table des matières

Remerciements **3**

Introduction **9**

Chapitre 1 : Concepts de base et application choisie **13**
1.1 Comment faire des couches luminescentes les plus brillantes possible ? . . 13
1.2 Films sol-gel luminescents à base de nanoparticules 16
1.3 Pourquoi seulement une faible portion de la lumière sort de la couche ? . 17
1.4 Structure des couches : contributions de l'émetteur et de la matrice . . . 18
1.4.1 Contribution du luminophore à la microstructure de la couche. . . 19
1.4.2 Contribution de la matrice à la microstructure 20
1.4.3 Quand la microstructure de la couche influence le rendement interne du luminophore 23
1.5 Application choisie : génération de lumière blanche par « *down-conversion* » 27
1.6 Microstructure de la couche de conversion pour les diodes blanches 29
1.6.1 Quelle géométrie pour une meilleure efficacité ? 29
1.6.2 Microstructure diélectrique du composite luminophore/matrice . 31
1.7 Notre stratégie 37

Chapitre 2 : Mise en évidence de l'effet d'un cristal photonique de surface sur l'extraction de lumière **39**
2.1 Bibliographie 39
2.1.1 Un cristal photonique, késako ? 39
2.1.2 Comment la structure périodique extrait-elle la lumière ? 40
2.1.3 Etat de l'art 47
2.1.4 Comment est réalisée la structuration de surface ? 50
2.2 Fabrication et caractérisation des couches modèles dépourvues de microstructure 51
2.2.1 Fabrication des couches 51
2.2.2 Caractérisation des couches 52
2.3 Structuration de surface 55
2.3.1 Fabrication du cristal photonique 55
2.3.2 Caractérisation du cristal photonique 61
2.3.3 Effet de la structure sur le rendement externe. 63
2.4 Etude de la luminescence résolue en angle de couches modèles structurées en surface 67
2.4.1 Mesure expérimentale de la luminescence résolue en angle 67
2.4.2 Modèle optique 72

2.4.3 Vers une quantification de l'efficacité d'extraction. 80
2.5 Insertion d'une sous-couche poreuse pour augmenter le guidage de la lumière émise dans la couche 88
2.5.1 Fabrication du matériau poreux 89
2.5.2 Effet de la sous-couche poreuse sur le guidage. 90
2.5.3 Effet optique général de la sous-couche poreuse. 91
2.5.4 Luminescence résolue en angle 92

Chapitre 3 : Optimisation des propriétés optiques des nanoparticules de YAG:Ce 97
3.1 YAG:Ce comme matériau de conversion 97
3.1.1 Propriétés optiques du YAG:Ce 97
3.1.2 Techniques de synthèse du YAG:Ce 98
3.2 Synthèse glycothermale des nanoparticules de YAG:Ce 99
3.2.1 Les nanoparticules 99
3.2.2 Le protocole de synthèse 100
3.2.3 Discussion des conditions expérimentales utilisées 100
3.2.4 Caractérisations structurales des nanoparticules 104
3.2.5 Caractérisations optiques des nanoparticules 107
3.3 Optimisation des propriétés optiques par le *recuit protégé* 115
3.3.1 Le procédé de *recuit protégé* 115
3.3.2 Modifications structurales associées au recuit 121
3.3.3 Evolution des propriétés optiques avec le recuit 127

Chapitre 4 : Couches de conversion à base de nanoparticules de YAG:Ce 131
4.1 Rappel de la stratégie 131
4.2 Couche de conversion YAG:Ce/TiO_2 132
4.2.1 Fabrication du composite et caractérisation 132
4.2.2 Dépôts sur diodes 134
4.3 Couche de conversion à base de YAG:Ce déposée par pulvérisation 138
4.3.1 Dépôt par pulvérisation et caractérisation 138
4.3.2 Diffusion des couches déposées par pulvérisation 139
4.3.3 Dépôt sur diodes 142
4.4 Réalisation d'une diode blanche avec les nanoparticules de YAG:Ce optimisées. 147
4.4.1 Diodes blanches à calotte 147
4.4.2 Comparaison des diodes à calotte à base de nanoparticules de YAG:Ce brutes ou recuites 149
4.4.3 Caractérisation de la diode à calotte 150
4.4.4 Discussion sur la quantité de matière nécessaire et la pertinence de l'approche films minces 150

Discussion et conclusion 153
Discussion et analyse critique 153
Conclusion 157

Publications associées à ce travail de thèse 159

Annexe A : Comment mesurer le rendement quantique du luminophore ? 161
A.1 Mesure relative du rendement interne de luminescence 161
A.2 Mesure absolue du rendement interne en sphère d'intégration 162

Annexe B : Comment caractériser une source blanche ? 165
B.1 La luminance 165
B.2 La chromaticité 165
B.3 Température de Couleur (TC) 167
B.4 L'indice de rendu des couleurs (IRC) 167

Annexe C : Codopage YAG:Ce/Eu 169
C.1 Bibliographie : Nouveaux luminophores pour des diodes blanches plus performantes 169
C.1.1 Améliorer l'Indice de Rendu des Couleurs 169
C.1.2 Stabilité vis-à-vis de la température 170
C.2 Codopage YAG:Ce/Eu 170
C.2.1 Nanoparticules de YAG:Eu 171
C.2.2 Nanoparticules de YAG codopées Ce/Eu 172

Annexe D : Fabrication des couches modèles 177
D.1 Synthèse du chélate d'Europium 177
D.2 Synthèse du sol de TiO_2 177
D.3 Conditions de dépôt 178
D.4 Synthèse du sol de TiO_2 pour l'embossage. 178

Résumé général 179

Introduction

Les luminophores sont présents dans notre vie de tous les jours : éclairage fluorescent, écran de téléviseur ou d'ordinateur... Pour ces applications dans les domaines de l'éclairage et de l'affichage, les luminophores sont le plus souvent mis en forme de couches. L'efficacité optique de ces couches luminescentes n'est pas toujours à la hauteur de la qualité des luminophores utilisés et il est aujourd'hui primordial d'optimiser le rendement de ces couches et de les rendre les plus brillantes possible.

Dans ce contexte, la problématique est la suivante. Considérons par exemple une couche luminescente qui émet une lumière rouge lorsqu'elle est excitée dans le bleu. Entre l'excitation de la couche et l'arrivée du signal émis au récepteur, on peut distinguer trois étapes principales A, B et C, représentées sur le schéma de la figure 1. La première étape, notée A, est l'étape de conversion de lumière. Elle correspond à l'excitation du luminophore par absorption de la lumière bleue incidente et l'émission isotrope, c'est-à-dire dans toutes les directions, d'une lumière rouge. L'étape B correspond à la propagation dans la couche de la lumière émise. Cette propagation dépend de l'homogénéité du milieu à l'échelle de la longueur d'onde du rayon émis et en particulier de la taille des « obstacles » que le rayon peut rencontrer dans la couche au cours de sa propagation. Si tous ces obstacles sont nettement plus petits que la longueur d'onde, la propagation de la lumière n'est pas perturbée et le rayon n'est pas dévié (partie droite du schéma). En revanche, si le rayon rencontre des obstacles d'une taille supérieure ou égale à la longueur d'onde, son trajet optique est modifié et il change de direction (partie gauche). On parle alors de diffusion. On note en particulier que les luminophores, qui ont émis la lumière rouge qui se propage, peuvent eux même agir en tant que centres diffusants si leur taille est supérieure ou égale à la longueur d'onde de la lumière qui se propage. L'étape C correspond à l'extraction de la lumière hors de la couche. Lorsque le faisceau arrive à l'interface couche/air, il ne peut sortir de la couche que si son angle est dans un cône défini par les lois de la réfraction. Si tel n'est pas le cas, il est réfléchi à l'intérieur de la couche. S'il ne rencontre aucun obstacle, il continue à se propager dans la couche avec le même angle jusqu'à être complètement dissipé (partie droite). La lumière émise reste donc piégée dans la couche et n'est pas récupérée par le récepteur. C'est le cas par exemple si les luminophores sont des composés moléculaires ou des nanoparticules. Au contraire, si le faisceau est diffusé, sa direction change à chaque fois qu'il rencontre un centre diffusant, ce qui lui permet de se retrouver à un moment dans le cône et de sortir de la couche par une des interfaces. Dans ce cas, la lumière sort efficacement (partie gauche du schéma). Ce cas, obtenu notamment lorsqu'on utilise des luminophores de taille micronique, paraît donc *a priori* plus favorable pour obtenir des couches les plus lumineuses possible. Ceci dit, la diffusion est aléatoire et extrait la lumière dans toutes les directions : la totalité de la lumière émise ne parvient pas au

récepteur.

Chacune de ces trois étapes associées à l'émission de lumière par une couche luminescente peut être source de pertes d'énergie qui limitent l'efficacité globale du système. Pour obtenir des couches performantes, il est donc nécessaire d'optimiser non seulement l'étape d'émission de lumière (étape A) mais aussi de contrôler la propagation et l'extraction de la lumière hors de la couche (étapes B et C).

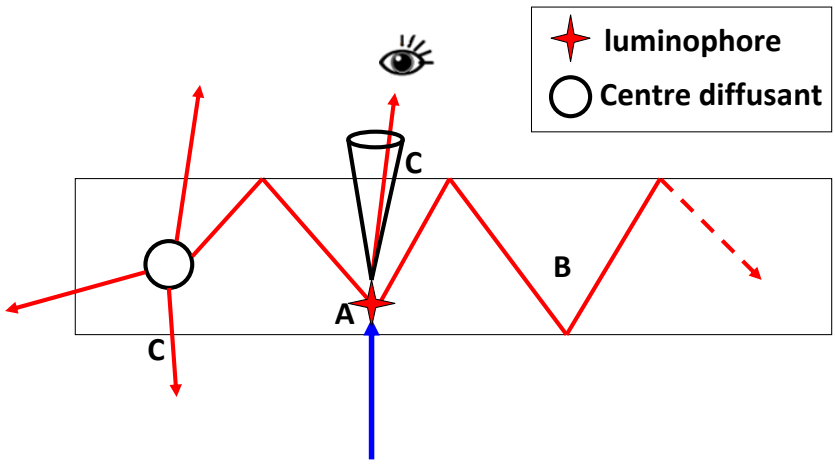


FIGURE 1 – Schéma illustrant les étapes intervenant dans l'émission de lumière par une couche luminescente : conversion de lumière par le luminophore (A), propagation de la lumière dans la couche (B), extraction de la lumière hors de la couche (C). La partie droite correspond à une couche transparente, dépourvue de centres diffusants. Au contraire, la partie gauche illustre l'effet de centres diffusants dans la couche.

Les luminophores classiquement utilisés pour l'affichage ou l'éclairage sont des oxydes dopés avec des ions terres rares sous forme de poudres microniques. Ces particules présentent l'avantage d'avoir un rendement de conversion très proche de 1. De plus, leur taille supérieure à la longueur d'onde de la lumière les rend diffusantes, ce qui contribue à l'extraction de la lumière émise par les particules. Malgré tout, ces propriétés de diffusion présentent aussi un inconvénient. En effet, les particules diffusent de façon aléatoire et on ne contrôle pas où part la lumière qui est extraite. En particulier, une partie de la lumière émise est rétrodiffusée dans le substrat. Dans le cas des dispositifs d'affichage, des couches à base de particules microniques, censées émettre par la surface supérieure de la couche sont déposées sur verre ou quartz. Une partie de la lumière émise reste piégée dans le substrat et n'est pas détectée directement par le récepteur. Pour les systèmes d'éclairage tels que les diodes blanches, des particules de YAG:Ce microniques sont déposées dans une matrice au dessus d'une diode bleue. Le YAG:Ce absorbe une partie de la lumière bleue et la convertit en jaune : l'association de ces deux longueurs d'onde constitue la lumière blanche émise par le système. Dans ce cas,

la diffusion contribue à l'extraction de lumière par la face avant de la couche. Mais cette extraction n'est pas contrôlée : on la subit. En effet, une portion non négligeable de lumière est également rétrodiffusée par les particules microniques dans la diode, où elle est réabsorbée. Ceci limite le rendement externe du système malgré le rendement interne très élevé des luminophores.

Afin de résoudre ces problèmes de rétrodiffusion dans les couches de conversion, notre stratégie consiste à partir du cas à première vue le moins favorable, c'est-à-dire où la couche est dépourvue de centres diffusants et où la lumière est piégée dans la couche. L'idée est que si l'on parvenait à créer un canal de sortie pour la lumière qui est émise et piégée dans la couche, on parviendrait à extraire la lumière de façon entièrement contrôlée et dans la direction souhaitée. La quasi-totalité de la lumière émise serait alors utilisable. Pour ce faire, nous proposons d'utiliser non pas des particules de luminophore microniques, qui assurent à la fois l'émission de lumière et la diffusion, mais des nanoparticules dont la petite taille ne perturbe pas la propagation lumineuse. Ces nanoparticules sont incorporées dans une matrice sol-gel transparente. Dans ce cas, la lumière émise par les nanoparticules de luminophore est en grande partie piégée dans la couche et la couche émet faiblement par la face avant. Afin d'optimiser l'extraction hors de la couche de la lumière piégée, nous proposons d'optimiser la microstructure de la matrice sol-gel. En d'autres termes, notre stratégie consiste à piéger davantage la lumière pour pouvoir contrôler complètement son extraction et prévoir où la lumière extraite est dirigée.

Pour que cette approche soit efficace, il est nécessaire d'améliorer les propriétés optiques des nanoparticules d'oxydes dopés terres rares. Nous nous concentrerons en particulier sur l'optimisation de nanoparticules de YAG:Ce, dont les propriétés sont à ce jour assez éloignées de celles du matériau massif (rendement plus faible, problème de photostabilité). L'amélioration des propriétés optiques des particules passe généralement par des traitements thermiques qui entraînent une croissance des particules et un frittage. Ils n'est alors plus possible de disperser les particules obtenues et elles forment des agrégats qui diffusent. Le défi réside dans l'obtention de particules présentant des propriétés optiques proches de celles du matériau massif tout en conservant leur petite taille et leur bon état de dispersion.

> Notre étude consiste alors à développer des couches de conversion de lumière à base de nanoparticules de YAG:Ce et à optimiser indépendamment le rendement de conversion du luminophore et l'extraction de lumière hors des couches afin de les rendre les plus brillantes possible.

Le premier chapitre de ce manuscrit présente les concepts à la base de cette problématique ainsi que l'application choisie pour notre étude : la génération de lumière blanche par *down-conversion*, c'est-à-dire par association de luminophores avec une diode bleue.

Le second chapitre vise à mettre en évidence l'effet d'une structuration de surface et dans une moindre mesure de l'insertion d'une sous-couche bas-indice sur l'efficacité externe de couches luminescentes. La synthèse de couches à base de nanoparticules ayant un bon rendement de luminescence et étant suffisamment petites et bien dispersées dans une matrice n'est pas triviale. Nous avons donc étudié dans un premier temps des couches modèles dans lesquelles le luminophore est un colorant organique, ne modifiant pas la

microstructure diélectrique de la couche. Ces luminophores moléculaires ont été incorporés dans une matrice sol-gel dont on peut contrôler la structure : ces couches modèles offrent donc la possibilité d'étudier indépendamment la contribution de la matrice et son effet sur l'efficacité d'extraction et donc le rendement externe de la couche.

Dans le contexte des diodes blanches, l'émetteur de référence est le YAG:Ce. Sachant que le rendement externe des couches à base de nanoparticules dépend aussi du rendement interne η de cet émetteur, le troisième chapitre vise à synthétiser du YAG:Ce sous forme de nanoparticules et notamment à mettre en place une méthode de *recuit protégé* pour améliorer leurs propriétés optiques.

L'étape finale a pour but d'insérer ces nanoparticules dans des couches sol-gel afin de réaliser une diode blanche pour laquelle l'émission et l'extraction de lumière peuvent être optimisées indépendamment l'une de l'autre. Ceci constitue le chapitre 4 de ce manuscrit.

Chapitre 1

Concepts de base et application choisie

1.1 Comment faire des couches luminescentes les plus brillantes possible ?

La photoluminescence désigne l'aptitude d'un matériau à absorber un rayonnement électromagnétique et à émettre une lumière de longueur d'onde différente de celle du rayonnement incident.

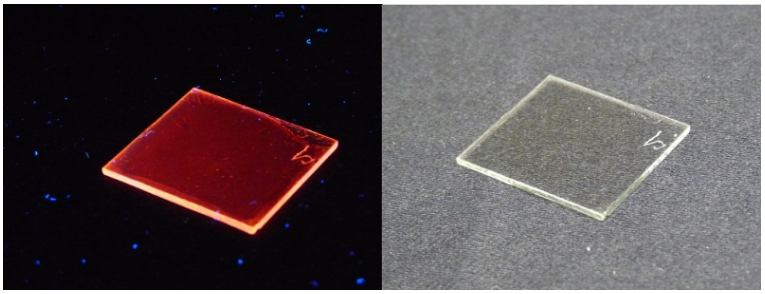


FIGURE 1.1 – Photographie d'une couche luminescente sol-gel déposée sur verre. A gauche, sous UV, la couche luminesce dans le rouge et on constate qu'une grande partie de la lumière émise est piégée dans le substrat de verre et dans la couche luminescente et en ressort par les côtés. L'image de droite, à la lumière du jour, met en évidence la qualité optique des couches sol-gel qui sont parfaitement transparentes.

Lorsque le matériau de conversion, appelé luminophore, absorbe l'énergie de l'onde incidente, il est excité dans un état de plus haute énergie, avant de relaxer à des états d'énergie inférieure. Le retour de l'état excité à l'état fondamental s'accompagne de l'émission d'une radiation. Mais cette recombinaison radiative est en compétition avec un retour non radiatif à l'état fondamental, pour lequel l'énergie associée est dissipée sous forme de chaleur. L'efficacité d'un luminophore est exprimée par un rendement quantique de luminescence, ou **rendement interne**, noté η. Dans un environnement donné, ce rendement interne est intrinsèque aux molécules ou particules émettrices et correspond au rapport du nombre de photons émis sur le nombre de photons absorbés. η est défini par l'équation 1.1 où k_r représente le taux de recombinaisons radiatives et k_{nr} le taux de recombinaisons non radiatives :

$$\eta = \frac{N_{photons\ émis}}{N_{photons\ absorbés}} = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}} \tag{1.1}$$

On définit également le temps de vie du luminophore $\tau = \dfrac{1}{k_r + k_{nr}}$.

Ce travail de thèse a été motivé par un constat simple : les couches minces luminescentes, élaborées à partir de molécules ou de nanoparticules luminescentes incorporées dans une matrice transparente, ne sont pas toujours très brillantes, même si l'émetteur choisi a un bon rendement interne. En particulier, on constate qu'une grosse partie de la lumière est piégée dans le substrat ou dans la couche elle-même. Cette fraction de lumière sort par les bords latéraux de l'échantillon et ne peut pas être utilisée pour des applications telles que l'affichage ou l'éclairage. On voit sur la figure 1.1 qu'une partie non négligeable de la lumière sort par les côtés alors qu'on recherche une émission par la face avant.

Lorsque le matériau luminescent étudié est sous forme de couche, il y a en effet une distinction à faire entre le rendement interne η du matériau émetteur, défini précédemment, et le **rendement externe** $Q_{externe}$ de la couche. Ce dernier correspond au produit du rendement interne par l'efficacité d'extraction $E_{extraction}$, qui rend compte de la capacité de la lumière à sortir de la couche par la face avant pour être mesurée par le détecteur. Ce rendement externe est donc le rapport de l'intensité émise détectée de l'extérieur de la couche sur l'intensité absorbée par la couche :

$$Q_{externe} = \frac{I_{observateur}}{I_{absorbée}} = \eta \times E_{extraction} \tag{1.2}$$

Cette notion de rendement n'est pas suffisante car elle ne tient pas compte de la capacité du matériau à absorber la lumière incidente. Un matériau peut en effet avoir un rendement élevé tout en ayant un faible coefficient d'absorption. Celui-ci convertit alors efficacement la lumière qu'il absorbe mais laisse passer une grande partie de la lumière excitatrice. En ce sens, la connaissance du rendement externe d'une couche luminescente n'est pas suffisante pour évaluer son efficacité pour des applications telles que l'éclairage ou l'affichage : il est également nécessaire d'évaluer la portion de lumière incidente qui est absorbée par la couche. On définit alors une **efficacité externe** de la couche, qui tient compte du coefficient d'absorption et du trajet optique de la lumière excitatrice dans la couche. Pour un même rendement externe, une couche dans laquelle la lumière d'excitation est mieux injectée et pour laquelle l'émetteur a un plus grand coefficient d'absorption sera un convertisseur de lumière plus efficace.

Pour bien comprendre les nuances entre les différents paramètres définis ci-dessus, prenons l'exemple d'une couche luminescente à base d'émetteurs moléculaires incorporés dans une matrice. Ces composés moléculaires absorbent les rayons UV pour réémettre dans le visible, avec un rendement interne qui leur est propre. Les techniques de mesure du rendement interne sont développées en annexe A de ce manuscrit. En faisant varier la concentration $[c]$ du composé moléculaire dans la couche d'épaisseur fixe, on obtient une courbe qui traduit l'intensité émise par la couche et détectée par un observateur en fonction de $[c]$. Cette courbe est présentée figure 1.2. On observe que la luminescence du film croît linéairement avec la quantité d'émetteurs pour des faibles concentrations, avant d'atteindre une saturation à concentrations élevées, traduisant la complète absorption de la lumière incidente par la couche. Dans ce cas, le rendement interne η du luminophore

et le rendement externe $Q_{externe}$ de la couche restent identiques même si le film émet beaucoup plus de lumière : c'est l'absorption du film qui évolue en fonction de la concentration en émetteur. En traçant l'absorbance du film en fonction de la concentration, on observe en effet que l'évolution de l'absorbance est exactement la même que celle de la luminescence.

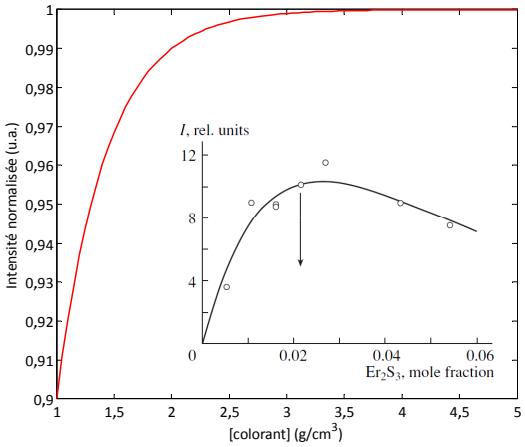


FIGURE 1.2 – Intensité émise par un film luminescent en fonction de la concentration en colorant dispersé dans la matrice. Insert : Extinction de concentration, la luminescence diminue pour de fortes concentrations en émetteur, d'après Tver'yanovich, Glass Physics and Chemistry, 2003.

On peut également observer une décroissance de la luminescence pour des concentrations en émetteur très élevées (insert de la figure 1.2). Cet effet est appelé « extinction de concentration ». Dans le cas de colorants organiques comme la rhodamine, il peut être dû à une dimérisation des molécules, ce qui fait baisser la luminescence car les dimères ne luminescent pas. Pour certains systèmes comme des ions terres rares dispersés dans une matrice vitreuse [1], ces effets d'extinction de concentration s'expliquent par des transferts d'énergie entre émetteurs quand la distance qui les sépare est plus petite qu'une longueur critique. Ces transferts d'énergie augmentent la probabilité de rencontrer des centres non radiatifs. Ils conduisent donc à des recombinaisons non-radiatives qui s'accompagnent d'une diminution du temps de vie de l'émetteur et de son rendement interne η. Ces recombinaisons non-radiatives correspondent à une décroissance du rendement externe de la couche puisque l'énergie apportée est absorbée mais pas convertie en énergie lumineuse.

> En résumé, l'optimisation de l'efficacité des couches doit passer par l'optimisation de 3 paramètres : l'efficacité d'absorption de la lumière excitatrice, le rendement interne de l'émission du luminophore et l'efficacité d'extraction de la lumière émise dans la couche.

Nous nous intéresserons dans ce manuscrit au cas particulier des couches sol-gels dopées avec des nanoparticules ou des complexes de terres rares luminescents. Cependant, les résultats obtenus et la compréhension des processus de propagation, de conversion et d'extraction de la lumière visent à être utilisés plus largement pour d'autres dispositifs optiques basés sur des couches minces tels que des couches organiques luminescentes par exemple (OLED).

1. Y. S. Tver'yanovich, Glass Physics and Chemistry, 2003, 29, 166–168.

1.2 Films sol-gel luminescents à base de nanoparticules

La méthode sol-gel permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes formes (monolithes, films, fibres, poudres). Ce procédé permet notamment le dépôt à bas coût de couches minces d'oxydes sur différents types de substrats. Dans les conditions optimisées de dépôt, ces films peuvent exhiber une résistance mécanique raisonnable ainsi que d'excellentes propriétés optiques compte tenu de leur transparence dans le visible. De plus, ce procédé permet le contrôle de l'indice de réfraction et de l'épaisseur des films en jouant simplement sur la composition de la solution précurseur (le sol), sa concentration, les paramètres du dépôt et un éventuel recuit ultérieur du film déposé. Il est également possible d'ajouter d'autres fonctionnalités au matériau inorganique en dispersant des composés dans le sol avant le dépôt. Nous nous intéresserons plus particulièrement ici à l'ajout de composés optiquement actifs dans une matrice sol-gel transparente. Des molécules organiques qui possèdent des propriétés optiques intéressantes peuvent être incorporées dans des matrices inorganiques pour former des xérogels hybrides pour diverses applications. On pourra citer les guides d'ondes optiquement actifs pour des capteurs tels que ceux utilisés en biologie [2], ou encore les matériaux photochromes et les lasers à colorant [3]. D'autre part, les travaux de Gabriel Sagarzazu et Mélanie Bedu ont permis le développement de guides d'ondes planaires à haut indice de réfraction pour des biopuces à ondes évanescentes [4, 5]. Ces travaux illustrent l'adaptabilité du procédé sol-gel à un cahier des charges défini. En fonction de l'indice désiré, la formulation du sol précurseur, le temps et la température du recuit post-dépôt ont été optimisés pour définir la matrice sol-gel optimale.

Au delà de l'utilisation de molécules organiques luminescentes, le développement de suspensions colloïdales de nanoparticules luminescentes a également rendu possible l'élaboration de films sol-gel transparents à partir de dispersion de nanoluminophores [6]. Si les nanoluminophores correspondant sont des nanoparticules parfaitement cristallisées, bien dispersées et stables en solution, on peut déposer par centrifugation (*spin-coating*), trempage (*dip-coating*) ou pulvérisation (spray-coating) des films sol-gel luminescents aux propriétés optiques remarquables. Dans ce cas, les caractéristiques optiques du films (maxima d'absorption, d'émission...) sont celles des nanoparticules qui ont été incorporées dans la matrice transparente et qui présentent l'avantage d'être plus photostables que des composés moléculaires. Par cette approche, on peut envisager de déposer des couches sol-gel dopées avec des nanoparticules d'oxydes dopées terres rares, couches qui auront les propriétés optiques de(s) l'oxyde(s) dopé(s) correspondant. Le procédé sol-gel est plus facilement contrôlable que d'autres techniques de dépôts d'oxydes comme le dépôt chimique en phase vapeur ou la pulvérisation cathodique. Ces techniques permettent l'élaboration de films polycristallins mais qui, selon leur épaisseur, sont souvent diffusants du fait des joints de grain. Au contraire, la méthode sol-gel offre la possibilité de réduire considérablement cette diffusion en utilisant des nanoparticules dont la taille

2. A. Persad, K.-F. Chow, W. Wang, E. Wang, A. Okafor, N. Jespersen, J. Mann, A. Bocarsly, Sens. Actuators B, 2008, 129, 359-363.

3. C. Sanchez, B. Lebeau, F. Chaput, J.-P. Boilot, Adv. Mater., 2003, 15, 1969-1994.

4. G. Sagarzazu, M. Bedu, L. Martinelli, N. Pelletier, V. I. Safarov, C. Weisbuch, T. Gacoin, H. Benisty, Biosens. Bioelectron., 2009, 24, 2281-2284.

5. M. Bedu, Thèse de l'ENS Cachan, 2009, Développement de guides d'ondes planaires de TiO_2 optiquement actifs pour biopuces à ondes évanescentes.

6. A.-L. Penard, T. Gacoin, J.-P. Boilot, Acc. Chem. Res., 2007, 40, 895-902.

est petite devant la longueur d'onde de la lumière visible et en adaptant l'indice de la matrice sol-gel à celui des nanoparticules incorporées. Avec des particules sub-longueur d'onde, on peut espérer obtenir des guides d'ondes aux qualités optiques proches des couches sol-gel non chargées. En ce sens, le matériau sol-gel est bien approprié à notre problématique : les nanoparticules de luminophores peuvent y être incorporées. La matrice sol-gel étant transparente, le composite obtenu présente les propriétés optiques des nanoparticules.

1.3 Pourquoi seulement une faible portion de la lumière sort de la couche ?

Revenons au constat de départ. Lorsque les émetteurs sont incorporés dans une couche, seule une faible portion de la lumière émise dans la couche est extraite par la face avant et peut être récupérée. Cet effet, d'autant plus prononcé que l'indice de réfraction de la couche est élevé par rapport à celui de l'air, provient de la géométrie planaire du système et des effets de réflexion totale interne aux interfaces couche/air et couche/substrat. Si on considère l'interface entre la couche sol-gel d'indice $n_{sol-gel}$ et l'air d'indice $n_{air} = 1$, $n_{sol-gel} > n_{air}$, la loi de Snell-Descartes pour la réfraction permet de montrer qu'il existe un angle d'incidence limite, appelé angle critique θ_c, au delà duquel la réfraction de la couche vers l'air est impossible. Quand le rayon émis à l'intérieur de la couche arrive sur l'interface avec un angle inférieur à θ_c, il est diffracté et la lumière correspondante est extraite hors de la couche. En revanche, quand le rayon émis à l'intérieur de la couche arrive sur l'interface avec un angle supérieur à θ_c, il y a réflexion totale et la lumière reste piégée dans la couche. Cet angle critique définit un cône de lumière à l'intérieur duquel la lumière est extraite directement hors de la couche. Considérons le cas d'un film sol-gel d'oxyde de titane d'indice $n_{sol-gel} = 1{,}65$ déposé sur une lame de verre d'indice $n_{verre} = 1{,}5$. D'après la loi de Snell-Descartes, on peut exprimer l'angle critique à l'interface couche/air θ_{c-air} comme :

$$\theta_{c-air} = \text{Arcsin}\left(\frac{n_{air}}{n_{sol-gel}}\right) = \text{Arcsin}\left(\frac{1}{1,65}\right) = 37°$$

De même à l'interface couche/substrat :

$$\theta_{c-verre} = \text{Arcsin}\left(\frac{n_{verre}}{n_{sol-gel}}\right) = \text{Arcsin}\left(\frac{1,5}{1,65}\right) = 65°$$

La figure 1.3 illustre cet exemple et met en évidence le fait que seule une faible portion de la lumière émise dans la couche est extraite par la face avant.

On peut évaluer la fraction de lumière émise directement par la face avant en intégrant la fraction d'angle solide correspondant au cône de lumière :

$$\frac{\int_0^{2\pi}\int_0^{\theta_c} \sin\theta d\theta d\varphi}{\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} \sin\theta d\theta d\varphi} = \frac{1-\cos\theta_c}{2} = 10\ \%$$

Par le même calcul, on peut évaluer la fraction de lumière partant dans le substrat. Elle est de l'ordre de 29 % pour le système considéré dans cet exemple. On voit donc qu'avoir

un émetteur ayant un bon rendement quantique et une forte absorption de la lumière excitatrice ne suffit pas pour obtenir des couches luminescentes efficaces. A ce stade, il s'avère donc indispensable de comprendre les processus de propagation lumineuse dans les couches afin de maîtriser le trajet optique des lumières d'excitation et d'émission pour optimiser les propriétés optiques des couches luminescentes.

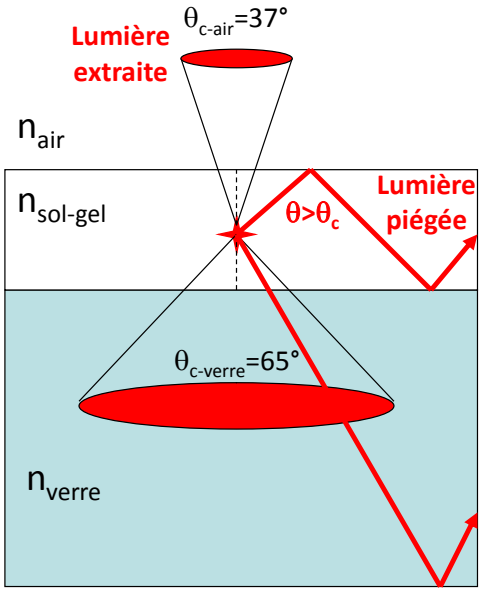


FIGURE 1.3 – Schéma des cônes d'extraction de la lumière émise dans une couche sol-gel déposée sur une lame de verre. Ici, $n_{sol-gel} = 1{,}65$ et $n_{verre} = 1{,}5$.

L'efficacité externe des couches minces luminescentes peut être modifiée en jouant sur leur microstructure, qui rend compte de l'homogénéité du matériau à une échelle supérieure ou égale à la longueur d'onde de la lumière visible, c'est à dire quelques centaines de nanomètres. On parle alors de microstructure diélectrique puisque les caractéristiques considérées, qui sont de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde de la lumière, peuvent influencer son trajet optique dans la couche. La microstructure diélectrique des couches régit en effet la propagation de la lumière d'émission dans le film et a donc un impact direct sur son rendement externe. Elle modifie aussi la façon dont la lumière d'excitation est injectée et se propage dans la couche et donc son absorption et son efficacité externe. Le paragraphe suivant vise à présenter les différentes contributions à la microstructure des couches.

1.4 Structure des couches : contributions de l'émetteur et de la matrice

Dans le cas de couches minces luminescentes constituées de particules luminescentes incorporées dans une matrice sol-gel, ces effets de microstructure peuvent être répartis en deux catégories : ceux induits par les particules luminescentes elles-mêmes et ceux liés à la matrice. Il est nécessaire de comprendre ces deux contributions afin d'optimiser

les couches fonctionnelles pour les rendre les plus lumineuses possible. La figure 1.4 présente les différents types de contributions à la microstructure diélectrique des couches qui vont être développés dans la suite : incorporation de centres diffusants, texturation de surface, incorporation de centres métalliques, empilement diélectrique de couches d'indices différents.

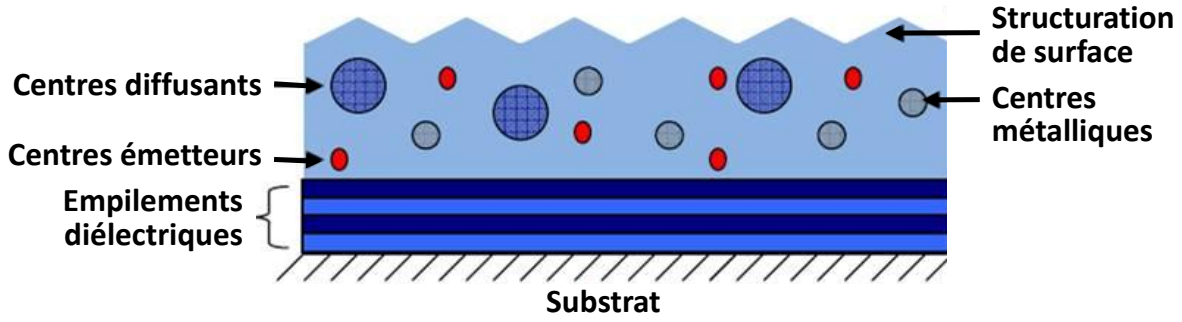


FIGURE 1.4 – Les microstructures de la couche, paramètres qui régissent l'émission, la propagation et l'extraction de la lumière.

1.4.1 Contribution du luminophore à la microstructure de la couche.

Pour un luminophore donné, la taille et la forme des cristaux constituent deux paramètres essentiels, qui déterminent notamment la valeur de leur rendement interne. Par exemple, les nanoparticules présentent généralement un moins bon rendement que leurs équivalents massifs. Ce phénomène peut s'expliquer par des pièges de surface (groupes -OH par exemple) qui sont plus nombreux en proportion dans les nanoparticules (rapport surface/volume élevé) et qui inhibent la luminescence. La réduction en taille des matériaux entraîne également une modification de l'environnement diélectrique de l'émetteur : ces effets d'indice de réfraction modifient le temps de vie des luminophores et donc leur rendement [7]. D'autre part, pour une taille donnée, une meilleure cristallisation des particules favorise la luminescence compte tenu du fait que les défauts cristallins constituent des pièges pour la luminescence et font chuter le rendement interne.
Dans le cas de couches à base de particules luminescentes, les luminophores sont également susceptibles de modifier la microstructure diélectrique de la couche. En effet, selon leur taille et leur forme, les particules peuvent fortement influencer le trajet optique de la lumière dans la couche. Dans ce cas, l'inhomogénéité d'indice optique du composite induit de la diffusion qui est fonction de la taille des particules et de la différence d'indice de réfraction entre les particules et la matrice. La diffusion de la lumière peut alors modifier le trajet optique dans la couche puisque chaque particule diffuse la lumière indépendamment de l'angle du rayon incident. Dans ce cas, la diffusion induit une redistribution des angles d'émission et permet l'extraction dans le cône de lumière de rayons qui seraient piégés dans la couche en l'absence de diffusion. Nous reviendrons plus précisément sur l'impact de la diffusion sur l'extraction de lumière dans la partie traitant de la contribution de la matrice à la microstructure de la couche. La section efficace de

7. G. Mialon, S. Türkcan, A. Alexandrou, T. Gacoin, J.-P. Boilot, Phys. Chem. C, 2009, 113, 18699–18706.

diffusion des particules peut être calculée dans le cadre de la théorie de Mie[8]. Bohren et Huffman ont en effet proposé un algorithme qui permet de calculer le facteur de diffusion pour des inclusions sphériques dans une matrice et qui a été implémenté dans le logiciel gratuit *MiePlot*[9]. La figure 1.5 présente l'intensité diffusée par des particules d'oxydes ($n = 1{,}8$) dispersées dans l'air ($n = 1$) ou une matrice sol-gel ($n = 1{,}7$) en fonction de leur taille. L'intensité diffusée est calculée avec MiePlot pour une longueur d'onde de 620 nm et un angle de 20° par rapport à la direction d'incidence. Dans ce cas, on observe que si les particules sont très petites devant la longueur d'onde, il n'y a quasiment pas de diffusion. En revanche, des particules microniques diffusent la lumière, et ce d'autant plus que leur indice est éloigné de celui de la matrice hôte. Cette intensité diffusée est calculée ici pour une longueur d'onde visible de 620 nm, correspondant à leur longueur d'onde d'émission mais les particules sont également susceptibles de diffuser le rayonnement UV d'excitation ou d'autres longueurs d'ondes visibles. Notons que cette diffusion n'est pas forcément isotrope et qu'elle dépend d'un facteur d'anisotropie de diffusion qui est propre à une particule et dépend de sa forme et du matériau la constituant.

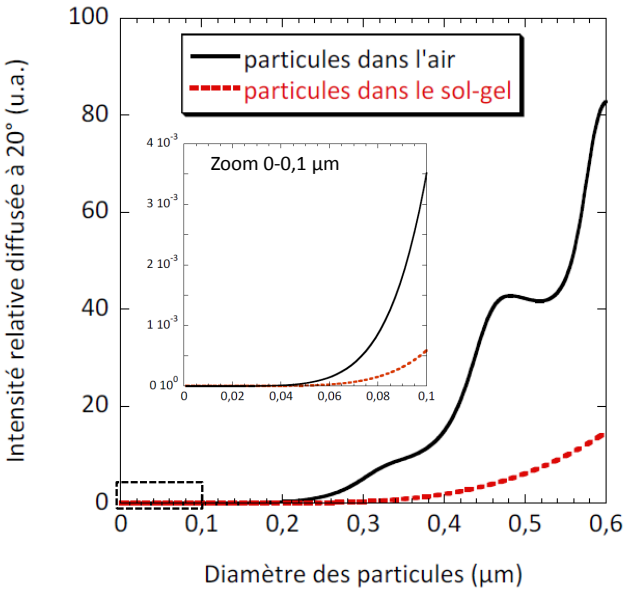


FIGURE 1.5 – Intensité diffusée par des particules d'oxydes ($n = 1{,}8$) dispersées dans l'air ($n = 1$) ou une matrice sol-gel ($n = 1{,}7$) en fonction de leur taille pour une longueur d'onde de 620 nm (calculée avec le logiciel MiePlot).

1.4.2 Contribution de la matrice à la microstructure

Pour des couches à base de nanoparticules ou de luminophores moléculaires, ne modifiant pas la microstructure diélectrique de la couche, la matrice dans laquelle les émetteurs sont dilués définit entièrement la microstructure du système. Elle détermine le couplage de l'excitation à l'intérieur du film, les propriétés de transport dans la couche et le couplage à l'extérieur du film de la lumière émise. On peut donc modifier l'architecture

8. C.F. Bohren and D.R. Huffman, Absorption and Scattering of Light by Small Particles, New York : Wiley, 1998, 530.
9. http://www.philiplaven.com

de la couche pour augmenter son efficacité externe, sans changer le type d'émetteur ou sa concentration. Les différentes structures qui ont été utilisées dans la littérature pour optimiser l'efficacité des couches sont présentées ci-après.

Inclusion de centres diffusants ou d'une rugosité de surface

Une approche pour augmenter l'extraction de la lumière des couches est l'utilisation de la diffusion. Ceci a été développé essentiellement dans le cadre des LED (« *Light Emitting Diodes* ») inorganiques type GaN ou des OLED (« *Organic Light Emitting Diodes* »). En effet, le rendement externe de ces systèmes planaires émetteurs de lumière est limité par leur efficacité d'extraction à cause des effets de réflexion totale interne décrits plus haut. Ainsi, l'efficacité d'extraction d'une OLED varie entre 17 et 50 % selon les configurations et matériaux utilisés [10, 11, 12]. Cette extraction directe est encore plus faible pour les LED à cause de la grande différence d'indice entre les semiconducteurs (n = 2,5-3,5) et l'air (n = 1). Par exemple, elle est de l'ordre de 6 % par face pour une diode planaire GaN sur saphir [13]. Dans ce contexte, l'insertion de structures diffusantes permet de changer aléatoirement la trajectoire des photons et d'augmenter ainsi l'efficacité d'extraction. En effet, les photons réfléchis à l'interface avec l'air peuvent être redirigés vers la surface. En d'autres termes, on augmente la probabilité pour les photons de s'échapper de la couche puisque les centres diffusants permettent à la lumière diffusée de tomber dans le cône d'extraction. Différents types de structures diffusantes ont été étudiés pour favoriser l'extraction de lumière des LED et OLED. On citera la structuration aléatoire de la surface [14, 15] ou encore le dépôt d'un film diffusant au-dessus de l'émetteur. Dans ce cas, les centres diffusants peuvent être des sphères microniques de polymère ou d'oxyde (ZrO_2 ou SiO_2) incorporées dans une résine ou du PDMS [16, 17]. Les pores d'une couche poreuse peuvent également jouer le rôle de diffuseur [18].
La figure 1.6, tirée d'une étude sur les OLED [19], résume comment les centres diffusants modifient le trajet optique de la lumière dans la couche et son extraction. Dans cet exemple, un film diffusant a été déposé sur une OLED. La lumière émerge de la couche active avec une distribution angulaire $D(\theta)$ au point a. Lors de son trajet optique dans la couche, le rayon rencontre un centre diffusant. Il peut alors être soit rétrodiffusé (point b), soit diffusé vers l'interface avec l'air (points d et f). S'il est rétrodiffusé, le rayon arrive ensuite au point c, qui est à la surface de la couche active. Le rayon est réfléchi au point c, mais est fortement atténué à cause de la réflectivité non totale à l'interface et de possibles réabsorptions. Dans la couche diffusante, le rayon peut aussi être diffusé vers l'interface avec l'air (points d et f). Lorsqu'il atteint l'interface, si l'angle d'inci-

10. J.J. Shiang, T.J. Faircloth, A.R. Duggal, J. Appl. Phys., 2004, 95, 2889-2895.
11. R. Bathelt, D. Buchhauser, C. Garditz, R. Paetzold, P. Wellmann, Org. Electron., 2007, 8, 293-299.
12. S. Chen, H.S. Kwok, Optics Express, 2009, 18, 37-42.
13. A. David, thèse de l'Ecole Polytechnique, 2006, *High-efficiency GaN-based light-emitting diodes: Light extraction by photonic crystals and microcavities.*
14. N. Fellows, H. Masui, F. Diana, S.P. Denbaars, S. Nakamura, J. Light & Vis. Env., 2008, 32, 111-114.
15. S. Chen, H. S. Kwok, Optics Express, 2009, 18, 37-42.
16. J.J. Shiang, T.J. Faircloth, A.R. Duggal, J. Appl. Phys., 2004, 95, 2889-2895.
17. R. Bathelt, D. Buchhauser, C. Garditz, R. Paetzold, P. Wellmann, Org. Electron., 2007, 8, 293-299.
18. D.-S. Liu, T.-W. Lin, B.-W. Huang, F.-S. Juang, P.-H. Lei, C.-Z. Hu, App. Phys. Lett., 2009, 94, 143502.
19. J.J. Shiang, T.J. Faircloth, A. R. Duggal, J. Appl. Phys., 2004, 95, 2889-2895.

dence dépasse l'angle critique θ_c, le rayon est réfléchi vers l'intérieur de la couche (point e) où il est susceptible de rencontrer d'autres centres diffusants et être potentiellement redirigé vers l'interface. En revanche, si l'angle d'incidence appartient au cône d'extraction $\theta < \theta_c$, le rayon est directement diffracté vers l'air (point g).

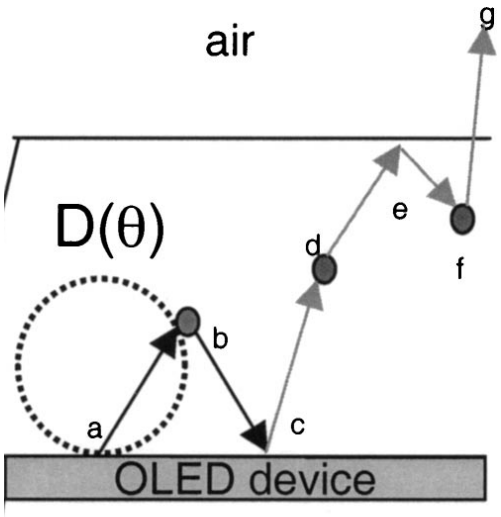


FIGURE 1.6 – Schéma des différents processus physiques qui affectent le transport de la lumière dans un milieu diffusant (les points a-g sont définis dans le texte), d'après Shiang et coll., J. Appl. Phys., 2004[19].

Cette illustration permet de mettre en évidence les avantages et inconvénients de cette approche, qui ont déjà été brièvement évoqués en introduction. Comme nous l'avons dit, son principal avantage est de favoriser l'extraction dans l'air de la lumière émise. Les exemples tirés de la littérature évoqués précédemment présentent des augmentations de l'extraction de l'ordre de 20 %. L'autre avantage de ces systèmes est l'obtention, grâce à la diffusion, d'un rendu de couleur constant quel que soit l'angle d'émission étudié. En revanche, selon la quantité de centres diffusants dans la couche, les pertes d'énergie principales sont associées à différents mécanismes :

- à la rétrodiffusion si le film est très chargé en centres diffusants, avec une possible réabsorption de la lumière dans la couche active. Notons qu'il y a également une probabilité non négligeable de diffuser un photon qui se trouvait dans le cône de lumière de l'air.
- à la réflexion à l'interface avec l'air, si les centres diffusants sont trop peu nombreux. En effet, dans ce cas, le libre parcours moyen des photons entre deux diffusions est plus long que la longueur d'absorption dans le film.

Ce type de raisonnement sera repris plus loin dans le cas de couches de conversion de lumière déposées sur des diodes pour réaliser de la lumière blanche.

Structuration périodique de la surface des couches

Les mécanismes d'extraction associés à une structuration périodique de la surface diffèrent de ceux liés à la structuration aléatoire de la surface de la couche émettrice (ou rugosité). La structure périodique (ou cristal photonique) peut diffracter les photons

et extraire ainsi la lumière piégée dans une couche. Contrairement à l'utilisation de centres diffusants, il s'agit là d'une approche prédictive puisqu'on contrôle la façon dont la lumière est extraite. Parmi les différentes microstructures envisageables, la présence d'un cristal photonique (CPh) de surface et son influence sur l'extraction de la lumière émise dans la couche a constitué l'étude principale effectuée durant ma thèse. Celle-ci fera l'objet du chapitre 2 de ce manuscrit, qui débutera par un rappel bibliographique sur le sujet.

1.4.3 Quand la microstructure de la couche influence le rendement interne du luminophore

Il serait tentant de considérer un rendement interne, entièrement défini par l'émetteur choisi (matériau, taille, forme), indépendamment de la structure diélectrique de la matrice associée à la propagation et à l'extraction de la lumière émise. Cependant, cette distinction n'est pas toujours pertinente. Voici deux exemples pour lesquels les propriétés de l'émetteur sont fortement dépendantes de la microstructure diélectrique de la couche.

Empilement de couches d'indices de réfraction différents

Purcell a démontré, dans le domaine des ondes radio, la possibilité de modifier l'émission spontanée d'un émetteur si celui-ci est couplé avec un système électrique résonnant [20]. En optique, ces systèmes résonnants sont basés sur un confinement spatial du rayonnement émis lorsqu'au moins une de leurs dimensions est du même ordre de grandeur que la longueur d'onde d'émission. Le procédé sol-gel offre la possibilité de fabriquer de telles microcavités et permet d'insérer une grande quantité d'émetteurs optiques dans la matrice. Durant sa thèse, Sébastien Rabaste a étudié des microcavités optiques élaborées par voie sol-gel, constituées de multi-couches alternées de SiO_2 et TiO_2 [21, 22]. Ces empilements de couches transparentes diélectriques, avec une alternance d'indice de réfraction, sont également appelés miroir de Bragg. Sébastien Rabaste a en particulier mis en évidence l'influence de la microstructure du système multi-couches sur les propriétés optiques d'ions terre rares d'Eu^{3+} et de nanocristaux semiconducteurs de CdSe incorporés dans une couche de silice entre deux empilements. La figure 1.7 (a) présente une image en coupe d'une microcavité à miroir de Bragg : une couche luminescente à base de CdSe a été insérée au centre d'un empilement de couches de SiO_2 et TiO_2. Cette structure entraîne, pour la longueur d'onde correspondant à la résonance, une augmentation de l'intensité émise par la couche luminescente par rapport à la même couche non encadrée par l'empilement de Bragg. Dans ce cas, il ne s'agit pas uniquement d'effets d'extraction ou d'une augmentation de l'absorption de la lumière excitatrice liés à l'empilement. En effet, pour une structure donnée, la longueur d'onde d'émission est fixée par l'angle de résonance du miroir de Bragg et ne dépend pas seulement de l'émetteur. La microcavité peut être alors considérée comme un filtre spectral amplificateur. L'augmentation de l'intensité émise à la résonance ($\times 5$ à 10) ainsi que l'amincissement de la raie d'émission des CdSe sont visibles sur la figure 1.7 (b). On peut déplacer le pic

20. E.M. Purcell, Phys. Rev., 1946, 69, 681.

21. S. Rabaste, J. Bellessa, A. Brioude, C. Bovier, J.C. Plenet, R. Brenier, O. Marty, J. Mugnier, J. Dumas, Thin Solid Films., 2002, 416, 242-247.

22. S. Rabaste, Thèse de l'Université Claude Bernard-Lyon 1, 2003, Microcavités optiques élaborées par voie sol-gel : applications aux ions terre rare d'Eu^{3+} et aux nanocristaux semiconducteurs de CdSe.

d'émission en modifiant l'angle de résonance. Dans ce cas, la microstructure de la couche fixe les caractéristiques spectrales de l'émission qui ne sont pas uniquement définies par l'émetteur utilisé.

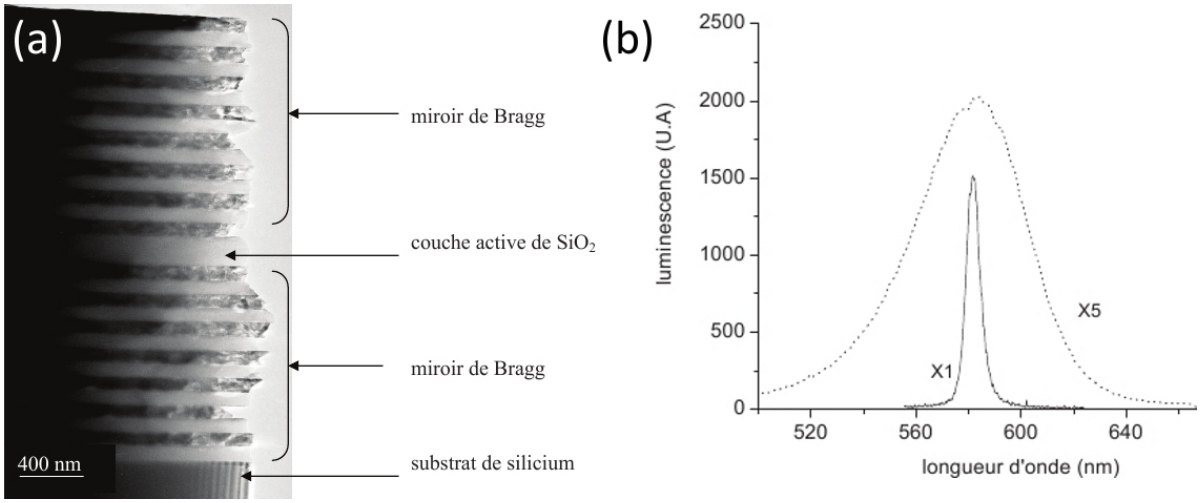


FIGURE 1.7 – (a) Image de MET en coupe d'une microcavité à miroir de Bragg. En sombre : TiO_2, en clair : SiO_2, (b) luminescence des nanocristaux de CdSe incorporés dans la couche active de la microcavité (courbe pleine) et dans une simple couche de SiO_2 (pointillés) qui sert de référence, d'après S. Rabaste, Thèse de l'Université Claude Bernard-Lyon 1, 2003.

Incorporation de particules ou de substrat métallique

Un autre exemple pour lequel la microstructure de la matrice a un impact sur l'émetteur est l'exaltation de la luminescence par des effets plasmoniques. En effet, depuis quelques années, les plasmons de surface et leur capacité à modifier les propriétés électromagnétiques autour des nanostructures de métaux nobles sont utilisés pour exalter la lumière émise par des système luminescents. Ainsi, à proximité de nanoparticules, de films minces ou de nanostructures métalliques (or ou argent le plus souvent), les processus d'excitation et d'émission des luminophores peuvent être modifiés [23]. Des efforts considérables ont notamment été faits dans le domaine de la biologie [24] où des marqueurs de fluorescence sont utilisés pour détecter ou localiser des phénomènes biologiques. Le signal qui doit être mesuré est parfois très faible par rapport au fond continu de luminescence.

L'exaltation de la luminescence par les nanoparticules est liée d'une part à la capacité des plasmons à pouvoir localiser l'énergie électromagnétique sur de très faibles distances lorsqu'ils sont excités optiquement. Ces effets de plasmons permettent d'atteindre localement des champs très intenses, qui augmentent fortement le taux d'excitation du luminophore localisé à proximité. Dans ce cas, les mécanismes de luminescence ne sont pas modifiés. D'autre part, l'exaltation de luminescence est liée à une redistribution des taux de désexcitations radiative et non radiative du luminophore couplé à la nanoparticule métallique. Une augmentation du taux de recombinaison radiative aura pour effet d'augmenter le rendement interne du luminophore alors qu'une augmentation du

23. E. Fort, S. Grésillon, J. Phys. D : Appl. Phys., 2008, 41, 013001.
24. N. Jeffrey, W. Anker, P. Hall, O. Lyandres, N.C. Shah, J. Zhao, P. Richard, V. Duyne, Nat. Mater., 2008, 7, 442-453.

taux de recombinaison non-radiative le fait diminuer (on parle d'« extinction »). Notons que ces deux effets *a priori* contradictoires font tous deux diminuer le temps de vie du luminophore. La taille des nanoparticules métalliques et la distance nanoparticule-luminophore sont des facteurs majeurs pour ce type d'étude. En effet, si ces paramètres ne sont pas optimisés, la luminescence peut être inhibée en présence des nanoparticules métalliques à cause de l'absorption non-radiative par le plasmon [25, 26]. Ainsi, une augmentation globale de la luminescence du système composite luminophore/métal est le résultat d'une compétition entre l'exaltation locale et l'extinction (*quenching*). La figure 1.8 présente la variation théorique de l'exaltation en fonction de la distance luminophore-métal pour différentes tailles de particules d'or sphériques [27]. Dans ce cas, une exaltation est attendue pour des distances de séparation entre 10 et 100 nm, distances pour lesquelles le taux d'excitation domine l'extinction.

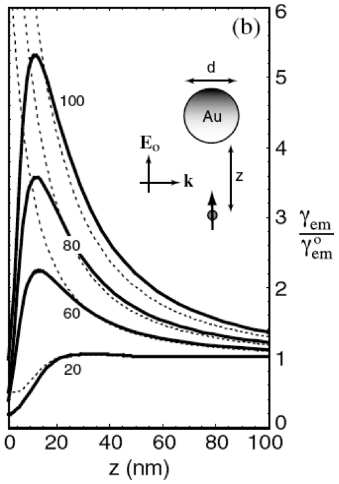


FIGURE 1.8 – Evolution du taux d'exaltation de la luminescence calculé en fonction de la distance luminophore-nanoparticule d'or (z). D'après Anger et coll., Phys. Rev. Lett., 2006[27].

Au début de cette thèse, nous nous sommes intéressés à l'utilisation de nanoparticules d'or pour augmenter la luminescence de couches luminescentes dopées (sol-gel ou polymère). J'ai étudié plus précisément l'effet de la présence de nanoparticules d'or greffées sur le substrat avant dépôt de couches luminescentes. La figure 1.9 présente le type de système étudié. Les particules d'or sont greffées sur un substrat de verre ou de silicium grâce à une silanisation préalable de la surface. Une couche fine de silice sert d'espaceur pour éviter que les luminophores soient trop proches du métal, ce qui aurait pour conséquence une extinction de la luminescence. La couche luminescente est déposée au-dessus.

25. P. Bharadwaj, L. Novotny, Optics Express., 2007, 15, 21, 14266-14274.
26. T. Nakamura, S. Hayashi, Jpn. J. Appl. Phys., 2005, 44, 6833-6837.
27. P. Anger, B, Bharadwaj, L. Novotny, Phys. Rev. Lett. 2006, 96, 113002.

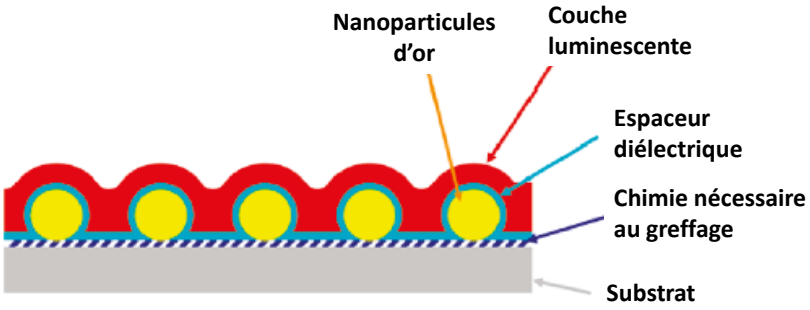


FIGURE 1.9 – Système luminescent étudié : des nanoparticules d'or sont greffées sur le substrat. Une couche luminescente est déposée au-dessus d'une couche mince de silice intercalaire qui sert d'espaceur.

Ces travaux exploratoires, réalisés durant les premiers mois de ma thèse, ont été poursuivis par le stage de Jongwook Kim, ses résultats ayant d'ailleurs abouti à une publication commune[28]. En particulier, il a été mis en évidence que des petites particules d'or ont tendance à diminuer la luminescence globale de la couche alors qu'une augmentation de la luminescence est observée pour des particules de 100 à 200 nm (figure 1.10 (a)). Il a donc été confirmé que des nanoparticules d'or de plus gros diamètre sont plus favorables pour l'exaltation. D'autre part, il a été montré qu'une véritable exaltation de la luminescence par le plasmon ne peut être obtenue que pour des émetteurs présentant un rendement quantique assez faible. On obtient par exemple un facteur 4 d'exaltation pour le colorant Rose Bengal dont le rendement quantique est inférieur à 10 %. En revanche, pour des colorants présentant un meilleur rendement, on n'observe pas d'exaltation et on peut même observer une extinction (figure 1.10 (b)). Si les effets des nanoparticules métalliques ne sont importants que pour des luminophores à faible rendement, l'utilisation du couplage avec des nanoparticules métalliques est peu adaptée à l'exaltation de la luminescence de couches ayant déjà un bon rendement externe. Notre objectif est différent de ceux visés par exemple en biologie. On ne cherche pas à détecter un phénomène, aussi peu luminescent soit-il mais à augmenter la brillance de couches optimisées au préalable (émetteur avec un bon rendement, concentration en émetteur optimisée...) et destinées à l'éclairage.

Nous avons été confrontés à une ambiguïté dans l'estimation de ce facteur d'exaltation. Lorsque la taille des nanoparticules augmente, leur coefficient d'extinction est dominé par leur section efficace de diffusion et non plus par leur section efficace d'absorption. L'augmentation de la luminescence détectée pourrait donc être due à une forte augmentation de la diffusion par le système plutôt qu'à de véritables effets plasmons. La comparaison entre des émetteurs présentant des valeurs différentes de rendement interne nous a permis de prouver que les effets obtenus ne sont pas dus au seul effet de la diffusion (qui serait identique quel que soit l'émetteur). Néanmoins, ceci illustre le fait que, pour une couche luminescente donnée, il est difficile de mettre en évidence les effets contribuant à l'augmentation de l'intensité émise. L'identification de ces mécanismes est pourtant nécessaire pour optimiser les couches afin de les rendre les plus brillantes possible.

28. J. Kim, G. Dantelle, A. Revaux, M. Bérard, A. Huignard, T. Gacoin, J.-P. Boilot, Langmuir, 2010, 26, 8842-8849.

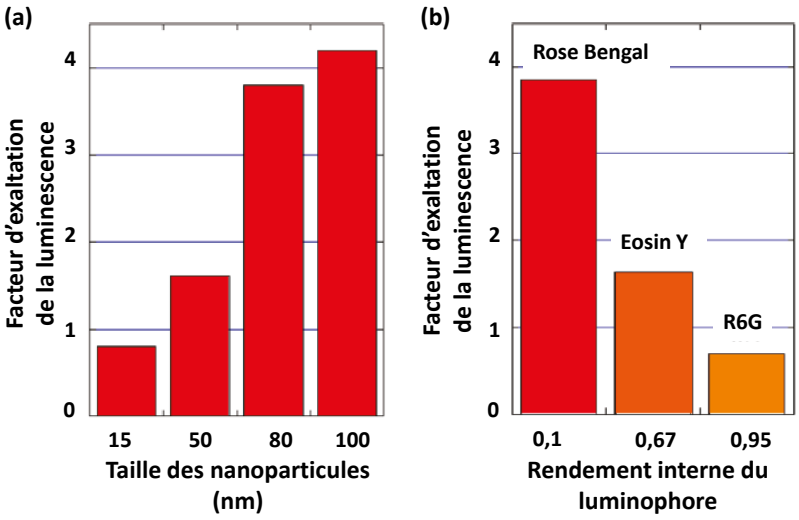


FIGURE 1.10 – (a) Facteur d'exaltation de la luminescence en présence des particules d'or en fonction de leur taille, (b) Facteur d'exaltation en présence des particules d'or en fonction du rendement interne du luminophore.

Pour limiter la diffusion aléatoire et non contrôlée dans les couches luminescentes, nous avons proposé de dissocier les contributions respectives de la matrice et de l'émetteur à la microstructure diélectrique de la couche composite. Cette approche permet en outre de bien comprendre les processus d'émission, de propagation et d'extraction de la lumière dans les couches luminescentes et de mettre en évidence comment les caractéristiques des couches modifient ces trois étapes. Pour cela, nous avons proposé d'utiliser des luminophores nanométriques au lieu des luminophore microniques classiquement utilisés en éclairage, domaine qui constitue notre champ d'application. Nous allons voir à présent en quoi notre stratégie est au cœur des thématiques liées à l'éclairage : elle sera ici employée pour la génération de lumière blanche par « *down-conversion* ».

1.5 Application choisie : génération de lumière blanche par « *down-conversion*[29] »

Actuellement, l'éclairage représente 20 % de l'électricité produite mondialement. Ce chiffre mesure l'importance de développer des sources de lumières efficaces. Depuis quelques dizaines d'années, les diodes électro-luminescentes permettent de générer de la lumière, à des longueurs d'ondes comprises entre 380 nm et 780 nm selon les semi-conducteurs constituant la jonction. La méthode la plus efficace *a priori* pour créer de la lumière blanche est de générer séparément les lumières rouge, verte et bleue et de les combiner (approche RGB). Ce type de procédé présente en effet l'avantage de ne comprendre aucune étape de conversion de lumière, qui entraîne systématiquement des pertes énergé-

29. Il faudrait rigoureusement parler de *down-shifting* puisque la *down-conversion* correspond plutôt à la création de deux photons de plus faible énergie à partir d'un photon incident. Ceci étant, le terme de *down-conversion* est celui classiquement utilisé dans le domaine de l'éclairage et nous respecterons cette convention dans ce manuscrit.

tiques. Malgré tout, l'intérêt de cette approche reste limité car les différentes sources ne présentent pas les mêmes dépendances vis-à-vis de la température et du vieillissement. De ce fait, pour compenser ces différences et obtenir un rendu de couleur constant, il est nécessaire d'introduire des contrôles par rétroaction qui complexifient le système et sa fabrication.

Une autre possibilité consiste à combiner une source bleue (typiquement une diode bleue à base de GaN) et un ou plusieurs luminophores : c'est la « *down-conversion* ». Le luminophore absorbe une partie des photons émis par la source et réémet à des longueurs d'onde supérieures. L'association de la fraction de lumière bleue non absorbée et des photons réémis par les luminophores constitue la lumière blanche émise par le système (figure 1.11).

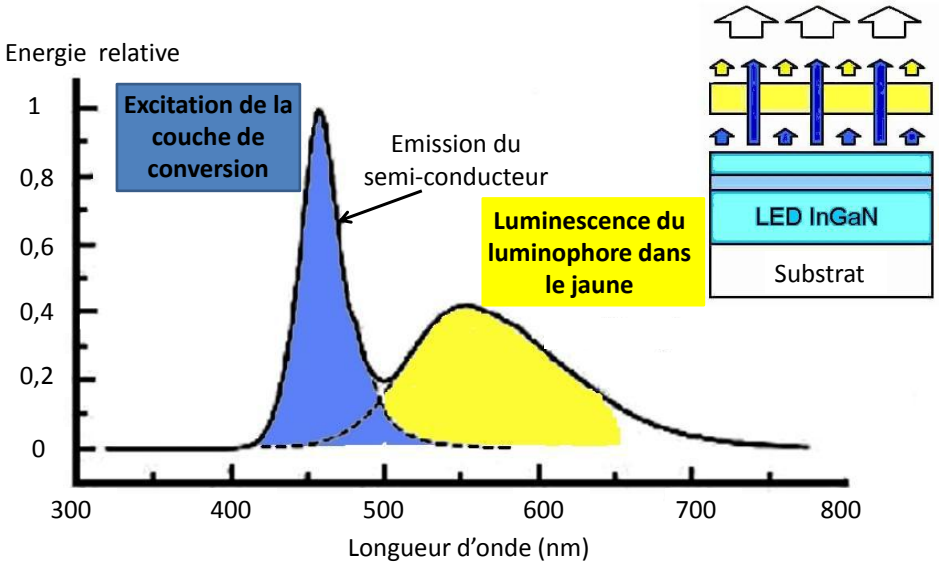


FIGURE 1.11 – Principe de la *down-conversion*. Un luminophore (jaune ici) est déposé sur une diode bleue puissante et convertit une partie de la lumière émise par la source en une lumière de longueur d'onde supérieure. L'association de la fraction de lumière bleue non absorbée et de l'émission du luminophore constitue la lumière blanche émise par le système. D'après des données de Nichia Corporation (Anan, Tokushima, Japan).

La quantité de luminophores utilisée doit être ajustée de façon à obtenir un équilibre des couleurs correspondant à la teinte finale souhaitée.

Tout processus de conversion s'accompagne de pertes énergétiques. Malgré tout, l'approche par *down-conversion* est intéressante pour plusieurs raisons :

- D'une part, les luminophores ont souvent un spectre d'émission plus large que ceux des LED, ce qui permet de couvrir plus facilement la gamme spectrale utile pour obtenir un blanc harmonieux.
- D'autre part, l'efficacité des diodes techniquement réalisables actuellement dépend fortement des longueurs d'ondes considérées. Il peut donc s'avérer énergétiquement avantageux de coupler une diode bleue puissante à un luminophore émettant une couleur qui serait créée moins efficacement par une diode (région du vert par exemple).

1.6 Microstructure de la couche de conversion pour les diodes blanches

On retrouve pour les couches de conversion pour les diodes blanches ce qui a été dit de façon plus générale au début de ce chapitre pour les couches luminescentes. En associant un luminophore optimal (c'est-à-dire ayant un rendement interne η proche de 100 %) à une diode bleue très puissante, l'efficacité externe du système final reste limitée. Il faut en effet optimiser les paramètres régissant la propagation des lumières d'excitation et d'émision dans la couche de conversion. Il existe en particulier deux grands problèmes à traiter pour obtenir une diode blanche performante : l'optimisation de l'extraction de la lumière et le contrôle de la diffusion. Notre objectif est d'optimiser la microstructure du système pour résoudre ces deux problèmes, en séparant la conversion de lumière de l'extraction et de la diffusion qui seront contrôlées indépendamment.

D'une part, la lumière bleue non absorbée et la lumière réémise par le luminophore doivent être extraites hors de la couche de conversion, dont l'indice est supérieur à celui de l'air (problématique semblable à celle définie dans la partie 1.3). On peut noter que la lumière bleue doit également être extraite hors du semi-conducteur haut-indice constituant la diode pour passer dans la couche de conversion et exciter le luminophore [30]. Ceci dit, nous nous limitons ici à l'étude de la microstructure de la couche de conversion sans s'attacher à l'optimisation de la diode bleue qui lui est associée.
Enfin, la diffusion de la couche de conversion doit être contrôlée puisqu'une partie non négligeable de la lumière diffusée par les luminophores microniques est redirigée vers la couche active où elle est réabsorbée et perdue.

1.6.1 Quelle géométrie pour une meilleure efficacité ?

La configuration classique des diodes blanches consiste à mettre le luminophore dans une matrice (polymère, silicone, époxy...) qui entoure la diode et constitue la couche de conversion. La diode et la couche de conversion sont intégrées dans un bulbe transparent du même matériau que la matrice de la couche de conversion (figure 1.12). La forme de dôme du système favorise l'extraction de la lumière émise car elle limite les phénomènes de réflexion totale interne inhérents aux systèmes planaires (cf. partie 1.3), d'autant plus que, dans cette configuration, la couche de conversion se situe au centre de l'arc de cercle formant le dôme. L'indice du matériau composant le bulbe transparent, typiquement entre 1,4 et 1,5, est intermédiaire entre celui de l'air et celui du semi-conducteur constituant la diode. Il augmente donc l'angle critique d'extraction hors de la diode bleue comparativement à la même puce dans l'air et permet d'en extraire davantage de lumière. Mais l'efficacité de cette configuration est limitée par les pertes associées à la dissipation de la lumière rétrodiffusée dans la diode.

30. Pour extraire la lumière bleue d'excitation hors du semi-conducteur de la diode, la stratégie d'extraction par un cristal photonique, qui sera développée dans le chapitre 2, peut être employée (cf. partie 2.1.3, F.S. Diana, A. David, I. Meinel, R. Sharma, C. Weisbuch, S. Nakamura, P.M. Petroff, Nano Lett., 2006, 6, 1116-1120).

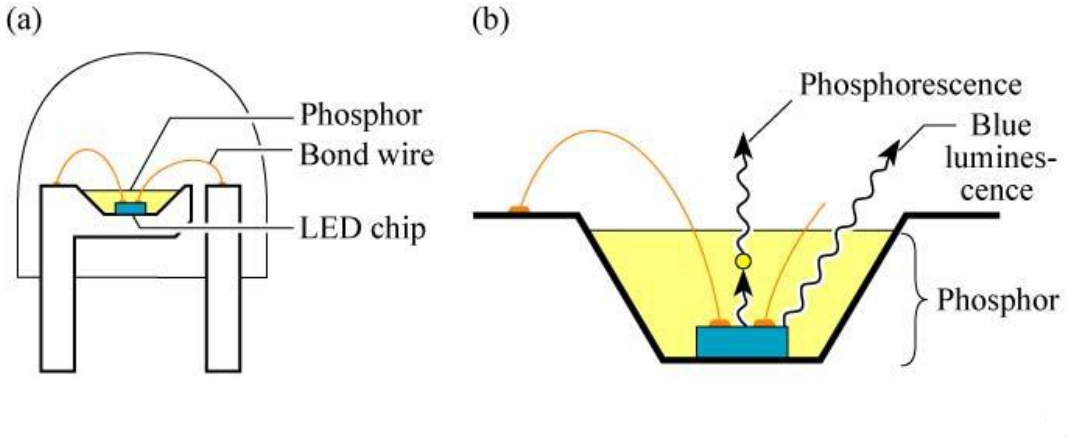


FIGURE 1.12 – Structure classique d'une diode blanche consistant en une diode bleue GaInN et un luminophore encapsulant la puce. (b) Combinaison de la lumière bleue excitatrice et de la lumière jaune convertie par le luminophore (d'après Nakamura et Fasol, 1997. The Blue Laser Diode. Heidelberg, Germany : Springer Verlag.)

Pour résoudre les problèmes de rétrodiffusion, il est possible de modifier la géométrie du système. Différentes géométries ont récemment été proposées. Parmi tous les systèmes existants dans la littérature, nous en citerons deux. La configuration « *remote phosphore* » consiste à éloigner le luminophore de la puce de la diode (figure 1.13 (a)). Cette géométrie particulière permet de diminuer la fraction de lumière rétrodiffusée vers la diode toute en conservant la diffusion qui contribue à améliorer l'efficacité d'extraction hors de la couche plane de conversion [31]. Une variante, appelée « Elixir » (figure 1.13 (b)), consiste à éloigner le luminophore de la puce en intégrant un espace d'air entre le semi-conducteur et la couche de conversion pour tirer profit des effets de réflexion totale interne dans le luminophore et diminuer ainsi la fraction de lumière rétrodiffusée dans la diode [32]. On conserve ici la forme de dôme qui contribue à l'extraction des photons émis. Notons que ces solutions permettent également d'améliorer l'uniformité de la couleur et la stabilité de la couche de conversion (le luminophore est plus loin de la diode et chauffe moins).

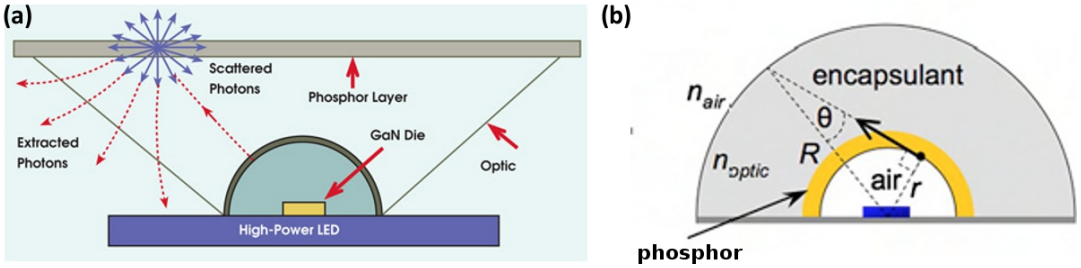


FIGURE 1.13 – (a) Configuration « *remote phosphore* » : le luminophore est éloigné de la diode. Ceci permet de réduire les problèmes de stabilité du luminophore et de rétrodiffusion de la lumière émise dans la diode. (b) Configuration « Elixir » qui tire profit de la réflexion totale interne à l'interface luminophore/air pour diminuer la rétrodiffusion qui entraine la réabsorption d'une partie de la lumière dans la diode.

31. N. Narendran, Y. Gu, J.P. Freyssinier-Nova, Y. Zhu, Phys. Stat. Sol. (a), 2005, 202, R60-R62.
32. S.C. Allen, A.J. Steckl, J. Display Technol., 2007, 3, 155-159.

Mais la géométrie globale du système n'est pas le seul paramètre influençant l'efficacité externe de la diode. Tout comme nous l'avons introduit précédemment dans le cas général des couches transparentes contenant des luminophores, la microstructure du composite luminophore/matrice joue également un grand rôle dans les propriétés de conversion du système final.

1.6.2 Microstructure diélectrique du composite luminophore/matrice

Le matériau de référence utilisé pour la « *down-conversion* » est le YAG:Ce, sur lequel nous reviendrons plus en détails dans le chapitre 3. Classiquement, ce luminophore est utilisé sous forme de particules microniques. Si l'on se réfère aux caractéristiques de la diffusion présentées en section 1.4, ces luminophores diffusent donc largement la lumière, d'autant que leur indice de réfraction (1,85 typiquement pour le YAG) est bien supérieur à celui de la matrice ($n \approx 1{,}4$ pour l'époxy). Ces propriétés de diffusion ont un impact sur l'absorption, la dissipation et les propriétés d'extraction de la couche de conversion. La diffusion peut présenter un avantage car, dans le cas de couches de conversion planes, elle permet d'extraire hors de la couche la lumière émise par les luminophores et la lumière bleue résiduelle qui seraient guidées sinon (cf. figure 1.13 (a)). Elle contribue également à l'extraction si les luminophores sont répartis sur tout l'ensemble du dôme car elle permet de renvoyer vers l'air des rayons réfléchis à l'interface époxy/air (figure 1.14). De plus, elle assure un rendu de couleur indépendant de l'angle d'émission, ce qui est important pour des applications en éclairage.

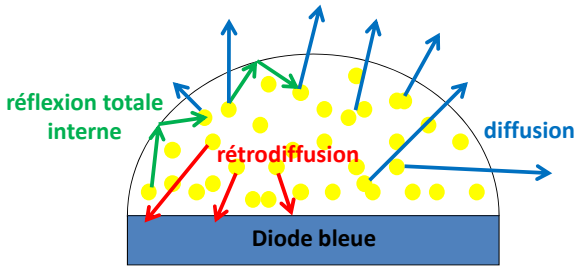


FIGURE 1.14 – Effet de la diffusion des luminophores microniques. La rétrodiffusion est représentée par les rayons rouges. Les rayons verts illustrent la réflexion totale interne. Les rayons réfléchis sont redistribués à d'autres angles grâce à la diffusion.

Cependant, cette diffusion doit être contrôlée car elle peut également être néfaste pour l'efficacité de la diode :

- D'une part, la lumière est diffusée aléatoirement dans la couche de conversion. Si son libre parcours moyen est supérieur à la longueur caractéristique de dissipation dans cette couche de conversion, la diffusion entraînera des pertes d'énergie significatives.
- D'autre part, comme nous l'avons déjà évoqué précédemment, la lumière est aussi diffusée vers le bas et potentiellement réabsorbée dans la diode notamment au niveau de ses contacts : la diffusion accentue donc les pertes par dissipation. Des études montrent par exemple que pour une couche classique de 100 µm d'épaisseur

composée de YAG:Ce micronique dans l'epoxy, 53 % de la lumière (bleu et jaune inclus) est rétrodiffusée vers la source d'excitation [33].

Exemple d'étude mettant en évidence l'importance de la microstructure des systèmes de conversion de lumière.

Dans sa thèse [34], B. C. Krummacher rend compte du fait que les procédés physiques associés à la microstructure diélectrique des systèmes à « *down-conversion* » (OLED dans son cas) sont très proches des considérations développées au début de ce chapitre pour les couches sol-gel luminescentes. La figure 1.15 (a) résume les phénomènes physiques mis en jeu : absorption et réémission isotrope par le luminophore (rayon A), absorption par une particule de luminophore et recombinaison non radiative vers l'état fondamental (rayon B), diffusion par la particule de luminophore et extraction vers l'air (rayon C), réflexion en face arrière du substrat (rayon D), pertes dans le substrat (ici constitué par la couche active, rayon E), réflexion totale interne (rayon C).
Les dimensions microniques des luminophores permettent d'étudier ces phénomènes par une approche « tracé de rayons », sans tenir compte de la nature ondulatoire de la lumière. Pour ce type de problématiques, des simulations Monte Carlo de la propagation de la lumière dans la couche de conversion sont en effet couramment réalisées : dans les modèles de tracé de rayons, le spectre et les caractéristiques angulaires de l'émission sont interprétés comme des probabilités de distribution.

Ces calculs s'attachent notamment à évaluer le rapport optimal entre la diffusion et l'absorption pour assurer une conversion de lumière efficace. La diffusion et l'absorption sont régies par la microstructure diélectrique du composite luminophore/matrice. Les variables mises en jeu sont ici principalement les indices de la matrice et du luminophore (indice complexe pour tenir compte de l'absorption) et la distribution en taille des luminophores.

La figure 1.15 (c) présente un exemple de simulation optique en tracé de rayon (logiciel Light Tools) tiré de la thèse de B.C. Krummacher[34]. Le programme permet de simuler la diffusion et les processus d'absorption-réémission dans le cas de luminophores répartis aléatoirement dans le volume étudié (ce qui importe est le libre parcours moyen entre particules) et de décrire l'émission du système simulé en fonction de l'angle d'émission. Typiquement dans cette étude, des couches de 49 µm d'épaisseur formées par une matrice d'époxy chargée en luminophores à 15-20 % en volume sont simulées et mesurées expérimentalement (figure 1.15 (d)). Cette étude a mis en évidence que la couleur émise par une source basée sur la *down-conversion* présente une teinte plus jaune quand on augmente l'angle d'émission. Ce décalage de rendu de couleur, illustré par la figure 1.15 (b), provient de la différence entre les trajets optiques des photons qui entrent dans la couche de conversion avec différents angles d'incidence (α sur la figure). Le rayon qui parcourt le moins de distance dans le luminophore sera moins absorbé et la lumière émise sera plus bleue près de la normale. Le spectre de la lumière émise par le système varie donc en fonction de l'angle d'émission. Il a également été montré que l'extraction de lumière dépend de l'épaisseur de la couche de conversion qui passe par une valeur optimale qui dépend de la concentration en luminophores.

33. Y. Zhu, N. Narendan, Y. Gu, Proceedings of SPIE 2006, 6337, L3371.
34. Thèse de B.C. Krummacher, « *Organic white light-emitting diodes based on luminescence down-conversion* », 2007, Université d'Erlangen-Nürnberg.

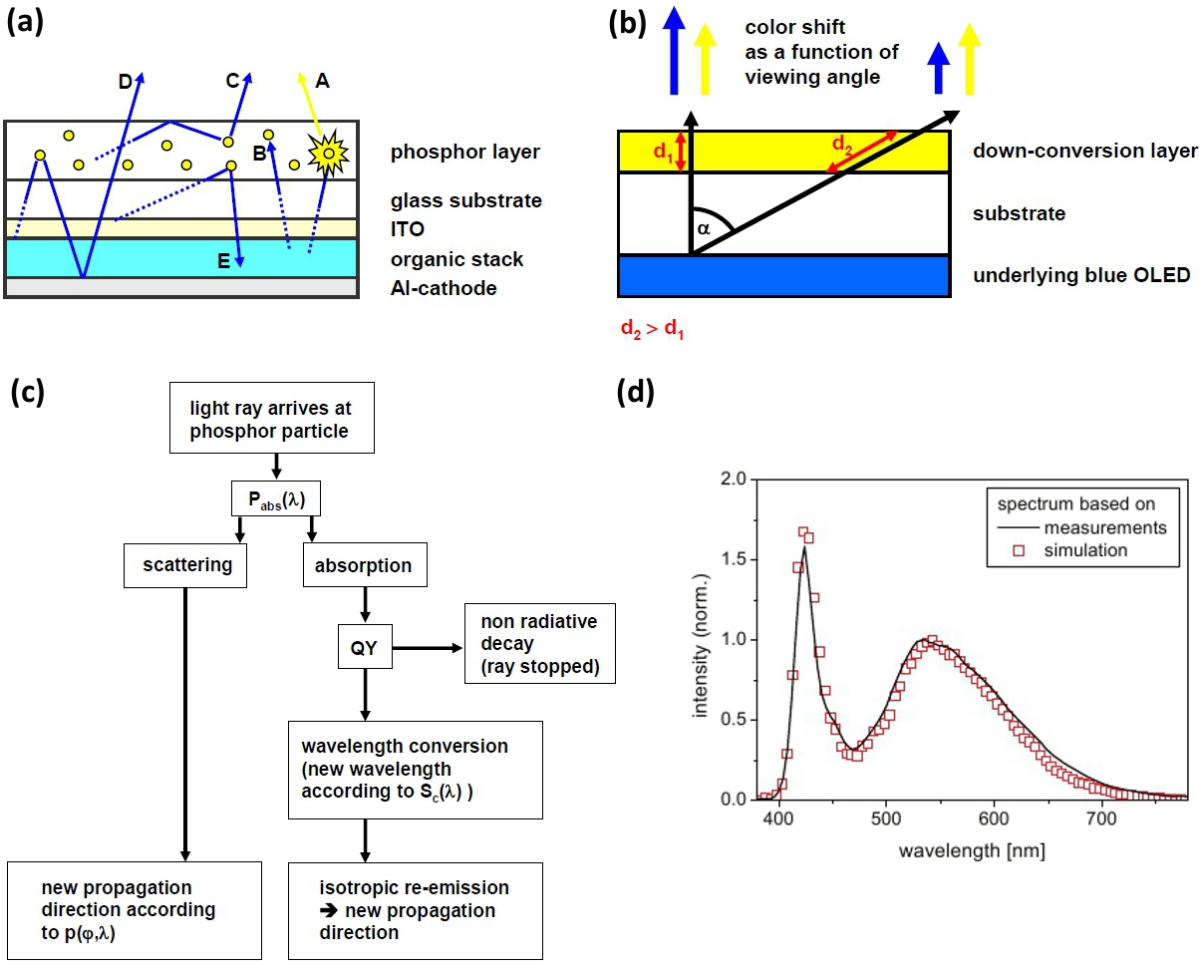


FIGURE 1.15 – (a) Procédés physiques mis en jeu dans une couche de conversion de lumière. (b) La couleur émise par une source basée sur la *down-conversion* présente une teinte plus jaune quand on augmente l'angle d'émission. (c) Exemple de simulation optique en tracé de rayons (logiciel Light Tools). (d) Spectre intégré selon les angles pour un système simulé en tracé de rayons (trait continu) et le système équivalent mesuré expérimentalement (carrés). Figures tirées de la thèse de B. C. Krummacher, 2007.[34]

Microstructure diélectrique de la matrice

Il est nécessaire de contrôler la diffusion de la couche de conversion pour optimiser le rendement externe de la diode blanche. La diffusion est nécessaire pour extraire la lumière de la couche mais ne doit pas être trop prononcée pour que les pertes dues à la rétrodiffusion vers la diode restent limitées. Pour diminuer la diffusion, une approche consiste à diminuer la différence d'indice de réfraction entre la matrice et le luminophore. En effet, nous avons vu dans la partie 1.4 que la diffusion est d'autant plus grande que la différence d'indice entre les centres diffusants et la matrice dans laquelle ils sont incorporés est grande. A ce titre, Mont et coll. proposent par exemple de disperser des nanoparticules de TiO_2 dans l'époxy pour atteindre des indices de réfraction de 1,67 et obtenir ainsi une augmentation de l'extraction supérieure à 50 %[35]. Kim et coll. ont mis au point la synthèse d'un matériau hybride à base de siloxane présentant un indice de réfraction de 1,56, supérieur à celui de l'époxy classiquement utilisé. Ce matériau est d'autant plus intéressant qu'il est stable en température et jaunit moins au cours de son vieillissement que l'époxy. Le rapprochement de l'indice de la matrice à celui du luminophore permet non seulement de diminuer la rétrodiffusion mais favorise également l'extraction de la lumière bleue hors du semi-conducteur et son injection dans la couche de conversion puisque la différence d'indice entre le dôme et le semi-conducteur constituant la jonction ($n_{GaN} \approx 2{,}3$) est elle-aussi réduite. Il est également nécessaire de tenir compte du fait que le matériau constituant la matrice doit rester peu coûteux, facilement mis en forme et ne doit pas évoluer au cours du temps.

Les vitrocéramiques et céramiques

Afin de contrôler la diffusion, il a été proposé d'utiliser comme couche de conversion une vitro-céramique comprenant le YAG:Ce comme phase cristalline principale[36]. Dans ce matériau, des cristallites de YAG de quelques microns sont incorporés dans une matrice vitreuse. Un traitement thermique parfaitement optimisé permet de contrôler l'épaisseur et les propriétés de diffusion de la couche obtenue. Engel et coll. ajustent les paramètres de la couche de façon à se placer dans le régime de diffusion le plus adapté : la diffusion ne doit pas être négligeable, pour assurer un rendu de couleur indépendant de l'angle d'émission, mais elle doit être aussi faible que possible pour limiter la rétrodiffusion. Le matériau ne doit donc être ni transparent, ni diffusant mais translucide. Un autre avantage de cette technique réside dans le fait que la matrice vitreuse est beaucoup plus stable dans le temps et en température que les matrices silicones ou époxy évoquées précédemment.
Une couche de conversion à base de céramique est commercialisée par *Philips Lumileds* sous le nom de Lumiramic^{TM}. Le principal intérêt de ce type de système est que la plaque céramique est synthétisée et caractérisée indépendamment de la diode bleue sur laquelle elle sera montée. On peut donc effectuer une sélection afin d'assurer un parfait accord entre la diode bleue et la plaque de conversion et obtenir une diode blanche aux propriétés optimisées (efficacité et rendu de couleur)[37]. La figure 1.16 (a) représente une

35. F.W. Mont, J.K. Kim, M.F. Schubert, E.F. Schubert, R.W. Siegel, J. Appl. Phys., 2008, 103, 083120.
36. A. Engel, L. Letz, T. Zachau, E. Pawlowski, K. Seneschal-Merz, T. Korb, D. Enseling, B. Hoppe, U. Peuchert, J.S. Hayden, Proceedings of SPIE, 2007, 6486.
37. R. Mueller-Mach, G.O. Mueller, M.R. Krames, Proceedings of SPIE, 2007, 6797.

coupe schématisée de ce système déposé sur une diode bleue. La figure 1.16 (b) est une image de microscopie optique de la surface d'une plaque Lumiramic^{TM}. On y observe les cristaux de YAG et des pores sphériques de 800 nm de diamètre entre les cristaux. Typiquement, une telle couche céramique fait 140 µm d'épaisseur.

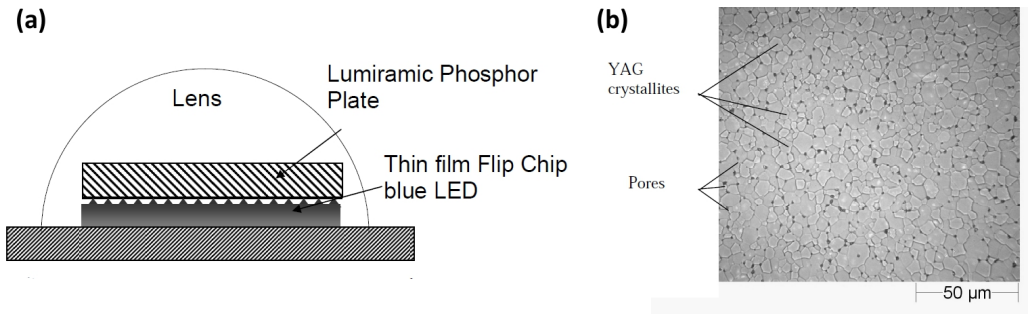


FIGURE 1.16 – (a) Coupe schématisée d'une diode blanche réalisée avec une plaque Lumiramic^{TM} comme couche de conversion. (b) Image de microscopie optique de la surface d'une plaque Lumiramic^{TM}, d'après Bechtel et coll., Proceedings of SPIE, 2008 [39].

Les nanoparticules

Afin de limiter la diffusion des couches de conversion et donc les pertes par rétrodiffusion, Kasuya et coll. ont utilisé des nanoparticules de YAG:Ce synthétisées par voie glycothermale (le procédé sera présenté dans la partie 3.2.1 du chapitre 3), pour élaborer des couches de conversion transparentes [40]. Pour ce faire, la solution obtenue après synthèse est centrifugée et la pâte précipitée est insérée entre deux lames de verre (figure 1.17 (a)). Ils obtiennent ainsi des couches de 200 µm d'épaisseur contenant 71 % en masse de nanoparticules et les comparent à des films équivalents chargés avec des particules microniques commerciales de YAG:Ce. Les films à base de nanoparticules sont bien transparents (figure 1.17 (b)) et diffusent moins que leur équivalent micronique servant de référence (figure 1.17 (c)). Ceci est confirmé par la caractérisation optique des deux types de films. On notera que les films à base de nanoparticules présentent une intensité de luminescence proportionnelle à l'épaisseur du film (figure 1.17 (d), trait continu) alors que les films à base de particules microniques atteignent une saturation beaucoup plus rapidement (figure 1.17 (d), trait pointillé). Ceci dit, les spectres de luminescence présentés sont normalisés et les efficacités externes des couches à base de nanoparticules et de YAG:Ce micronique ne sont pas comparées. En particulier, cette étude n'évoque pas le fait que, si il n'y a pas de diffusion et que la microstructure de la couche n'est pas optimisée, la lumière émise est certainement piégée dans la couche et ne contribue pas à son rendement externe.

39. H. Bechtel, P. Schmidt, W. Busselt, B.S. Schreinemacher, Proceedings of SPIE, 2008, 7058.
40. R. Kasuya, A. Kawano, T. Isobe, H. Kuma, J. Katano, Appl. Phys. Lett., 2007, 91, 111916.

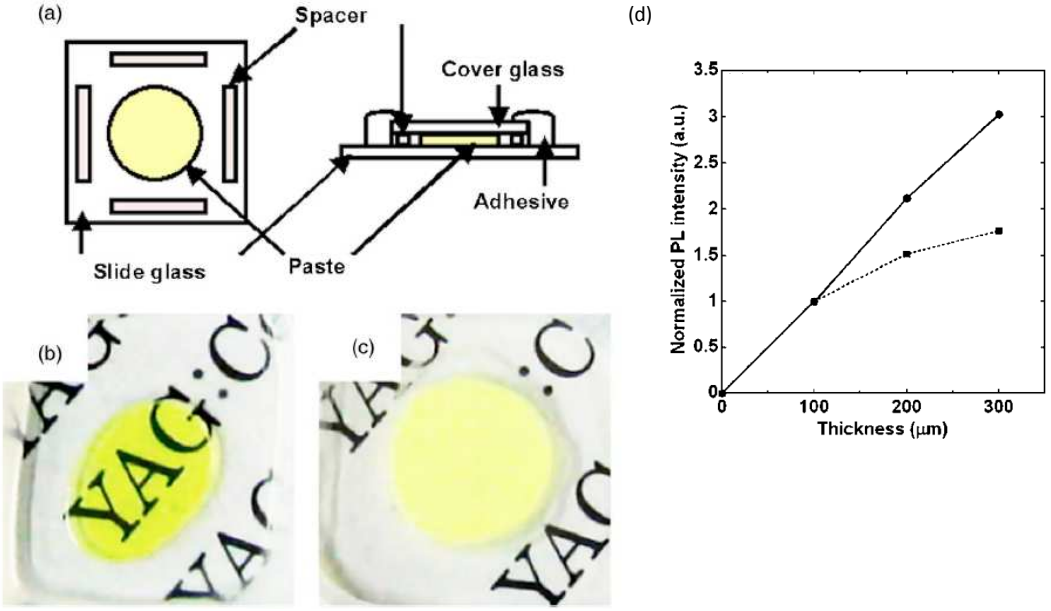


FIGURE 1.17 – (a) Vues de dessus et de côté des films de conversion moulés entre deux lames de verre. (b) le film de 200 μm d'épaisseur à base de nanoparticules de YAG:Ce. (c) le film de 200 μm d'épaisseur à base de particules microniques de YAG:Ce. (d) Variation de l'intensité émise par le film de conversion en fonction de son épaisseur dans le cas d'un film de conversion à base de nanoparticules (trait continu) et d'un film contenant des particules microniques (pointillés), d'après Kasuya et coll., Appl. Phys. Lett. 2007.[42]

En 2009, Nyman et coll. reprennent le même type de synthèse et encapsulent les nanoparticules dans un dôme d'époxy[41]. Les spectres d'excitation et d'émission du composite ont été réalisés mais aucune évaluation des propriétés de diffusion, d'absorption ou d'Indice de Rendu des Couleurs[42] n'ont été réalisées. L'article se concentre en effet sur les propriétés de la synthèse des nanoparticules de YAG:Ce et l'encapsulation n'est présentée que comme une application potentielle. Là encore, l'efficacité externe de la couche n'est pas étudiée.

Il a été mis en évidence précédemment qu'il est nécessaire d'optimiser la microstructure diélectrique des couches de conversion pour optimiser leur efficacité externe. Les travaux antérieurs, qui comprennent une analyse quantitative de l'efficacité externe des couches de conversion, sont basés sur des luminophores microniques ou des céramiques. Ces systèmes subissent la diffusion qui est imposée par les grains et qui est difficilement contrôlable. Certes cette diffusion induite par les grains dans le volume de la couche contribue à l'extraction de la lumière hors du système mais elle est aléatoire et entraîne également des pertes par rétrodiffusion. D'autre part, les systèmes qui proposent dans la littérature de diminuer la diffusion des couches ne se soucient pas de leur efficacité externe. Une grande partie de la lumière émise est certainement piégée dans la couche haut-indice (cf. partie 1.3) et comme la microstructure de la couche n'est pas optimisée, l'efficacité externe de la couche de conversion doit être assez faible.

41. M. Nyman, L.E. Shea.Rohwer, J.E. Martin, P. Provencio, Chem. Mater., 2009, 21, 1536-1542.
42. L'IRC rend compte de la capacité d'une source à restituer les couleurs d'un objet par rapport à celles produites avec une source de référence. Il est défini plus précisément en annexe B.

1.7 Notre stratégie

Notre stratégie pour contrôler les propriétés de diffusion des couches de conversion de lumière pour la génération de lumière blanche consiste à séparer la partie émission de la partie propagation et extraction de la lumière. Le but est ici de prévoir et contrôler la microstructure de la couche de conversion afin d'obtenir une bonne efficacité externe au lieu de subir la microstructure imposée par les grains de luminophore. Pour ce faire, nous étudierons des couches de conversion à base de nanoparticules dont la petite taille ne contribue pas (ou peu) à la microstructure diélectrique de la couche et ne perturbe pas les processus de propagation lumineuse (étape 1). Les couches obtenues étant idéalement de bons guides d'onde, puisqu'elles ne diffusent pas, la lumière émise est partiellement piégée dans la couche de conversion. Afin d'obtenir des couches émettant le plus possible par la face avant, la microstructure diélectrique de la matrice doit donc être étudiée pour optimiser la propagation de la lumière et surtout son extraction hors de la couche (étape 2). La figure 1.18 résume les deux grandes étapes de notre démarche.

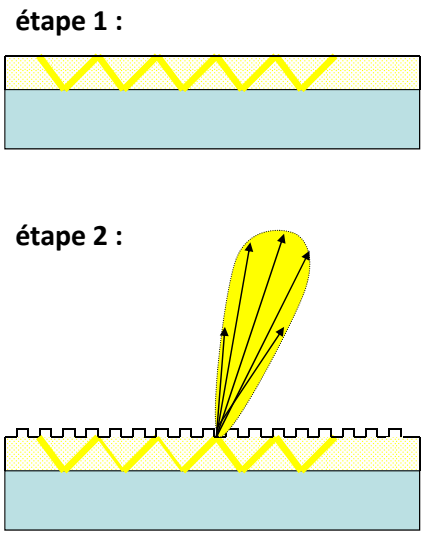


FIGURE 1.18 – Notre stratégie pour réaliser des couches de conversion de lumière présentant peu de pertes par rétrodiffusion : (a) synthèse de couches de conversion transparentes à base de nanoparticules, (b) optimisation de la microstructure de la matrice afin d'extraire la lumière guidée dans la couche transparente.

La première étape de notre stratégie, qui consiste à élaborer de couches luminescentes parfaitement transparentes contenant des nanoparticules qui sont bien dispersées dans la matrice n'est pas triviale. De ce fait, nous avons tout d'abord étudié des couches modèles bien transparentes dans lesquelles le luminophore est un colorant organique, dont la petite taille ne contribue pas à la microstructure du système (ce qui est également le cas avec des nanoparticules si elles sont suffisamment petites et bien dispersées). Ces luminophores moléculaires ont été incorporés dans une matrice sol-gel dont on peut contrôler la structure, ce qui permet d'étudier indépendamment la structure de la matrice et son effet sur les processus lumineux. Cette approche offre la possibilité de valider notre

stratégie en s'affranchissant dans un premier temps de la première étape. Elle permettrait notamment de confirmer, sur des couches modèles, la possibilité d'extraire la lumière piégée dans la couche par une microstructure optimisée de la matrice (étape 2). Parmi les structures proposées sur la figure 1.4, nous nous sommes surtout concentrés sur l'effet d'un cristal photonique de surface et dans une moindre mesure sur l'insertion de couches de différents indices. Ceci fait l'objet du chapitre suivant.

Chapitre 2

Mise en évidence de l'effet d'un cristal photonique de surface sur l'extraction de lumière

2.1 Bibliographie

2.1.1 Un cristal photonique, késako ?

Un cristal photonique est un milieu diélectrique qui présente une variation périodique, dans une ou plusieurs dimensions de l'espace, de sa constante diélectrique et donc de son indice de réfraction optique. Ce concept de cristal photonique est né des idées de Yablonovitch [1] et John [2], le premier cherchant à contrôler les propriétés radiatives des matériaux, l'autre visant à localiser les photons en introduisant une forte variation d'indice de réfraction. Leur idée sous-jacente était de réaliser une architecture des matériaux de façon à ce qu'ils affectent les propriétés des photons de la même manière que les cristaux affectent les propriétés des électrons. Autrement dit, ils cherchaient à concevoir des matériaux pour lesquels les bandes interdites ne concerneraient pas les électrons mais les photons. Tous deux ont suggéré qu'une structure présentant une variation périodique de sa constante diélectrique pourrait modifier la nature des modes photoniques dans le matériau. Pour que cette modulation de la fonction diélectrique ait un effet sur la propagation de la lumière, la périodicité doit être du même ordre de grandeur que la longueur d'onde. A l'image des cristaux semi-conducteurs, des structures périodiques constituées par des empilements de billes ou par des réseaux de galeries ont été réalisées. Ces nouveaux matériaux ont été appelés des « cristaux photoniques », notés CPh dans la suite de ce manuscrit. Par analogie aux diagrammes de bandes qui décrivent le mouvement des électrons dans les solides, chaque structure peut être associée à un diagramme de bande donnant la fréquence des photons qui peuvent se propager dans le matériau en fonction du vecteur d'onde. Cette relation de dispersion est obtenue grâce à la résolution des équations de Maxwell dans le milieu diélectrique périodique. La figure 2.1 présente un exemple de diagramme de bande et la structure tridimensionnelle qui lui est associée [3].

1. E. Yablonovitch, Phys. Rev. Lett., 1987, 58, 2059-2062.
2. S. John, Phys. Rev. Lett., 1987, 58, 2486-2489.
3. S. G. Johnson, J.D. Joannopoulos, http://ab-initio.mit.edu/photons/tutorial/photonic-intro.pdf

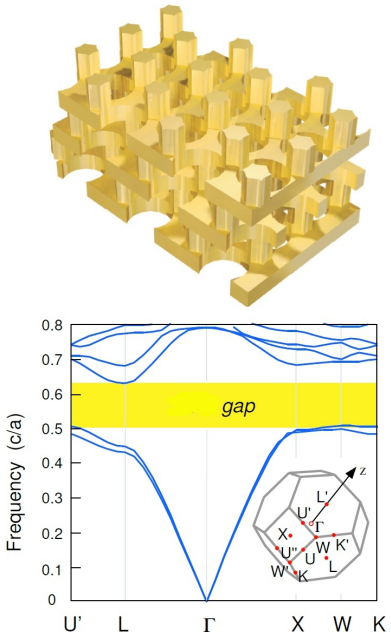


FIGURE 2.1 – Structure (haut) et diagramme de bande associé (bas) d'un CPh tridimensionnel. Les bords de la zone de Brillouin sont représentés en insert. En jaune est représentée la bande interdite de ce matériau (http://ab-initio.mit.edu/photons/tutorial/photonic-intro.pdf).

La majorité des applications visées grâce aux cristaux photoniques repose sur leur bande interdite (miroir grâce à des CPh parfaits, ou micro-résonateur et guide d'onde quand on introduit des défauts ponctuels ou linéaires dans le cristal...). Mais ce qui nous intéresse ici est la capacité du cristal photonique à diffracter les photons et à extraire ainsi la lumière piégée dans une couche. En effet, la lumière piégée est guidée dans la couche et suit la relation de dispersion de la structure du CPh (représentée par le diagramme de bande) que nous appellerons « bandes de diffraction ». Cette lumière guidée, dont le vecteur d'onde est *a priori* trop grand pour pouvoir se propager dans l'air, peut être extraite si le CPh permet de trouver une condition d'accord de la composante tangentielle du vecteur de propagation. Ceci sera reprécisé dans la partie suivante. Dans ce contexte, l'introduction d'une structuration périodique a été proposée comme une méthode déterministe pour extraire la lumière piégée dans les couches possédant un indice de réfraction élevé. Voyons en quoi cette méthode se distingue d'une microstructure aléatoire de la matrice présentée dans le chapitre précédent (inclusion de centres diffusants ou rugosité de surface).

2.1.2 Comment la structure périodique extrait-elle la lumière ?

Le guide d'onde

Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, la luminescence des couches n'est pas optimale car une grande partie de la lumière est piégée dans la couche elle-même à cause de la géométrie planaire du système et des effets de réflexion totale interne aux interfaces couche/air et couche/substrat. Ainsi, une partie importante de la lumière émise est guidée dans la couche (42 % dans le cas d'une couche TiO_2 sol-gel sur verre).

Ce guide d'onde peut être représenté par un empilement planaire de 3 milieux : la couche est entourée par l'air au-dessus et le substrat au dessous, tous deux d'indice plus bas que celui de la couche. Le système étant invariant dans chaque plan horizontal, on cherche les champs solutions parmi les ondes planes se propageant dans la direction $\vec{x}$ de la couche. Pour la polarisation Transverse Electrique (TE), E_y est la seule composante non nulle du champ électrique. Le champ électromagnétique solution du problème est de la forme :

$$\mathrm{E}_y = \mathrm{E}(z) \cdot \mathrm{e}^{i(k_{//}x - \omega t)} \tag{2.1}$$

Dans cette équation, $k_{//}$ désigne la composante parallèle au plan du guide du vecteur de propagation et ω la fréquence de l'onde. Ce champ doit satisfaire des conditions de continuité aux interfaces entre chaque milieu, en particulier la conservation de $k_{//}$, du champ E_y et de sa dérivée (continuité de H_x). La résolution du problème correspond donc à une équation d'inconnue $k_{//}$ qui peut s'écrire sous la forme :

$$\tan(he) = \frac{p+q}{h(1-pq/h^2)} \tag{2.2}$$

où e représente l'épaisseur de la couche et h, p et q sont définis par :

$$h = \sqrt{(n_{sol-gel}k_0)^2 - k_{//}^2} \tag{2.3}$$

$$p = \sqrt{k_{//}^2 - (n_{air}k_0)^2} \tag{2.4}$$

$$q = \sqrt{(n_{substrat}k_0)^2 - k_{//}^2} \tag{2.5}$$

Dans ces expressions, k_0 représente le vecteur de propagation de la lumière dans l'air ($k_0 = \dfrac{2\pi}{\lambda} = \dfrac{\omega}{c}$). Si l'épaisseur e de la couche est suffisante, cette équation conduit à un nombre fini de solutions pour $k_{//}$. Ainsi, la composante parallèle du vecteur de l'onde qui se propage dans la structure multi-couches est un paramètre clé. Elle sert à identifier chaque solution du problème, chacune étant appelée « mode guidé ». Plus la couche est épaisse, plus les modes guidés solutions du problèmes seront nombreux. On dit dans ce cas que le guide est multimode. En revanche, si le guide est mince, comme dans notre étude, la solution est unique et le guide est dit monomode (un mode pour chaque polarisation TE et TM). La figure 2.2 présente la géométrie du problème et la formation d'un mode guidé.

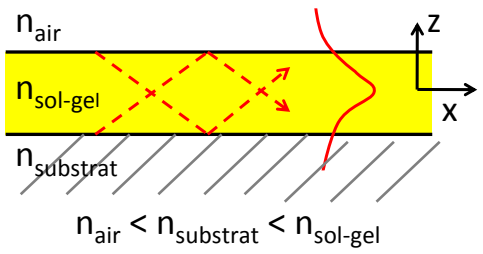


FIGURE 2.2 – Schéma de la structure du guide d'onde, montrant la formation d'un mode guidé.

La lumière guidée est donc répartie en modes guidés qui ont chacun une relation de dispersion propre, qui relie la longueur d'onde (ou la fréquence) à la composante $k_{//}$ du vecteur de propagation. En notant $n_{eff} = k_{//}/k_0$, la relation 2.2 permet d'aboutir à la relation de dispersion suivante pour les modes TE :

$$k_0 e\sqrt{n_{sol-gel}^2 - n_{eff}^2} = \text{Arctan}\sqrt{\frac{n_{eff}^2 - n_{air}^2}{n_{sol-gel}^2 - n_{eff}^2}} + \text{Arctan}\sqrt{\frac{n_{eff}^2 - n_{substrat}^2}{n_{sol-gel}^2 - n_{eff}^2}} + m\pi \quad (2.6)$$

Dans l'équation précédente, m correspond à l'ordre du mode considéré et on distingue la propagation et les déphasages aux interfaces. Un raisonnement similaire amène, pour le mode TM :

$$k_0 e\sqrt{n_{sol-gel}^2 - n_{eff}^2} = \text{Arctan}\left(\frac{n_{sol-gel}^2}{n_{air}^2}\sqrt{\frac{n_{eff}^2 - n_{air}^2}{n_{sol-gel}^2 - n_{eff}^2}}\right) \quad (2.7)$$

$$+\text{Arctan}\left(\frac{n_{sol-gel}^2}{n_{substrat}^2}\sqrt{\frac{n_{eff}^2 - n_{substrat}^2}{n_{sol-gel}^2 - n_{eff}^2}}\right) + m\pi \quad (2.8)$$

Seuls les déphasages aux interfaces changent par rapport au mode TE. La figure 2.3 présente ce type de relation de dispersion et met notamment en évidence le fait que les modes sont tous situés entre la ligne de l'air (droite $\omega = k_{//}c$) et la ligne du sol-gel (droite $\omega = \frac{k_{//}c}{n_{sol-gel}}$).

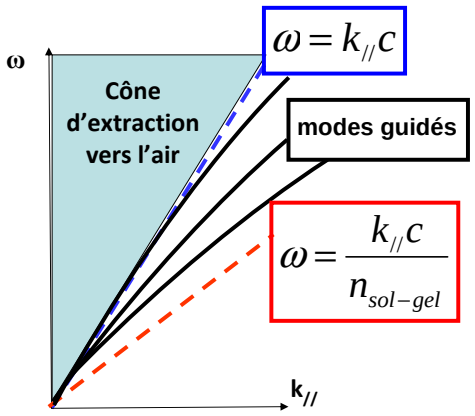


FIGURE 2.3 – Relation de dispersion des modes guidés dans une couche sol-gel. L'indice effectif des modes guidés est compris entre l'indice de l'air et celui de la couche.

Ces modes sont guidés dans la couche car leur $k_{//}$ est trop grand pour pouvoir coïncider avec un vecteur se propageant dans l'air : il ne peut pas y avoir propagation dans l'air. Ces modes sont donc bien propagatifs dans la couche et évanescents dans l'air. On peut attribuer à chaque mode un indice effectif n_{eff}, qui a été introduit dans l'équation 2.6 et qui est défini par :

$$n_{eff} = \frac{k_{//}}{k_0} \quad (2.9)$$

L'indice effectif, compris entre l'indice de l'air et celui de la couche, dépend de la longueur d'onde λ et représente l'indice « ressenti » par le mode guidé. Un mode dont

l'indice effectif est proche de celui du sol-gel est bien confiné dans la couche (son vecteur de propagation est quasiment celui d'une onde plane se propageant dans le milieu diélectrique). Au contraire, un mode dont l'indice effectif est proche de 1 fuit hors du guide et est fortement sensible à l'air.

Le calcul de l'indice effectif des modes guidés dans un guide d'onde planaire peut être effectué en utilisant un logiciel accessible sur internet [4], prévu pour des guides d'ondes constitués de multi-couches diélectriques planaires. La figure 2.4 présente le profil de l'intensité du mode TE calculée par ce logiciel pour une couche sol-gel monomode d'indice 1,65 et d'épaisseur 280 nm. L'indice effectif du mode TE représenté est de 1,54. De manière équivalente, on trouve pour le mode TM un indice effectif de 1,52.

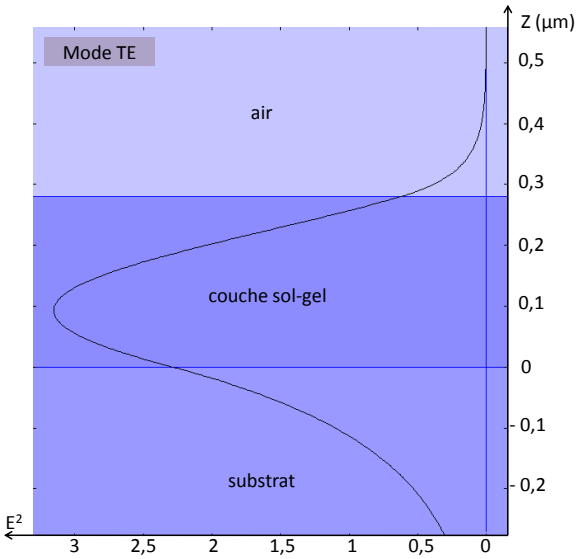


FIGURE 2.4 – Profil de l'intensité du mode TE calculée par le logiciel (http://wwwhome.math.utwente.nl) pour une couche sol-gel monomode d'indice 1,65 et d'épaisseur 280 nm. L'indice effectif du mode TE représenté est de 1,54.

Introduction de la structure périodique.

Quand la structuration est de faible profondeur par rapport à l'épaisseur totale des couches, on peut traiter le CPh comme une simple perturbation. Ceci n'est qu'une approximation et ne suffit pas pour quantifier exactement l'effet du CPh sur les modes guidés. La quantification exacte nécessiterait la pleine résolution des équations de Maxwell. Cette approche simplifiée est néanmoins très pratique pour comprendre les bases de l'extraction des modes guidés par un CPh.
En première approximation, la couche contenant le CPh peut être vue comme une couche homogène, possédant un indice de réfraction moyen défini par :

$$n_{CPh} = \sqrt{(1-f)n_{sol-gel}^2 + f n_{air}^2} \tag{2.10}$$

Dans cette expression, f est le facteur de remplissage du CPh et représente la fraction de la surface du CPh occupée par l'air. Pour un réseau carré et caractérisé par les

4. http://wwwhome.math.utwente.nl/ hammerm/oms.html

longueurs a et b (cf schéma figure 2.5), f vaut $\frac{b^2}{a^2}$. La relation de dispersion pour les modes guidés est calculée comme pour le guide d'onde présenté plus haut, en remplaçant le CPh par une couche d'indice n_{CPh}. Ceci est schématisé sur la figure 2.5, avec n_{CPh} donné par l'équation 2.10. Pour une couche d'indice 1,65 et de facteur de remplissage 0,25, on considèrera par exemple $n_{CPh} = 1{,}51$.

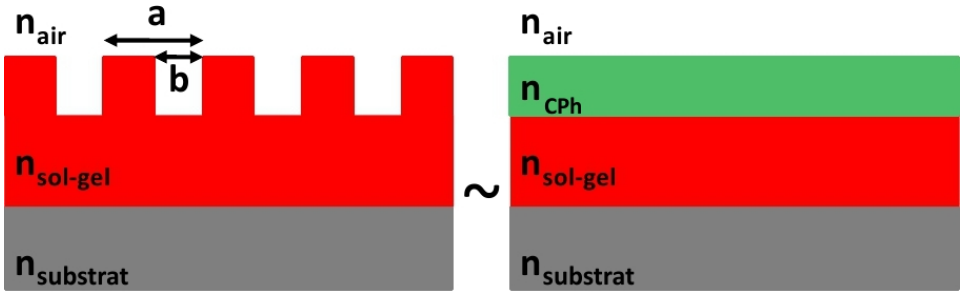


FIGURE 2.5 – Schématisation de l'approximation de faible perturbation. La structure périodique est remplacée par une couche homogène d'indice moyen entre l'indice de l'air et celui de la couche sol-gel.

La figure 2.6 présente le profil de l'intensité du mode TE calculée pour une couche identique à celle de la figure 2.4 (couche sol-gel monomode d'indice 1,65 et d'épaisseur 280 nm) mais structurée sur 80 nm de profondeur. La perturbation fait diminuer l'indice effectif des modes guidés : le mode TE passe de 1,54 en l'absence de CPh à 1,53. Le mode guidé considéré sera d'autant mieux extrait par le CPh que son profil recouvre bien l'épaisseur structurée (hachures sur la figure 2.6).

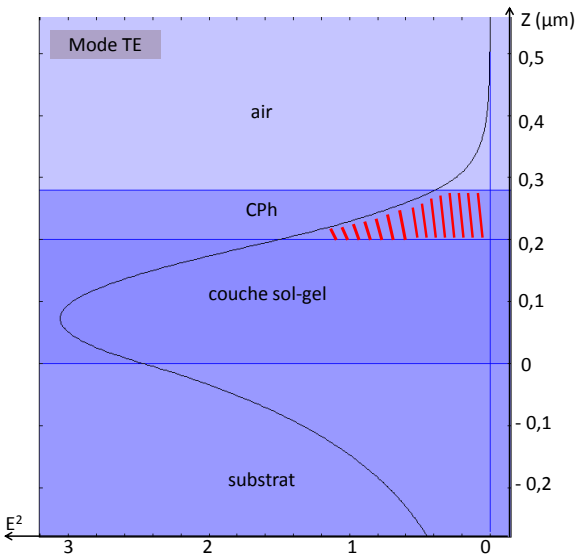


FIGURE 2.6 – Profil du mode TE calculé pour une couche sol-gel d'indice 1,65, d'épaisseur 280 nm mais structurée sur 80 nm de profondeur. La perturbation fait diminuer l'indice effectif des modes guidés : le mode TE passe de 1,54 en l'absence de CPh à 1,53.

La périodicité du problème, introduite par le CPh, est plus exactement prise en compte en imposant une périodicité à la relation de dispersion. Selon le théorème de

Bloch, le champ E solution du problème devient :

$$\mathrm{E} = \sum_m \mathrm{E}_m(z) \cdot e^{i(k_{//}+mG\cdot x)} \tag{2.11}$$

$k_{//}$ est alors défini modulo G, le vecteur $\vec{G}$ étant le vecteur associé à la périodicité de la structure dans le réseau réciproque. Chaque solution est un mode de Bloch et m est un entier relatif qui correspond au numéro de l'harmonique du mode de Bloch [5]. Notons qu'en l'absence de périodicité, un mode guidé est simplement un mode de Bloch avec une seule harmonique. La région $k_{//} \in \left[-\frac{G}{2}; \frac{G}{2}\right]$ est appelée la première zone de Brillouin par analogie à la physique des électrons dans les solides. Comme nous l'avons vu figure 2.3, la relation de dispersion des modes guidés dans une structure planaire sans structuration est sous la ligne de l'air. Ces modes sont guidés dans la couche et évanescents dans l'air (figure 2.7 (a)). En revanche, en présence du CPh, on observe un repliement des bandes dû à la périodicité de l'indice de réfraction à la surface du guide (figure 2.7 (b) et (c)). Dans certaines régions, la relation de dispersion des modes passe au-dessus de la droite de l'air. Ceci indique que le mode considéré n'est plus évanescent mais propagatif dans l'air, il est appelé « mode de fuite » (en bleu sur la figure 2.7 (c)). Quand le contraste d'indice et le facteur de remplissage sont suffisants, on peut observer l'ouverture d'une bande interdite dans la relation de dispersion (bande rouge sur la figure 2.7 (d)).

Cette condition d'extraction d'un mode par le CPh, exprimant le passage du mode considéré dans le cône de l'air, correspond à l'équation 2.12 :

$$\left|\vec{k_{//}} + m\,\vec{G}\right| < k_0 \tag{2.12}$$

En faisant le même raisonnement, on trouve une condition équivalente pour l'extraction dans le substrat :

$$\left|\vec{k_{//}} + m\,\vec{G}\right| < k_0 n_{substrat} \tag{2.13}$$

En d'autres termes, le vecteur d'onde de l'harmonique m considérée doit être inférieur au vecteur total de propagation dans l'air (dans le substrat respectivement). Ceci est plus facile à visualiser en utilisant la construction d'Ewald. Celle-ci consiste à représenter chaque harmonique du $k_{//}$ par un point dans le réseau réciproque. Dans cette représentation, les modes de fuite sont ceux qui sont compris dans le cercle de rayon k_0 dans l'air ($n_{substrat}k_0$ dans le substrat). La figure 2.8 illustre cette méthode dans un cas simplifié à une dimension. On associe un vecteur $\vec{G}$ à la périodicité a tel que $\left|\vec{G}\right| = \frac{2\pi}{a}$ (relation valable pour un réseau carré). $k_{//}$ est plus grand que k_0. En l'absence de structuration, ce mode est guidé dans la couche et évanescent dans l'air. Mais on observe qu'il existe un entier m tel que l'équation 2.12 soit vérifiée. Il existe donc un angle θ tel que :

$$|k_m| = \left|\vec{k_{//}} + m\,\vec{G}\right| = k_0 \cdot \sin(\theta) \tag{2.14}$$

L'harmonique considérée est alors diffractée par le CPh et devient propagative dans l'air. Ainsi, la lumière extraite par un CPh est très directionnelle puisqu'une longueur d'onde (c'est-à-dire un k_0) est extraite à un angle donné. Plus finement, cette extraction amortit l'onde guidée et une composante imaginaire de $k_{//}$ doit être introduite. Nous y

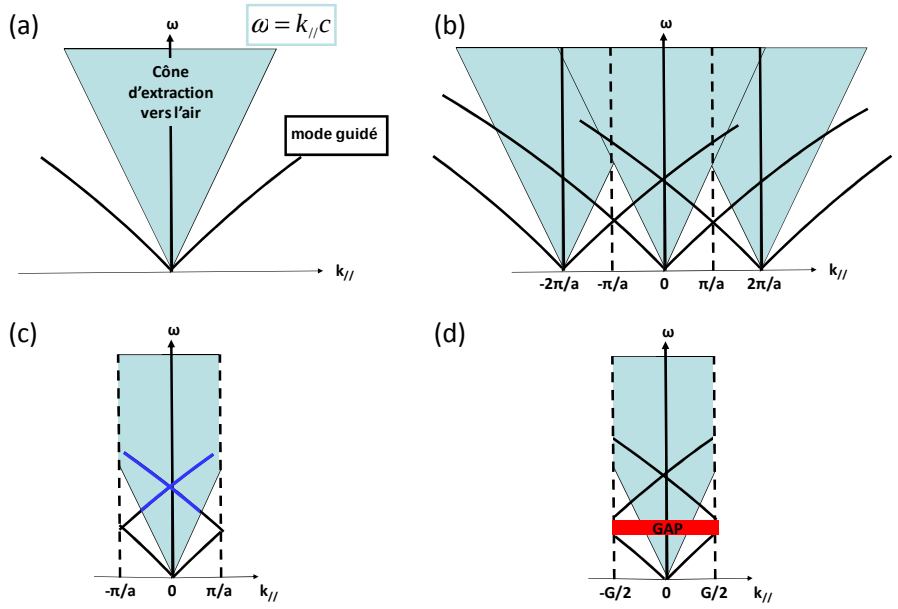


FIGURE 2.7 – (a) Relation de dispersion d'un guide d'onde classique. (b) et (c) Prise en compte d'une périodicité et réduction du problème à la première zone de Brillouin. Grâce au repliement des bandes, des modes passent dans le cône d'extraction vers l'air, ce sont des modes de fuite (trait bleu). (d) Ouverture du gap au bord de la zone de Brillouin à cause du contraste d'indice dans la structure (bande rouge).

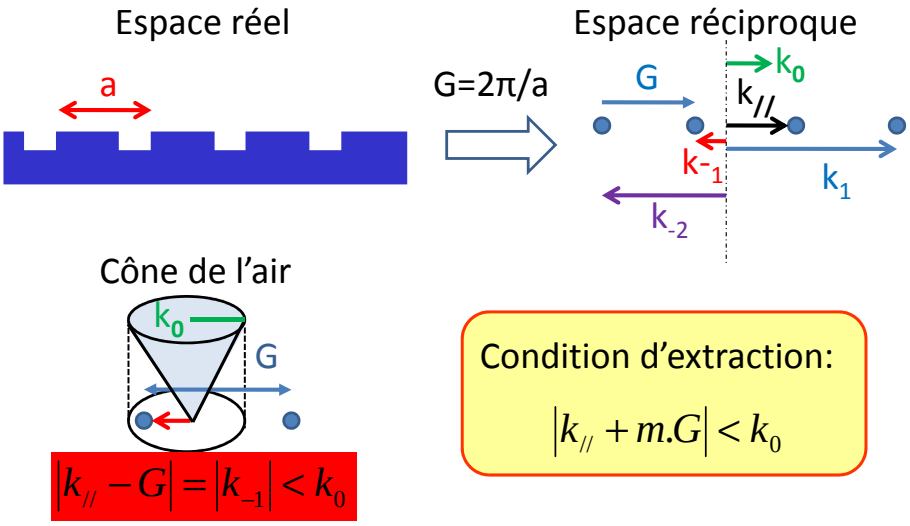


FIGURE 2.8 – Condition d'extraction des modes guidés par le cristal photonique de surface dans un cas unidimensionnel et utilisation de la construction d'Ewald dans le réseau réciproque. Ici, l'harmonique -1 vérifie la condition de diffraction du mode par le CPh.

reviendrons dans la partie 2.4.3.

Ainsi, le CPh permet d'extraire des modes guidés hors de la couche dès lors qu'ils constituent des modes de fuite, c'est-à-dire que leur relation de dispersion passe dans le cône de l'air. En ce sens, le CPh offre la possibilité d'augmenter le rendement externe des couches luminescentes puisqu'il permettrait de compenser la perte de lumière due à la géométrie planaire et à la réflexion totale qui piège la lumière émise dans la couche. Un CPh de surface permet donc d'extraire la lumière qui est guidée dans la couche et uniquement celle-ci. Cette notion est très importante pour l'utilisation que nous voulons faire des CPh. En particulier, la structuration n'a pas d'effet important sur la lumière qui est piégée dans le substrat.

2.1.3 Etat de l'art

L'effet d'un CPh sur l'extraction de lumière a déjà été étudié sur différents systèmes, notamment dans le contexte des diodes émettrices de lumières inorganiques et organiques (LED et OLED). Un facteur d'exaltation de la luminescence dû à la structure peut être mesuré. Ce facteur est exprimé et calculé de différentes façons selon les études. D'une part, il est parfois mesuré en se plaçant à un angle donné et en faisant le rapport des intensités avec et sans structuration. Cependant, la directionnalité de l'extraction implique que cette méthode aboutit à des facteurs d'exaltation parfois très élevés, qui ne reflètent pas du tout l'augmentation de la lumière globale émise grâce à la structure. Il peut également être mesuré en réalisant un balayage angulaire de l'émission. On intègre ensuite sur tous les angles les intensités émises. Le facteur d'exaltation correspond alors au rapport de l'intégrale d'un échantillon structuré sur celle d'un échantillon plat de référence. Notons également que si la structure permet d'extraire la lumière piégée dans la couche, le CPh agit également sur la lumière d'excitation dans le cas de systèmes basés sur la photoluminescence. Si la structure est optimisée dans ce sens, la meilleure injection de l'excitation dans la couche luminescente introduit une contribution supplémentaire à l'exaltation.

Les CPh pour extraire la lumière des LED et OLED.

Récemment, l'extraction de la lumière guidée par les CPh a été largement étudiée dans le cas des LED GaN [6, 7] et des OLED [8]. Dans ces exemples, le CPh permet de doubler la lumière émise par le système. Ces travaux constituent une aide précieuse pour comprendre les phénomènes optiques liés à l'extraction. Des méthodes expérimentales (mesures angulaires ou en sphère d'intégration de l'intensité émise par le système) et théoriques (calcul des modes guidés, des puissances émises et des diagrammes de bandes...) ont été largement développées lors de ces études et peuvent être adaptées pour étudier les

5. On verra par la suite que m est un ordre de diffraction.

6. A. David, T. Fujii, R. Sharma, K. McGroddy, S. Nakamura, S.P. DenBaars, E.L. Hu, C. Weisbuch, H. Benisty, Appl. Phys. Lett., 2006, 88, 061124.

7. K. Bergenek, C. Wiesmann, R. Wirth, L.O'Faolain, N. Linder, K. Streubel, T.F. Krauss, Appl. Phys. Lett., 2008, 93, 041105.

8. Y.R. Do, Y.C. Kim, Y.W. Song, C.O. Cho, H. Jeon, Y.J. Lee, S.H. Kim, Y.H. Lee, Adv. Mater., 2003, 15, 1214-1218.

couches sol-gel luminescentes. Néanmoins, la problématique d'extraction par un CPh pour les couches sol-gel diffère sur certains points et les résultats ne peuvent pas être appliqués directement. Par exemple, les matériaux et les épaisseurs des semi-conducteurs qui composent les diodes sont très différents de ceux des couches sol-gels qui nous intéressent (exemple pour le GaN d'indice 2,3 et d'épaisseur quelques microns). Nous nous plaçons au contraire dans une configuration dans laquelle les différences d'indices entre la couche, le substrat et l'air restent relativement faibles et les couches considérées ne dépassent pas quelques centaines de nanomètres. Notre système est original puisqu'il correspond à une émission spontanée dans une couche monomode (un mode TE et un mode TM). Ceci nous permet de modéliser simplement l'action de la structure sur les modes guidés. D'autre part, dans les études sur les diodes, il est également nécessaire de tenir compte de pertes dans les contacts et d'une encapsulation des couches actives, paramètres qui sont hors de propos dans notre étude sur les couches modèles. De plus, dans l'étude en électroluminescence, il n'y a pas lieu de considérer l'effet du CPh sur une injection de lumière d'excitation dans la couche active, alors qu'elle a potentiellement un impact non négligeable dans notre cas en terme de renforcement apparent de l'efficacité du système.

Les CPh pour extraire la lumière de couches d'oxydes polycristallines luminescentes.

Les cristaux photoniques ont également été utilisés pour exalter la luminescence de couches d'oxydes polycristallines dopées avec des ions terres rares telles que Y_2O_3:Eu^{3+}.[9, 10] Conformément à ce qui a été présenté ci-avant, l'extraction est attribuée aux « modes de fuites » créés par le cristal photonique. Ko et coll.[9, 10] ont mis en évidence la nécessité de jouer sur différents facteurs pour optimiser l'efficacité de luminescence des couches d'oxyde : le rendement interne (lié notamment à la cristallisation), l'interaction photon/solide et l'efficacité d'extraction. Mais ces différents effets ne sont pas contrôlés de manière indépendante dans leur système. Afin d'obtenir les couches les plus brillantes possible avant structuration, l'épaisseur du dépôt a été optimisée et un recuit à haute température a été mis au point pour améliorer la cristallisation du matériau. Cependant, l'effet du CPh dépend également de l'épaisseur du film et son effet est diminué en cas de recuit : l'exaltation due au CPh passe d'un facteur 8 à un facteur 4 en cas de recuit. La cristallinité est elle aussi modifiée en présence de la structuration, ce qui modifie le rendement interne de l'émetteur sur leur système. Il parait donc impossible, ou au moins hasardeux, d'optimiser à la fois le rendement interne et l'extraction dans ce type de système. Ces études mettent également en évidence l'importance, pour la lumière guidée, du coefficient d'extinction des films : si ceux-ci ne sont pas parfaitement transparents, le CPh n'extrait qu'une fraction limitée de photons car la lumière guidée est progressivement absorbée ou diffusée dans le film opaque avant d'interagir suffisamment avec le CPh.

9. K.-Y. Ko, Y.K. Lee, H.K. Park, Y.-C. Kim, Y.R. Do, Opt. Express, 2008, 16, 5689-5696.
10. K.-Y. Ko, Y.K. Lee, Y.R. Do, Y.-D. Huh, J. Appl. Phys., 2007, 102, 013509.

Notons qu'à la lumière de cette étude, on prend conscience de l'intérêt des couches sol-gel utilisées au cours de cette thèse : contrairement aux dépôts d'oxydes polycristallins, qui auraient pu constituer une alternative pour diminuer la diffusion des couches de conversion, le procédé sol-gel nous permet d'optimiser de façon indépendante les émetteurs (taille, cristallinité...) avant de les incorporer dans le sol précurseur. La formulation de la matrice est elle aussi optimisée au préalable pour être la plus transparente possible.

Effet du CPh sur l'extraction du signal émis par des quantum dots en marge du guide d'onde.

Quelques groupes ont étudié l'effet de cristaux photoniques sur la luminescence de quantum dots qui ne sont pas dans la couche guidante mais au-dessus. Par exemple, Diana et coll.[11] ont mesuré un facteur d'exaltation de 1,4 pour des quantum dots déposés sur une diode structurée en surface. Ce facteur a été mesuré en réalisant des balayages angulaires et en intégrant suivant les longueurs d'onde et les angles. En biophotonique, pour le développement de détections sensibles, Ganesh et coll.[12] on présenté une détection 20 fois supérieure de molécules marquées par des fluorophores en présence de CPh. Les facteurs d'exaltation élevés dont ils rendent compte ne sont révélateurs que de l'exaltation dans un angle solide limité et ne peuvent pas être directement appliqués pour évaluer l'effet d'une telle structure sur la luminescence intégrée, ce que nous voulons pour nos couches. Au-delà de la valeur d'exaltation, cette étude indique comment le choix de la structure du CPh permet de contrôler la dispersion des modes et leur interaction avec la lumière que l'on veut extraire. Elle met également en évidence la forte directionnalité de tels systèmes : les différentes longueurs d'ondes sont extraites à différents angles, le long de la dispersion des modes de fuite. Ganesh et coll. étudient également l'effet du CPh sur le couplage de l'excitation dans la couche, qui contribue bien à l'augmentation de la luminescence. Malgré tout, ces études ne correspondent pas à notre objectif. Elles en diffèrent surtout parce qu'elles ne traitent pas le cas d'émetteurs incorporés à l'intérieur des couches.

Effet du CPh sur l'extraction du signal émis par des complexes d'Europium dans le guide d'onde.

Dans un contexte plus fondamental, Lemarchand et coll.[13] ont rendu-compte d'un facteur 2,5 d'exaltation de la luminescence de chélates d'europium insérés entre des couches d'oxyde haut-indice structurées périodiquement en surface. Ils ont essentiellement mis en évidence les aspects directionnels de l'émission, leur objectif étant de confirmer expérimentalement que la lumière émise, extraite grâce à un CPh, est confinée sur des arcs dont l'épaisseur, la position et l'intensité dépendent de la géométrie et de la profondeur du réseau. Ils utilisent un chélate d'europium et justifient leur choix par l'intérêt d'un large déplacement de Stokes (excitation et émission spectralement bien séparées) et la

11. F.S. Diana, A. David, I. Meinel, R. Sharma, C. Weisbuch, S. Nakamura, P.M. Petroff, Nano Lett., 2006, 6, 1116-1120.
12. N. Ganesh, I.D. Block, P.C. Mathias, W. Zhang, E. Chow, V. Malyarchuk, B.T. Cunningham, Opt. Express, 2008, 16, 21626-21640.
13. F. Lemarchand, H. Rigneault, J. Opt. A : Pure Appl. Opt., 2002, 4, S115-S118.

finesse des pics caractéristiques de l'émission de l'europium, qui rend plus facile l'imagerie et la discrimination des faisceaux d'excitation et d'émission. Ces résultats sont très fondamentaux, sans réel souci d'applications.

2.1.4 Comment est réalisée la structuration de surface ?

Dans le domaine des semi-conducteurs, les techniques de lithographie électronique ou optique sont classiquement utilisées pour structurer les surfaces. Si elles offrent d'excellentes résolutions, elles restent longues et coûteuses et sont souvent suivies d'une étape de gravure, qui est susceptible d'endommager le système en nuisant à ses propriétés luminescentes.
Grâce aux travaux de Chou et coll.[14] vers 1995, l'embossage, qui est une technique très ancienne permettant de transférer le motif d'un moule à une couche qui est mise en relief, a pu être envisagé à l'échelle nanométrique. Il permet en effet d'atteindre des structures dont la dimension caractéristique est inférieure à 10 nm. Ainsi, le nanoembossage (« Nanoimprint Lithography, » NIL) est aujourd'hui utilisé pour structurer la surface des matériaux et permet de transférer, à bas coût, et sur de larges surfaces des motifs de très petite taille. Le point de départ est un moule en métal (nickel, silicium...), obtenu par une première gravure. Au cours de l'impression, le motif d'un moule, en silicium par exemple, est transféré à une couche grâce à l'application d'une pression. Avec un seul moule, de nombreuses couches peuvent être ainsi imprimées. Le matériau constituant la couche que l'on veut structurer par cette technique doit présenter une transition, d'un état visqueux à un état solide, pour pouvoir pénétrer dans les creux du moule mais rester stable après le démoulage. Classiquement, deux grands types de matériaux peuvent être utilisés :

- les thermoplastiques, qui sont chauffés au-dessus de leur température de transition vitreuse T_g durant l'impression et refroidis avant le démoulage. On parle de nanoembossage thermique.
- les résines photo-sensibles, qui réticulent et se durcissent sous l'action des UV qui sont appliqués durant l'impression. On parle de nanoembossage assisté par UV.

Cette technique de structuration est bien adaptée au procédé sol-gel. On trouve ainsi dans la littérature des protocoles de structuration de couches sol-gel par nanoembossage[15, 16]. La technique utilisée, nommée « soft nanoimprint lithography » dérive des deux méthodes classiques UV et thermique. Son originalité réside dans le fait qu'un matériau sol-gel se fige quand on le chauffe car il se condense : il est thermiquement activé. Pour structurer des couches sol-gel, au lieu d'utiliser des moules rigides en nickel ou silicium, l'idéal est d'utiliser des moules flexibles légèrement poreux de type PDMS (polydiméthylsiloxane). En effet, ceux-ci peuvent se conformer à des surfaces légèrement rugueuses et assurer un bon contact du moule avec la couche. Ils permettent également au solvant de diffuser à travers le moule lors de son évaporation[17]. Le nanoembossage a été utilisé récemment pour extraire la lumière de diodes GaN en transférant un motif à une fine couche sol-gel

14. S.Y. Chou, P.R. Krauss, P.J. Renstrom, Science, 1996, 272, 85-87.
15. M. Li, H. Tan, L. Chen, J. Wang, S.Y. Chou, J. Vac. Sci. Technol. B, 2003, 21, 660-663.
16. C. Peroz, V. Chauveau, E. Barthel, E. Sondergard, Adv. Mater., 2009, 21, 555-558.
17. M. J. Hampton, S. S. Williams, Z. Zhou, J. Nunes, D-H. Ko, J. L. Templeton, E. T. Samulski, J. M. Simone, Adv. Mater., 2008, 20, 2667-2673.

TiO_2 déposée au-dessus du GaN [18]. C'est ce protocole qui a été adapté pour structurer les couches luminescentes étudiées dans ce chapitre.

2.2 Fabrication et caractérisation des couches modèles dépourvues de microstructure

2.2.1 Fabrication des couches

Afin de mettre en évidence les effets de microstructure de la matrice sur l'émission, la propagation et l'extraction de la lumière, il a été nécessaire de mettre au point des couches luminescentes pour lesquelles il est possible de contrôler la structure de la matrice indépendamment de celle de l'émetteur. Ceci implique la réalisation de couches luminescentes modèles, dépourvues de microstructure intrinsèque, qui nous permettent une étude comparative du système luminescent, avec et sans microstructure, sans modification de la partie émettrice.

Quelle matrice ?

Pour réaliser ces couches modèles, comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, notre choix s'est porté sur une matrice sol-gel. Le procédé sol-gel permet en effet une incorporation des émetteurs bien dispersés dans la solution précurseur, que l'on dépose ensuite par centrifugation, et l'obtention de films transparents. De plus, ce procédé permet de jouer sur l'indice de réfraction et l'épaisseur du film selon le matériau choisi et la procédure de fabrication. Pour un matériau donné, l'épaisseur du film déposé dépend de la vitesse d'évaporation du solvant, de la viscosité de la solution et de la vitesse de rotation lors du dépôt. Après dépôt, si l'on cherche à augmenter l'indice de la couche, on peut la densifier par un recuit.
Il a été indiqué précédemment qu'une structuration périodique de la surface du film n'a d'effet sur l'extraction de lumière que si la lumière est guidée dans la couche (et non piégée dans le substrat). Nous avons donc privilégié un matériau à haut indice de réfraction pour augmenter le guidage dans la couche et limiter le cône vers le substrat. Ainsi, des films sol-gel de TiO_2 ($n \approx 1{,}7$) ont été choisis plutôt que la silice usuelle ($n \approx 1{,}5$), dont l'indice est trop proche de celui du verre utilisé comme substrat. Notons que l'indice de réfraction du film TiO_2 est ici limité à 1,7, puisqu'il s'agit de TiO_2 amorphe, alors que des indices proches de 2,4 pourraient être attendus pour du TiO_2 cristallin. En effet, les conditions de préparation ont été déterminées pour optimiser les propriétés optiques du film : le recuit post-dépôt est limité à 110 °C. Cette température, bien inférieure à la température de cristallisation de la matrice (400 °C), permet d'éviter l'apparition de joints de grains et d'une porosité lors de la cristallisation, qui diffusent et diminuent la qualité optique du guide d'onde [19].

18. T.A. Truong, L.M. Campos, E. Matioli, I. Meinel, C.J. Hawker, C. Weisbuch, P.M. Petroff, App. Phys. Lett., 2009, 94, 023101.
19. M. Bedu, G. Sagarzazu, T. Gacoin, P. Audebert, C. Weisbuch, L. Martinelli, Thin Solid Films, 2010, 518, 4450–4457.

Quel émetteur ?

Même si notre objectif est d'optimiser la structure de couches sol-gel dans lesquelles sont incorporées des nanoparticules d'oxydes dopés[20], nous nous intéressons ici à des émetteurs moléculaires, pour se placer dans le cas le plus favorable. On n'introduit ainsi aucune autre microstructure que celle de la matrice sol-gel transparente, ce qui permet de s'affranchir d'éventuels effets, tels que la diffusion, liés à la taille de l'émetteur si par exemple les nanoparticules sont un peu agrégées. Pour cette étude, la molécule choisie est le complexe $Eu(TTA)_3(H_2O)_3$, noté [Eu] dans la suite, dans lequel le ligand TTA est la thénoyltrifluoroacétylacétone. Elle a été synthétisée selon le protocole décrit par De Silva et coll.[21] Après synthèse, les complexes d'Europium sont dispersés dans le sol précurseur d'oxyde de titane, puis la solution est filtrée avant d'être déposée par centrifugation. Ces complexes possèdent un rendement quantique de 25 % et aucun effet d'extinction de concentration n'est observé lorsqu'ils sont incoporés à fortes concentrations dans les films. Le lecteur pourra se reporter aux annexes A et D pour les détails de la synthèse, du dépôt et de la mesure relative du rendement du chélate. Même si ces émetteurs sont moins stables sous excitation que des nanoparticules d'oxydes dopés ou des quantum dots, ils remplissent la condition de n'induire aucun effet de microstructure, ce qui nous permet ce luxe rare d'étudier indépendamment l'effet de la structure de la matrice. Leur taille de deux ordres de grandeur inférieure aux longueurs d'onde des lumières d'émission et d'excitation ainsi que leur très bon état de dispersion dans la matrice assurent l'absence de diffusion par l'émetteur. Notre choix s'est orienté vers ce type de complexes plutôt que des colorants organiques parce qu'ils présentent un large déplacement de Stokes, c'est-à-dire que leurs bandes d'excitation ($\approx$ 370 nm) et d'émission ($\approx$ 620 nm) sont très bien séparées, ce qui facilite les mesures optiques. Ce large déplacement de Stokes, associé à une faible section efficace d'absorption à 620 nm, limite drastiquement les effets de réabsorption de la lumière émise dans la couche et assure de longues distances de propagation de la lumière guidée. En revanche, la section efficace d'absorption dans l'ultraviolet est élevée. [Eu] est également stable dans l'éthanol, ce qui rend son incorporation dans les sols de silice ou de titane particulièrement aisée. Notons que la limitation de la température du recuit post-dépôt permet également de préserver le chélate, dont les ligands organiques, qui assurent l'absorption de la lumière incidente et le transfert à l'ion europium, se dégraderaient à plus haute température.

2.2.2 Caractérisation des couches

Paramètres opto-géométriques

L'épaisseur des films ainsi que leur indice de réfraction ont été déterminés par ellipsométrie spectroscopique[22]. Pour notre matériau, ces paramètres opto-géométriques

20. Les résultats obtenus pourront être utilisés pour des couches sol-gel contenant divers luminophores (*quantum dots*, nanoparticules d'oxydes dopés terres rares, colorant), tant que ceux-ci ont une taille bien inférieure à la longueur d'onde de la lumière.

21. C.R. De Silva, J.R. Maeyer, R. Wang, G.S. Nichol, Z. Zheng, Inorg. Chim. Acta., 2007, 360, 3543-3552.

22. Ellipsométrie spectroscopique dans le domaine visible (1,5 eV à 4,7 eV) sous une incidence de 70°, appareil à modulation de phase MM16, Horiba Jobin Yvon.

dépendent de la température du séchage après dépôt, de la concentration du sol en titane (pour faire varier l'épaisseur, on peut par exemple diluer le sol dans un alcool ou au contraire le concentrer) et en chélates d'europium dans le sol de départ. A une concentration massique en titane fixe, le film est d'autant plus épais qu'il est chargé en chélate mais cette augmentation s'accompagne d'une diminution de l'indice de réfraction de la couche. Les paramètres de dépôt ont donc été choisis pour avoir des films suffisamment chargés pour luminescer efficacement mais tout en gardant un indice de réfraction le plus élevé possible. Dans la suite de ce manuscrit, les couches modèles étudiées correspondent au dépôt d'un sol de TiO_2/acide acétique, dans lequel sont dissouts 20 mg/mL de complexes d'europium. On obtient une épaisseur de la couche de 195 nm et un indice de 1,65 à 620 nm. Les étapes de la fabrication des couches modèles sont résumées sur la figure 2.9 et le protocole est détaillé en annexe D.

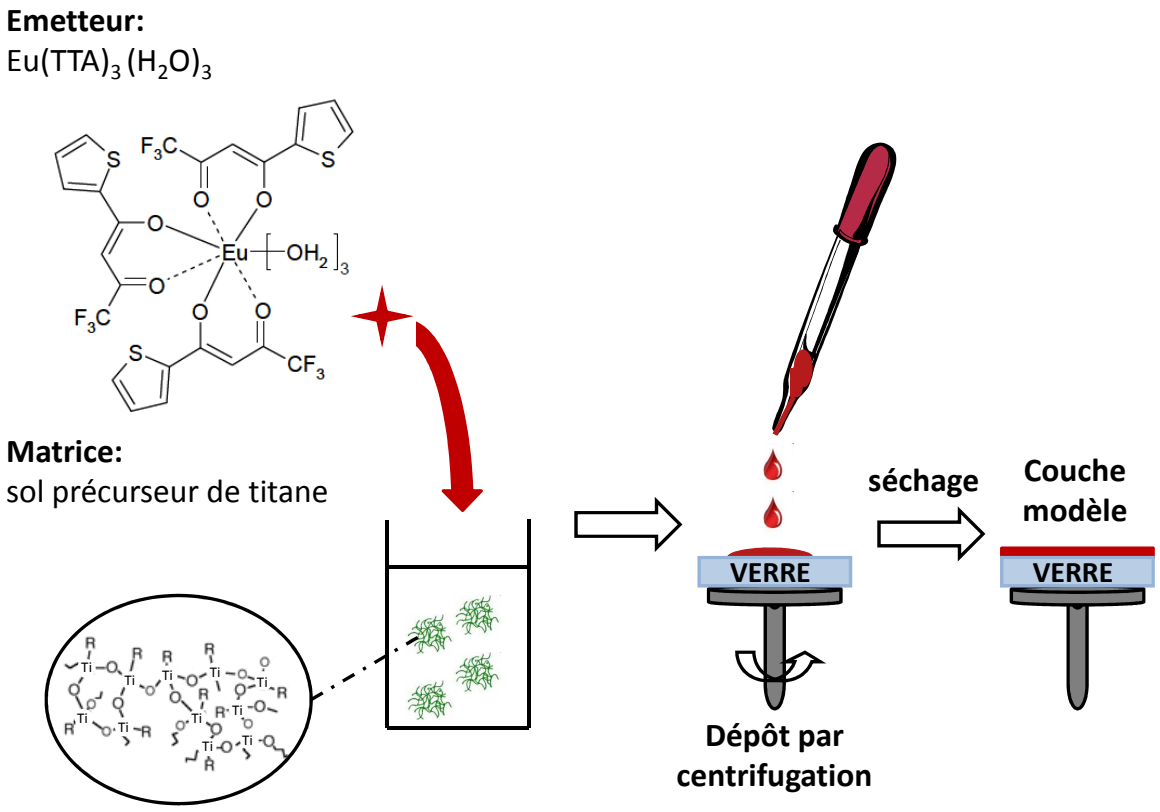


FIGURE 2.9 – Schéma de la procédure de préparation des couches modèles.

Propriétés optiques

La figure 2.10 donne les spectres d'excitation et d'émission des couches TiO_2 dopées par le complexe d'europium. Le spectre d'excitation est réalisé pour $\lambda_{em} = 612$ nm. Il est modifié par rapport à celui du complexe en solution dans l'éthanol, à cause de l'absorption de la matrice TiO_2 dans l'ultraviolet ($\lambda < 330$ nm). Une large bande d'excitation reste visible autour de 365 nm, qui correspond à l'absorption du ligand TTA, et confirme que le complexe $Eu(TTA)_3(H_2O)_3$ est présent dans la matrice et n'a pas été totalement dégradé lors de l'incorporation dans le sol ou lors du séchage. Sous excitation à 365 nm, qui correspond à l'excitation des ligands TTA, la fluorescence caractéristique de l'europium

trivalent est observée avec les émissions à 592, 612, 652 et 700 nm associées aux transitions entre le niveau $^5D_0$ et les niveaux ^7F_J avec J=1,2,3,4. Il y a un transfert d'énergie entre le ligand et l'ion europium puisqu'on observe l'absorption du ligand et la fluorescence de l'ion Eu^{3+} comme schématisé sur le diagramme d'énergie de la figure 2.10 (b).

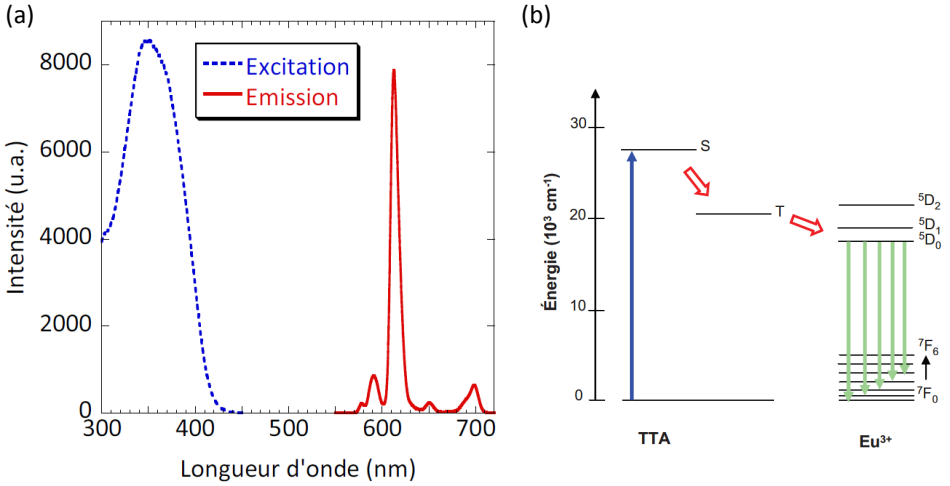


FIGURE 2.10 – (a) Spectres d'excitation (émission à 612 nm) et d'émission (excitation à 376 nm) d'une couche [Eu]/TiO_2. (b) Diagramme d'énergie du complexe $Eu(TTA)_3(H_2O)_3$.

Les couches modèles dopées avec le complexe $Eu(TTA)_3(H_2O)_3$ ne sont hélas pas parfaitement photostables dans la matrice de TiO_2. La figure 2.11 présente la cinétique de dégradation d'une couche modèle excitée par une source UV ($\lambda = 376$ nm) de puissance 1,2 mW focalisée sur une tâche de 200 µm de diamètre. Ceci correspond à une excitation d'environ 4 W/cm^2. Sous excitation, on observe une décroissance multiexponentielle de la luminescence au cours du temps. Cette photodégradation est l'inconvénient principal des systèmes moléculaires utilisés ici.

Dans cette partie, des couches luminescentes modèles ont été mises au point et caractérisées. Il est alors possible de structurer la matrice pour mettre en évidence l'effet d'une telle structuration sur l'efficacité externe des couches. Nous nous intéresserons dans un premier temps à la structuration de la surface des couches.

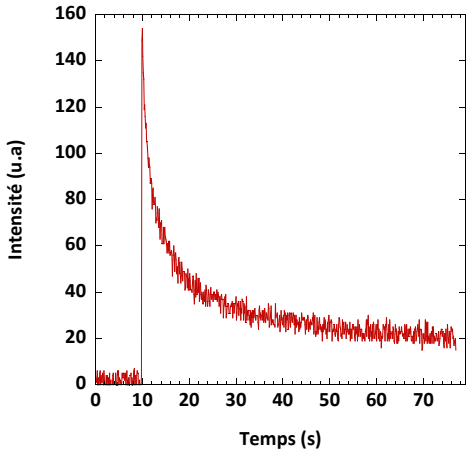


FIGURE 2.11 – Cinétique de photodégradation d'une couche modèle dopée avec [Eu] et excitée à 376 nm à une puissance d'environ 4 W/cm^2.

2.3 Structuration de surface

2.3.1 Fabrication du cristal photonique

Procédure de nanoembossage

Nous avons choisi d'étudier l'effet d'une structuration périodique de la surface de la couche luminescente sur son efficacité et notamment sur l'efficacité d'extraction de la lumière hors de la couche. Pour ce faire, les couches sol-gel TiO_2 luminescentes présentées ci-dessus ont été structurées par nanoembossage, procédé qui a été présenté dans la partie 2.1.4 du manuscrit. Un moule en silicium, structuré par lithographie électronique, a été silanisé en surface avant d'être utilisé pour réaliser des répliques en polydiméthylsiloxane (PDMS). Pour ce faire, le PDMS est coulé sur le moule dans une boîte de Petri : l'ensemble est ensuite dégazé sous vide et recuit. Le tampon PDMS est ensuite démoulé. Notons que la silanisation préalable du moule en silicium permet d'éviter que le PDMS ne colle à sa surface et ne soit arraché lors du démoulage. Le tampon PDMS, qui possède alors le motif négatif du moule silicium de départ, a ensuite été traité en surface par du triméthylchlorosilane (TMCS) grâce à une silanisation en phase gazeuse. Il est alors prêt à être utilisé pour structurer une couche modèle. Classiquement, un sol précurseur TiO_2 est déposé par centrifugation au-dessus de la couche luminescente puis recuit pour activer la condensation du gel. Après dépôt, mais avant la complète condensation du gel qui n'est permise que par le chauffage, le tampon PDMS est mis en contact avec la couche. Le système est chauffé à 110 °C sous une pression de 20 psi pendant 5 minutes dans une machine d'impression [23]. La pression y est contrôlée par un système de membranes, qui assure une grande homogénéité de la pression sur l'échantillon (figure 2.12).

Durant cette phase, le sol visqueux remplit les créneaux du moule et se rigidifie à cause de la polymérisation inorganique du TiO_2 qui est activée par le chauffage. L'ensemble est ensuite refroidi puis démoulé. Le traitement anti-adhésif préalable du moule en PDMS

23. Machine d'impression commercialisée par Nanonex sous le nom de *NXR2500 imprinter* et utilisée au LPN de Marcoussis.

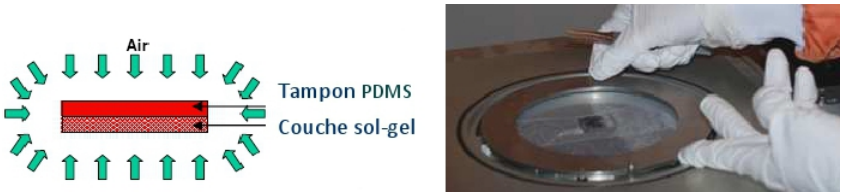


FIGURE 2.12 – Pression uniforme appliquée par deux membranes lors de la phase d'impression. La photographie représente l'insertion dans la machine d'imprint de l'échantillon et du moule (carré sombre), intercalés au préalable entre 2 membranes en forme de disque.

permet une séparation aisée du moule et de la couche et une réutilisation multiple du moule en PDMS. La procédure est schématisée sur la figure 2.13.

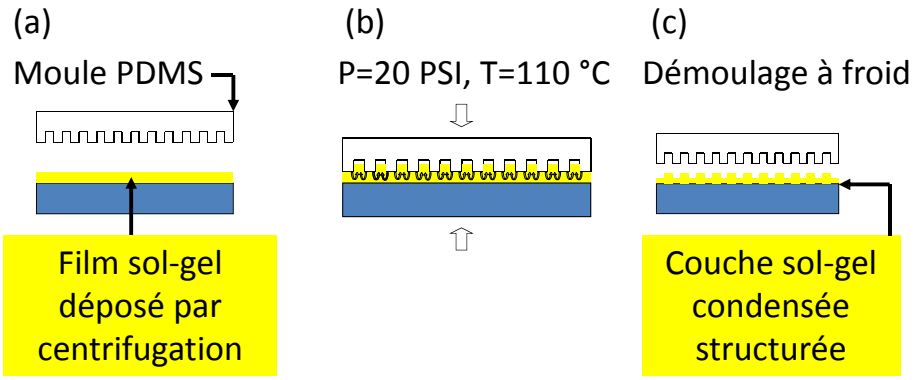


FIGURE 2.13 – Schéma de la procédure de nanoembossage : (a) mise en contact du tampon et de la couche sol-gel fraîchement déposée, (b) mise sous pression et en température, (c) démoulage à froid.

Cette technique permet de réaliser des motifs très variés, la seule limitation venant de la réalisation du moule en silicium de départ [24]. La figure 2.14 présente des images en microscopie électronique à balayage de quatre exemples de structures imprimées au cours de cette thèse sur des couches sol-gel.

Notons que la formulation du sol utilisé pour le nanoembossage n'est pas la même que celui qui sert au dépôt de la sous-couche luminescente (couche modèle). En effet, ce dernier condense trop vite et ne rentre pas dans les pores du moule avant de figer. Le protocole de synthèse des solutions précurseurs adaptées à l'impression a été tiré de la littérature [25] et est présenté en annexe D.

Il est possible d'inclure les espèces luminescentes dans le sol servant à l'impression. J'ai choisi au contraire d'imprimer une couche supplémentaire, déposée au dessus de la couche luminescente, qui du coup n'est pas modifiée lors de la structuration, comme l'illustre le schéma de la figure 2.15. Ce choix permet d'être certain que la concentration

24. Les moules en silicium que j'ai utilisés ont été réalisés par lithographie électronique par Anne-Marie Haghiri-Gosnet et Dominique Decanini.

25. M.J. Hampton, S.S. Williams, Z. Zhou, J. Nunes, D.-H. Ko, J.L. Templeton, E.T. Samulski, J.M. Simone, Adv. Mater., 2008, 20, 2667-2673.

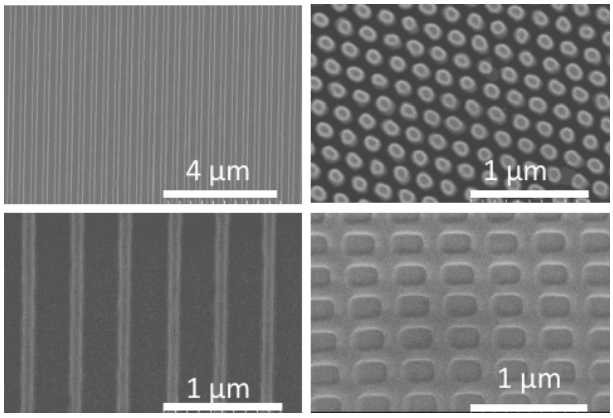


FIGURE 2.14 – Exemples de structures réalisées à la surface de couches sol-gel TiO_2 durant cette thèse.

en [Eu] est constante sur la surface de la couche et rend la comparaison des couches structurées et non structurées bien plus pertinente.

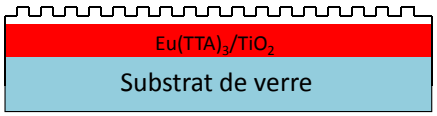


FIGURE 2.15 – Schéma du système structuré, sans modification de la couche luminescente.

Choix de la structure du moule

Cette procédure de nanoembossage a été utilisée pour structurer la surface des couches modèles [Eu]/TiO_2. Un motif carré de période a a été choisi. Cette géométrie simple a été privilégiée afin de simplifier les simulations prévues en complément de la mise en évidence expérimentale de l'extraction. Sachant que la lumière piégée dans la couche peut être extraite grâce à un couplage du CPh avec les modes guidés, les paramètres de la structure doivent être choisis afin de rendre un maximum de modes propagatifs dans l'air (modes de fuite). L'existence des modes de fuite peut être déterminée graphiquement à partir de la structure de bande du système ou plus simplement grâce à la construction d'Ewald dans le réseau réciproque [26]. Il a été montré précédemment qu'un mode est propagatif dans l'air (respectivement le substrat) si l'équation 2.12 est vérifiée (équation 2.13 respectivement). Ce qui signifie que, dans la représentation d'Ewald, son vecteur de propagation $\left|\vec{k_{//}} + m\,\vec{G}\right|$ est compris dans le cercle de rayon k_0 ($n_{substrat} \cdot k_0$ respectivement). Pour évaluer la période du motif nécessaire à l'extraction des modes guidés, un calcul approximatif a été réalisé. En effet, on peut s'assurer de l'extraction de la première harmonique par le CPh, à la normale de la couche, si l'égalité suivante est vérifiée :

$$k_{//} - G = k_{//} - \frac{2\pi}{a} = 0 \tag{2.15}$$

26. Notons toutefois que ces méthodes ne donnent pas de renseignements quantitatifs sur l'efficacité d'extraction.

Cette condition nous donne un ordre de grandeur de la période nécessaire pour extraire, à la normale, un mode dont l'indice effectif $n_{eff} = k_{//}/k_0$ est connu :

$$a = \frac{\lambda}{n_{eff}} \tag{2.16}$$

Ceci est schématisé figure 2.16 (a). Comme $k_{//} = G$, le vecteur k_{-1} coïncide, dans la représentation d'Ewald, avec le centre du cercle de rayon k_0 (cercle le plus petit sur la figure 2.16). L'harmonique peut donc se propager dans l'air et est extraite hors de la couche. Pour bien comprendre en quoi cette configuration correspond à un cas particulier, la figure 2.16 (b) présente au contraire une configuration pour laquelle a est trop petit (donc G trop grand) pour permettre l'existence de modes de fuite. Aucune harmonique des modes de Bloch n'est propagative dans l'air car aucun point n'est inclus dans le cercle de rayon k_0. En revanche, de la lumière est extraite dans le substrat et y reste piégée, ce qui est représenté par le point inclus dans le cercle du substrat (cercle gris sur la figure 2.16).

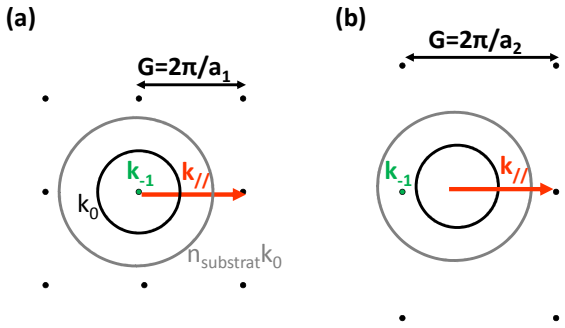


FIGURE 2.16 – Construction d'Ewald pour évaluer les harmoniques couplés dans l'air (cercle noir) et dans le substat (cercle gris) pour deux valeurs de la période a différentes.

Pour évaluer, grâce à ce raisonnement (équation 2.16), la période a adaptée au système, il est nécessaire de connaître les valeurs de l'indice effectif de la lumière guidée dans la couche. En première approximation, cet indice effectif est calculé pour la couche modèle non structurée en utilisant le logiciel de calcul de modes guidés introduit dans la partie 2.1.2[27]. Le mode TE se propageant dans une couche de 200 nm et d'indice 1,65 possède un indice effectif d'environ 1,54 à la longueur d'onde principale d'émission du chélate [Eu] (λ = 612 nm). D'après la relation 2.16, la période nécessaire pour coupler le pic principal d'émission de l'europium est d'environ 400 nm pour le motif carré. Notons que cette valeur dépend légèrement du motif considéré car la relation entre G et a est fixée par la géométrie du réseau ($G = 2\pi/a$ pour le réseau carré). Pour affiner ces calculs, il est possible d'effectuer une itération. A chaque étape, on recalcule l'indice effectif en intégrant dans la multi-couche une couche correspondant au CPh avec un indice moyen n_{CPh} tel que défini équation 2.10. On obtient finalement le couple (n_{eff},a) souhaité.

Une autre approche consiste à considérer que chaque plot de la structure agit comme un centre qui diffuse la lumière guidée dans la couche (figure 2.17). La lumière pourra être

27. http://wwwhome.math.utwente.nl/ hammerm/oms.html

effectivement extraite si la distance entre chaque plot est telle que les interférences entre les ondes diffusées soient constructives. L'indice de la couche « ressenti » par le mode guidé est l'indice effectif n_{eff} et la condition pour avoir des interférences constructives s'exprime comme :

$$p\lambda = an_{eff} \tag{2.17}$$

où p est un entier et a la distance entre chaque plots. Ainsi, pour $p = 1$, on retrouve la condition d'extraction de l'équation 2.16 : $a = \lambda/\mathrm{n}_{eff}$.

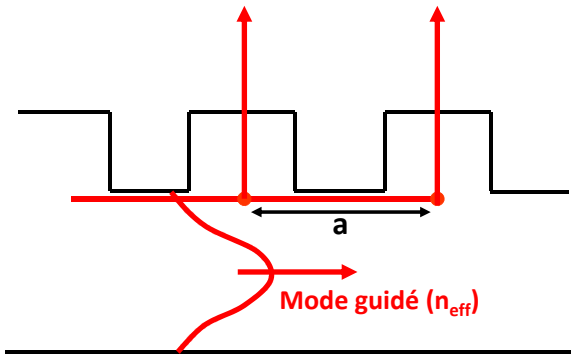


FIGURE 2.17 – Plots de la structure vus comme des centres diffusants pour justifier la période choisie pour la structure.

La diffraction de la lumière guidée par le CPh a lieu vers le haut (ce que l'on recherche) mais aussi vers le substrat. Afin de limiter la lumière qui est émise vers le substrat et non récupérée, on peut tirer profit de l'« effet Streifer » [28], qui provient des interférences entre la lumière diffractée vers le bas par le CPh et la lumière générée dans la couche vers le haut et réfléchie vers le bas en haut du réseau (c'est-à-dire à l'interface couche/air, figure 2.18 (a)). Suivant l'idée d'exploitation la plus simple de cet effet, l'idéal consisterait à régler la profondeur d du motif de façon à avoir des interférences destructives vers le substrat.

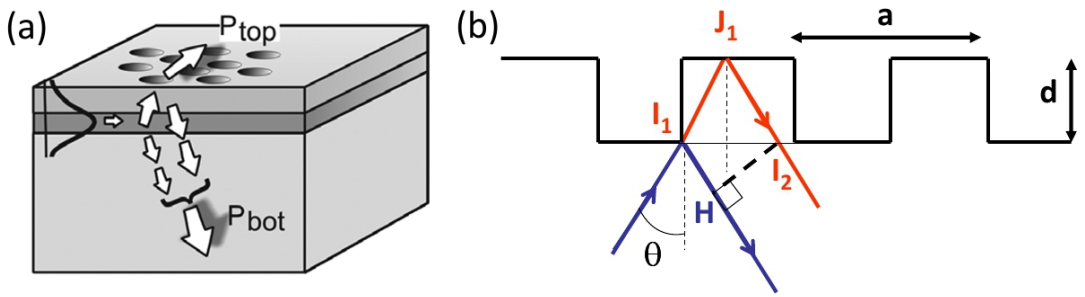


FIGURE 2.18 – (a) Illustration de l'effet Streifer entrainant des interférences du côté du substrat et des oscillations de l'intensité P_{bot} émise vers le bas (figure tirée de Benisty et coll., IEEE J. Quantum Elect., 2008). (b) Différence de marche entre des rayons diffractés vers le bas et réfléchis au sommet du CPh.

Considérons en effet la structure présentée figure 2.18 (b). La différence de marche δ entre un rayon réfléchi à la base du motif (point I_1) et un autre réfléchi au sommet (point J_1) correspond au trajet optique $(I_1J_1I_2) - (I_1H)$. Or, en notant n l'indice de la couche et θ l'angle d'incidence du rayon dans la couche, on a :

$$(I_1J_1I_2) = 2 \times (I_1J_1) = \frac{2dn}{\cos\theta} \tag{2.18}$$

et

$$(I_1H) = 2 \cdot (I_1I_2) \cdot n \cdot \sin\theta = 2nd \cdot \sin\theta \cdot \tan\theta \tag{2.19}$$

Ainsi :

$$\delta = \frac{2nd}{\cos\theta} - 2nd \cdot \sin\theta \cdot \tan\theta = 2nd \cdot \cos\theta \tag{2.20}$$

On obtient donc, en première approximation :

$$\delta \approx 2nd \tag{2.21}$$

Pour que les interférences vers le substrat soient destructives, il faut que $\delta = \frac{\lambda}{2}$, d'où la condition :

$$d \approx \frac{\lambda}{4n} \tag{2.22}$$

Avec une couche sol-gel d'indice de 1,65, on a donc besoin d'une profondeur de 90 nm pour la structure.
Nous choisissons des trous carrés de 200 nm de côté. Compte-tenu de la période a choisie (400 nm), ceci correspond à un facteur de remplissage de 0,25. Nous verrons par la suite en quoi cette valeur de f est favorable à l'extraction.

28. W.Streifer, D.R. Scifres, R.D. Burnham, IEEE J. Quantum Elec., 1976, 7, 422-428.

La structure du moule de départ en silicium choisie pour cette étude correspond à un motif carré de trous carrés de largeur 200 nm avec une période a de 400 nm. La profondeur du moule est de 90 nm, elle correspondra à l'épaisseur maximum du relief du CPh dans la couche imprimée. La structure a été réalisée au centre du moule, sur un carré de 5 mm de côté.

2.3.2 Caractérisation du cristal photonique

Microscopie électronique

Ce motif a été imprimé au-dessus des couches modèles [Eu]/TiO_2 selon la procédure présentée dans la section 2.3.1. Le système final est schématisé sur la figure 2.19 (a). La figure 2.19 (b) correspond à une image de la couche sol-gel structurée en microscopie électronique à balayage (MEB). La figure 2.20 correspond à la même surface étudiée avec un microscope à force atomique (AFM) : elle représente une image de la structure (a) ainsi qu'un profil de la coupe transversale du motif (b).

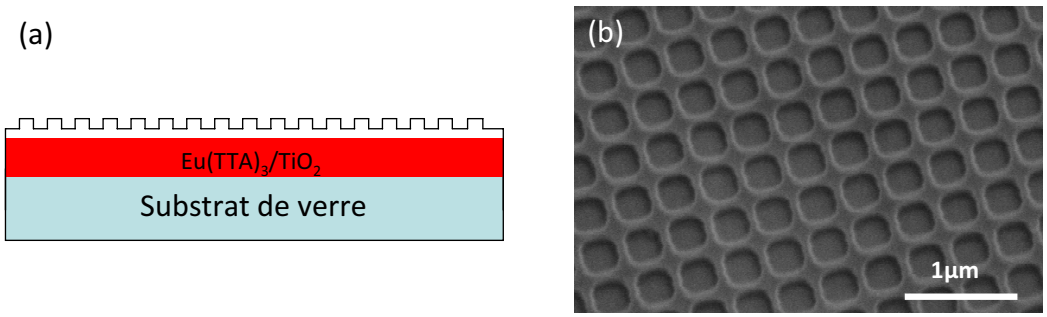


FIGURE 2.19 – (a) Structure du système final : empilement sur verre d'une couche [Eu]/TiO_2 puis d'une couche TiO_2 elle-même imprimée. (b) Image MEB du motif obtenu par nanoembossage.

L'image MEB donne l'impression que les trous imprimés dans le films sont plus larges que ceux du moule de départ (trous de 200 nm pour une période de 400 nm). Les données AFM mettent en évidence le fait que les créneaux ont en réalité une forme de trapèze, certainement dû à un retrait de la structure. Un facteur de remplissage f « effectif » doit être calculé pour tenir compte de cet effet. On obtient pour f une valeur de 0,26. Ces deux techniques de microscopie confirment que la structure imprimée présente une période de 400 nm, identique à celle du moule de départ.

D'après le profil AFM, les trous imprimés dans le film ont une profondeur de 40 nm. Celle-ci est très nettement inférieure à la profondeur du moule de départ (90 nm environ). La bonne réplication de la structure du moule sur le film imprimé pourrait être améliorée grâce à l'ajustement des paramètres du sol utilisé [29, 30]. Afin d'optimiser les propriétés de mouillage du sol sur les parois du PDMS lors de l'impression, il serait également possible d'étudier la chimie de surface du tampon. Ces considérations constituent une étude à part entière et j'ai choisi de caractériser et de comprendre au mieux les structures obtenues

29. M.J. Hampton, S.S. Williams, Z. Zhou, J. Nunes, D.-H. Ko, J.L. Templeton, E.T. Samulski, J.M. DeSimone, Adv. Mater., 2008, 20, 2667-2673.

30. Etude réalisée dans notre équipe au cours du stage de Master 2 de Lucie Devys.

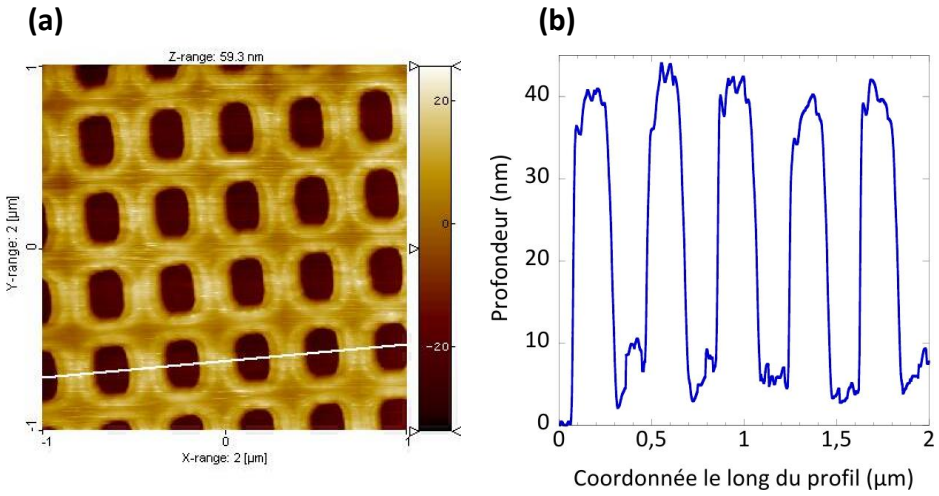


FIGURE 2.20 – (a) Image AFM de la zone structurée d'une couche modèle [Eu]/TiO_2 imprimée, (b) profil associé à la ligne blanche visible sur la figure (a).

dans ces conditions sans optimiser complètement la phase d'impression. L'étude qui suit ne se place donc pas dans des conditions d'interférences destructives vers le substrat.

La couche imprimée présente une période a de 400 nm correspondant à celle du moule de départ. Le facteur de remplissage est de 0,26 et la profondeur du réseau est de 40 nm.

Spectroscopie UV-Visible

La période de la structure a été choisie de façon à coupler spectralement le CPh et l'émission principale de l'europium autour de 612 nm. Ceci a été vérifié en réalisant des mesures standards d'absorbance en incidence normale, effectuées sur un spectrophotomètre UV-visible [31]. La figure 2.21 présente les spectres obtenus pour les zones structurée et non structurée d'un échantillon [Eu]/TiO_2. La courbe en insert de la figure 2.21 correspond à la différence d'absorbance entre les deux zones.

Deux pics se dégagent sur le spectre d'absorbance de la zone structurée, entre 600 et 650 nm. Ils correspondent à deux creux en transmission et peuvent être associés à une excitation résonnante des modes guidés TE et TM respectivement. Ces caractéristiques peuvent être vues comme des anomalies de Wood ou de Fano, bien connues dans le contexte des réseaux de diffraction [32]. Même si aucune information quantitative sur la capacité de la structure à extraire les longueurs d'onde entre 600 et 650 nm ne peut être tirée de cette mesure, ces caractéristiques de couplage dans la couche prouvent que le réseau est qualitativement adapté aux longueur d'onde d'émission de la couche modèle (autour de 620 nm). On ne comprend pas pour l'instant les caractéristiques des courbes entre 400 et 450 nm même si celles-ci sont susceptibles de contenir des informations. Il est à noter que l'on n'observe pas de pic majeur autour de 376 nm, qui traduirait un renforcement par le réseau du couplage de l'excitation. Ceci n'est pas surprenant

31. Spectrophotmètre UV-visible de référence Varian, Cary 50.
32. U. Fano, J. Opt. Soc. Am., 1941, 31, 213-222.

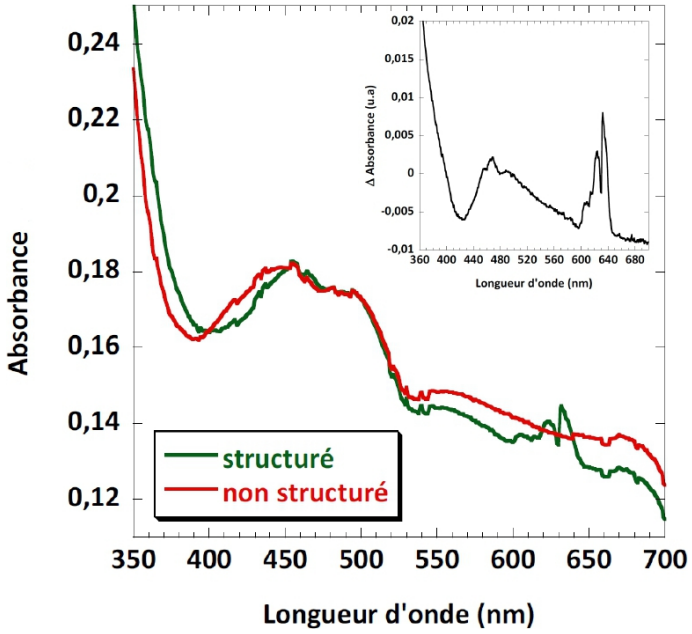


FIGURE 2.21 – Absorbance en incidence normale des zones structurée (en vert) et non structurée (en rouge) de l'échantillon. L'insert présente la différence entre les deux courbes. Les pics autour de 600 nm correspondent à l'excitation résonnante des modes guidés (TE et TM).

car les caractéristiques du réseau n'ont pas été choisies pour coupler la longueur d'onde d'excitation. De la sorte, cette caractérisation confirme que dans notre cas, les exaltations mesurées seront dues presque uniquement à l'extraction de l'émission par le CPh.

2.3.3 Effet de la structure sur le rendement externe.

Mise en évidence qualitative de l'extraction

Sur les photographies de la figure 2.22, la zone carrée de 5 mm de côté visible au centre de l'échantillon correspond à la zone structurée par nanoembossage. Le CPh constitue un réseau de diffraction : les irisations dues à la diffraction nous permettent de le localiser sur la surface de l'échantillon (photographies de la figure 2.22 (a)). On observe que la couleur de la zone structurée varie avec l'angle de prise de vue (insert de la figure a). L'effet du CPh sur l'extraction de lumière est mis en évidence qualitativement en plaçant l'échantillon structuré sous lampe UV pour exciter la luminescence de l'Europium (figure 2.22 (b)). Le carré central parait bien plus brillant que les zones non structurées qui l'entourent, alors qu'elles contiennent la même quantité de molécules luminescentes. Nous rappelons ici que les émetteurs sont localisés dans la sous-couche [Eu]/TiO_2 qui n'est pas modifiée par l'embossage.

Trajet de la lumière émise dans la couche.

Pour comprendre le devenir de la lumière émise dans la couche, reprenons l'analyse effectuée dans la partie 1.3 du manuscrit en s'appuyant sur la figure 2.23 (a).

Pour une couche d'indice 1,65, seulement 10 % de la lumière émise est extraite directement par la face avant dans le cône de l'air. De même, puisque la différence globale

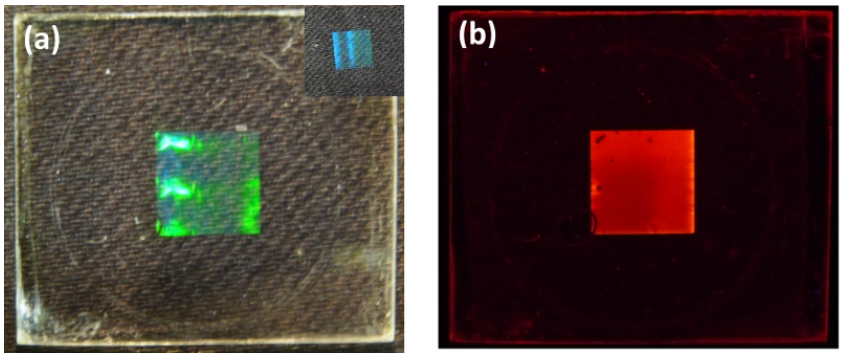


FIGURE 2.22 – Photographies d'un échantillon structuré à la lumière du jour (a) et sous excitation UV (b). En insert de la figure a, le même échantillon pris avec un autre angle de vue.

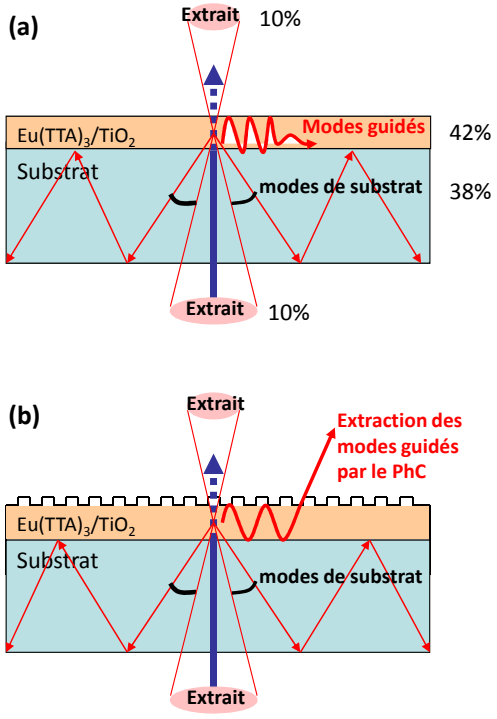


FIGURE 2.23 – Trajet de la lumière émise (a) sans structuration de la surface du film et (b) avec un CPh à la surface. 20 % de la lumière émise est extraite directement dans le cône de l'air. 42 % de la lumière émise est guidée dans la couche et ne peut être extraite qu'en présence du CPh. 38 % de la lumière est extraite dans le substrat, y reste piégée et ne peut sortir que par la tranche.

d'indice de réfraction est identique, 10 % de la lumière émise dans la couche est extraite dans l'air par la face arrière du substrat. Cette lumière n'est pas complètement perdue puisqu'elle peut être récupérée en ajoutant par exemple un miroir en face arrière. On peut donc considérer que 20 % de la lumière est extraite directement dans l'air (ou 10 % si l'on ne tient compte que de la lumière émise par la face avant). Pour évaluer la fraction de lumière qui est piégée dans le substrat, le calcul de la fraction de lumière partant dans le substrat (cf. 29 % calculés dans la partie 1.3) n'est pas approprié car il correspond à toute la lumière qui sort vers le substrat, et directement vers le bas ($\forall k_{//} < n_{substrat} k_0$). En effet, afin d'évaluer ce qui reste piégé dans le substrat, il ne faut pas inclure la lumière qui sort directement dans l'air par la face arrière (on ne retient alors que 19 % des 29 %) et il faut doubler ce résultat pour inclure la lumière qui est réfléchie à l'interface sol-gel/air mais qui passe dans le susbtrat après une première réflexion. Ainsi, 38 % de la lumière reste piégée dans le substrat. Ceci explique pourquoi l'échantillon excité sous UV (figure 2.24) émet fortement par la tranche (en plus du fait que l'échantillon n'est pas structuré sur toute la surface). On obtient par différence que 42 % ($= 100 - 38 - 2 \times 10$) de la lumière émise est piégée dans la couche sol-gel.

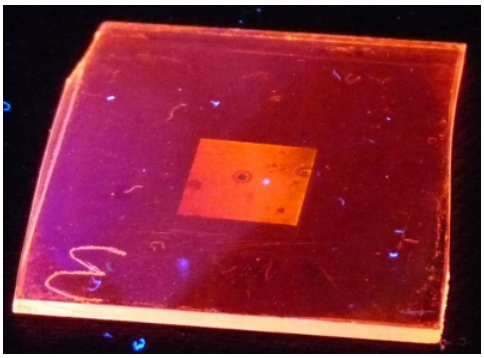


FIGURE 2.24 – Echantillon structuré sous UV : 38 % de la lumière reste piégée dans le substrat et en ressort par la tranche.

La structuration périodique de la surface de la couche permet de coupler les modes guidés à l'extérieur de la couche comme l'illustre la figure 2.23 (b). En plus de la lumière directement extraite dans le cône de l'air, le CPh permettrait idéalement de récupérer les 42 % de lumière guidée dans la couche. Si on ne récupère pas la lumière qui sort en face arrière, on attend donc au maximum un facteur 5,2 ($= (10+42)/10$) d'exaltation totale (c'est-à-dire en intégrant sur tous les angles). La valeur maximale correspond au cas où les modes guidés sont parfaitement couplés au CPh et sont tous extraits par la face avant de la couche (cf. P_{top} de la figure 2.18).

Première quantification en sphère d'intégration.

Pour quantifier l'effet de la structure sur l'émission de la lumière par la couche, les échantillons ont été caractérisés en utilisant un spectrofluorimètre [33], couplé à une sphère d'intégration par des fibres optiques (figure 2.25). L'échantillon est inséré dans la sphère d'intégration, dont la surface intérieure est recouverte d'un revêtement réfléchissant

33. Spectrofluorimètre de référence FluoroMax-4 relié à une sphère d'intégration Quanta-φ, Jobin-Yvon Horiba

($BaSO_4$), ce qui permet de récupérer en sortie de sphère les rayons émis par l'échantillon dans toutes les directions de l'espace. Afin de s'assurer que l'on ne détecte pas la lumière piégée dans la couche et le substrat et qui sort éventuellement par la tranche, les bords de l'échantillon sont noircis. En revanche, la lumière émise par l'arrière de l'échantillon est également collectée. On mesure successivement un échantillon structuré et un échantillon non structuré et on calcule le rapport des deux. On obtient en moyenne un facteur 2 d'augmentation de la luminescence par la structuration.
En reprenant le schéma de la figure 2.23, on observe que si l'on récupère la lumière émise par les faces avant et arrière d'un échantillon plat, on récupère 20 % de la lumière effectivement émise dans la couche par le luminophore. Si l'échantillon est structuré en surface, on peut idéalement extraire les 42 % de lumière guidés dans la couche. Ainsi, l'émission d'un échantillon structuré correspond à 62 % (= 20+42) de la lumière émise dans la couche. Dans cette configuration, on s'attend donc au maximum à un facteur 3,1 (= 62/20) d'exaltation. La profondeur du CPh n'étant pas parfaitement optimisée, le facteur 2 mesuré n'est pas surprenant.

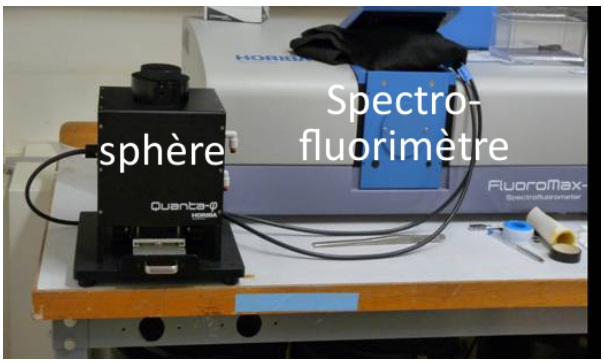


FIGURE 2.25 – Photographie du système composé d'un fluorimètre relié par fibre optique à une sphère d'intégration.

Comparaison à une structuration aléatoire

Afin de comparer des structurations périodiques et aléatoires, nous avons réalisé un moule rugueux par sablage d'une lame de verre. La structure a ensuite été reproduite dans un moule en PDMS et imprimée sur une couche [Eu]/TiO_2. La même mesure que celle décrite précédemment en sphère d'intégration a permis de quantifier l'effet de la structuration périodique. On obtient un facteur 1,4 d'exaltation par la structure. Cependant, cette étude, quelque peu anecdotique, n'a pas tenu compte de la profondeur de la rugosité et de ses dimensions caractéristiques, qui sont supposées avoir une grande influence sur l'interaction de la structure rugueuse avec la lumière guidée. On observe à l'œil que l'émission observée dépend beaucoup moins de l'angle auquel on se place par rapport à la couche.

A ce stade, des couches modèles structurées en surface ont été réalisées. L'extraction de lumière liée au CPh de surface a été mise en évidence qualitativement (zones plus brillantes) et l'effet du CPh sur l'extraction a été mesuré en sphère d'intégration (× 2). Pour optimiser ces effets et adapter au mieux la structure à l'émetteur, il est nécessaire de caractériser les modes guidés et d'analyser plus finement le mécanisme d'extraction.

2.4 Etude de la luminescence résolue en angle de couches modèles structurées en surface

2.4.1 Mesure expérimentale de la luminescence résolue en angle

Présentation du montage

Afin de caractériser plus finement comment le CPh modifie l'émission de la couche modèle, un montage optique de luminescence résolue en angle a été mis en place. L'objectif est de collecter l'émission de la couche à différents angles d'émission θ en gardant l'excitation fixe. On réalise un balayage des angles d'émission pour des valeurs de θ comprises entre $-90°$ et $90°$, la valeur 0 correspondant à l'émission normale à l'échantillon. Le schéma de principe du montage est présenté sur la figure 2.26 (a).

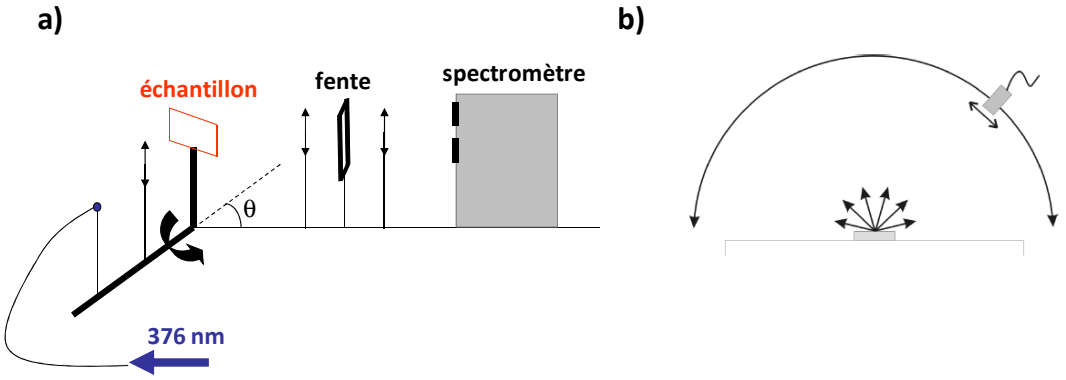


FIGURE 2.26 – (a) Schéma de principe du montage de luminescence résolue en angles : rotation de l'échantillon, solidaire de l'excitation. La détection est fixe. (b) Montage de luminescence résolue en angle classiquement utilisé : la détection tourne autour de l'échantillon.

Etant amenés à travailler avec des systèmes émettant peu de signal[34], nous avons fait le choix de faire tourner l'excitation et l'échantillon en gardant la détection fixe pour s'affranchir de l'utilisation d'une fibre en détection. Mais le principe de la mesure est le même que la configuration classique qui consiste à exciter un échantillon qui est fixe et faire tourner le détecteur autour du système (figure 2.26 (b)). Toutefois, notre système fonctionne à azimut fixe dans le plan de la couche. Cet angle est moins aisé à changer dans cette configuration que sur le montage classique où il suffit de faire tourner horizontalement le support de l'échantillon(2.26 (b)).

La figure 2.27 présente une photographie du montage. Un laser UV à 376 nm (n°1 sur la figure 2.27) est injecté dans une fibre optique de 200 µm de coeur (n°2). L'autre extrémité de cette fibre est focalisée sur l'échantillon avec une lentille convergente de 16 mm de focale (n°3). L'échantillon est positionné sur une platine qui tourne autour d'un axe vertical (n°4) et la fibre est fixée sur un bras qui est entrainé lui aussi par la platine. Le point de focalisation de l'excitation sur l'échantillon est réglé sur l'axe de rotation de façon à ce qu'il ne bouge pas sur l'échantillon au cours de la rotation. L'échantillon et la fibre sont solidaires ce qui assure une excitation constante

34. Les couches minces luminescentes ont en effet une puissance d'émission plus faible que les LED par exemple pour lesquelles ce type de montage est classiquement utilisé.

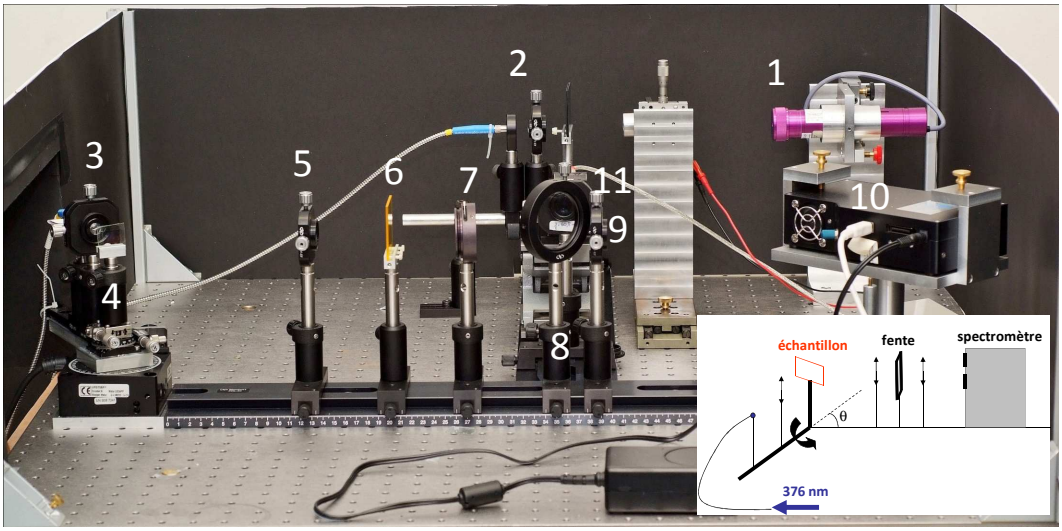


FIGURE 2.27 – Photographie du montage optique de luminescence résolue en angle. Les différents numéros servent de repère à la description du montage dans le texte.

au cours des expériences : on s'intéresse à la variation de la luminescence en fonction de l'angle d'émission pour une excitation fixe. Le montage nous permet de choisir l'angle d'incidence, mais nous travaillerons à incidence normale dans la suite de l'étude. Derrière l'échantillon, une première lentille de focale 200 mm (n°5) crée un faisceau parallèle. Un filtre passe-haut (en λ) qui coupe l'excitation (n°6) a ensuite été placé sur le faisceau parallèle. Une fente verticale de 1 mm de large (n°7) réalise une sélection en θ dans le plan horizontal et nous permet de considérer $I(\theta, \lambda)$ avec une résolution angulaire de 5 mrad (0,3°). L'intérêt de la fente, plutôt qu'un diaphragme classique, est de pouvoir réaliser des acquisitions rapides avec une bonne résolution mais sans perdre trop de signal puisque, dans la direction verticale, on collecte le signal sur toute la largeur des lentilles (ouverture numérique NA de 7°). Nous verrons que le photoblanchiment entraîne une forte diminution du signal au cours de la mesure : il justifie donc pleinement ce choix d'une fente plutôt qu'un diaphragme. Une seconde lentille (n°9), identique à la première, refocalise l'image de la zone excitée sur la fente d'un spectromètre (n°10) de fente 50 µm. Afin de s'assurer que le point de focalisation de l'excitation sur l'échantillon est parfaitement aligné avec l'axe de rotation et ne bouge pas au cours de la mesure, une lame séparatrice (n°8) a été placée avant la seconde lentille et redirige 10 % du signal sur une caméra (n°11).

Résultats expérimentaux : variation du spectre de luminescence avec l'angle d'émission.

En excitant un échantillon sur la zone structurée, la collecte des spectres de luminescence pour des angles d'émission variant de 0 à 180° permet de tracer des cartes de luminescence représentant I(θ,λ). Classiquement, on fait varier θ avec des pas de 0,2° et pour chaque angle, on acquiert un spectre sur 1 seconde. La figure 2.28 présente un exemple de carte 2D. La couleur représente la force de l'émission. L'acquisition a été faite, pour cet exemple, dans le cas où le plan de détection est selon la direction $\Gamma \rightarrow$X

du réseau carré [35]. L'abscisse est limitée à la gamme [-40 ;40] car aucune luminescence n'est observée au delà de ces angles. On observe une décroissance globale de l'émission au cours du balayage angulaire (de 40° à -40°), traduisant la photodégradation du chélate au cours de la mesure. Ceci explique pourquoi la carte 2D n'est pas symétrique par rapport à la normale et cela justifie une capture rapide et optimisée du signal. En insert de la figure 2.28 est représentée la carte 2D mesurée sur une zone non structurée de l'échantillon (balayage angulaire de -40° à 40°). Mise à part le décroissance de la luminescence due à la photodégradation, on n'observe pas de variation du spectre en fonction de l'angle d'émission sur la zone non structurée. En revanche, sur la zone structurée, le spectre d'émission varie fortement avec l'angle de détection.

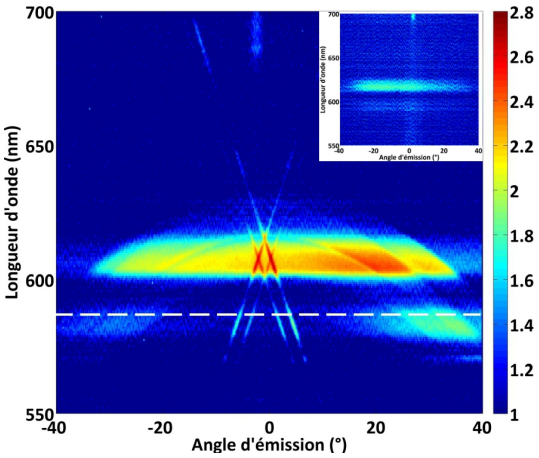


FIGURE 2.28 – Carte 2D de luminescence représentant I(θ,λ) mesurée pour une couche modèle structurée. En insert figure la carte 2D mesurée sur une zone non structurée de l'échantillon.

La carte présentée sur la figure 2.28 a été obtenue sans sélection de polarisation mais il est également possible de placer un polariseur sur le faisceau parallèle pour sélectionner l'une ou l'autre polarisation (TE ou TM). La figure 2.29 présente une comparaison de deux balayages réalisés sur le même échantillon, l'un sans sélection de polarisation (a), l'autre avec un polariseur sélectionnant la polarisation horizontale (b). On observe qu'une des deux croix est favorisée en présence du polariseur. Chacune des polarisations correspond donc à une croix sur la carte 2D, nous y reviendrons dans la suite.

Le spectre d'émission varie avec l'angle d'émission car le spectre intrinsèque de [Eu], présenté figure 2.10, est exalté le long des bandes de diffraction correspondant au CPh choisi. Pour un spectre piqué comme celui de [Eu], la lumière extraite grâce à un CPh est très directionnelle. L'émission de l'europium dans la couche n'est pas notablement modifiée, mais les différentes longueurs d'onde émises sont extraites hors de la couche à différents angles selon la diffraction du CPh. La figure 2.30 (a) rappelle le spectre de [Eu] en solution. Chaque raie est associée à une transition de l'ion Eu^{3+} (figure 2.30 (b)). L'intensité relative des différents pics d'émission de la couche structurée est modulée en fonction de l'angle d'émission. Les figures 2.30 (c) et (d) illustrent cet effet et correspondent aux spectres d'émission d'une couche structurée à 10° et 20° par rapport

35. Le côté du carré est alors aligné avec le plan du spectro, dans la direction de $\vec{G}$ ($\Gamma \rightarrow$X). L'autre cas consisterait à aligner la diagonale du carré avec le plan du spectro (direction $\Gamma \rightarrow$M).

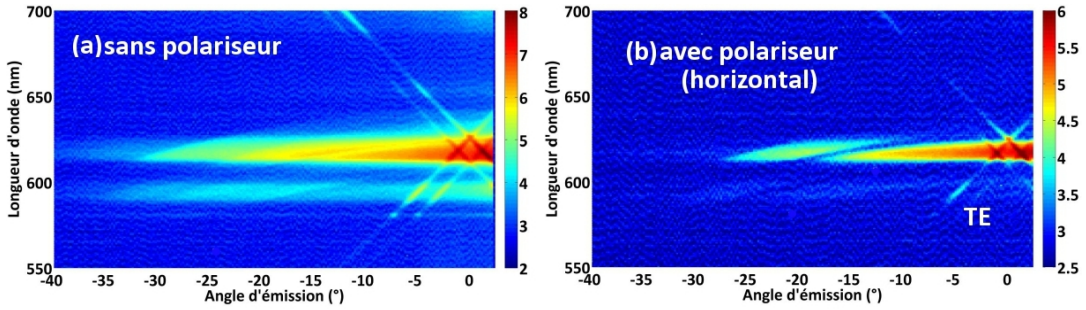


FIGURE 2.29 – Comparaison de cartes 2D mesurées sans sélection de polarisation (a) et avec un polariseur en position horizontale (b).

à la normale respectivement.

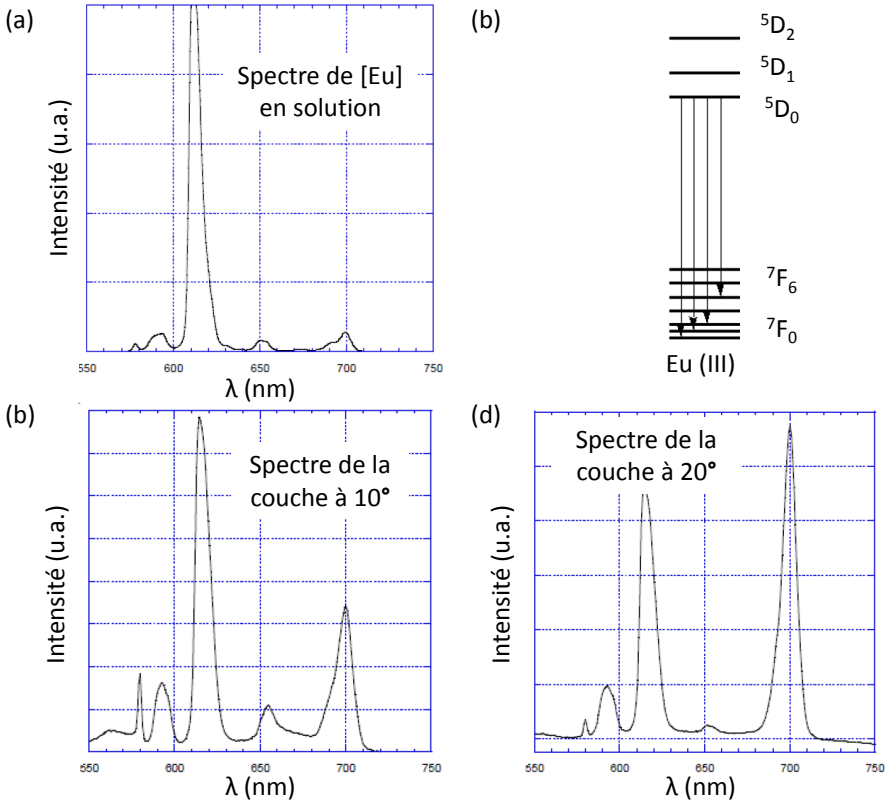


FIGURE 2.30 – (a) Spectre de [Eu] en solution. (b) Niveaux d'énergie et transitions associés aux différents pics. Spectres d'émission d'une couche structurée à 10° (c) et 20° (d) par rapport à la normale.

La figure 2.31 (a) présente le pic principal d'émission d'une couche [Eu]/TiO_2 structurée pour différents angles d'émission. On remarque que l'intensité est maximale proche de la normale ($\theta = 0°$) car les paramètres de la structure ont été choisis pour extraire le pic principal de [Eu] à la normale. Ce n'est pas forcément le cas pour d'autres couples CPh-émetteur. En effet, une longueur d'onde différente du pic principal d'émission a un comportement différent. La figure 2.31 (b) illustre ceci et présente l'intensité à 594 nm en fonction de l'angle d'émission θ. Elle correspond à une coupe horizontale de la carte de luminescence I(θ,λ) (ligne blanche sur la carte 2D présentée figure 2.28). En faisant

abstraction de la décroissance globale de la luminescence due au photoblanchiment du chélate, on observe que l'émission est symétrique par rapport à la normale et des pics de diffraction se distinguent nettement. L'allure de la courbe est on ne peut plus différente d'une Lambertienne attendue pour une source classique ($I = I_0 \cdot \cos\theta$).

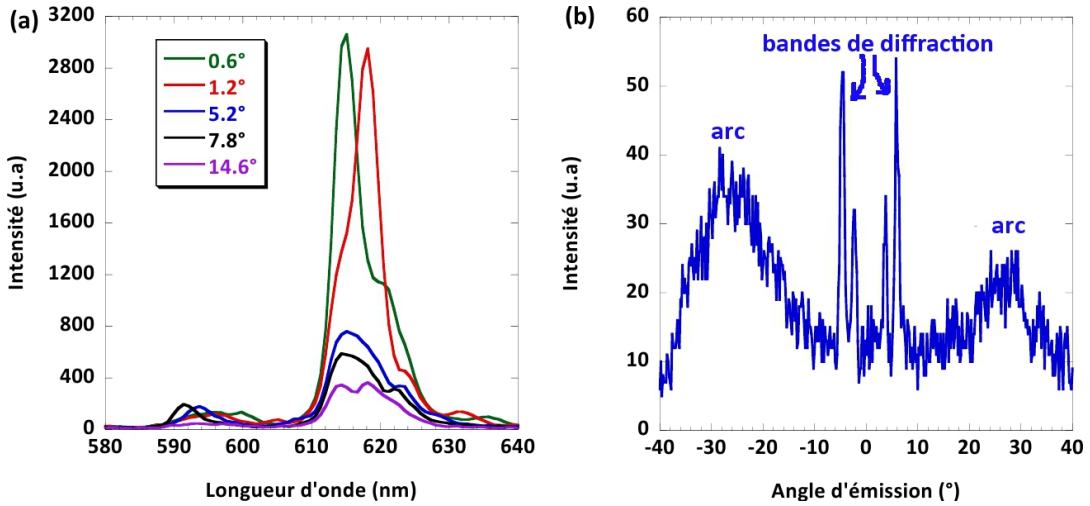


FIGURE 2.31 – (a) Evolution des deux raies principales de l'Europium en fonction de l'angle d'émission : on observe un décalage en longueur d'onde selon l'angle d'émission (coupe verticale de la carte 2D). (b) Coupe horizontale d'une carte 2D de luminescence pour une longueur d'onde différente de la longueur d'onde principale d'émission de [Eu] (ici $\lambda = 594$ nm).

Lien entre les cartes 2D et le diagramme de bandes de la structure

Nous avons vu dans l'introduction sur les CPh au début de ce chapitre que chaque structure peut être reliée à un diagramme de bandes. Sans prétendre calculer exactement ce diagramme pour le réseau carré, voici comment prédire son allure en se basant sur la relation de dispersion classique $\omega = c\left\|\vec{k}\right\|/n$. La figure 2.32 (a) présente l'allure du diagramme de bandes d'un réseau carré. On y visualise les directions Γ→X, Γ→M et X→M. Ces positions sont situées sur le réseau sur la figure 2.32 (b). On observe sur le diagramme de bande qu'il y a plusieurs façons d'aller d'un point à un autre, selon la plage de fréquences considérée. La figure 2.32 (c) superpose au réseau carré des cercles dont le diamètre correspond à la fréquence ω notamment aux points de symétrie. Ces cercles permettent de visualiser si le trajet d'un point à un autre se fait selon les fréquences croissantes ou décroissantes, linéairement ou non. Les trajets entre différents points sont repérés par des couleurs correspondant aux bandes du diagramme (figure 2.32 (a)). Par exemple, le trait bleu sur les figures 2.32 (a) et (c) permet de suivre le trajet Γ→X→Γ en augmentant linéairement la fréquence (la ligne rose est équivalente pour le chemin Γ→M→Γ). Mais on observe qu'il existe un autre chemin pour passer de Γ à X pour lequel la fréquence ne croît pas linéairement (trait gris). Pour le trajet Γ→M, la ligne verte illustre également les lignes courbes du diagramme de bandes.

La géométrie du CPh doit être choisie en fonction de l'émetteur (dont dépend λ) et de l'indice des couches (qui joue sur n_{eff}). Le diagramme d'extraction, c'est-à-dire la forme de I(θ,λ), est caractéristique d'une structure donnée. On peut transformer la

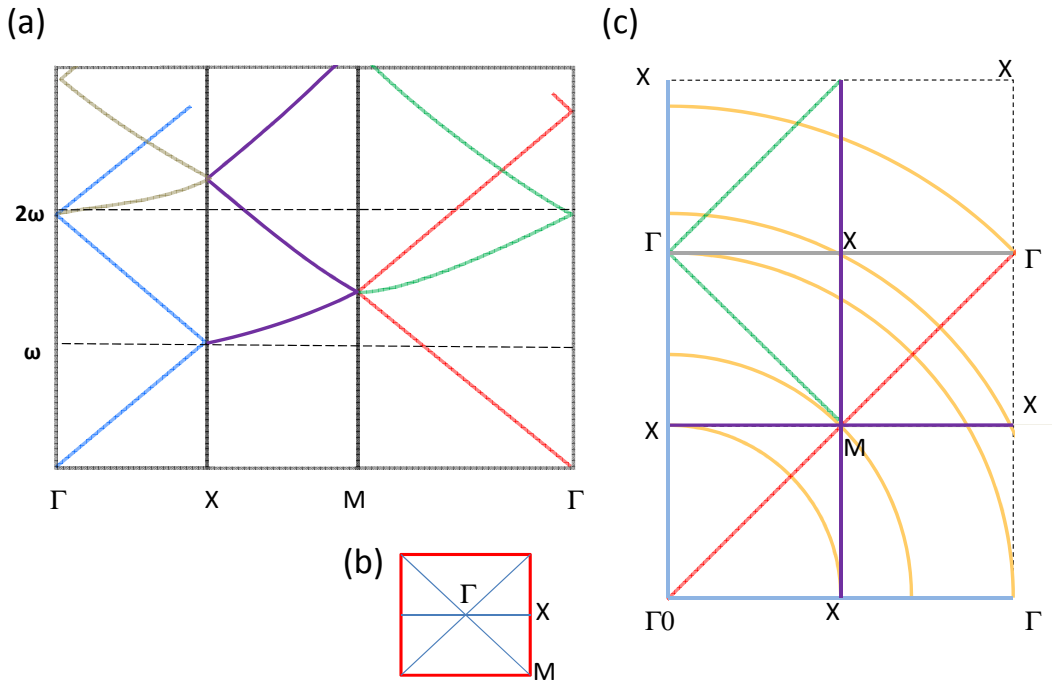


FIGURE 2.32 – (a) Allure du diagramme de bandes d'un réseau carré, (b) Position des points Γ, X et M sur la première zone du réseau, (c) Superposition du réseau carré et de cercles dont le rayon correspond à une fréquence déterminée. Les trajets entre différents points sont repérés par des couleurs correspondant aux bandes du diagramme (a).

carte I(θ,λ) en une carte d'émission en fonction du vecteur de propagation de l'onde guidée ($k_{//}$=$k_0 \cdot \sin\theta$) et de la fréquence. On obtient une carte I($k_{//}$, ω) : les bandes observées correspondent alors aux bandes de dispersion du CPh telles que celles qui ont été présentées figure 2.1 pour une autre structure. Selon l'orientation du réseau par rapport au plan de détection, on sonde les directions ΓX ou ΓM du CPh. La figure 2.33 présente la correspondance entre une carte 2D mesurée selon la direction ΓX et le diagramme de dispersion théorique d'un CPh carré dans cette même direction. La figure 2.34 correspond à l'équivalent de la figure 2.33 mais selon la direction ΓM.

Les cartes 2D de luminescence nous ont permis de mettre en évidence la directionnalité de l'extraction et confirme l'importance d'adapter la géométrie du CPh à l'émetteur et sa longueur d'onde d'émission. Pour obtenir plus d'informations sur les propriétés de la lumière guidée et son extraction, un modèle optique a été développé.

2.4.2 Modèle optique

Les cartes de luminescence 2D expérimentales présentées ci-dessus présentent des bandes fines de diffraction ainsi que des arcs plus larges. On observe également des arcs fins moins brillants inscrits dans des arcs larges dont ils épousent la forme. La figure 2.35 résume ces caractéristiques. Si les lignes de diffraction sont aisées à comprendre à partir de la relation des réseaux, la présence d'un « fond continu » en arc de cercle est moins intuitive. Notamment, il n'est pas évident de savoir si ces arcs larges doivent être associés à un fond continu d'émission directe ou à une contribution du CPh. Un programme

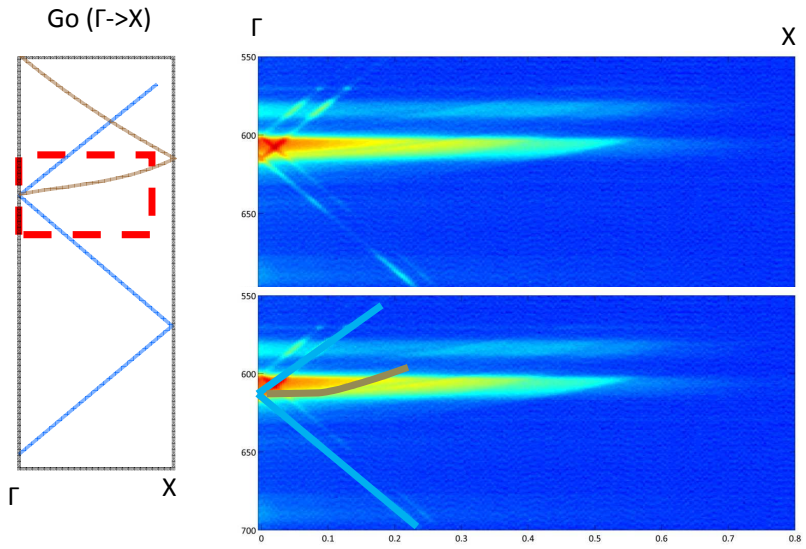


FIGURE 2.33 – Correspondances entre le diagramme de bandes d'un CPh carré et les cartes 2D de luminescence pour une orientation du grand axe du réseau dans le plan de la détection : on sonde Γ →X.

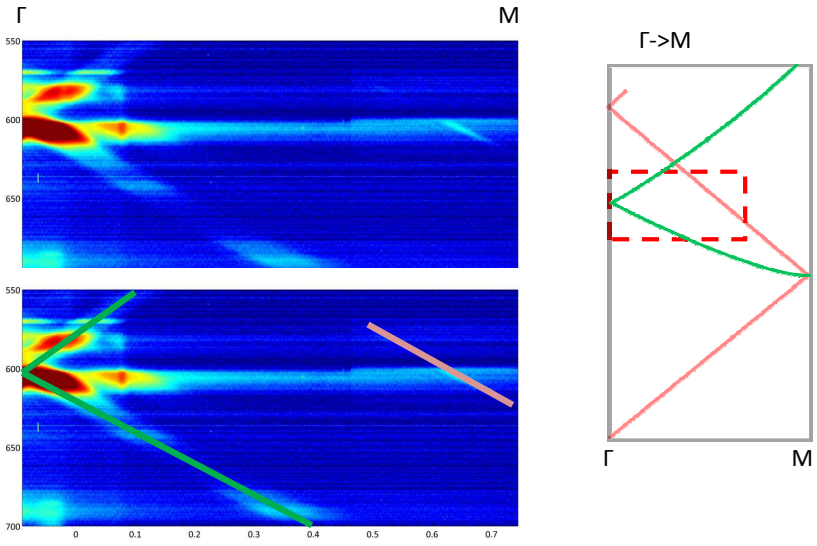


FIGURE 2.34 – Correspondances entre le diagramme de bandes d'un CPh carré et les cartes 2D de luminescence pour une orientation de la grande diagonale réseau dans le plan de la détection : on sonde Γ →M.

MATLAB a été développé pour rendre compte des caractéristiques principales des cartes 2D et séparer les effets d'extraction de la luminescence directe. Ce modèle repose sur la conservation du moment entre les modes guidés et les modes se propageant dans l'air pour un même vecteur $\vec{G}$ du réseau réciproque.

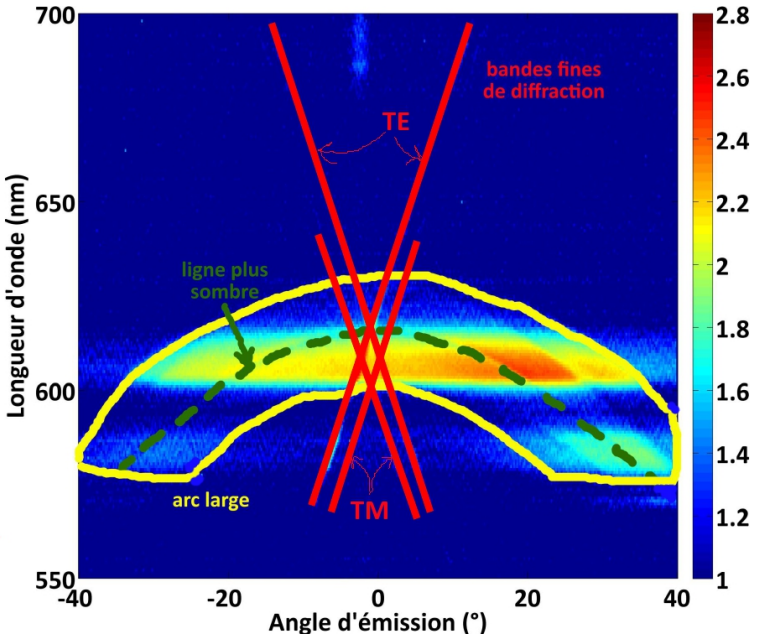


FIGURE 2.35 – Carte 2D légendée : bandes fines de diffraction, arcs larges et lignes sombres.

Contributions horizontales et verticales à l'extraction

L'émission étant supposée isotrope dans la couche, ce modèle repose sur l'hypothèse raisonnable que la lumière guidée est distribuée uniformément le long de l'azimut φ du plan de la couche. La figure 2.36 représente les différents angles utilisés dans cette étude : l'angle de détection θ et l'angle azimutal φ dans le plan de la couche.

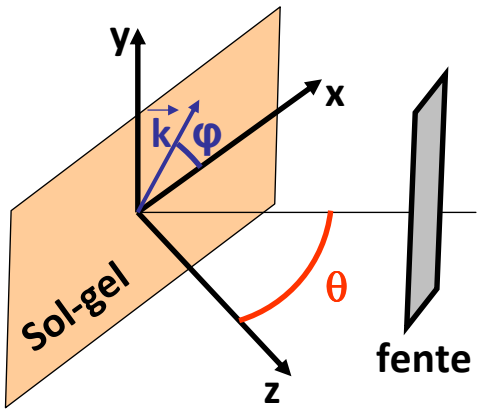


FIGURE 2.36 – Schéma de la mesure optique pour définir les angles pris en compte dans le modèle : l'angle d'émission θ et l'angle azimutal dans le plan de la couche φ.

L'hypothèse d'une émission isotrope dans la couche signifie que pour chaque longueur d'onde émise, dans l'espace des $\vec{k}$, le mode guidé trace un cercle de luminescence, de rayon k (cercle rouge en trait continu sur la figure 2.37 (a)). La lumière est guidée dans la couche, le vecteur $\vec{k}$ est donc bien plus grand que k_0 et n'est pas inclus dans le cercle de l'air (cercle gris sur la figure (a)). La structure périodique carrée du réseau induit une translation des cercles de luminescence dans les quatre directions du réseau, selon ΓX, par les vecteurs $\vec{G}$ associés à la période du réseau ($G = \frac{2\pi}{a}$). Ces cercles correspondent aux traits rouges pointillés sur la figure 2.37. Une partie de ces cercles translatés est inclus dans le cercle de l'air (traits pointillés bleus sur la figure a). Ces arcs de cercles correspondent à la lumière extraite par le CPh.

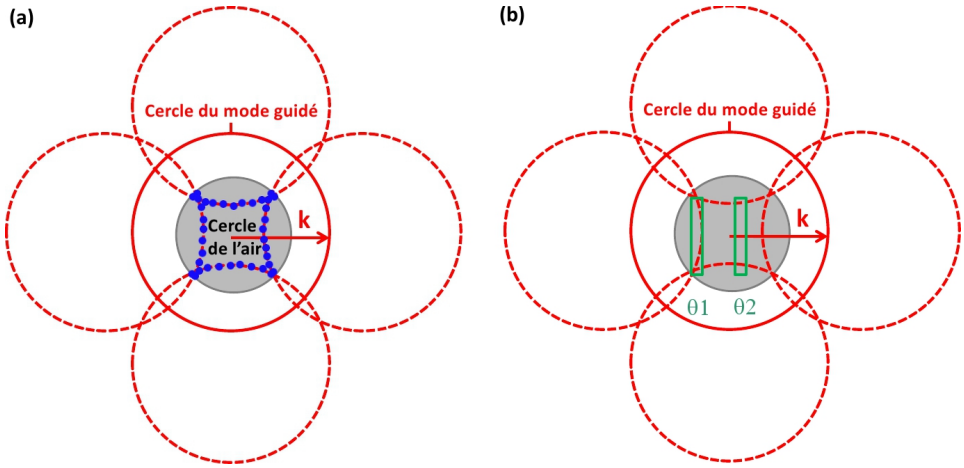


FIGURE 2.37 – (a) Représentation des cercles de vecteur d'onde, traduisant l'hypothèse d'émission isotrope dans la couche et des cercles translatés par la structure. (b) Partie détectée par la fente de détection pour différentes valeurs de θ au cours du balayage angulaire.

On suppose que la périodicité n'agit qu'en diffractant la lumière guidée et on néglige la formation de bandes interdites dans la couche. Ceci parait raisonnable compte-tenu de la faible profondeur du CPh (40 nm). Pour chaque angle θ, le programme vise à modéliser la lumière extraite et détectée pour reproduire les résultats expérimentaux. Ce modèle consiste donc à évaluer, pour chaque longueur d'onde, pour quelles gammes d'angles $\Delta\varphi$ des vecteurs d'onde $\vec{k}$ sont couplés dans la fente de détection (figure 2.37 (b)). La procédure est appliquée successivement pour les polarisations TE et TM. La figure 2.38 présente le principe du modèle et les contributions respectives des translations horizontales et verticales dans les cartes 2D de luminescence. Sur la figure 2.38 (a) sont représentés les quatre cercles de vecteur d'onde translatés pour trois longueurs d'onde différentes (580, 612 et 630 nm respectivement jaune, rose et rouge). Le balayage de la fente de détection est également représenté et correspond au balayage en θ au cours de la mesure. La figure 2.38 (b) met en évidence la contribution des « $\vec{G}$ verticaux » ($\vec{G}$//y) et rend compte du fait que le « fond continu » observé sur les cartes de luminescence en arc de cercle provient en grande partie de l'extraction par les cercles translatés verticalement. La figure 2.38 (c) relie les raies fines des cartes 2D à l'extraction horizontale des modes guidés. Ainsi les arcs larges de luminescence ne correspondent pas à l'émission directe dans le cône de l'air mais à une contribution verticale du CPh.

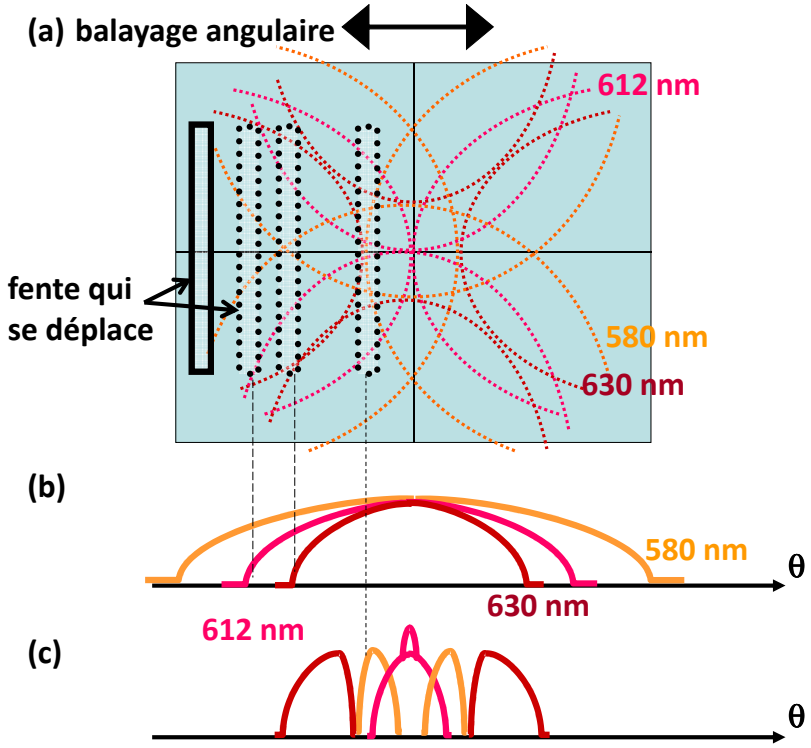


FIGURE 2.38 – Contributions respectives des translations horizontales et verticales des cercles de luminescence dans les cartes 2D.

La figure 2.39 sert de support à l'explication du modèle. Pour construire les cartes 2D de luminescence théoriques, on néglige dans un premier temps les interférences entre les différents trajets optiques (ceci n'a lieu qu'à l'intersection des cercles). La fente, de dimensions $d_x \times d_y$ est représentée par deux nombres NA_x et NA_y qui caractérisent sa petite et grande dimension respectivement (figure 2.39 (b) et (c)). La dimension NA_x est balayée lors de la rotation du système (balayage en θ). La lumière extraite est sélectionnée par la fente pour des angles $\theta \pm \Delta\theta$, avec $\Delta\theta = \pm\dfrac{NA_x}{2} = \pm\dfrac{d_x}{2f}$ et dans la direction verticale sur la hauteur $\pm\dfrac{NA_y}{2} = \pm\dfrac{d_y}{2f}$. La quantité de lumière collectée grâce à l'extraction des modes guidés est donc, pour chaque translation $\vec{G}$, proportionnelle à la longueur l_{arc} de l'arc inclus dans l'ouverture (figure 2.39 (b),(d)). On a donc :

$$I_{extraite}(\lambda) \propto \sum_{\varphi} \sum_{4\vec{G}} l_{arc} \tag{2.23}$$

L'idée du modèle est de considérer que, pour une longueur d'onde et dans la direction θ sélectionnée par la fente, l'intensité extraite (et détectée) est proportionnelle à la somme des longueurs des arcs des cercles interceptés par la fente.

On notera que l'utilisation de petites dimensions NA_x et NA_y dans le modèle aboutit à des arcs fins sur les cartes 2D calculées. L'augmentation de ces grandeurs entraîne un épaississement de ces arcs.

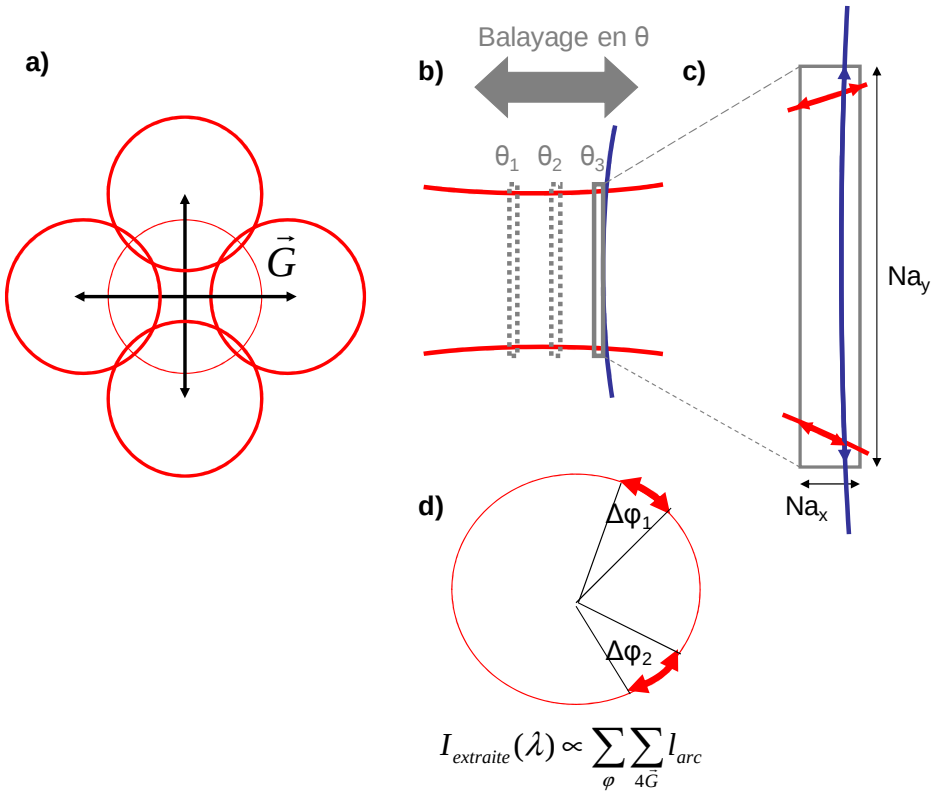


FIGURE 2.39 – (a) Sachant que l'émission est isotrope dans la couche, chaque vecteur $\vec{k}$ est associé à un cercle de rayon k. La périodicité induit une translation de ce cercle par les vecteurs $\vec{G}$ du réseau, dans 4 directions correspondant aux côtés du carré. (b) et (c) Modèle de la sélection par la fente de détection de la lumière extraite par le CPh. La fente de détection coupe jusqu'à quatre cercles. (d) Chaque intersection possède un intervalle $\Delta\varphi$. La somme des longueurs des arcs obtenus représente la quantité de lumière extraite par le CPh et détectée par notre montage.

Contre réaction répartie (Distributed Feedback, DFB)

A ce stade, la construction des cartes 2D théoriques nous permet de reproduire les bandes larges en arc et les raies fines de diffraction visibles sur les cartes expérimentales. En revanche, la présence d'une ligne courbe plus sombre, croisant la croix du mode TE à la normale sur la figure 2.35, n'a pas encore été expliquée. Cette ligne sombre est la signature d'un couplage de mode dans le plan de la couche. Les mêmes couplages donnent lieu à la contre réaction répartie (plus communément appelée *Distributed Feedback*), bien connue dans le cadre de la théorie des modes couplés [36, 37]. Dans le plan du guide d'onde, cet effet correspond à la relation de Bragg, qui est vérifiée au croisement de deux cercles de luminescence (figure 2.40) et peut être explicitée comme :

$$\vec{k} + 2\vec{G} = \vec{k'} \tag{2.24}$$

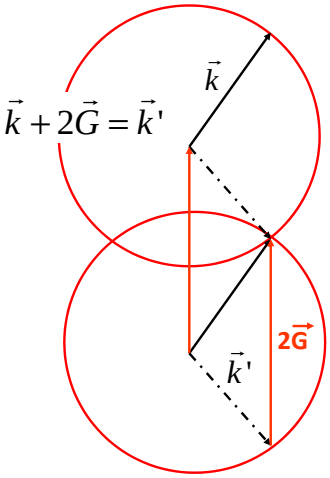


FIGURE 2.40 – Schéma présentant la condition de Bragg, vérifiée à l'intersection des cercles de luminescence ($\left\|\vec{k}\right\| > \left\|\vec{G}\right\|$).

Notons que les deux cercles en question sont translatés selon la même direction (verticale sur la figure 2.40). Ceci implique que cet effet provient d'une périodicité unidimensionnelle. Le processus d'émission de [Eu] n'est modifié au niveau de ces intersections que pour sa fraction guidée (42 %) car le couplage entre les modes guidés entraîne la création d'une petite bande interdite dans cette direction pour cette longueur d'onde. On peut le voir aussi comme des interférences destructives entre les ondes guidées dans la couche. On retrouve classiquement dans la littérature ce type d'effet : dans la bande interdite du CPh, la densité optique des modes est réduite et l'émission est par conséquent diminuée dans la gamme spectrale de la bande interdite [38]. Cet effet de rétroaction est pris en compte phénoménologiquement dans la simulation par une modulation de l'intensité collectée (équation 2.23) au niveau du croisement des cercles. Plus exactement, cette diminution est prise en compte sur une petite

36. R.F. Kazarinov, C.H. Henry, IEEE J. Quantum Electron., 1985, 21, 144-150.
37. H. Benisty, J. Danglot, A. Talneau, S. Enoch, J.M. Pottage, A. David, IEEE J. Quantum Electron., 2008, 44, 777-789.
38. E. Yablonovitch, Phys. Rev. Lett., 1987, 58, 2059-2062.

fenêtre autour de la condition de Bragg, dont on discute brièvement la « force » plus loin.

Cartes 2D obtenues grâce au modèle optique

En ne tenant pas compte du spectre d'émission de [Eu], c'est-à-dire en considérant dans la simulation une émission continue en longueur d'onde, on obtient la carte 2D de luminescence présentée figure 2.41 (a) pour le mode TE et (b) pour les modes TE et TM superposés. La différence entre les deux polarisations provient essentiellement d'une différence des indices effectifs des modes guidés correspondants. Typiquement ici :

$$n_{eff}^{TE} - n_{eff}^{TM} = 0{,}02 \tag{2.25}$$

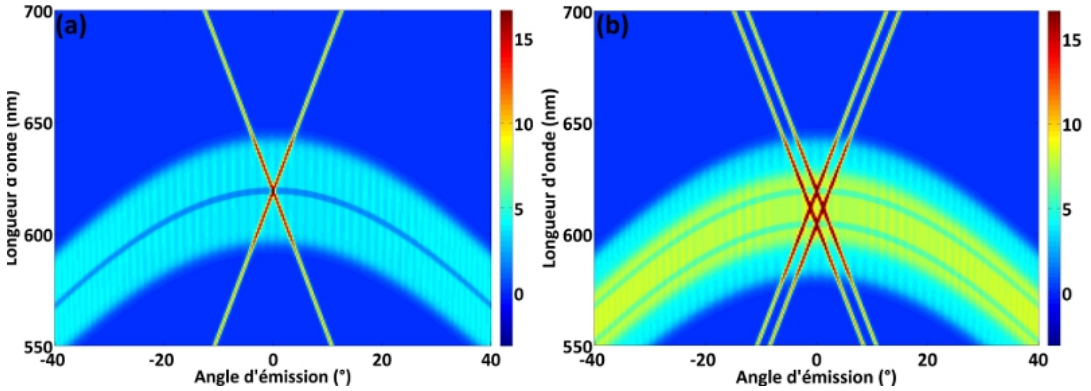


FIGURE 2.41 – Cartes 2D de luminescence calculées (a) pour le mode TE, (b) pour les modes TE et TM superposés. Il s'agit de « spectres blancs », c'est-à-dire en considérant une émission continue en longueur d'onde.

La simulation reproduit bien les caractéristiques expérimentales : des raies fines (extraction horizontale) et un arc large (extraction verticale). On observe pour chaque polarisation une ligne sombre qui croise à la normale la croix formée par les raies fines. Cette ligne est associée à la condition de Bragg. L'émission de [Eu] n'étant pas continue en longueur d'onde, son spectre d'émission doit être superposé aux variations de l'intensité simulées précédemment.

En plus de reproduire les résultats expérimentaux afin de mieux les comprendre, on cherche à utiliser les cartes théoriques obtenues grâce au modèle optique pour obtenir des informations sur les modes guidés. Par l'ajustement des cartes théoriques aux résultats expérimentaux, on cherche ainsi à retrouver, par la simulation, l'indice effectif n_{eff} des modes guidés. Ces valeurs pourront être comparées aux indices attendus, évalués grâce au logiciel de calcul de modes [39]. Les paramètres ajustables du calcul sont la période du CPh et l'indice effectif des modes guidés. La période est fixée à 400 nm en lien avec les résultats de microscopie électronique (AFM et MEB). Les indices effectifs des modes TE et TM sont ajustés de façon à faire coïncider les cartes 2D expérimentales et calculées. On se base notamment sur la position spectrale du croisement des raies fines. Cette

39. http://wwwhome.math.utwente.nl/ hammerm/oms.html

simulation ne prétend pas constituer une résolution complète du problème optique mais sa décomposition la plus pertinente en terme de modes. Les équations de Maxwell ne sont pas résolues ici et le modèle ne nous donne pas accès à la valeur quantitative de l'intensité extraite mais plutôt à la variation de cette grandeur en fonction de l'angle d'émission et de la longueur d'onde. Pour des indices effectifs ajustés à $n_{TE} = 1{,}548$ ($\pm 0{,}003$) et $n_{TM} = 1{,}528$ ($\pm 0{,}003$) pour $\lambda = 612$ nm, on obtient la carte 2D de luminescence de la figure 2.42 (a), à mettre en comparaison avec la carte expérimentale 2.42 (b).

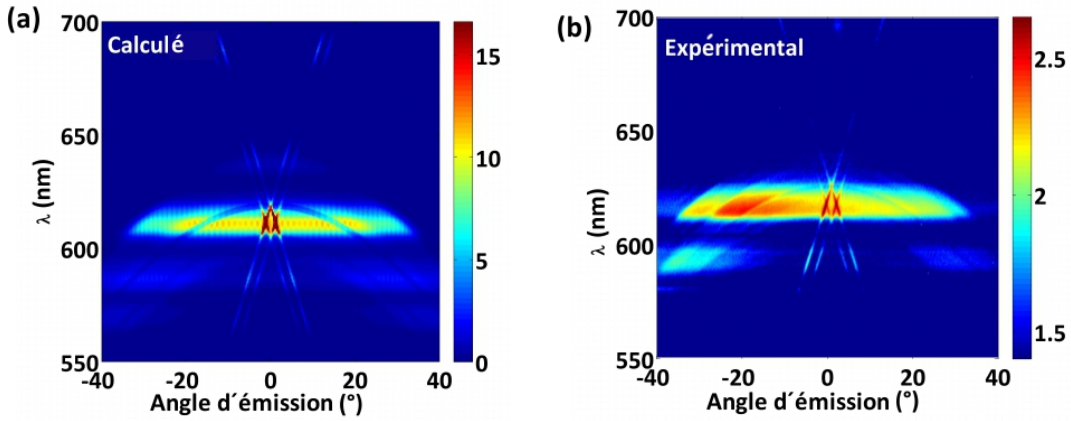


FIGURE 2.42 – (a) Carte 2D calculée à partir du modèle optique. (b) Carte 2D de la luminescence expérimentale.

Les indices effectifs obtenus par ajustement des cartes expérimentales et théoriques sont en bon accord avec les valeurs calculées grâce au logiciel de calcul de modes guidés [40]. Le modèle optique ne tenant pas compte du photoblanchiment du complexe [Eu], la carte théorique est parfaitement symétrique par rapport à la normale alors que la carte expérimentale perd en intensité au fur et à mesure du balayage angulaire. Ceci sera corrigé dans la caractérisation quantitative de l'extraction par le CPh, qui fait l'objet du paragraphe suivant.

Le modèle optique nous a permis de reproduire les cartes 2D de luminescence expérimentales et d'en comprendre les caractéristiques. L'ajustement du modèle sur le cartes expérimentales permet de mesurer l'indice effectif des modes guidés.

Voyons maintenant en quoi ces expériences nous permettent de tirer des informations sur l'efficacité d'extraction.

2.4.3 Vers une quantification de l'efficacité d'extraction.

L'expérience de luminescence résolue en angles et le modèle optique associé ont permis de caractériser les modes guidés dans la couche et de mettre en évidence les paramètres expérimentaux importants dans l'extraction de lumière par un CPh (géométrie du CPh, indice des couches, adaptation à l'émetteur ...). Si la quantification de l'effet de la structure sur l'efficacité externe des couches n'est pas triviale, en voici quelques pistes.

40. http://wwwhome.math.utwente.nl/ hammerm/oms.html, le CPh étant considéré comme une couche homogène d'indice n_{CPh}.

Facteur d'exaltation

Il est possible d'obtenir une première évaluation de l'augmentation de l'extraction par le CPh en comparant les signaux émis par les zones structurées et non structurées de l'échantillon. On s'intéresse ici à la lumière émise à la longueur d'onde principale de [Eu]. La figure 2.43 présente le rapport entre les intensités des zones structurée et non structurée en fonction de l'angle d'émission. Ce rapport est maximale près de la normale, où la zone structurée est 14 fois plus brillante que la zone non structurée. La structure imprimée ayant été choisie pour extraire le signal de l'Europium à la normale, cette valeur élevée du rapport des intensités aux petits angles n'est pas surprenante.

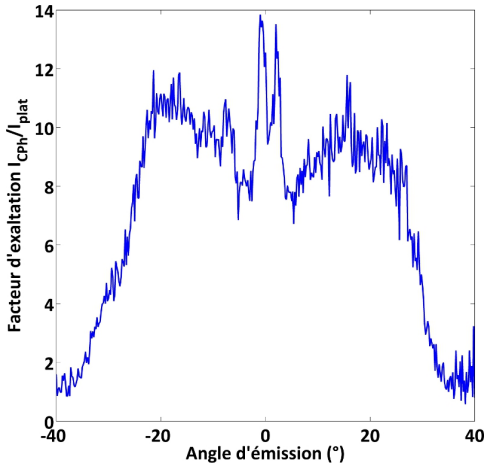


FIGURE 2.43 – Rapport entre les intensités émises par les zones structurée et non structurée en fonction de l'angle.

Pour évaluer l'effet du CPh sur l'extraction de lumière, il est nécessaire de ne pas se limiter à un angle de collection mais d'évaluer le facteur d'exaltation apporté par la structure sur un cône. Pour ce faire, les signaux sont intégrés entre $-\theta$ et $+\theta$ sur le pic principal de [Eu] tel que présenté sur la figure 2.44. La comparaison des signaux émis par les zones structurée et non structurée évacue les détails de la mesure (deux θ consécutifs se recouvrant par exemple).

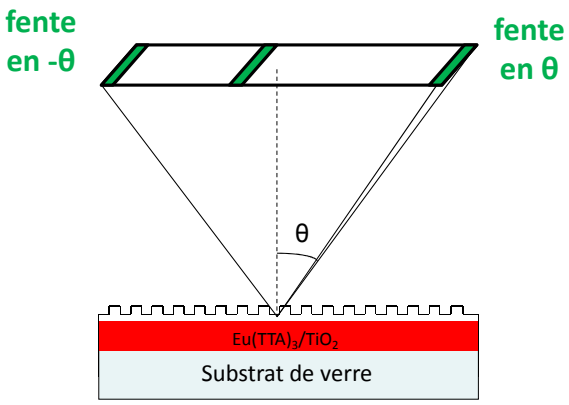


FIGURE 2.44 – Illustration de l'intégration du signal entre -θ et θ pour évaluer le facteur d'exaltation.

Le manque de photostabilité du complexe [Eu] induit une décroissance du signal au cours de l'acquisition, qui est corrigée par une fonction exponentielle pour obtenir une carte 2D symétrique par rapport à la normale. Les intégrales sont appelées $J_{CPh}(\theta)$ et $J_{plat}(\theta)$ pour les zones structurée et non structurée respectivement. Pour chaque cône d'intégration $[-\theta : +\theta]$, le calcul du rapport J_{CPh}/J_{plat} permet d'obtenir la courbe 2.45 (a). Aux petits angles, un facteur d'exaltation proche de 13 est observé : cette zone correspond à l'extraction à la normale des cercles de luminescence translatés horizontalement (figure 2.38). Pour des valeurs de θ comprises entre 7 et 20°, on observe un palier autour d'un facteur 10 d'exaltation : ce plateau est attribué à l'extraction des cercles de luminescence translatés verticalement. Pour des angles d'intégration plus grands ($\theta \approx 50°$), un facteur 8 d'exaltation peut être retenu. En allant vers 90°, c'est-à-dire en intégrant sur toute la bande balayée par la fente lorsque θ varie de −90° à +90°, le facteur d'exaltation diminue progressivement.
Un rapport $J_{\text{modèle}}/J_{plat}$ a également été calculé en prenant comme zone structurée la carte 2D de luminescence calculée à partir du modèle optique présenté ci-avant et normalisée pour que $J_{\text{modèle}}(\theta = 50°) = J_{CPh}(\theta = 50°)$. La figure 2.45 (b) présente ce rapport en fonction de l'angle d'intégration. Le modèle étant normalisé, seules les évolutions des courbes théorique et expérimentale peuvent être comparées et pas leur valeur absolue. Une évolution similaire est observée pour les deux courbes.

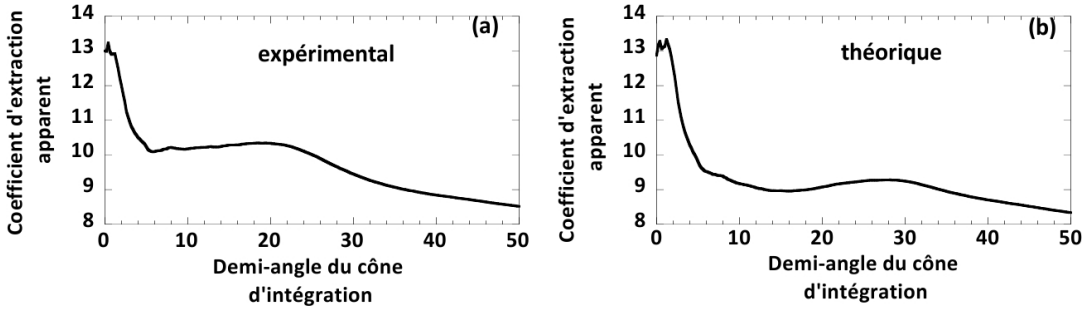


FIGURE 2.45 – (a) Rapport J_{CPh}/J_{plat}, J correspondant au signal intégré sur le pic principal de [Eu] de $-\theta$ à θ. (b) Rapport $J_{\text{modèle}}/J_{plat}$, avec $J_{\text{modèle}}$ la carte 2D calculée grâce au modèle optique et normalisée pour que $J_{\text{modèle}}(50°) = J_{CPh}(50°)$.

L'incertitude sur le facteur d'exaltation mesuré est estimée à 20 % compte tenu de la faible intensité du signal détecté, qui entraîne une forte dépendance vis-à-vis d'un éventuel fond continu. Notre expérience résolue en angle ne donne pas accès à tout le demi-espace délimité par la face avant de l'échantillon mais à une « bande intertropicale » (rectangle sur la figure 2.46) dont la hauteur correspond à l'ouverture numérique verticale du montage. L'angle vertical de mesure reste en effet limité dans notre configuration. L'extraction mesurée correspond à la longueur des arcs des cercles de luminescence qui entrent dans la zone délimitée par l'ouverture numérique NA de notre montage (zone rectangulaire bleue de la figure 2.46) [41]. De ce fait, la géométrie particulière de la mesure ne nous permet pas de comparer exactement les valeurs de J_{CPh}/J_{plat} avec l'extraction théorique. Celle-ci devrait être déduite de l'intégration sur un cône, c'est-à-dire en s'intéressant à un disque dans l'espace des $\vec{k}$ plutôt qu'à une bande rectangulaire. Le véritable gain d'extraction devrait en effet être mesuré pour NA = 1 (cercle de l'air), ou

41. En vertical, NA = $r_{lentille}/f_{lentille}$ =25 mm/200 mm = 0,125, soit 7°.

bien sur un disque de NA < 1 spécifié. Il correspondrait au rapport de la longueur des arcs sur la surface considérée, modulo les 10 % et 42 %. On voit sur la figure 2.46 que ce rapport peut être différent selon qu'on considère la bande rectangulaire ou le cercle grisé. Notamment, dans le cas de la fente de collection, on semble surestimer quelque peu le facteur d'extraction réel. Le seul cas pour lequel la comparaison est valable est pour des valeurs de θ correspondant à des sélections horizontales et verticales équivalentes, c'est-à-dire pour $\theta = 7°$. Dans ce cas, on intègre sur un carré dans l'espace des $\vec{k}$, ce qui donne un résultat proche d'un cercle. La valeur de l'ordre de 10 aux faibles angles peut ainsi être comparée aux valeurs de la littérature.

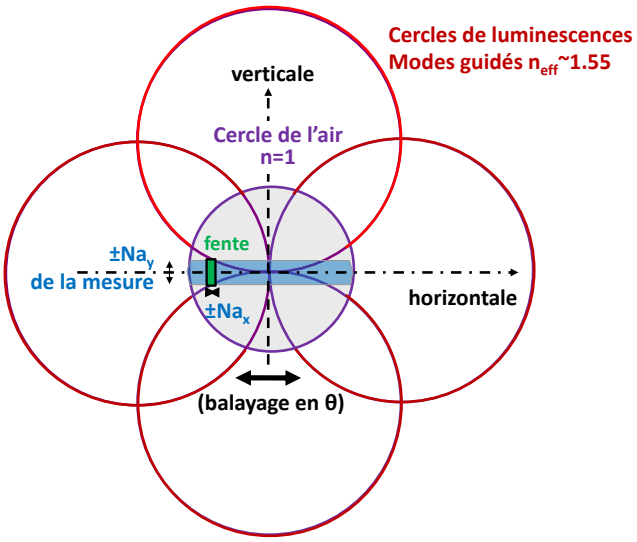


FIGURE 2.46 – Comparaison des facteurs d'extraction obtenus avec notre montage et avec une détection à ouverture conique classique.

Pour une expérience de luminescence résolue en angle dans les deux directions de l'espace ($\theta_{horizontal}$ et $\theta_{vertical}$ variant de 0 à 90°), la lumière est récupérée dans tout le demi-espace au-dessus de la couche. Dans ce cas, le facteur d'exaltation tendrait vers une valeur qui peut être évaluée par un raisonnement simple. En effet, il a été calculé précédemment que 10 % de la lumière émise est extraite directement par la face avant de l'échantillon dans le cône de l'air. Or, 42 % de la lumière émise est guidée dans la couche et peut être extraite par le CPh. La répartition exacte de la lumière extraite par le CPh vers le haut et vers l'arrière de l'échantillon n'a pas été calculée mais il est possible d'envisager plusieurs cas de figures pour encadrer la valeur de l'exaltation attendue. Si toute la lumière guidée est extraite vers le haut, on récupère 52 % de lumière et donc un facteur 5,2 d'exaltation (cf. partie 2.3.3). Si la lumière extraite est également répartie vers le haut et le bas, on récupère 31 % de lumière, ce qui correspond à un facteur 3,1. Enfin, si toute la lumière est extraite vers le bas, on n'observe pas d'exaltation. On attend donc au maximum un facteur 5,2 d'exaltation quand θ tend vers 90°. Compte tenu du fait que le facteur mesuré diminue quand θ tend vers 90° et que la géométrie de l'expérience entraîne une légère surévaluation du facteur d'exaltation (figure 2.46), la valeur de 7 mesurée pour une intégration sur ±50° n'est pas aberrante.

Il est également intéressant de comparer cette valeur au facteur 2 obtenu dans la sphère d'intégration (partie 2.3.3). Dans la sphère, les bords des échantillons avaient été noircis pour ne pas récupérer la luminescence qui sort du substrat par la tranche. Mais l'arrière des échantillons n'est pas noirci et on récupère, lors de ces mesures, à la fois ce qui est émis vers le haut et vers l'arrière de l'échantillon. On attendait dans cette configuration un facteur $62/20 = 3{,}1$ d'exaltation, inférieur à la valeur attendue lorsque seule la partie supérieure de la couche luminescente est considérée. La valeur attendue dans la mesure angulaire est donc plus élevée que celle attendue dans la sphère, ce qui va dans le sens des résultats expérimentaux, au moins qualitativement.

Longueur d'extraction

Considérons un mode de fuite qui se propage dans le guide dans la direction définie par le vecteur $\vec{r_{//}}$ et est extrait par un CPh de surface. On dit que l'onde guidée est amortie et le flux d'énergie I, transportée par ce mode de fuite dans la partie guidante, décroît exponentiellement au cours de la propagation du mode dans le guide (la perte est proportionnelle à l'intensité locale) :

$$I = I_0 \mathrm{e}^{-2k''\cdot r_{//}} \tag{2.26}$$

On définit donc pour chaque mode une longueur caractéristique d'extraction L_{ex} telle que :

$$L_{ex} = \frac{1}{2k''} \tag{2.27}$$

Cette grandeur caractérise la longueur de propagation du mode de fuite dans la couche avant d'être extrait. L'efficacité d'émission d'une couche structurée est liée à la compétition entre différents mécanismes : l'extraction par le CPh mais aussi les mécanismes d'absorption et de diffusion dans le film. Pour avoir des couches très luminescentes, on cherche à avoir une L_{ex} courte, ce qui minimise la probabilité pour la lumière d'être réabsorbée ou diffusée avant d'être extraite par la structure. On prend ici conscience qu'il est très important que la couche luminescente constitue un parfait guide d'onde. Pour que l'extraction de la luminescence par un CPh soit efficace, la couche doit être transparente et présenter le moins de diffusion possible.

Dans son étude de la contre-réaction répartie, Kazarinov a introduit deux constantes de couplage h_1 et h_2 [42]. Ces grandeurs caractérisent les contre-réactions de 1^{er} et 2^{nd} ordre respectivement. Plus concrètement, h_1 correspond au coefficient du réseau qui décrit la diffraction (pertes propagatives hors du guide, $h_1 \equiv k''$). Cette grandeur est très intéressante dans notre cas, puisqu'elle correspond à la force de la diffraction hors du guide. D'autre part, h_2 décrit la réflexion de l'onde dans le guide d'onde et d'éventuelles interférences entre les ondes se propageant dans le guide dans les deux directions. h_2 est donc lié à la formation de bandes interdites (interférences destructives des ondes guidées). Dans l'étude de Kazarinov sur les lasers DFB, un grand coefficient de feedback h_2 est nécessaire alors que le coefficient de pertes propagatives h_1 doit être comparativement assez faible. Au contraire, notre objectif est d'obtenir une couche luminescente structurée en surface efficace : la diffraction hors du guide doit être prépondérante et h_1 doit être bien supérieure à h_2. Afin d'utiliser la théorie de Kazarinov à une dimension sur notre

42. R.F. Kazarinov, C.H. Henry, IEEE J. Quantum Electron. 1985, 21, 144-150.

système à deux dimensions, on projette le PhC sur une dimension de périodicité (cf. figure 2.47 (c)). Il est alors possible de calculer la valeur de h_2 pour notre système à partir de l'équation de Kazarinov simplifiée dans le cas d'un CPh peu profond :

$$h_2 \approx -\frac{\Delta n \times \Gamma}{\lambda} \sin\left(\frac{2\pi b}{a}\right), \tag{2.28}$$

avec $\Delta n = n_{sol-gel} - n_{air}$, a la période, b la taille des trous et $\Gamma = \int_{CPh} \mathrm{E}^2$. Pour calculer Γ, on utilise le profil du champ électrique E normalisé et de l'intensité obtenus grâce au logiciel de calcul des modes guidés [43] et on l'intègre sur l'épaisseur du CPh. La figure 2.47 (a) montre un exemple de profil de l'intensité d'un mode guidé, la zone rouge correspondant à Γ.

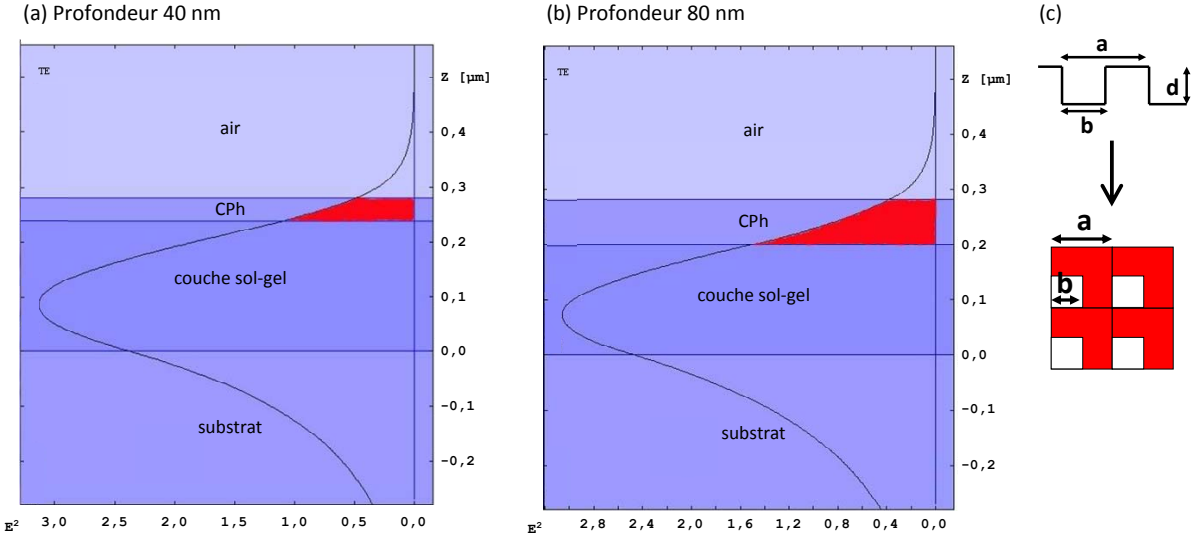


FIGURE 2.47 – Exemple de profil d'intensité d'un mode guidé. Γ correspond à la zone rouge dans le cas de la structure expérimentale de profondeur 40 nm (a) et dans le cas d'un réseau deux fois plus profond (b). (c) projection de la structure sur une dimension.

a et b sont mesurés sur les images de microscopie. Comme le CPh a un facteur de remplissage $f = \frac{b^2}{a^2}$ proche de 0,25, le rapport $\frac{b}{a}$ projeté sur une dimension est de l'ordre de 0,5 (figure 2.47 (c)) et $\sin\left(\frac{2\pi b}{a}\right)$ tend vers 0. Dans notre cas, h_2 ne disparait pas complètement comme le prouve la présence de lignes plus sombres sur les cartes 2D de luminescence (figure 2.28). On obtient par l'équation 2.28 $|h_2| < 3$ cm^{-1}.
On peut également simplifier l'équation de Kazarinov pour un profil simple carré de faible profondeur et obtenir pour h_1 :

$$h_1 \approx \left(\frac{2\pi\Delta n}{\lambda}\right)^2 \sin^2\left(\frac{\pi b}{a}\right)\left(\int_{CPh} \mathrm{E}\right)^2 \approx 36\ cm^{-1}. \tag{2.29}$$

43. http://wwwhome.math.utwente.nl/ hammerm/oms.html

Cette valeur de h_1 correspond à la moitié de l'inverse de la longueur caractéristique d'extraction (h_1 est équivalent à k'' et $L_{ex} = \frac{1}{2k''}$, équation 2.27). L_{ex} vaut donc 140 µm. Le facteur de remplissage choisi ($f = 0{,}26$) est donc bien adapté à l'effet désiré ($|h_2| << h_1$) pour notre système.
Pour a et f fixés, la longueur d'extraction dépend d'autres paramètres tels que la profondeur du CPh. Pour obtenir des longueurs L_{ex} plus courtes, et extraire de façon plus efficace la lumière guidée (compétition avec l'absorption plus favorable), la profondeur du CPh pourrait par exemple être augmentée (cf figure 2.47 (b)). Mais ceci nécessiterait une optimisation du processus d'embossage.
Dans les calculs précédents, une projection du profil a été considérée pour faire un calcul à une dimension. Une approche 2D peut également être utilisée pour illustrer la force de diffraction du CPh. La Transformée de Fourier (TF) bidimensionnelle de la carte diélectrique du CPh donne une information à 2 dimensions de la force du réseau, c'est-à-dire de la capacité des harmoniques à diffracter la lumière (les coefficients h_1 et h_2 sont, dans le plan, les amplitudes des composantes de Fourier de la discontinuité diélectrique $\Delta\epsilon$ au niveau du CPh). La figure 2.48 présente une carte du profil du CPh mesuré par AFM ainsi que la TF associée. En intégrant les pics de 1er et 2nd ordres sur la TF, on obtient un rapport des pics supérieur à 100. Cette valeur est cohérente avec les valeurs élevées du rapport $|h_1/h_2|$.

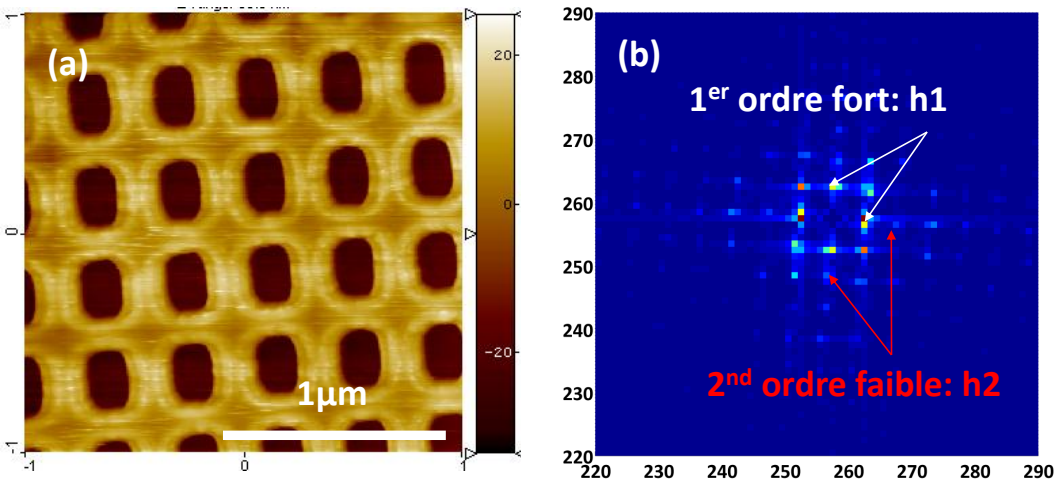


FIGURE 2.48 – (a) Profil AFM d'un film luminescent structuré. (b) Transformée de Fourier du profil AFM, analyse qualitative du rapport h_1/h_2.

Récemment, Elison Matioli [44] a publié comment mesurer expérimentalement les longueurs d'extraction à partir de la largeur $\Delta k_{//}$ des bandes de diffraction des cartes 2D de luminescence dans le cadre des diodes bleues à CPh [45]. Il démontre que, pour une bande de diffraction d'un mode de fuite,

$$L_{ex} = \frac{2}{\Delta k_{//}} \tag{2.30}$$

44. Travaux réalisés à UCSB, *University of California Santa Brabrara.*
45. E. Matioli, B. Fleury, E. Rangel, E. Hu, J. Speck, C. Weisbuch, J. Appl. Phys., 2010, 107, 053114.

Pour chaque mode guidé, la longueur d'extraction peut donc être déterminée à partir de la mesure de $\Delta k_{//}$, qui découle des cartes 2D de luminescence et correspond à la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction. On réalise une coupe horizontale d'une carte 2D à λ fixée (c'est-à-dire $k_0 = \frac{2\pi}{\lambda}$ fixé). La courbe correspondante peut être analysée comme une somme de lorentziennes. La figure 2.49 présente la coupe d'une carte 2D à 594 nm entre -15° et 15° et les ajustements des lorentziennes permettant de mesurer $\Delta\theta$.

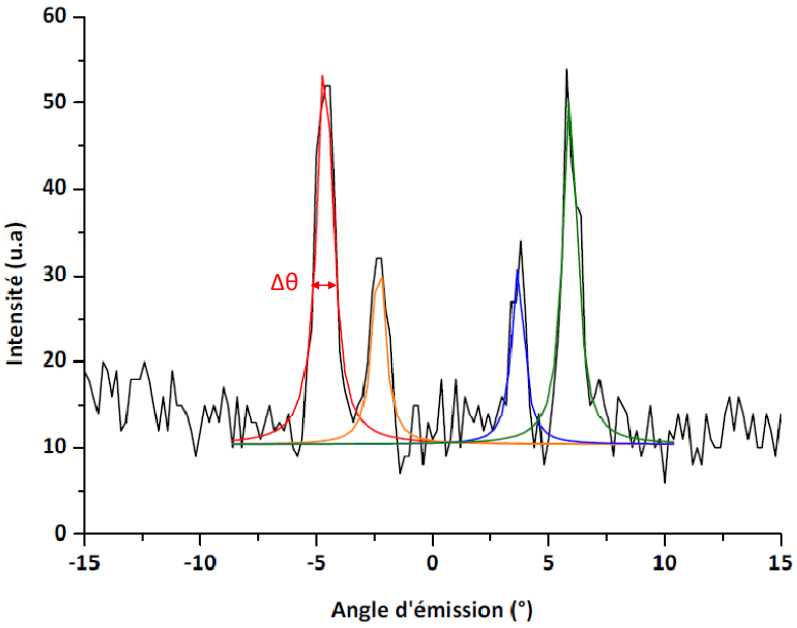


FIGURE 2.49 – Coupe horizontale d'une carte 2D de luminescence à $\lambda = 594$ nm (longueur d'onde différente de la longueur d'onde principale d'émission de [Eu]). Les quatre pics centraux peuvent être ajustés par des Lorentziennes de largeur à mi-hauteur $\Delta\theta$.

Sachant que :

$$k_{//} = k_0 \sin\theta \tag{2.31}$$

On a :

$$\Delta k_{//} = k_0 \Delta\theta \cos\theta \tag{2.32}$$

d'où, avec $\Delta\theta$ la largeur à mi-hauteur des lorentziennes :

$$L_{ex} = \frac{2}{\Delta k_{//}} = \frac{2}{k_0 \Delta\theta \cos\theta} \tag{2.33}$$

Les ajustements de la figure 2.49 permettent de déduire des longueurs d'extraction comprises entre 20 et 40 µm. Cette valeur étant bien inférieure à la valeur calculée ci-dessus à partir des équations de Kazarinov (140 µm), il est nécessaire de vérifier la pertinence et les facteurs limitants de la mesure. La résolution angulaire du montage de luminescence est de $0,3°$. A partir de l'équation 2.33, pour $\Delta\theta \approx 0{,}3°$, on obtient une longueur d'extraction L_{ex} de 36 µm. Nous sommes donc limités ici par la résolution angulaire du montage.
Notons que, dans leur article, Matioli et coll. utilisent des coupes des cartes 2D à θ fixé pour s'affranchir de la résolution spectrale du spectromètre. En ce qui me concerne, j'ai

choisi de réaliser la mesure à λ fixé pour ne pas être gênée par la forme contraignante du spectre de [Eu] et la largeur intrinsèque de ses pics.

Mélanie Bedu a montré durant sa thèse que les pertes par propagation sont de l'ordre de $\alpha = 3$dB/cm dans les films sol-gel TiO_2 dopés avec [Eu] [46], α étant défini par :

$$\alpha = 10\frac{log(I(x)) + log(I(x + \Delta x))}{\Delta(x)} \tag{2.34}$$

Nos couches modèles sont identiques à celles étudiées par Mélanie Bedu. On peut donc considérer que les pertes sont du même ordre de grandeur. Ainsi au bout de 140 µm de propagation, l'intensité vaut 99 % de sa valeur initiale. Cette faible atténuation de 1 % correspond à des pertes par diffusion ou réabsorption. On peut donc considérer ici que ces effets ne sont pas critiques pour l'extraction.

L'effet du CPh de surface sur l'extraction des modes guidés a été mis en évidence d'abord qualitativement (photos) puis quantitativement grâce à la mise en place d'un montage de luminescence résolue en angle et à des mesures en sphère d'intégration. Un modèle optique nous a permis de construire des cartes 2D théoriques qui reproduisent les caractéristiques principales des résultats expérimentaux. La comparaison des cartes 2D expérimentales et théoriques a permis de mesurer l'indice effectif des modes guidés (n_{eff}). La résolution angulaire actuelle du montage ne permet pas de mesurer des longueurs d'extraction du CPh au-delà de $\approx$ 30 µm. Elle est évaluée par le calcul à 140 µm pour notre système. Un facteur 10 d'exaltation de l'extraction a été mesuré aux petits angles. Ce facteur diminue lorsqu'on augmente le cône d'intégration, s'abaissant à 7 autour de 50°. L'extraction de la lumière guidée par la structure est donc efficace. Or, on sait que seule la lumière guidée est potentiellement récupérée grâce au CPh. Afin d'augmenter la luminescence des couches sol-gel, il est nécessaire d'employer une stratégie pour augmenter le guidage dans la couche de la lumière émise et minimiser la lumière dans le substrat.

2.5 Insertion d'une sous-couche poreuse pour augmenter le guidage de la lumière émise dans la couche

Avec un bon couplage entre le CPh et les modes guidés et pas de pertes par absorption ou diffusion, toute la lumière guidée doit être extraite grâce à la structuration. Ceci a été vérifié dans la partie précédente. Néanmoins, 38 % de la lumière reste piégée dans le substrat et n'est pas récupérée (figure 2.23). Pour diminuer cette fraction de lumière perdue et augmenter d'avantage l'efficacité des films sol-gels luminescents, il est nécessaire d'augmenter la proportion de lumière guidée dans la couche sol-gel. Pour ce faire, une couche de silice poreuse de bas indice de réfraction a été introduite entre la couche luminescente et le substrat.

46. M. Bedu, Thèse de l'ENS Cachan, 2009, Développement de guides d'ondes planaires de TiO_2 optiquement actifs pour biopuces à ondes évanescentes.

2.5.1 Fabrication du matériau poreux

La couche poreuse

La procédure d'élaboration de couches poreuses de silice sol-gel a été développée au laboratoire durant la thèse de François Guillemot [47]. Les pores sont générés en utilisant une matrice de billes de latex sacrificielles. Ces billes de Poly(méthacrylate de méthyl) (PMMA), d'un diamètre de 60 nm, sont incorporées dans un sol de silice avant dépôt par centrifugation sur le substrat de verre. La porosité est ensuite révélée après dépôt par calcination.
Cette méthode permet d'ajuster indépendamment l'épaisseur et l'indice de réfraction des films. En effet, l'épaisseur du film varie linéairement avec le taux de solide de la solution [48]. Dans notre étude, l'épaisseur de la sous-couche poreuse est gardée constante (taux de solide constant) : les films présentent une épaisseur de 200 nm quelle que soit la fraction poreuse choisie. La fraction poreuse du film, et donc son indice de réfraction, sont contrôlés dans une gamme assez remarquablement large en ajustant la fraction volumique en latex dans le sol précurseur [49]. Ainsi, des films présentant des fractions poreuses de 10 à 75 % ont été déposés sur verre. La porosité et l'épaisseur des films sont vérifiées après dépôt par ellipsométrie.

La couche de silice dense intercalaire

Dans notre système, la porosité de la sous-couche est révélée avant le dépôt par centrifugation de la couche luminescente. En effet, la couche luminescente [Eu]/TiO_2 serait endommagée par la calcination qui entraînerait la cristallisation du titane (formation de joints de grain) ainsi que la calcination du ligand TTA qui assure le transfert de la lumière d'excitation à l'ion Eu^{3+}.
Afin d'empêcher le sol précurseur luminescent de rentrer dans les pores de la sous-couche poreuse lors du dépôt, une couche mince de silice dense est déposée au-dessus de la couche poreuse avant calcination des billes de latex qui remplissent les pores. Notons que cette couche doit être suffisamment fine pour que les modifications optiques dues à sa présence soient négligeables. Un sol de silice dilué (fraction solide de 1 %) permet de déposer une couche de 30 nm. Les molécules de latex présentes dans la sous-couche poreuse sont favorables à l'adhésion de la couche fine qui ne démouille pas et aplanit la surface de la sous-couche.

Calcination et dépôt de la couche luminescente

L'échantillon est ensuite calciné au-dessus de 400 °C pour enlever les latex et libérer la porosité. Enfin, une couche luminescente identique aux couches modèles [Eu]/TiO_2

47. F. Guillemot, A. Brunet-Bruneau, E. Bourgeat-Lami, T. Gacoin, E. Barthel, J.-P. Boilot, Chem. Mater., 2010, 22, 2822-2828.

48. Le taux de solide C de la solution précurseur est défini par $C = \frac{m_{\mathrm{PMMA}} + m_{\mathrm{SiO_2}}}{m_{\mathrm{sol}}}$, où $m_{\mathrm{SiO_2}}$ et m_{PMMA} sont les masses de silice et de PMMA liées aux concentrations en silicium et en polymère dans la solution (masse totale m_{sol}).

49. La fraction volumique en latex P est définie par $P = \frac{V_{\mathrm{PMMA}}}{V_{\mathrm{PMMA}} + V_{\mathrm{SiO_2}}}$, où $V_{\mathrm{SiO_2}}$ et V_{PMMA} sont les volumes des phases de silice et de PMMA.

présentées précédemment est déposée sur la couche de silice dense. La figure 2.50 présente une image en microscopie électronique à balayage d'une coupe transversale d'un échantillon ainsi préparé. On y observe la sous-couche poreuse, la couche mince de silice dense intercalaire ainsi que la couche luminescente.

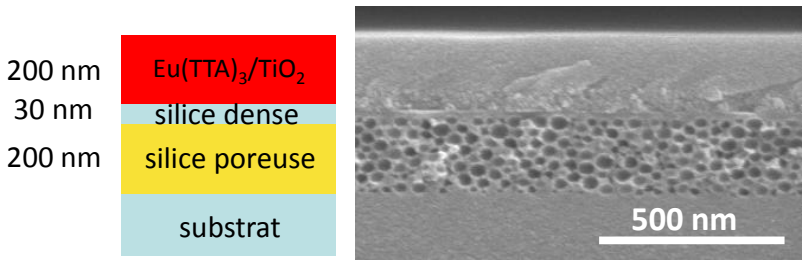


FIGURE 2.50 – Image en microscopie électronique à balayage d'un film luminescent déposé sur la sous-couche poreuse.

Le système peut ensuite être structuré par nanoembossage comme le système modèle initial, il résiste bien à la pression.

2.5.2 Effet de la sous-couche poreuse sur le guidage.

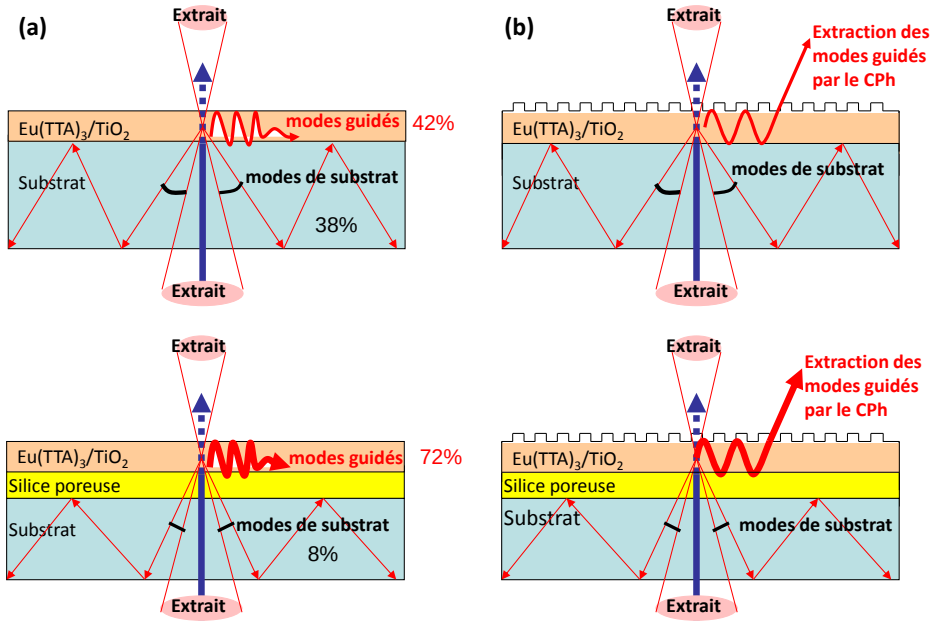


FIGURE 2.51 – Trajet optique de la lumière émise dans la couche : (a) sans CPh à la surface et (b) avec structuration de la surface du film. Des échantillons déposés directement sur verre (haut) et sur une sous-couche poreuse (bas) sont représentés. Une couche poreuse à 75 % de fraction poreuse permet de passer de 38 % à 8 % de lumière piégée dans le substrat et non récupérable.

L'indice de la couche poreuse étant inférieur à celui du substrat de verre, la différence d'indice entre la couche luminescente et la couche sur laquelle elle est déposée est plus

élevée pour ce système. Cela modifie la répartition relative de la lumière émise. Reprenons le type de raisonnement effectué sur la figure 2.23, dans le cas de la sous-couche poreuse. La figure 2.51 compare les trajets optiques de la lumière émise en présence ou non d'une sous-couche poreuse, avec et sans structuration. Dans tous les cas, 20 % de la lumière émise est toujours extraite dans le cône de l'air (10 % pour chaque face). En revanche, en présence du poreux avec par exemple un indice de 1,16 correspondant à une fraction poreuse de 75 %, seulement 8 % de la lumière émise est piégée dans le substrat. Ainsi, dans cette configuration, 72 % de la lumière émise est guidée dans la couche sol-gel et est potentiellement extraite par le CPh. En diminuant le cône vers le substrat, on limite les pertes de lumière qui lui sont associées. Ainsi, l'insertion de la sous-couche de bas-indice devrait permettre d'augmenter l'efficacité des couches luminescentes.

2.5.3 Effet optique général de la sous-couche poreuse.

Dans ce qui suit, les couches luminescentes déposées sur la sous-couche poreuse ont été structurées par nanoembossage. Elles ont été comparées avec des échantillons déposés sur verre sans couche poreuse intercalaire. En plus de favoriser le guidage de la lumière émise, l'insertion d'une sous-couche poreuse modifie également le trajet de la lumière d'excitation dans le substrat. La figure 2.52 représente des couches luminescentes excitées par le laser UV avec (a) et sans (b) sous-couche poreuse intermédiaire. Pour l'échantillon déposé sur verre, quatre tâches supplémentaires sont visibles le long des huit grandes directions du CPh, alignées avec le côté du carré (0°) et sa diagonale (45°). Ces tâches correspondent à la lumière UV qui est diffractée par le CPh, rebondit sur la face arrière du substrat avant d'exciter de nouveau la couche luminescente (figure 2.52 (c)). Pour chaque grande direction (0° et 45°), le rayon diffracté traverse le verre d'1 mm d'épaisseur selon une inclinaison particulière i qui dépend de la période du CPh le long de chaque direction. La distance entre les tâches a été mesurée. Elle a permis de remonter à la valeur de l'angle i et de s'assurer que les tâches correspondaient bien à la diffraction de la lumière UV et non à la diffraction de la lumière émise.
En présence de la sous-couche poreuse, l'excitation UV réalise le même trajet dans les quatre directions correspondant au côté du carré (0°). En revanche, à 45°, le vecteur diffracté est plus grand que $k_0 n_{poreux}$ et ne peut pas passer dans le poreux. Autrement dit, la loi de Snell-Descartes pour la réfraction à l'interface TiO_2/poreux donne un $\sin i > 1$. On ne peut pas parler de réflexion totale dans la couche car ce vecteur ne correspond pas non plus à un mode guidé (il faudrait changer l'angle d'incidence). Ainsi, aucune diffraction n'est observée à 45° et les tâches correspondantes disparaissent (figure 2.52 (b), (d)). Notons que le passage de l'excitation dans le substrat par effet tunnel est négligeable car la couche poreuse est bien plus épaisse (200 nm) que la longueur d'évanescence de l'onde d'excitation évaluée à 30 nm.

Cet effet de la sous-couche poreuse sur l'excitation est pour notre affaire quelque peu anecdotique. Néanmoins, il a été nécessaire de comprendre si ces tâches rouges devaient être associées à une diffraction de l'émission ou à une réexcitation de la couche luminescente.

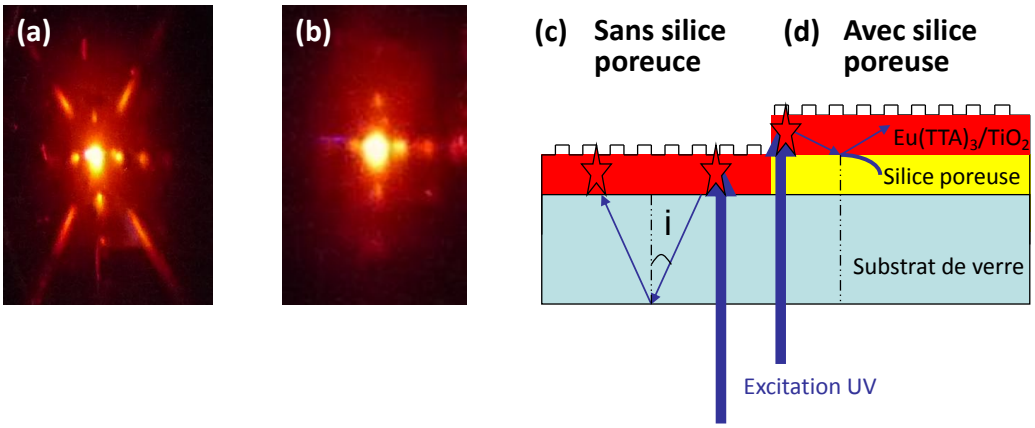


FIGURE 2.52 – (a) et (b) Photographies des échantillons excités par le laser UV dans le cas d'un dépôt direct sur verre (a) ou sur une sous-couche poreuse (b). (c) et (d) schématisent le trajet de la lumière d'excitation dans les deux cas de figures.

2.5.4 Luminescence résolue en angle

Les couches luminescentes déposées sur de la silice poreuse et structurées par nanoembossage ont été caractérisées sur le montage de luminescence résolue en angle présenté dans la section 2.4. La figure 2.53 présente les cartes 2D de luminescence pour des sous-couches présentant des fractions poreuses de (a) 10 %, (b) 25 %, (c) 50 % et (d) 70 %. On retrouve les bandes de diffraction liées à la translation horizontale des cercles de luminescence ainsi que la bande large en forme d'arc associée aux cercles de luminescence translatés verticalement.

On sait que la couche poreuse présente un désordre, mais il apparait ici qu'il n'affecte pas l'existence de modes guidés dans la couche, au moins pour les plus petites valeurs de fractions poreuses (figure 2.53 (a), (b)). Les effets de diffusion ne sont donc pas prépondérants, certainement grâce à la taille sub-longueur d'onde des pores (60 nm) et à la couche de planarisation. L'insertion de la sous-couche poreuse a un impact sur les cartes 2D de luminescence $I(\theta, \lambda)$. Premièrement, les indices effectifs n_{TE} et n_{TM} des modes TE et TM respectivement sont logiquement abaissés, ce qui entraîne un décalage du croisement des modes, qui était observé pour de plus grandes longueurs d'onde en l'absence de sous-couche poreuse ($a = \lambda/n_{eff}$, λ baisse donc avec n_{eff}). Pour bien visualiser cet effet, la figure 2.54 montre une comparaison des cartes simulées pour une couche déposée sur verre (a) et sur une sous-couche poreuse, de porosité 70 % (b). Les cartes du haut simulent l'émission d'une couche structurée présentant une émission large entre 550 et 700 nm. Le rectangle superposé aux courbes correspond aux longueurs d'onde principales d'émission de [Eu]. Les cartes du bas simulent les couches [Eu]/TiO_2 structurées, qui présentent des pics fins de luminescence. D'autre part, la différence d'indice effectif entre les 2 polarisations $n_{TE} - n_{TM}$ diminue.

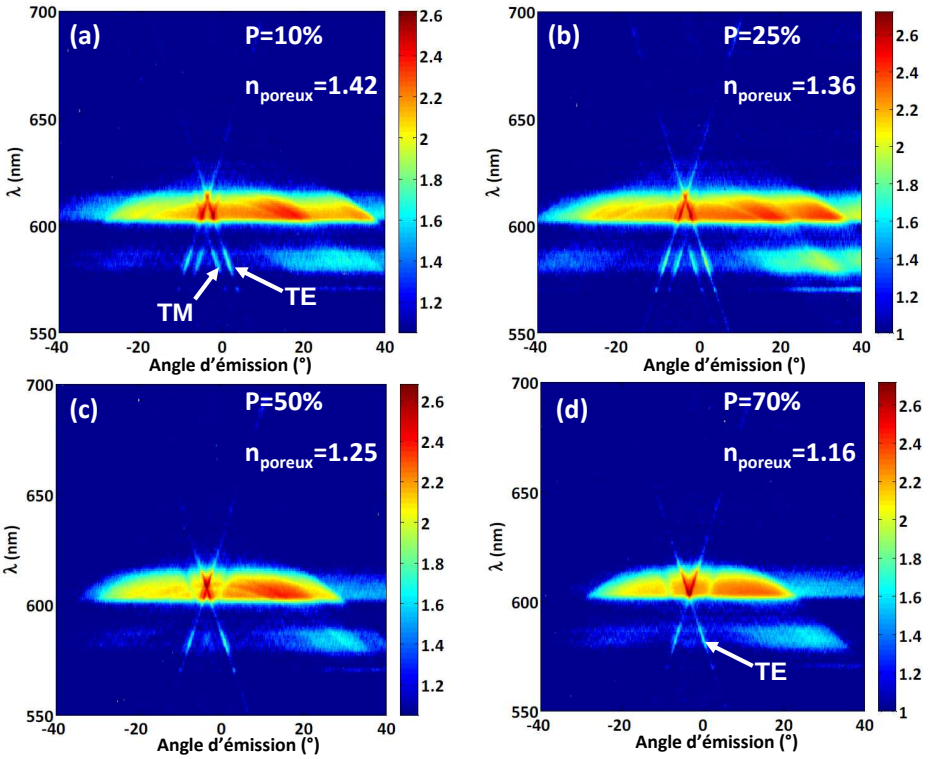


FIGURE 2.53 – Cartes 2D de luminescence pour des couches luminescentes déposées sur des sous-couches poreuses avec des fractions poreuses de (a) 10 %, (b) 25 %, (c) 50 % et (d) 70 %.

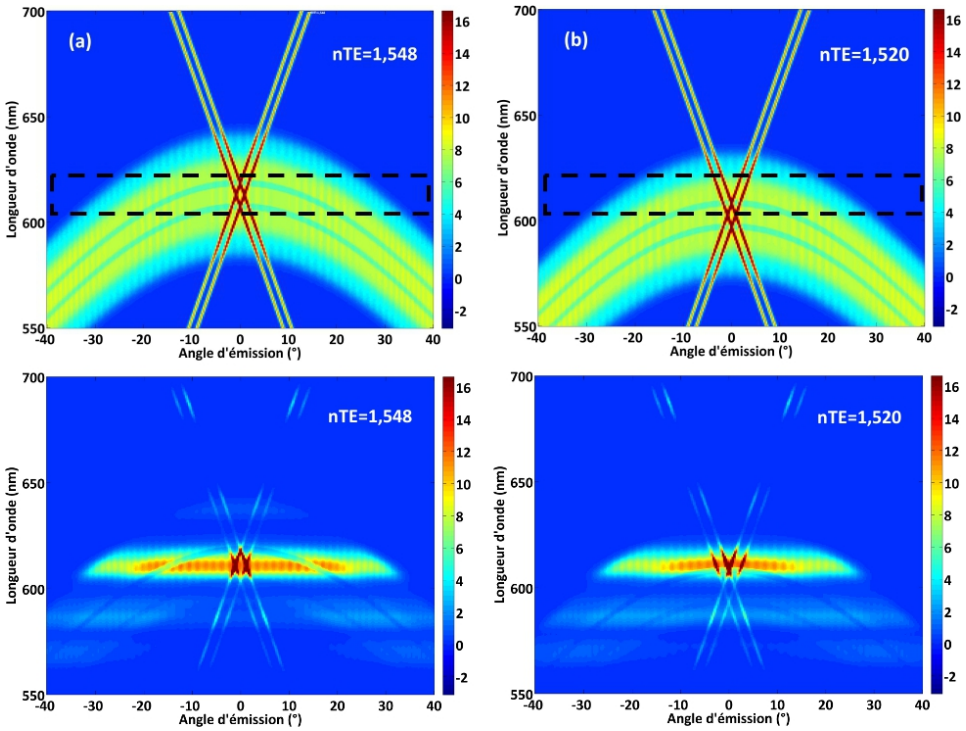


FIGURE 2.54 – Cartes 2D simulées pour des couches modèles structurées déposées sur verre (a) et sur une sous-couche poreuse à 70 % de fraction poreuse (b). Le rectangle situe les longueurs d'onde principales d'émission de [Eu].

Le tableau 2.55 résume les valeurs de l'indice de réfraction des sous-couches poreuses n_{poreux} ainsi que l'évolution de n_{TE} et n_{TM} quand la fraction poreuse de la sous-couche augmente. Ces valeurs ont été obtenues en ajustant les simulations avec les cartes 2D expérimentales. Pour une fraction poreuse de 50 % (figure 2.53 (c)), le mode TE n'est pas affecté mais le mode TM disparait. Sur cette même carte de luminescence, on observe un creux dans la carte de luminescence pour des longueurs d'onde supérieures à 590 nm alors que des traces de ce mode sont toujours visibles pour des longueur d'onde plus courtes. Pour une fraction poreuse de 70 %, le mode TM disparait complètement.

Fraction poreuse (%)	n_{poreux}	n_{TE}	n_{TM}
0	1,5	1,548	1,528
10	1,42	1,538	1,508
25	1,36	1,535	1,49
50	1,25	1,528	Pas de mode guidé
70	1,16	1,520	Pas de mode guidé

FIGURE 2.55 – Valeurs expérimentales de n_{porous}, n_{TE} et n_{TM} pour différentes fractions poreuses.

Lorsqu'on fait le calcul de l'indice effectif des modes guidés dans la couche luminescente déposée sur la couche à 50 % de fraction poreuse d'indice $n_{poreux} = 1{,}25$, aucun mode TM n'est trouvé. Notons que le système complet est pris en compte dans ce calcul : substrat de verre, couche poreuse d'épaisseur 200 nm et silice dense très fine. Afin de comprendre ce qui peut entraîner la disparition de ce mode, le calcul des modes guidés a été fait dans le cas où la couche luminescente serait déposée sur un substrat poreux épais d'indice $n_{poreux} = 1{,}25$. Dans le calcul avec un substrat poreux épais, nous venons de montrer que le mode TM possédait un indice effectif proche de l'indice du verre. Une couche poreuse plus épaisse pourrait donc permettre de conserver l'émission du mode TM et de retrouver sa contribution à l'extérieur du film. Le calcul des modes guidés TE pour des sous-couches poreuses d'indice $n_{poreux} = 1{,}42$ et $n_{poreux} = 1{,}16$ (10 et 70 % de fraction poreuse respectivement) montre que la porosité permet d'augmenter le confinement des modes guidés dans la couche. Ces résultats sont résumés sur la figure 2.56. En effet, le recouvrement avec la sous-couche passe de 19 % pour 10 % de fraction poreuse à 15 % pour 70 %. Le recouvrement avec le CPh est peu modifié : il passe de 4,6 % pour 10 % de fraction poreuse à 5,7 % pour 70 %. Cette légère augmentation ne peut être que bénéfique puisqu'elle augmente le couplage du mode guidé avec le CPh.

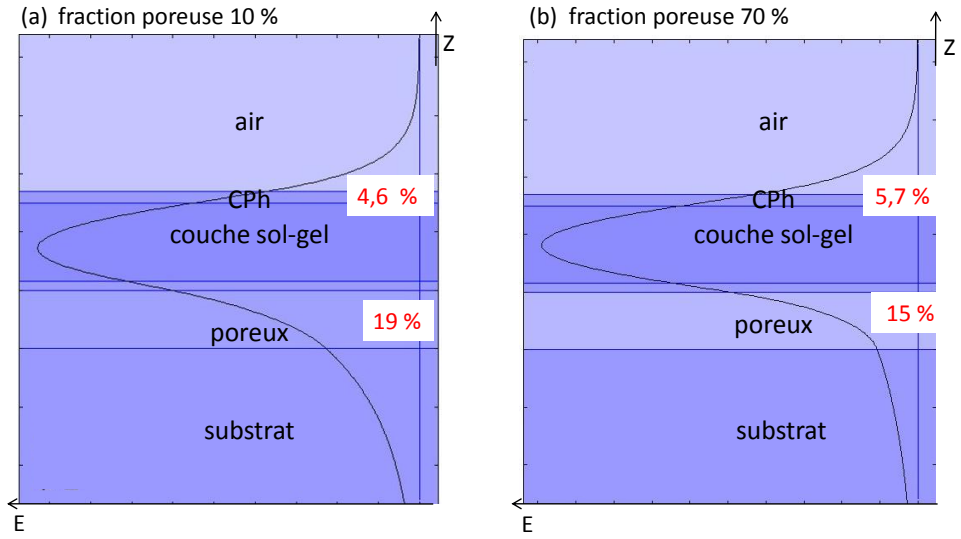


FIGURE 2.56 – Profil du mode TE calculé avec le logiciel de calcul de modes pour des couches modèles structurées déposées sur une sous-couche poreuse de fraction poreuse 10 % (a) et 70 % (b).

Nous avons fabriqué un empilement de couches permettant d'augmenter le guidage de la lumière émise dans la couche luminescente. Malgré tout, cet empilement entraîne une variation de l'indice effectif des couches et un décalage des cartes de luminescence. Ainsi, comme n_{eff} est modifié, la période du CPh n'est plus réglée pour extraire le pic principal d'émission de l'europium (figure 2.54). La caractérisation fine de l'effet du poreux sur l'extraction devra être faite avec des émetteurs au spectre plus large. De plus, la longueur d'extraction par le CPh a été évaluée précédemment par le calcul à 140 µm pour le système déposé sur verre. Ce calcul fait intervenir le recouvrement du mode guidé avec le CPh (équation 2.29), qui ne change pas beaucoup ($\approx$ 1 %) en présence du poreux (figure 2.56). On peut donc considérer que la longueur d'extraction par le CPh est du même ordre, que le système soit déposé sur verre ou sur une sous-couche bas-indice. Mais l'introduction de cette sous-couche poreuse et le désordre qui lui est associé est susceptible d'augmenter les pertes par diffusion dans la couche et donc le coefficient α d'atténuation définit plus haut (équation 2.34). Dans ce cas, la diffusion entrerait en compétition avec l'extraction par le CPh. Une étude plus approfondie devra donc être menée pour comprendre l'impact de la porosité sur l'existence même des modes guidés, notamment pour des fractions poreuses élevées, qui correspondent au guidage maximal de la lumière émise dans la couche.

Ce chapitre nous a donc permis de vérifier, sur des couches modèles, que la lumière piégée dans la couche luminescente peut être efficacement extraite grâce à un CPh de surface. On peut retenir un facteur 10 d'exaltation aux petits angles autour de la normale à la couche. Le CPh n'ayant d'effet que sur la lumière guidée dans la couche, l'insertion d'une sous-couche poreuse entre la couche luminescente et le substrat a également été proposée. Ainsi, il a été montré que la microstructure de la matrice peut être optimisée indépendamment et que l'efficacité externe de la couche, et notamment son efficacité d'extraction peuvent est alors nettement améliorées, ce qui valide la faisabilité de notre

stratégie et en particulier de l'étape 2 (cf. partie 1.7). Afin d'appliquer ces travaux aux couches de conversion de lumière pour les diodes blanches, il a été nécessaire d'élaborer des couches de conversion non diffusantes à base de nanoparticules de luminophore. Dans un premier temps, des nanoparticules de YAG:Ce aux propriétés optiques optimisées ont du être mises au point. Ceci fait l'objet du chapitre suivant.

Chapitre 3

Optimisation des propriétés optiques des nanoparticules de YAG:Ce

Nous avons montré qu'il est possible d'extraire la lumière émise hors d'une couche luminescente en optimisant sa microstructure. Mais on ne peut pas déposer une couche de conversion efficace sans un luminophore approprié et présentant un rendement interne le plus proche possible de 1. Sachant que pour réaliser une couche de conversion non diffusante, il est nécessaire de mettre au point un luminophore de taille sublongueur d'onde, ce chapitre concerne le développement de nanoparticules de YAG:Ce. Il commence par un bref rappel bibliographique sur ce matériau et ses techniques de synthèse. Il présente ensuite notre contribution. Du YAG:Ce a été syntétisé sous forme de nanoparticules et leurs propriétés optiques ont ensuite été optimisées afin de se rapprocher de celles du matériau massif.

3.1 YAG:Ce comme matériau de conversion

3.1.1 Propriétés optiques du YAG:Ce

Une des premières diodes blanches à *down-conversion* a été réalisée en 1996 en introduisant du $Y_3Al_5O_{12}$:Ce^{3+}, communément appelé YAG:Ce, dans l'époxy servant à encapsuler la diode bleue [1]. Ce luminophore, déjà présent dans les lampes à décharge et les tubes cathodiques, est depuis le plus couramment utilisé dans la composition des diodes blanches commerciales.
Pour qu'un luminophore convertisse l'émission d'une diode bleue, il doit avant tout absorber aux longueurs d'onde d'émission de la diode. La figure 3.1 présente les spectres d'excitation (pour une émission à 550 nm) et d'émission (pour une excitation à 450 nm) d'une poudre de YAG:Ce commerciale. On y observe que le YAG:Ce remplit cette condition puisque son pic principal d'excitation recouvre bien l'émission bleue des diodes InGaN-GaN ($\lambda \approx 450$ nm). Le pic d'émission de l'ion Ce^{3+} dans la matrice YAG est large (entre 500 et 600 nm) et permet de compléter le spectre visible. Cette luminescence correspond aux transitions $4f^{n-1}5d \rightarrow 4f^n$ du Ce^{3+}, schématisées sur le diagramme de la figure 3.1. Ces transitions sont permises par les règles de sélection, ce qui explique l'intensité des pics correspondants. Notons que les niveaux d'énergies associés sont forte-

1. S. Nakamura, G. Fasol, 1997. The Blue Laser Diode. Heidelberg, Germany : Springer Verlag, 184.

ment influencés par l'environnement de l'ion puisqu'ils mettent en jeu des orbitales 5d, sensibles au champ cristallin, ce qui explique la largeur des pics.

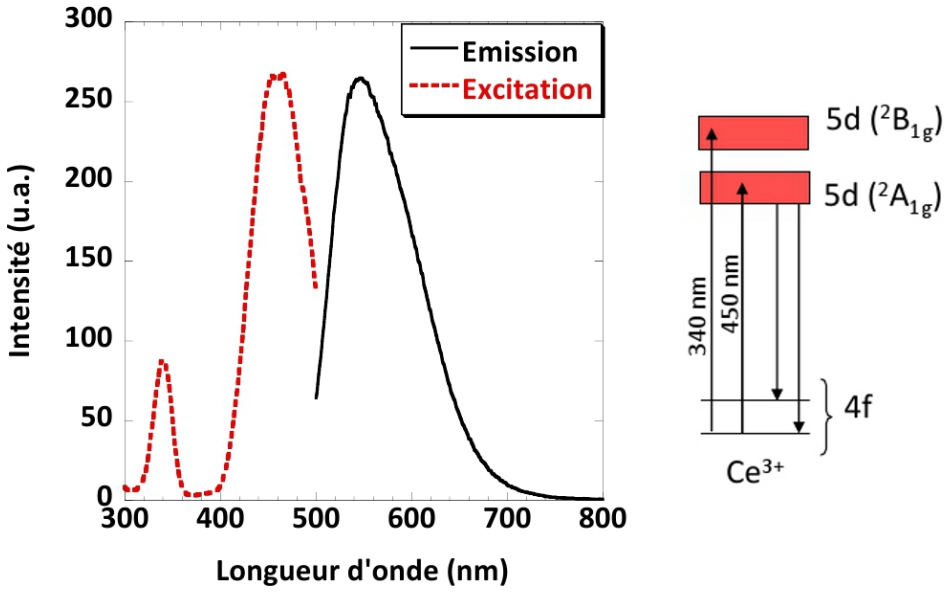


FIGURE 3.1 – Spectres d'excitation (λ_{em} = 550 nm) et d'émission (λ_{ex} = 450 nm) d'une poudre de YAG:Ce commerciale. A droite, diagramme d'énergie schématisant les transitions mises en jeu.

3.1.2 Techniques de synthèse du YAG:Ce

Les poudres

Traditionnellement, les particules de YAG:Ce sont produites par réaction solide à très haute température (T $\geq$ 1400 °C), permettant d'obtenir la phase cristallographique de structure grenat correspondant au YAG. Les poudres obtenues par ces synthèses à haute température sont constituées de particules de taille micronique. D'autres techniques permettent également d'obtenir des poudres de YAG:Ce. Par exemple, dans leur article de revue, Pan et coll. effectuent une étude comparative des techniques de co-précipitation, de combustion, du procédé sol-gel et des synthèses haute température [2].

Les films polycristallins

On trouve également dans la littérature des exemples de protocoles de synthèse de YAG:Ce sous forme de films. On citera le procédé sol-gel [3], la pulvérisation cathodique [4], l'épitaxie en phase liquide [5] ou encore les dépôts physiques en phase vapeur (PVD) [6]. Même si ces dépôts sont plus difficiles à mettre en œuvre que les synthèses évoquées précédemment, l'avantage de ces techniques réside dans le fait que les films peuvent être facilement intégrés à la diode. Ils sont également plus stables dans le temps et

2. Y. Pan, M. Wu, Q. Su, Mater. Sci. Eng. B, 2004, 106, 251-256.
3. C. Wu, S. Parola, O. Marty, M. Villanueva-Ibanez, J. Mugnier, Opt. Mater., 2005, 27, 1471-1479.
4. J.W. Kim, Y.J. Kim, Opt. Mater., 2006, 28, 698-702.
5. J.A. Mares, Al. Beitlerova, M. Nikla, N. Solovieva, K. Nitsch, M. Kucera, M. Kubova, V. Gorbenko, Y. Zorenko, Radiat. Meas., 2007, 42, 533-536.
6. J.Y. Choe, Mat. Res., Innovat. 2002, 6, 238-241.

plus uniformes que leurs équivalents poudres. Néanmoins, cette approche présente des inconvénients :

- ces films doivent être recuits après dépôt à des températures supérieures à 900 °C afin d'obtenir la cristallisation de la phase YAG. Cette technique requiert donc des substrats résistants aux très hautes températures.
- les films obtenus sont polycristallins. Ils présentent des joints de grains, des fissures et une rugosité qui induit une forte diffusion de la lumière (cf. partie 1.4.2 de ce manuscrit). Nous verrons dans la suite en quoi ceci constitue un inconvénient pour l'utilisation de ces films comme couche de conversion.
- ces films présentent un indice de réfraction de l'ordre de 1,8, bien supérieur à celui de l'air ou de l'époxy servant à encapsuler la couche de conversion dans les diodes blanches. A cause des effets de réflexion totale interne aux interfaces qui séparent le milieu émetteur de l'extérieur, la lumière émise reste en partie piégée dans la couche de conversion (cf. partie 1.3 de ce manuscrit).

3.2 Synthèse glycothermale des nanoparticules de YAG:Ce

3.2.1 Les nanoparticules

Des suspensions de nanoparticules de YAG ($Y_3Al_5O_{12}$) dans l'éthanol peuvent également être préparées par voie glycothermale. Cette technique en autoclave, mise au point par Inoue et coll.[7] en 1995, permet la cristallisation de la phase YAG à une température relativement basse ($T \leq 300$ °C) par rapport aux températures classiquement requises ($T > 1400$ °C) et donc d'obtenir des particules de taille nanométrique en limitant la coalescence et la croissance des grains. Les nanoparticules obtenues présentent une taille moyenne de 30 nm et sont parfaitement stables en suspension dans l'éthanol. Cette procédure a ensuite été adaptée en 2006 par Kasuya et coll.[8] dans le cas de nanoparticules luminescentes de YAG dopé avec du Cérium, qui prend la place de l'Yttrium dans la structure grenat. Dans ce cas, les nanoparticules dopées présentent des caractéristiques optiques identiques à celles du YAG:Ce micronique (excitation dans le bleu et émission large dans le jaune). Cependant, leur rendement interne η est compris entre 21 % et 56 % selon les conditions expérimentales de la synthèse[9, 10], et est donc inférieur à celui des poudres microniques ($\eta \approx 85$ %). Nous verrons dans la partie 3.2.5 que l'inconvénient majeur de cette technique est que les nanoparticules obtenues ne sont pas photostables.

7. M. Inoue, H. Otsu, H. Kominami, T. Inoui, J. Alloys Compd., 1995, 226, 146-151.
8. R. Kasuya, T. Isobe, H. Kuma, J. Alloys Compd., 2006, 408-412, 820-823.
9. R. Kasuya, T. Isobe, H. Kuma, J. Katano, J. Phys. Chem. B, 2005, 109, 22126-22130.
10. M. Nyman, L.E. Shea-Rohwer, J.E. Martin, P. Provencio, Chem. Mater., 2009, 21, 1536-1542.

La première étape de notre stratégie pour réaliser des couches de conversion de lumière présentant peu de pertes par rétrodiffusion consiste à mettre au point des couches de conversion transparentes (c'est-à-dire très peu diffusantes). Pour ce faire, les particules de luminophore utilisées doivent être plus petites que les longueurs d'onde des lumières d'excitation (λ_{ex} $\approx$ 450 nm) et d'émission (λ_{em} $\approx$ 500-600 nm) du luminophore. Nous avons donc choisi de réaliser des couches à base de particules de YAG:Ce de taille nanométrique. Dans un premier temps, nous nous sommes attachés à synthétiser des nanoparticules de YAG:Ce aux propriétés optiques optimisées, ce qui fait l'objet de ce chapitre.

3.2.2 Le protocole de synthèse

Dans un premier temps, nous avons cherché à adapter la technique de synthèse glycothermale évoquée ci-avant au matériel dont nous disposons au laboratoire. Le protocole que nous avons utilisé pour synthétiser des nanoparticules de YAG dopées avec 1 % de Cérium est le suivant :

Protocole de synthèse des nanoparticules de YAG:Ce
12,5 mmol d'isopropoxyde d'Aluminium (IPA), 7,425 mmol d'acétate d'Yttrium et 0,075 mmol d'acétate de Cérium(III) sont mélangés dans 20 mL de 1,4 butandiol (1,4-BD). Lorsque le mélange est homogène, il est versé dans un autoclave de 71 mL avec 33 mL de solvant supplémentaires, utilisés pour rincer le premier récipient et récupérer la totalité du mélange de départ. L'autoclave est placé dans un manteau chauffant et porté à 300 °C pendant 3 heures. Un turbulent est placé dans le mélange réactionnel à l'intérieur de l'autoclave, qui est placé sur un agitateur magnétique afin d'assurer l'agitation du mélange pendant la synthèse. Au bout de 3 heures, la pression atteint entre 40 et 60 bars à l'intérieur de l'enceinte. Une suspension jaune est ensuite récupérée dans l'autoclave. Elle est lavée 3 fois à l'éthanol par centrifugation à 11 000 rpm pendant 10 minutes, ce qui permet l'obtention d'une suspension de particules stable dans l'éthanol.

3.2.3 Discussion des conditions expérimentales utilisées

Les paramètres de la réaction ont été étudiés dans le but d'obtenir les particules de YAG:Ce les plus petites possibles.

Choix du solvant

Afin de déterminer les mécanismes réactionnels aboutissant à la formation du YAG, différents types de solvants (solvants organiques et eau) ont été testés précédemment pour cette synthèse [11, 12]. Inoue et coll. ont observé que la formation de la phase YAG dans le 1,4-BD passe par des intermédiaires : l'oxyde d'acétate d'Yttrium ($YOOCOCH_3$) et un dérivé de boehmite et de BD, le glycoxyde ($AlO(OH)_n(O(CH_2)_4OH)_m$, n+m=1), dans lequel les molécules de solvant sont incorporées de façon covalente entre les plans de boehmite (figure 3.2 (a)). La stabilité des espèces intermédiaires dans le solvant utilisé influence fortement la nature des produits de la réaction : par exemple, ceci explique en

11. M Inoue, J. Phys. : Condens. Matter, 2004, 16, S1291-S1303.
12. M. Inoue, H. Otsu, H. Kominami, T. Inoui, J. Alloys Compd., 1995, 226, 146-151.

partie pourquoi le YAG est formé dans le 1,4-BD alors que dans l'eau, une grosse partie des espèces aluminium est convertie en boehmite AlO(OH).
De plus, Inoue et coll. ont mis en évidence que, dans cette synthèse, l'IPA et l'acétate d'Yttrium réagissent par décomposition thermique et non par hydrolyse. La décomposition thermique du glycoxyde est aidée par la contribution intramoléculaire des groupements hydroxyles de la partie glycol (cf figure 3.2 (b)) et aboutit à la formation d'un anion R-Al-O^-. Une étape importante de la formation du YAG est l'attaque nucléophile de cet aluminate sur l'Yttrium pour former la liaison Al-O-Y. Le remplacement du 1,4-BD par l'éthylène glycol (EG) dans cette procédure conduit à la formation d'un composé gélatineux amorphe et non du YAG. Ceci s'explique par l'impossibilité de casser la liaison C-O du glycoxyde formé par la réaction de l'IPA avec l'éthylène glycol. En revanche, le clivage de la liaison C-O du glycoxyde formé par réaction de l'IPA avec le 1,4-BD est aisée puisqu'elle est facilitée par la contribution intramoléculaire des groupements hydroxyles.
Compte-tenu des résultats de la littérature, le 1,4-BD apparaît nécessaire à la formation de la phase YAG. Nous avons donc choisi de ne pas faire varier ce paramètre.

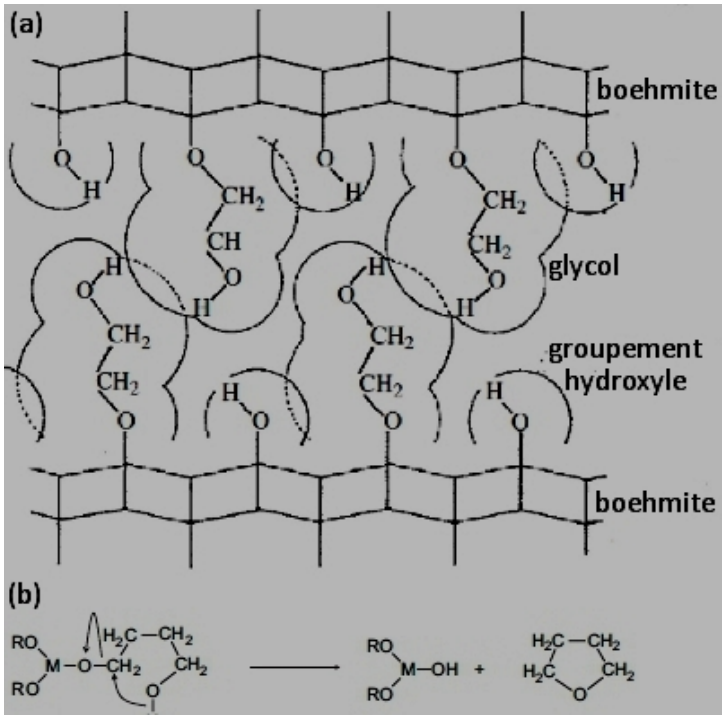


FIGURE 3.2 – (a) Structure du dérivé de boehmite, intermédiaire de la réaction de formation du YAG (d'après Inoue et coll., J. Phys. : Condens. Matter, 2004). (b) Décomposition thermique du glycoxyde, favorisée par la contribution intramoléculaire des groupements hydroxyles.

Température de la réaction

L'obtention de la phase YAG a été observée par Nyman et coll. à partir de 250 °C mais nécessite à cette température plusieurs jours de réaction (entre 4 et 14 jours)[13]. En revanche, les temps de réactions présentés dans la littérature pour une réaction à 300 °C

13. M. Nyman, L.E. Shea-Rohwer, J.E. Martin, P. Provencio, Chem. Mater., 2009, 21, 1536-1542.

sont bien plus courts (de l'ordre de quelques heures)[14]. Nous nous sommes donc placés à cette température pour réaliser la synthèse.

Durée de la réaction

La durée de réaction typiquement utilisée par Inoue et coll. est de quelques heures. Afin d'obtenir des particules de YAG les plus petites possibles, nous avons fait varier la durée de la réaction entre 30 minutes et 4 heures. La suspension obtenue après lavage peut être séchée à l'air pour être caractérisée par Diffraction des Rayons X (DRX)[15]. La figure 3.3 présente les diagrammes de DRX mesurés sur les échantillons obtenus au bout de 30 minutes, 1 heure, 2 heures, 3 heures et 4 heures de réaction en autoclave à 300 °C. On observe que la phase YAG est cristallisée à partir de 2 heures de réaction. Elle a déjà commencé à se former au bout d'une heure mais l'allure de la ligne de base du diagramme correspondant indique que le mélange contient encore des composés amorphes (précurseurs ou intermédiaires de la réaction).

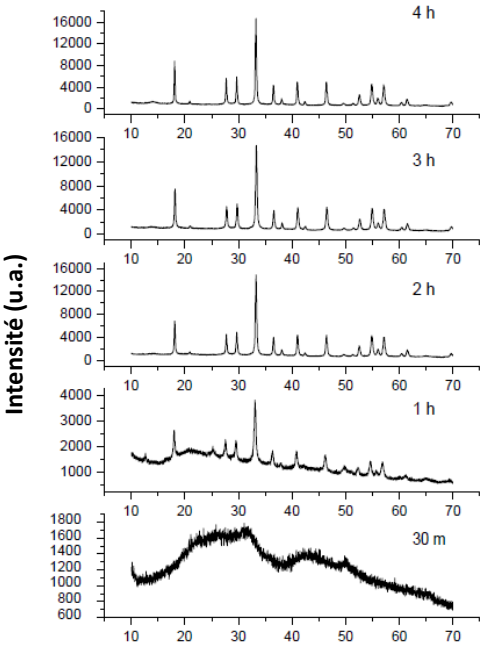


FIGURE 3.3 – Diagrammes de DRX d'échantillons synthétisés par la voie glycothermale à 300 °C, pour des durées de réaction allant de 30 minutes à 4 heures, de bas en haut.

La taille des cristallites de YAG, calculée à partir de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction (nous y reviendrons dans la suite, cf. équation 3.1), ne varie pas significativement avec la durée de la réaction. En revanche, on observe une augmentation de la taille des particules en solution, mesurée par Diffusion Dynamique de la Lumière (DDL) lorsque l'on augmente le temps de réaction. La durée de la réaction influence donc la taille des particules finales obtenues. Notre objectif étant d'obtenir les particules les plus

14. M. Inoue, H. Otsu, H. Kominami, T. Inoui, J. Alloys Compd., 1995, 226, 146-151.
15. Diffraction $\theta/2\theta$ des rayons X avec un diffractomètre Philips XPert de géométrie Bragg-Brentano, opérant à la longueur d'onde Kα du cuivre (λ = 1,54056 Å).

petites possibles, et donc les moins diffusantes, il serait justifié de limiter la durée de réaction à 2 heures. Cependant, des durées de réaction plus longues font diminuer la surface spécifique des particules obtenues puisque les petites particules primaires s'agrègent. En réduisant la proportion de Ce^{3+} en surface, on limite leur réaction avec les molécules de dioxygène de l'air. Ceci les protège donc de l'oxydation en Ce^{4+}, qui entraîne une diminution de la luminescence de l'échantillon [16]. Autrement dit, les propriétés de luminescence des nanoparticules obtenues s'améliorent quand la durée de la réaction augmente. Nous avons donc choisi un compromis entre la taille des particules, que l'on souhaite les plus petites possibles, et leur propriétés optiques en fixant la durée de la réaction à 3 heures.

Avec ou sans agitation

Nous avons observé que l'agitation au cours de la réaction permet de limiter la quantité de matière déposée au fond de l'autoclave après synthèse et favorise la stabilité de la suspension finale. Notre système n'étant pas équipé d'une agitation mécanique, nous avons simplement inséré un turbulent dans le mélange réactionnel avant la synthèse et un agitateur magnétique a été placé sous l'autoclave pendant la réaction. La figure 3.4 montre des images en Microscopie Electronique en Transmission (MET) de nanoparticules synthétisées sans (a) et avec agitation (b). On observe que l'agitation permet d'obtenir des particules plus uniformes.

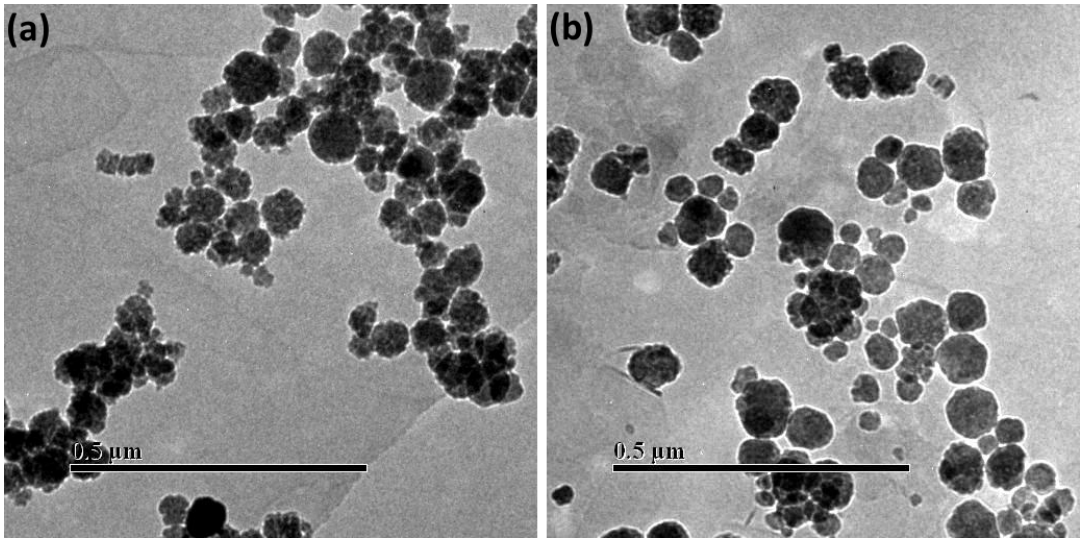


FIGURE 3.4 – Images MET de nanoparticules synthétisées sans agitation (a) et avec agitation (b).

Atmosphère

On note que dans le protocole d'Inoue et coll., la réaction est précédée d'une purge de l'autoclave avec du diazote afin de limiter l'oxydation des Ce^{3+} en Ce^{4+} au cours de la synthèse. Nous avons observé que cette réaction d'oxydation est de toute façon inévitable après synthèse et sous excitation lumineuse, pour les ions Cérium se trouvant à la surface des nanoparticules. Nous y reviendrons dans la partie 3.2.5. Nous nous affranchissons alors de cette étape de purge, sachant que l'incorporation des ions dans la

16. R. Kasuya, T. Isobe, H. Kuma, J. Alloys Compd., 2006, 408-412, 820-823.

structure, qui les protège de l'oxydation, sera favorisée grâce au *recuit protégé* que nous avons développé, et qui fera l'objet de la partie 3.3 de ce chapitre.

3.2.4 Caractérisations structurales des nanoparticules

Diffraction des rayons X

Comme nous l'avons déjà évoqué ci-dessus, la suspension obtenue peut être séchée à l'air puis caractérisée par diffraction des rayons X (DRX). La figure 3.5 présente le diagramme de DRX de poudres de nanoparticules de YAG:Ce à la longueur d'onde Kα du cuivre (λ = 1,54056 Å). Les points noirs correspondent aux données expérimentales et la courbe orange à l'ajustement Rietveld de la phase YAG. Les lignes verticales situées au-dessus du diagramme indiquent la position des pics attendus pour la phase YAG. La différence entre les données expérimentales et l'ajustement de la phase YAG (courbe bleue) met en évidence la présence d'une phase parasite de boehmite AlO(OH), dont les pics sont marqués d'un point rouge sur la figure 3.5. Cette co-existence d'une phase boehmite, déjà constatée par Nyman et coll. [17], rend compte du fait que la réaction n'est pas complètement achevée au bout de quelques heures de synthèse (3 heures dans notre cas). Notons que comme la phase YAG a un grand coefficient d'absorption massique, l'absence d'autres pics dus à des phases supplémentaires ne prouve pas nécessairement qu'il n'existe pas de petites quantités d'autres phases faiblement cristallisées. Nous verrons plus loin, sur les données synchrotron (figure 3.18), qu'une phase de $Y_4Al_2O_9$ coexiste également en très petite quantité dans l'échantillon. Cette phase avait été précédemment observée par Furman et coll. dans des échantillons de YAG préparés par émulsion [18].

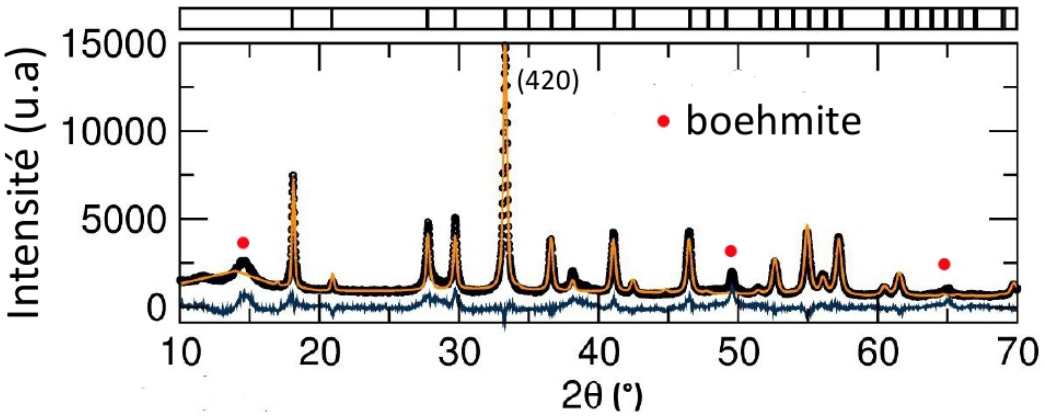


FIGURE 3.5 – Diagramme de diffraction des rayons X (λ = 1,54056 Å) de poudres de nanoparticules de YAG:Ce. Les points noirs correspondent aux données expérimentales et la courbe orange à l'ajustement Rietveld. La courbe bleue représente la différence entre les données expérimentales et l'ajustement de la phase YAG. Les lignes verticales, situées au dessus du diagramme, indiquent la position des pics attendus pour la phase YAG. Les pics marqués d'un point rouge correspondent à la boehmite AlO(OH).

17. M. Nyman, L.E. Shea-Rohwer, J.E. Martin, P. Provencio, Chem. Mater., 2009, 21, 1536-1542.
18. J.D. Furman, G. Gundiah, K. Page, N. Pizarro, A.K. Cheetham, Chem. Phys. Lett., 2008, 465, 67–72.

RMN de l'Aluminium

La spectroscopie RMN est sensible à la composition chimique et aux structures locales de l'échantillon et constitue une analyse complémentaire à la DRX pour caractériser la structure d'un composé. La structure cristallographique du YAG, établie grâce au logiciel gratuit VESTA [19], est rappelée en insert de la figure 3.6. Les polyèdres contenant les atomes d'Aluminium y sont représentés, ainsi que les atomes d'Oxygène (en rouge) et les atomes d'Yttrium (en gris).

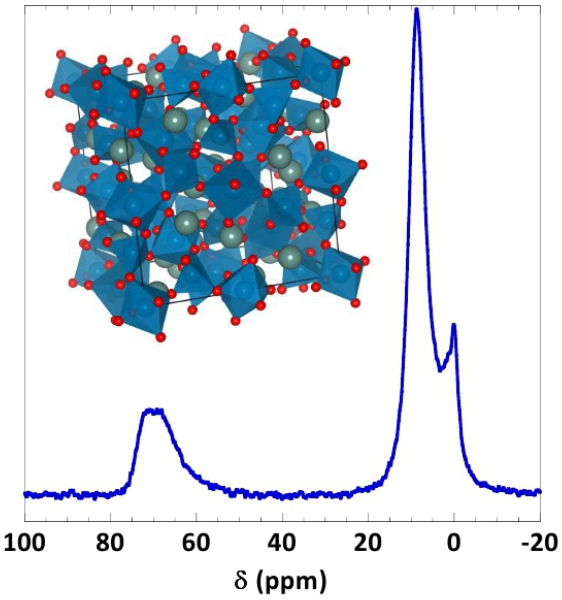


FIGURE 3.6 – Spectres ^{27}Al RMN des nanoparticules de YAG:Ce. Insert : structure cristallographique du YAG (tracée avec le logiciel VESTA).

La figure 3.6 présente le spectre RMN de l'Aluminium 27, mesuré [20] sur les nanoparticules de YAG:Ce synthétisées par voie glycothermale. Les acquisitions ont été effectuées à température ambiante, à une fréquence de 208,56 MHz, avec une rotation à l'angle magique à une vitesse de 24 kHz. Les déplacements chimiques sont déterminés par rapport à la référence externe AlN (δ = 113 ppm). Le spectre de la figure 3.6 résulte de l'acquisition de 192 impulsions de 30°, d'une durée de 1 µs et avec un temps de répétition de 35 s. On observe sur le spectre les pics correspondant aux coordinences 4 et 6 de l'Aluminium, typiques de la structure YAG [21]. Les sites octaédriques présentent un déplacement chimique d'environ 0 ppm et une faible constante de couplage quadripolaire ($C_q \approx 0{,}6$ MHz), alors que les sites tétraédriques, localisés entre 70 et 80 ppm, présentent une grande valeur de C_q (environ 6 MHz), correspondant à un pic beaucoup plus large. Les nanoparticules présentent également un pic large autour de 9 ppm, qui confirme la

19. http://www.geocities.jp/kmo_mma/crystal/en/vesta.html
20. Les expériences de RMN de l'Aluminium 27 ont été réalisées à UCSB, avec Nathan George, sur un spectromètre RMN Bruker AVANCE III avec un aimant à 18,8 T fonctionnant à des fréquences de 800,43 MHz pour ^{1}H et 208,56 MHz pour ^{27}Al.
21. D. Massiot, C. Bessada, J.P. Coutures, F. Taulelle, J. Magn. Reson., 1990, 90, 231–242.

présence de boehmite dans l'échantillon, ou de précurseurs de boehmite [22], conformément aux informations tirées de l'étude par DRX (figure 3.5). Ce pic est intense par rapport à ceux du YAG ce qui parait en contradiction avec les proportions visibles sur le diagramme de DRX (figure 3.5). On note cependant que pour les noyaux quadripolaires, la quantitativité n'est pas forcément assurée dans l'analyse RMN. Il serait nécessaire de modifier les conditions de l'acquisition pour s'assurer que celles-ci nous permettent bien de détecter tous les spins, y compris ceux dont l'environnement est très distordu.
Dans le YAG:Ce massif, le rapport théorique entre les populations d'Aluminium de coordinence 4 et 6 est de 1,5. Il est fixé par la structure grenat du YAG. Ce rapport vaut 1,1 pour les nanoparticules de YAG:Ce, ce qui met en évidence une distorsion locale de la structure autour de l'Aluminium. Comme les sites de l'Aluminium sont proches de ceux des Yttrium et Cérium de coordinence 8, cette distorsion structurale est susceptible de modifier les propriétés optiques des Ce^{3+}. On peut également avancer que la forte proportion d'atomes de surface dont l'environnement est modifié par rapport au massif (liaisons coupées...) peut expliquer ce déséquilibre entre les sites tétraédriques et octaédriques.

La taille des particules : MET et DDL

Les nanoparticules obtenues par synthèse glycothermale sont stables dans l'éthanol, ce qui permet de mesurer leur taille par Diffusion Dynamique de la Lumière (DDL) [23]. La taille des nanoparticules en suspension, mesurée après une courte centrifugation à 11 000 rpm pour retirer les plus gros agrégats présents en solution, est de 60 $\pm$ 10 nm.

La figure 3.7 présente des images en Microscopie Electronique à Transmission [24] (MET) d'une suspension diluée de nanoparticules de YAG:Ce dans l'éthanol, déposée sur une grille. On y observe des agrégats de particules primaires de 25 nm de diamètre (insert de la figure 3.7).

22. E.Jr. Morgado, Y.L. Lam, F.L. Nazar, J. Colloid Interface Sci., 1997, 188, 257-269.
23. Instrument de DDL de référence Malvern Zetasizer.
24. MET de référence Philips CM30 Transmission Electron Microscope.

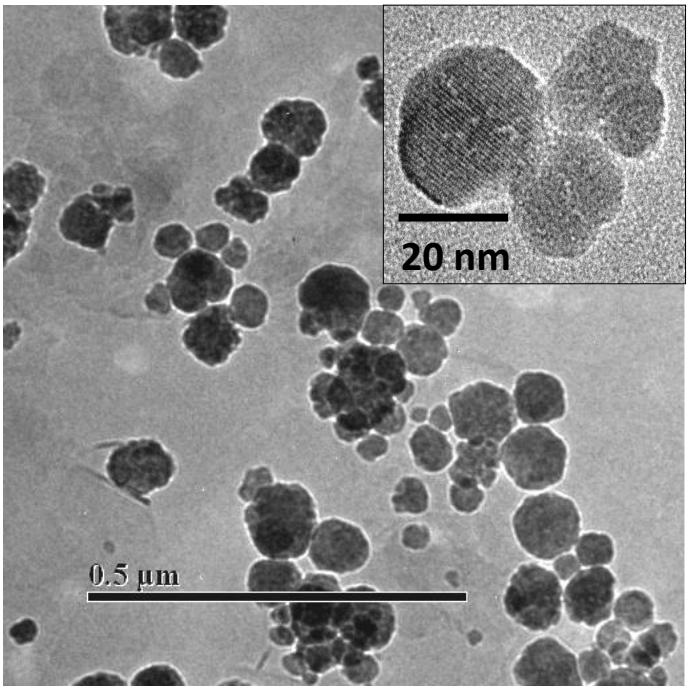


FIGURE 3.7 – Image MET des nanoparticules de YAG:Ce.

La longueur de cohérence L_c des cristallites de YAG a été calculée à partir de la largeur à mi-hauteur du pic (420) du diagramme de DRX, visible pour $2\theta \approx 32°$ sur la figure 3.5. Pour ce faire, l'équation de Scherrer est utilisée. Elle s'exprime de la façon suivante :

$$L_c = \frac{K\lambda}{\beta cos\theta} \tag{3.1}$$

Dans cette expression :

- K est la constante de Scherrer, qui dépend de la morphologie des cristallites et vaut 0,9 pour des cristallites sphériques,
- λ est la longueur d'onde de la raie Kα du cuivre (1,54056 Å),
- β est la largeur a mi-hauteur du pic de diffraction (en radians), corrigée pour tenir compte de la résolution de l'appareil,
- θ est l'angle de diffraction (en radians)

La taille des cristallites de YAG ainsi calculée est de 30 nm, ce qui correspond approximativement à la taille des nanoparticules primaires observées en microscopie. Ces particules primaires forment des agrégats de quelques particules, qui sont détectés en DDL (taille moyenne de 60 nm mesurée en DDL).

3.2.5 Caractérisations optiques des nanoparticules

Spectres de luminescence

Tout comme le YAG:Ce micronique, dont le spectre de luminescence a été présenté au début de ce chapitre (figure 3.1), les nanoparticules peuvent être excitées dans le bleu et réémettre dans le jaune. L'insert de la figure 3.8 (a) correspond à la photographie d'une suspension colloïdale de nanoparticules de YAG:Ce dans l'éthanol, excitée par une diode

bleue. Les spectres d'excitation (pour $\lambda_{em} = 550$ nm) et d'émission (pour $\lambda_{ex} = 450$ nm) du colloïde sont présentés figure 3.8 (a). Deux pics d'excitation peuvent être observés, à 340 et 450 nm, associés respectivement avec les transitions 4f→5d($^2B_{1g}$) et 4f→5d($^2A_{1g}$), telles que représentées sur le diagramme d'énergie figurant à droite des spectres. La figure 3.8 (b) correspond au spectre 2D de luminescence du colloïde : la couleur est représentative de l'intensité de lumière émise par l'échantillon pour différentes longueurs d'onde d'excitation (axe horizontal) et d'émission (axe vertical). Les figures 3.8 (a) et (b) mettent en évidence la présence d'un épaulement du spectre d'excitation des nanoparticules autour de 400 nm, qui n'est pas observé pour le YAG:Ce micronique (insert de la figure (b)). Deux hypothèse peuvent être envisagées pour expliquer cet épaulement : il est probablement dû aux ions Ce^{3+} situés à la surface des particules ou aux ions incorporés dans une autre phase comme $Y_4Al_2O_9$. La luminescence observée met en effet en jeu des orbitales 5d, très sensibles à l'environnement de l'ion. Ainsi, une modification locale de l'environnement du Ce^{3+} peut entraîner un décalage des transitions.

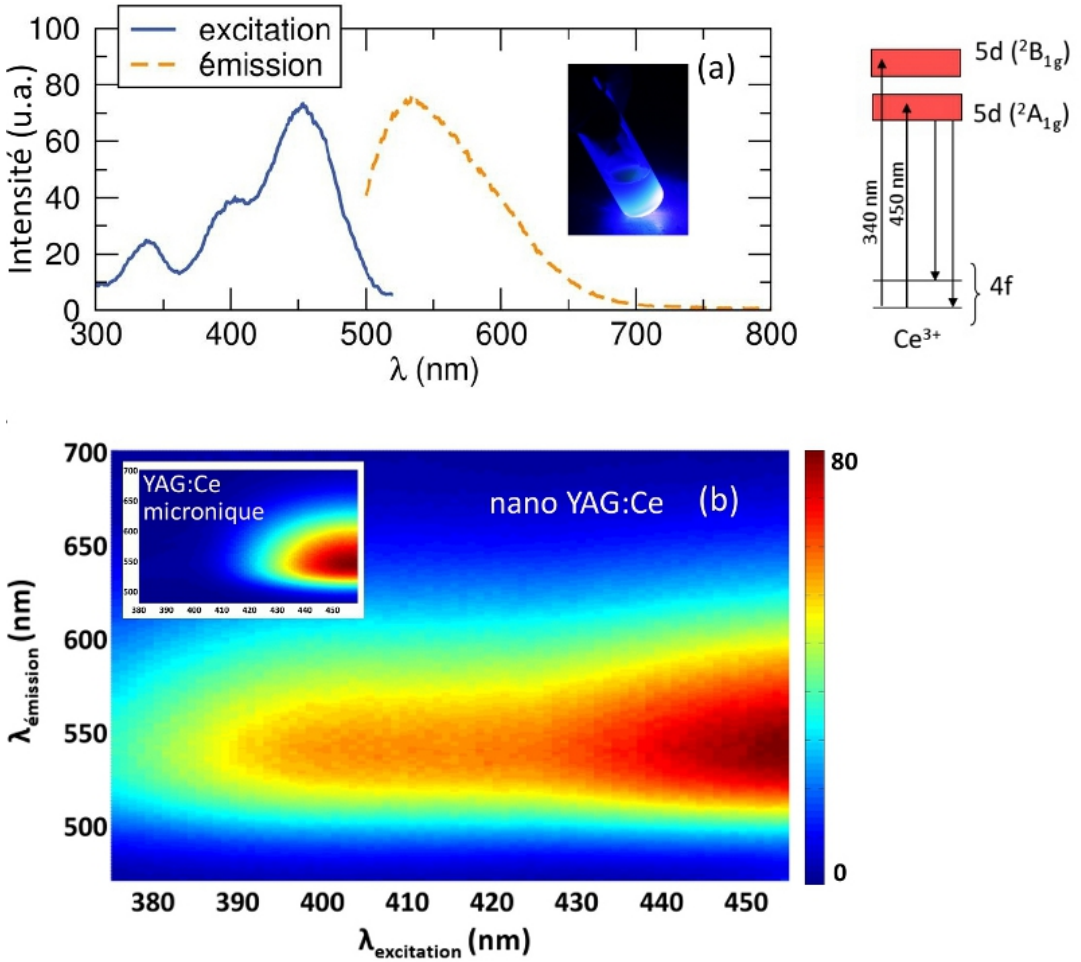


FIGURE 3.8 – (a) Spectres d'excitation ($\lambda_{em} = 550$ nm) et d'émission ($\lambda_{ex} = 450$ nm) d'une suspension colloïdale de nanoparticules de YAG:Ce dans l'éthanol. A droite est schématisé le diagramme d'énergie associé aux transitions mises en jeu. (b) Spectre 2D représentant l'intensité émise par le colloïde en fonction de la longueur d'onde d'excitation (axe horizontal) pour différentes longueurs d'onde d'émission (axe vertical). L'insert représente la même carte 2D de luminescence pour le YAG:Ce micronique de référence.

Rendement interne η des nanoparticules

Pour mesurer le rendement interne (ou rendement quantique) des nanoparticules de YAG:Ce, le procédé de mesure en sphère d'intégration, décrit dans l'annexe A, a été utilisé [25]. La méthode est présentée sur la figure 3.9, qui correspond à la photographie du montage (a) et au schéma de principe de la mesure (b). Pour réaliser cette mesure, les suspensions colloïdales sont séchées et incorporées dans du PDMS. Le mélange est étalé sur une lame de quartz, et recuit quelques minutes à l'étuve. On utilise la raie à 457 nm du laser Argon pour exciter les nanoparticules. La première étape de la mesure consiste à déterminer, sans échantillon à l'intérieur de la sphère, l'intensité du laser détectée en sortie de sphère. Pour ce faire, un filtre passe-bande de la longueur d'onde du laser est placé devant la photodiode. Ensuite, l'échantillon est placé à l'intérieur de la sphère et le signal bleu en sortie de sphère nous permet de calculer l'absorption de l'échantillon par différence avec la mesure précédente. Le filtre passe-bande est ensuite remplacé par un filtre passe-haut pour mesurer la luminescence de l'échantillon. En tenant compte de la transmission imparfaite des filtres et de la réponse spectrale de la sphère, on peut ainsi calculer le rendement interne des particules, défini comme de la rapport du nombre de photons émis par le nombre de photons absorbés (équation 1.1). La barre d'erreur évaluée pour cette mesure est de l'ordre de $\pm$ 5 % mais augmente si l'échantillon est très peu chargé en particules et absorbe très peu.

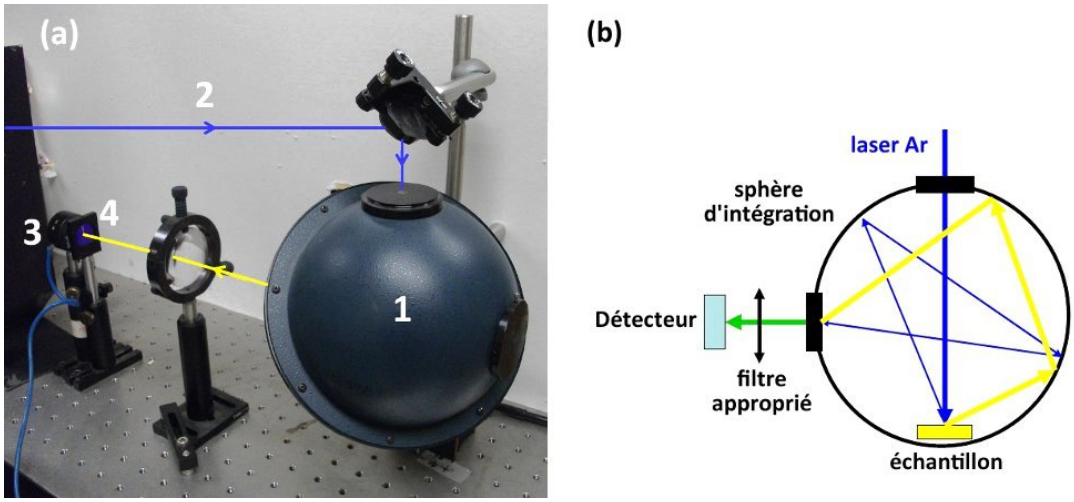


FIGURE 3.9 – Photographie (a) et schéma (b) du montage de mesure de rendement interne.

Les valeurs de rendement quantique mesurées pour les nanoparticules que nous avons synthétisées vont de 25 à 55 %. Elles dépendent non seulement de la durée de la synthèse mais surtout de la manière dont la solution est ensuite traitée (durée et température du séchage...). Par exemple, une poudre séchée pendant une nuit à l'étuve à 60 °C présente un rendement beaucoup moins élevé que le même échantillon séché à température ambiante. La valeur maximale de 55 % a été obtenue pour des particules synthétisées pendant 4 heures, gardées dans le noir et séchées à température ambiante. Cette valeur

25. Expériences réalisées à Santa Barbara, *University of California, Optical Characterization Lab Chemistry and Biochemistry.*

est similaire à celles publiées par Nyman et coll.[26] Le rendement interne des particules microniques de référence a été mesuré sur le même montage et a été évalué à 85 ± 5 %. Cette valeur correspond aux données de la littérature et permet de valider le procédé de mesure.

Pour expliquer la variation du rendement interne avec l'historique de l'échantillon de nanoparticules de YAG:Ce et la différence de rendement interne observée entre les nanoparticules et leur équivalent micronique, il faut prendre en considération deux facteurs : la cristallinité de la matrice YAG et l'état d'oxydation des ions Cérium.

Si la cristallinité de la phase YAG n'est pas parfaite, l'environnement des ions Cérium est distordu et il existe de nombreux défauts, sources de recombinaison non-radiatives qui font diminuer l'efficacité de luminescence du matériau. De plus, la surface des particules peut contenir également de nombreux pièges pour la luminescence (liaisons coupées, sites distordus, groupements hydroxyles). Ceux-ci font baisser le rendement interne du matériau et ont d'autant plus d'importance que le rapport surface/volume du matériau est élevé et donc que les particules sont petites. Ceci explique en partie pourquoi le rendement des nanoparticules est bien inférieur à celui des particules microniques de référence.

D'autre part, les ions Ce^{3+} (de configuration [Xe] $4f^1$) à la surface des particules peuvent être facilement oxydés en Ce^{4+} (de configuration [Xe]) par l'oxygène de l'air. L'oxydation des ions entraîne une diminution de l'absorption de l'échantillon dans le bleu puisqu'il contient moins de Ce^{3+} : les poudres blanchissent et perdent leur couleur jaune. L'intensité émise par l'échantillon est plus faible mais le rendement interne, défini comme le rapport du nombre de photons émis sur le nombre de photons absorbés, devrait rester identique *a priori*. Cependant, les Ce^{4+} peuvent être responsables d'une extinction partielle de la luminescence des Ce^{3+} qui ne sont pas oxydés, telle que Lin et coll. l'ont observée pour (La,Ce)PO_4 et (La,Ce,Tb)PO_4[27]. En effet, les ions Ce^{4+} sont connus pour être de bons pièges pour la luminescence des luminophores et faire considérablement chuter le rendement interne. Le mécanisme d'extinction par les ions Ce^{4+} dans les composés massifs est attribué à un bon recouvrement spectral de la bande de transfert de charge $O^{2-} \rightarrow Ce^{4+}$ et des bandes d'émission du Ce^{3+}. Il en résulte un transfert de charge d'intervalence $Ce^{3+} \rightarrow Ce^{4+}$ efficace, qui entre en compétition avec la recombinaison radiative du Ce^{3+}.

Ainsi, l'oxydation des Ce^{3+} de surface conduit à une diminution du rendement interne. Cette diminution est d'autant plus importante que la surface spécifique du matériau est grande, ce qui constitue la seconde explication de la différence de rendement entre les nanoparticules et leur équivalent micronique. Ceci est d'autant plus vrai que les particules sont très poreuses, comme le montre l'image MET de la figure 3.10. Les nanoparticules présentent donc une forte surface spécifique et une large proportion de Ce^{3+} de surface, très sensibles à l'oxydation.

Enfin, le séchage à l'étuve de la poudre de nanoparticules favorise cette réaction d'oxydation du Ce^{3+} en Ce^{4+}, qui est responsable de la forte variation du rendement interne avec l'historique de l'échantillon.

26. M. Nyman, L.E. Shea-Rohwer, J.E. Martin, P. Provencio, Chem. Mater., 2009, 21, 1536-1542.
27. J. Lin, G. Yao, Y. Dong, B. Park, M. Su, J. All. Comp., 1995, 225, 124-128.

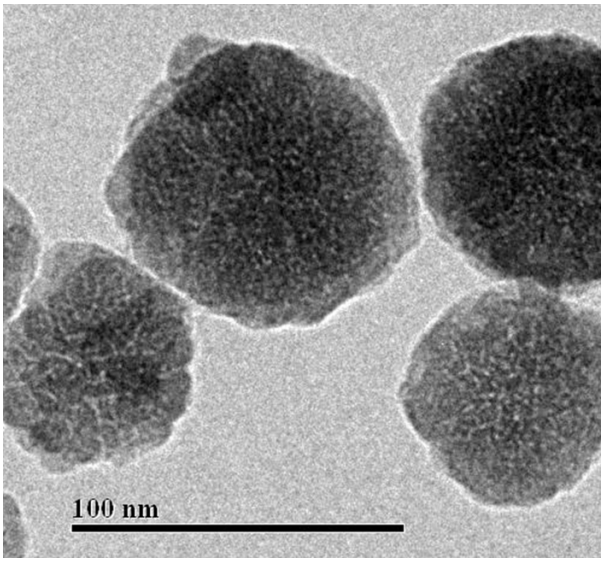


FIGURE 3.10 – Image MET de nanoparticules de YAG mettant en évidence la grande porosité des particules.

Après synthèse, lavage et séchage, nous avons mis en évidence par une analyse en spectroscopie infra-rouge de la surface des particules que de nombreuses molécules d'acétate et de 1,4-butanediol sont présentes à la surface des particules. Ces molécules ont d'ailleurs probablement un effet stabilisateur de la suspension en agissant comme un surfactant. La présence de molécules de solvant à la surface des particules avait déjà été observée dans la littérature par Kasuya et coll. [28] Selon eux, les molécules organiques adsorbées à la surface seraient susceptibles de passiver les défauts de surface et protègeraient les ions de l'oxydation. Lorsqu'elle est dégradée par la chaleur, cette « coque » organique n'assure plus son rôle de protection des Ce^{3+}. Ceci favorise alors la dégradation des propriétés optiques des Cérium de surface.
L'hypothèse de la forte sensibilité des ions Ce^{3+} de surface vis-à-vis de l'oxydation a été confirmée par deux expériences. D'une part, le rendement de luminescence des nanoparticules diminue d'environ un facteur 3 lorsqu'elles sont chauffées à 1000 °C à l'air. Cette observation est surprenante puisque classiquement, un traitement thermique de ce type favorise la cristallisation, fait croître les particules et diminue donc l'importance relative des défauts de surface. On s'attendrait donc à ce que le rendement interne augmente avec le traitement thermique alors qu'on observe l'évolution contraire. En plus de la diminution du rendement interne, on observe également une forte diminution de l'absorption des nanoparticules dans le bleu, qui se traduit par la perte de leur teinte jaune. On attribue ce blanchissement et la perte de rendement de luminescence à l'oxydation des Ce^{3+} en Ce^{4+}, qui ne sont plus protégés par la coque organique qui est éliminée par le traitement thermique. Une analyse thermogravimétrique a en effet permis de vérifier que les composés organiques sont complètement décomposés au cours du recuit à 1000 °C. D'autre part, le rendement de luminescence est divisé par 5 lorsque les nanoparticules subissent un traitement acide, dans une solution d'acide chlorhydrique, qui ne touche *a priori* que les ions Ce^{3+} de surface. On observe également un blanchissement de la solution.

28. R. Kasuya, T. Isobe, H. Kuma, J. Alloys Compd., 2006, 408, 820-823.

Photostabilité des nanoparticules

L'étude du rendement interne des nanoparticules obtenues par voie glycothermale a mis en évidence que leurs propriétés optiques ne sont pas optimales puisqu'elles varient fortement avec l'histoire de l'échantillon. Mais le plus gros inconvénient des ces nanoparticules est leur manque de photostabilité.

La figure 3.11 présente l'évolution temporelle de l'intensité de luminescence des nanoparticules à 550 nm lorsqu'elles sont excitées par une diode bleue (λ_{ex} = 405 nm) pour différentes valeurs de la puissance d'excitation. On observe une perte de 60 % de la luminescence au bout de 10 minutes pour une puissance d'excitation P de 12 W/cm^2, de 65 % pour P = 25 W/cm^2 et de 80 % pour P = 50 W/cm^2. On note que les puissances utilisées sont très élevées afin de réduire le temps de l'expérience, le but étant simplement ici de mettre en évidence l'instabilité.

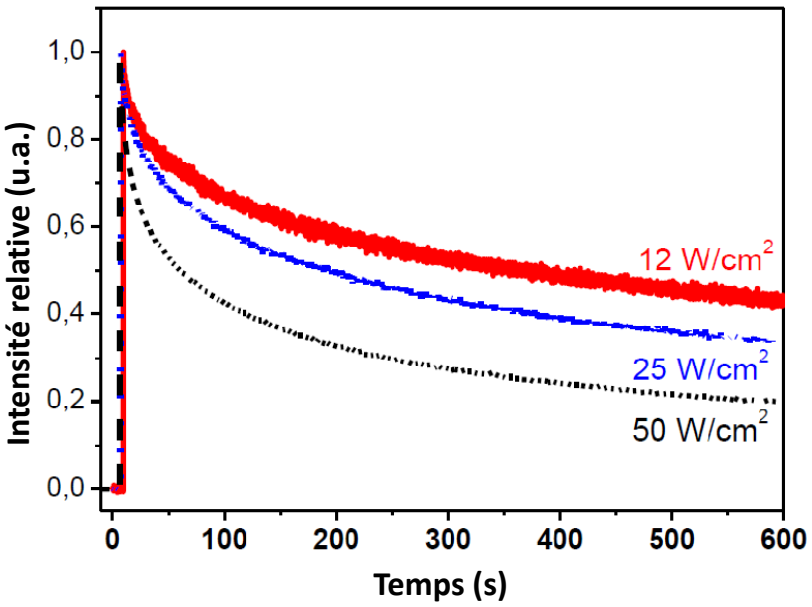


FIGURE 3.11 – Photostabilité de l'émission à 550 nm des nanoparticules de YAG:Ce excitées par une source bleue (λ_{ex} = 405 nm) pour différentes valeurs de la puissance d'excitation.

Des mesures de spectroscopie ont été réalisées avec un microscope confocal équipé d'une enceinte dont on peut faire varier la température et l'atmosphère [29]. Cette étude nous a permis de mettre en évidence que les particules sont beaucoup plus stables sous vide que sous air, comme le montre la figure 3.12. De plus, l'accélération du photoblanchiment induit par une hausse de la température à 200 °C est beaucoup plus prononcée sous air que sous vide. Les nanoparticules sont relativement stables à 200 °C lorsqu'elles sont placées sous vide.

29. Expériences réalisées au Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents à Lyon, avec Christophe Dujardin et Gilles Ledoux.

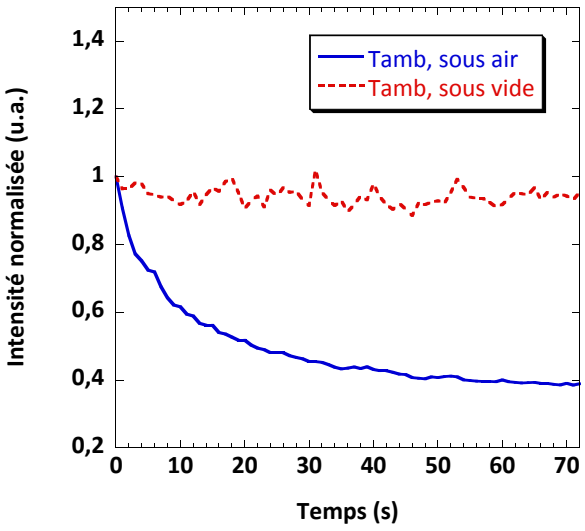


FIGURE 3.12 – Photostabilités des nanoparticules de YAG:Ce sous air (trait continu) et sous vide (trait pointillé).

La dégradation des propriétés optiques des particules a été attribuée à une photo-oxydation, le Ce passant du degré d'oxydation III au degré d'oxydation IV. Pour confirmer cette hypothèse, nous avons mis en évidence que les ions Ce^{4+} formés au cours du photoblanchiment peuvent être réduits chimiquement. Ces deux réactions d'oxydation et de réduction du Cérium peuvent être suivies optiquement puisque la luminescence du Ce^{3+} dépend de son état d'oxydation. En particulier, un recouvrement partiel de la luminescence a été observé lorsque les particules photo-oxydées sont mises en présence d'hydrazine.[30] Pour ce faire, les nanoparticules de YAG:Ce ont été déposées sur une lamelle de quartz. La densité des nanoparticules est ajustée de façon à pouvoir observer des particules isolées. La lamelle est excitée avec la raie à 457 nm d'un laser Argon en microscopie à plein champ[31]. L'émission du Ce^{3+} est sélectionnée à l'aide d'un filtre passe-bande entre 500 et 600 nm. La lamelle est immergée dans un tampon phosphate à pH 7,4. On obtient une image telle que celle présentée figure 3.13 (b). On peut alors sélectionner une particule ou un petit agrégat de particules sur l'image et suivre l'évolution de l'intensité de luminescence d'une particule au cours du temps comme le montre la courbe de la figure 3.13 (a). L'excitation de la particule par le laser induit un photoblanchiment dû à l'oxydation des Ce^{3+} en Ce^{4+} ($1^{ère}$ phase de la courbe de la figure 3.13 (a)). Nous injectons ensuite un agent réducteur pour récupérer des Ce^{3+} et donc une émission jaune. Le réducteur chimique testé ici est l'hydrazine N_2H_4, en solution dans l'eau à une concentration de l'ordre de 10 mM. Les étoiles sur la figure 3.13 (a) localisent dans le temps les injections d'hydrazine dans le support de lamelle. On observe un recouvrement partiel de la luminescence à chaque ajout d'hydrazine, qui indique qu'une

30. Les ions Ce^{4+} pouvant être réduits chimiquement, le suivi de la luminescence d'une particule a une utilité potentielle pour la biologie car il permettrait de quantifier la présence d'agent réducteurs. Le YAG:Ce présente en outre l'avantage de pouvoir être excité dans la gamme bleue du spectre (moins invasive pour les tissus que l'excitation UV). Nous verrons dans la suite que la procédure de *recuit protégé*, développée pour optimiser les propriétés optiques des nanoparticules, stabilise les particules dans l'eau, ce qui est un atout supplémentaire pour la biologie.

31. Expériences réalisées au Laboratoire d'Optique et Biosciences à l'Ecole Polytechnique de Palaiseau avec Markus Schöffel et Antigoni Alexandrou.

partie des Ce^{4+} est réduite en Ce^{3+} par la réaction :

$$Ce^{4+} + N_2H_4 \longrightarrow Ce^{3+} + NH_4^+ + \frac{1}{2}N_2 \tag{3.2}$$

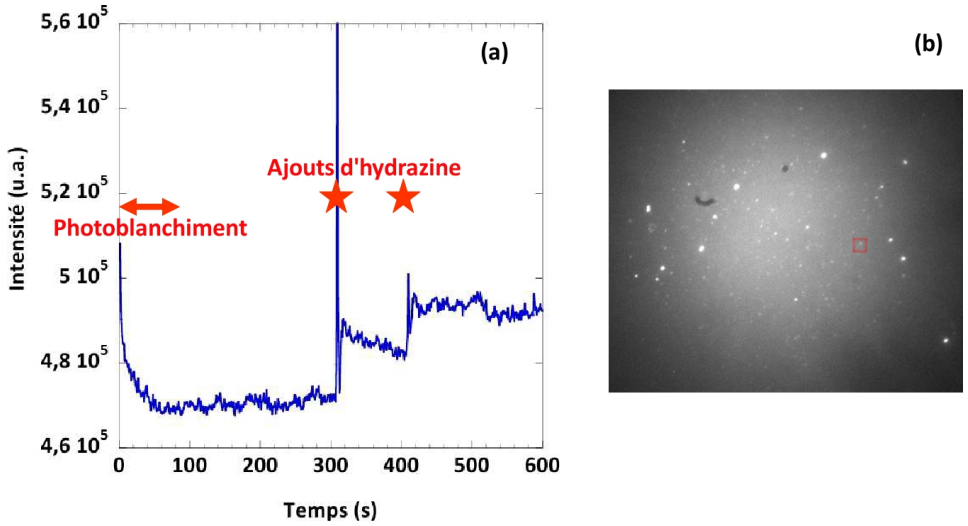


FIGURE 3.13 – (a) Intensité de luminescence d'une particule de YAG:Ce en fonction du temps. La séquence comprend une étape de photoblanchiment, puis 2 ajouts successifs d'hydrazine. (b) La particule observée est localisée sur l'image du microscopie par une rectangle rouge.

Ce résultat confirme bien que la décroissance de la luminescence observée provient d'une oxydation des Ce^{3+} en Ce^{4+} qui est photo-activée.

La dégradation des propriétés optiques des nanoparticules sous irradiation lumineuse a donc été attribuée à une photo-oxydation des ions Ce^{3+} en Ce^{4+}, favorisée par la présence du dioxygène de l'air. La réaction est identique à l'oxydation, favorisée par le chauffage, qui a été discutée dans le paragraphe précédent.

Ce manque de photostabilité des nanoparticules de YAG:Ce synthétisées par voie glycothermale a récemment été confirmé par Kamiyama et coll.[32] Ils observent une perte de 60 % de la luminescence des nanoparticules après 5 heures d'irradiation par une source bleue (λ_{ex} = 450 nm, P = 4,4 mW/cm^2) (figure 3.14 (a), courbe 1) alors que les particules microniques restent parfaitement stables dans les mêmes conditions (cf. insert de la figure 3.14 (a)). Ils confirment également que la présence du dioxygène de l'air est nécessaire à cette dégradation car la stabilité des particules est nettement améliorée lorsqu'elles sont incorporées dans des films scellés. La figure 3.14 (b) illustre ceci en présentant la comparaison de la photostabilité d'un film scellé (courbe 1), avec celle d'un film non scellé (courbe 2) et celle d'une poudre de nanoparticules (courbe 3). Pour résoudre ce problème de photostabilité des nanoparticules de YAG:Ce, Kamiyama et coll. ont proposé de former une couche de passivation de YAG non dopé autour des particules afin de protéger les ions Cérium de surface et limiter leur oxydation. Afin de réaliser cette coquille de YAG, les nanoparticules sont retraitées en autoclave[32]. La

32. Y. Kamiyama, T. Hiroshima, T. Isobe, T. Koizuka, S. Takashima, J. Electrochem. Soc., 2010, 157, J149-J154.

courbe (2) de la figure 3.14 (a) présente la photostabilité de ces particules protégées par la couche de YAG non dopée.

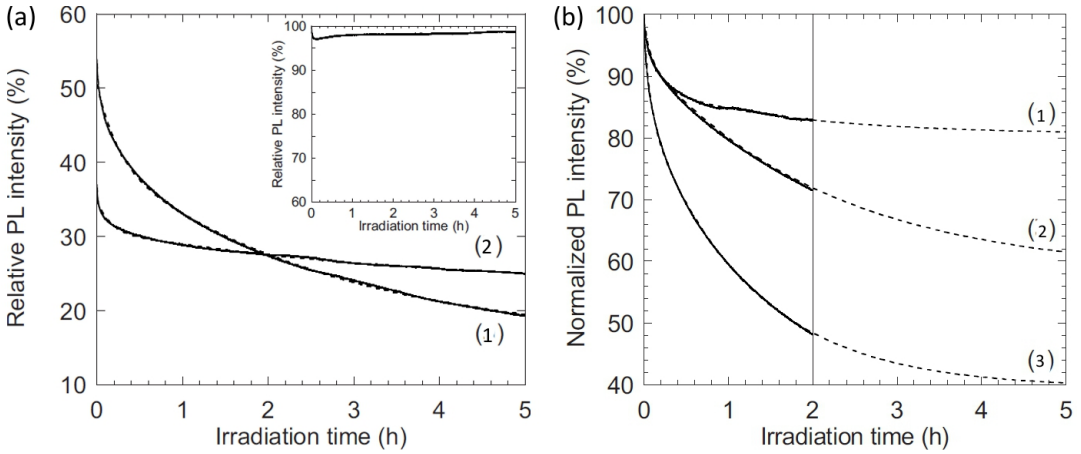


FIGURE 3.14 – (a) Photostabilité d'une poudre de nanoparticules excitée par une source bleue (λ_{ex} = 450 nm, P = 4,4 mW/cm^2, λ_{em} = 530 nm) juste après synthèse (courbe 1) ou après retraitement en autoclave pour former une coquille de YAG non dopé (courbe 2). En insert figure la même mesure pour une poudre micronique, servant de référence. (b) Photostabilité d'un film scellé (courbe 1), d'un film non scellé (courbe 2) et d'une poudre de nanoparticules (courbe 3). Figures tirées de Kamiyama et coll., J. Electrochem. Soc., 2010.[32]

Notre approche diffère de celle proposée par Kamiyama et coll. Nous cherchons à améliorer les propriétés optiques des nanoparticules en limitant la sensibilité des ions Ce^{3+} à l'oxydation. Pour ce faire, notre objectif est d'améliorer la cristallinité des particules, de favoriser la migration des ions à l'intérieur de la structure, réduire la porosité des particules (et donc la proportion d'ions Ce^{3+} à la surface), et d'éliminer les défauts qui piègent la luminescence. Mais ceci ne doit pas se faire au détriment de la taille des particules, qui reste l'atout principal de l'utilisation du YAG sous forme de nanoparticules.
Notre stratégie consiste donc à améliorer les propriétés optiques des nanoparticules synthétisées par voie glycothermale, tout en conservant leur petite taille et leur état de dispersion. Pour ce faire, nous avons mis au point un *recuit protégé*, qui fait l'objet du paragraphe suivant, et qui permet :
- de compléter la formation de la phase YAG,
- d'améliorer la cristallinité des particules tout en conservant leur petite taille et leur état de dispersion,
- de contrôler le degré d'oxydation des ions Cérium.

3.3 Optimisation des propriétés optiques par le *recuit protégé*

3.3.1 Le procédé de *recuit protégé*

Un procédé de *recuit protégé* a été développé ces dernières années dans notre groupe pour permettre un traitement thermique de nanoparticules (YVO_4, TiO_2...) à des tem-

pératures jusqu'à 1000 °C tout en conservant leur taille et leur état de dispersion[33]. L'originalité de ce procédé réside dans l'incorporation des particules dans une matrice de silice mésoporeuse avant de les traiter thermiquement. Ceci permet de recuire les particules à haute température, sans observer de croissance significative des particules par frittage. Le recuit est suivi de la dissolution de la matrice de silice par l'acide fluorhydrique (HF), permettant de redisperser dans l'eau les particules recuites et d'obtenir une suspension colloïdale.
La figure 3.15 résume les grandes étapes du *recuit protégé*. Au départ, les nanoparticules sont en suspension dans l'eau ou l'éthanol selon le matériau utilisé. Elles sont ensuite incorporées dans une matrice de silice mésoporeuse (étape 1). Le composite est alors traité thermiquement en contrôlant les paramètres du recuit afin d'optimiser les propriétés des particules finales (étape 2). Enfin, la silice est dissoute par HF, ce qui permet de redisperser les nanoparticules dans l'eau (étape 3).

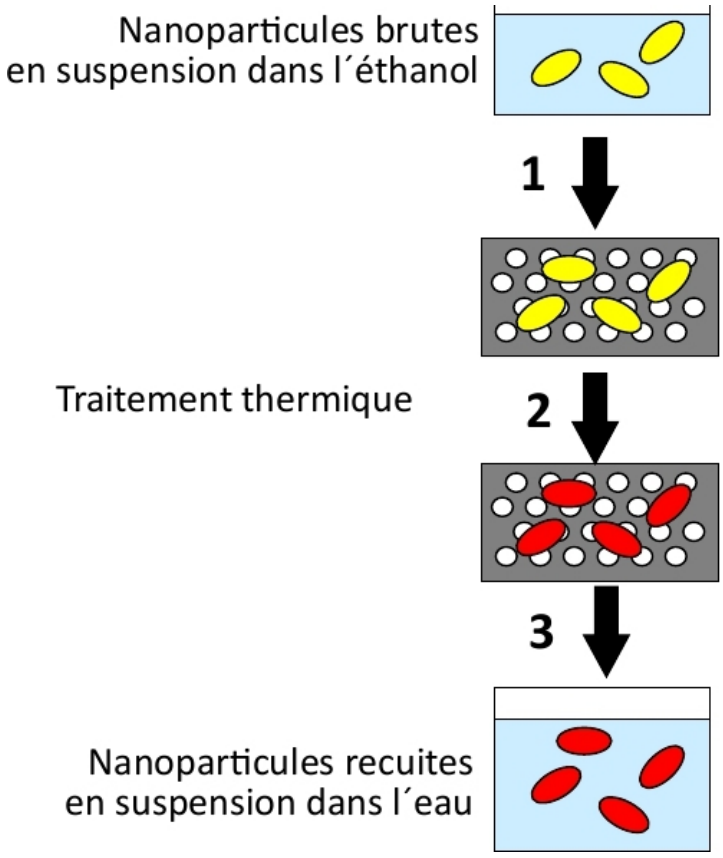


FIGURE 3.15 – Etapes du *recuit protégé* : au départ, les nanoparticules sont stables dans l'éthanol. 1. Incorporation des nanoparticules dans la matrice de silice mésoporeuse. 2. Traitement thermique. 3. Dissolution de la matrice de silice par HF. A la fin du procédé, on obtient une suspension stable dans l'eau.

Durant cette thèse, le procédé a été adapté afin d'améliorer les propriétés optiques des nanoparticules de YAG:Ce synthétisées par voie glycothermale. Les paramètres du recuit (température et atmosphère) ont dû être ajustés afin de compléter la formation de la phase YAG et d'améliorer sa cristallinité tout en gardant le contrôle de l'état d'oxydation

33. G. Mialon, M. Gohin, T. Gacoin, J.-P. Boilot, ACS Nano, 2008, 2, 2505-2512.

des ions Cérium et la possibilité de redisperser les particules après recuit. Les détails du procédé mis au point pour les nanoparticules de YAG:Ce sont détaillés ci-après.

Préparation de la matrice de silice mésoporeuse

La matrice de silice, dans laquelle sont dispersées les particules, est préparée par voie sol-gel. Cette approche permet la dispersion des nanoparticules dans le sol précurseur de silice avant condensation de la matrice. Ce sol est préparé en mélangeant 10 mL de tetraéthylorthosilicate (TEOS), 4,1 mL d'eau à pH 1,25 et 10 mL d'éthanol, correspondant aux proportions molaires 1:5:3,8. On se place ici dans des conditions acides afin de catalyser la polymérisation inorganique des précurseurs et d'obtenir un gel. Le mélange est mis sous agitation pendant 1 heure, au reflux à 60 °C. On obtient alors le sol de silice qui est partiellement condensé à ce stade.
Le précurseur de la matrice de silice mésoporeuse est ensuite synthétisé en mélangeant ce sol de silice avec des molécules tensioactives qui s'auto-organisent en micelles et autour desquelles la silice condense. Les micelles sont ensuite éliminées lors du recuit (elles sont calcinées vers 450 °C) pour laisser apparaître un réseau de pores présentant une organisation périodique. L'intérêt de la porosité dans la matrice servant au traitement thermique est que le réseau poreux possède une grande surface spécifique, qui facilite la dissolution de la matrice par le traitement HF lors de la récupération des nanoparticules en solution. Le tensioactif utilisé est un copolymère tribloc de type poly(éthylène oxyde)-poly(propylène oxyde)-poly(éthylène oxyde), appelé PE6800 et de masse molaire $M \approx 8\ 080$ g/mol. Il se présente sous forme de poudre et est dilué dans l'éthanol à la concentration de 40,4 g/L.
Le précurseur sol-gel de la silice mésoporeuse est finalement obtenu en mélangeant la suspension de nanoparticules de YAG:Ce, le sol de silice et la solution alcoolique de PE6800. Les volumes respectifs sont calculés de façon à respecter un rapport molaire Si/Al de 5 et un rapport PE6800/Al = 0,05. On note que le fait que les nanoparticules soient bien stables dans l'éthanol facilite grandement leur incorporation dans cette solution. La solution obtenue est ensuite séchée jusqu'à l'obtention d'une poudre. Durant le séchage, la silice se condense progressivement pour former un gel qui reste translucide, les particules restant bien dispersées dans la matrice de silice au cours du séchage.

Traitement thermique

La poudre obtenue après séchage du sol composite est broyée. Elle est ensuite traitée thermiquement en contrôlant la température et l'atmosphère du recuit afin d'optimiser les propriétés des particules finales. Le recuit du composite YAG:Ce/SiO_2 s'effectue d'abord à l'air à 1000 °C pendant 12 heures. Il est suivi d'un second recuit, sous atmosphère réductrice (Ar/10 % H_2) à 600 °C pendant 12 heures. Nous reviendrons ci-dessous sur le choix de ces conditions expérimentales.

Redispersion des particules

Après le recuit, la poudre de silice (toujours amorphe) contenant les particules de YAG:Ce est mise en solution pendant 3 heures en présence d'un excès d'acide fluorhydrique (HF) à 5 % (HF/Si = 9). Ce traitement assure la dissolution de la matrice de silice. L'acide et la silice dissoute sont éliminés par des centrifugations successives à

11 000 rpm, une première fois pendant 1 minute puis deux fois pendant 10 minutes. Entre chaque centrifugation, on redisperse les particules dans l'eau. Une suspension stable dans l'eau est finalement obtenue, qui présente une légère couleur jaune, caractéristique des nanoparticules de YAG:Ce.

Justification et optimisation des paramètres du recuit

Les ions Cérium étant très sensibles à l'oxydation, l'optimisation des propriétés optiques des nanoparticules doit passer par une étape de recuit sous atmosphère réductrice. Le composite YAG:Ce/SiO_2 contient de nombreux composés organiques, qui correspondent aux molécules de solvant adsorbées à la surface des particules et au surfactant PE6800 utilisé pour réaliser la structure poreuse de la matrice de silice. Le recuit sous atmosphère réductrice doit donc être précédé d'un premier traitement à l'air afin d'éliminer la matière organique, sans quoi on obtiendrait inévitablement une poudre grise/noire très absorbante, chargée en carbone. Nous allons également profiter de ce recuit pour essayer d'améliorer la cristallinité des particules.
L'analyse thermogravimétrique de la poudre composite YAG/silice non recuite est présentée figure 3.16. La mesure a été effectuée à l'air. Une perte de matière organique est observée lorsque le composite est chauffé entre 200 °C et 500 °C. Ce résultat suggère qu'un recuit à l'air à 600 °C, ou au-dessus, est nécessaire pour éliminer complètement la matière organique. La question est alors de savoir pour quelle température de recuit, supérieure ou égale à 600 °C, les propriétés optiques des nanoparticules obtenues sont les meilleures, sachant que le recuit est susceptible de modifier la cristallinité des particules, l'insertion des Ce dans la structure et le degré d'oxydation des ions Ce.

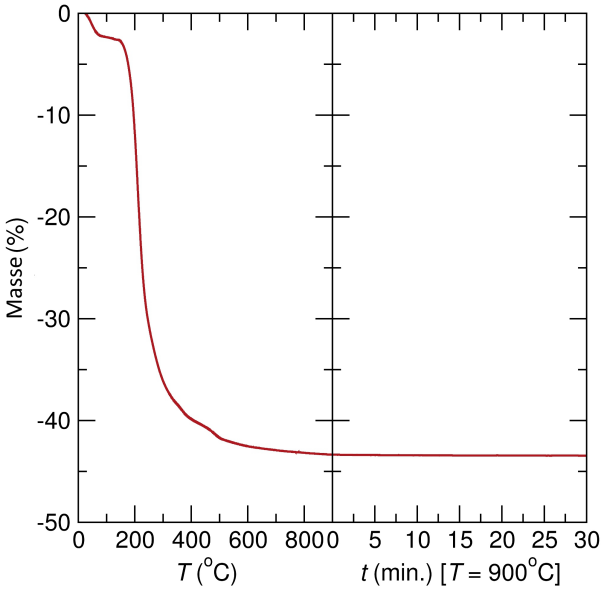


FIGURE 3.16 – Analyse thermogravimétrique du composite YAG/SiO_2.

Afin de répondre à cette question, les propriétés optiques des nanoparticules sont étudiées en fonction de la température de recuit. Pour réaliser une comparaison quantitative des échantillons ayant subi différents traitements, chaque solution est séchée, mélangée à 5 % en masse à du KBr et pressée en pastilles. Des mesures quantitatives ne

sont en effet pas possibles en solution car la concentration des suspensions est difficile à évaluer et les solutions comparées ne contiennent pas toujours la même quantité de matériau luminescent. D'autre part, les mesures sur poudres sont très dépendantes de la façon dont les poudres sont compactées dans le porte-échantillon et de leur état de surface. Au contraire, sous forme de pastilles, les mesures sont plus reproductibles car les échantillons présentent la même microstructure et contiennent la même quantité de matériau luminescent. Ceci rend possible la comparaison des échantillons entre eux, en se basant sur une mesure simple de la luminescence au spectrofluorimètre et permet d'éviter d'effectuer, pour chaque échantillon, la mesure exacte du rendement interne en sphère d'intégration.
Les points noirs de la figure 3.17 représentent l'intensité de luminescence émise par des pastilles contenant des nanoparticules de YAG:Ce qui ont été incorporées dans une matrice de silice mésoporeuse et recuites à l'air à 600 °C, 800 °C et 1000 °C. Seul le point à 1300 °C correspond à un recuit des particules sans incorporation préalable dans une matrice de silice, qui commence à réagir avec le YAG au-dessus de 1000 °C. On observe qu'après un recuit à une température comprise entre 600 °C et 800 °C, quasiment aucune luminescence n'est détectée. Cette forte diminution de la luminescence pourrait être due à un départ des ions Ce^{3+} du solide (ce qui est peu probable). Nous avons privilégié l'hypothèse de l'oxydation des ions Ce^{3+} en Ce^{4+}. Cette oxydation, que nous avons déjà évoquée précédemment (partie 3.2.5), touche essentiellement les ions en surface qui y sont plus sensibles. L'absence de luminescence après un recuit à 600 °C montre que les Ce^{4+} formés inhibent la luminescence des Ce^{3+} qui sont bien insérés dans la structure et n'ont pas été oxydés. L'intensité de luminescence augmente de nouveau pour des températures de recuit supérieures à 800 °C. On observe en effet sur la figure 3.17, qu'à partir de 800 °C et jusqu'à 1300 °C, l'efficacité de luminescence augmente avec la température de recuit. Sachant que le YAG est un matériau réfractaire et nécessite de très hautes températures pour cristalliser, l'augmentation de la luminescence avec la température du recuit peut être due à l'achèvement de la formation de la phase YAG et à l'amélioration de sa cristallinité avec une diminution du nombre de défauts. Ceci sera rediscuté lors de l'étude structurale des nanoparticules recuites, qui fera l'objet de la partie 3.3.2. Mais il est difficile de savoir si c'est véritablement l'amélioration de la cristallinité qui permet de récupérer la luminescence du Ce^{3+}. En effet, le recuit induit également une densification des particules accompagnée d'une diminution de leur surface spécifique, ce qui diminue la proportion d'ions Ce^{3+} à la surface des particules. De plus, des températures élevées sont susceptibles d'induire une réduction spontanée des Ce^{4+} en Ce^{3+} qui sont réinsérés dans le solide, ce qui est classiquement observé dans CeO_2 [34].

Une limite du procédé provient de la cristallisation de la matrice de silice en cristobalite, observée pour des températures de recuit supérieures à 1000 °C et qui empêche l'élimination complète de la matrice de silice par le traitement HF. Dans ce cas, il est alors impossible de redisperser les nanoparticules après recuit. A très haute température, on observe également la formation de composés aluminosilicates, signes d'une interaction entre la silice et le YAG:Ce. Pour ces raisons, les traitements thermiques seront limités à 1000 °C.

34. P.J. Schmitz, R.K. Usmen, C.R. Peters, G.W. Graham, R.W. McCabe, Appl. Surf. Sci., 1993, 72, 181-187.

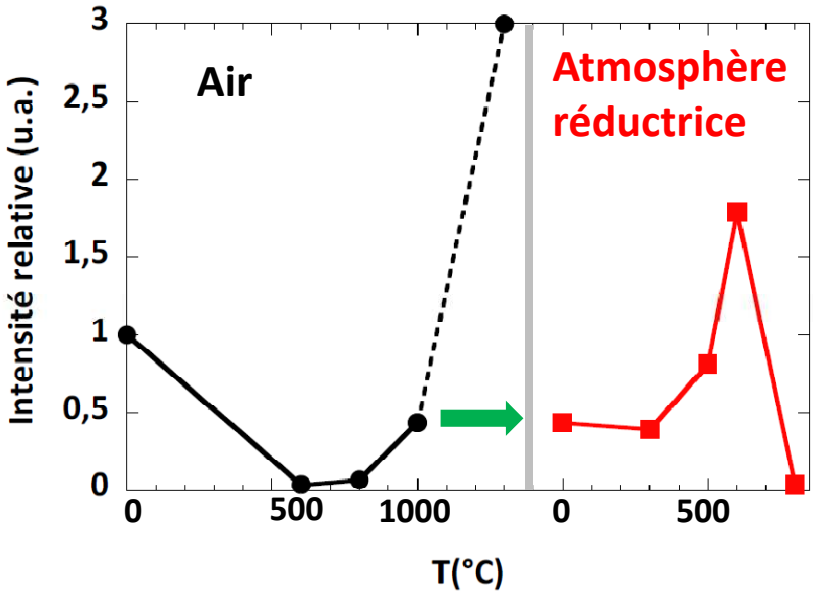


FIGURE 3.17 – Evolution de l'efficacité de luminescence des ions Ce en fonction de la température du recuit à l'air (courbe noire) et sous atmosphère réductrice Ar/H_2 (courbe rouge) pour des nanoparticules de YAG:Ce incorporées dans une matrice de silice mésoporeuse. Seul le point à 1300 °C correspond à un recuit des nanoparticules à l'air sans matrice de silice.

Ainsi, afin d'éliminer la matière organique et améliorer la cristallinité de la phase YAG tout en évitant la cristallisation de la silice et en conservant le plus possible les propriétés optiques des particules, nous avons choisi de réaliser un premier recuit sous air, à 1000 °C, pendant 12 heures.

Après cette étape de recuit sous air, la luminescence des nanoparticules est plus faible que celle des particules initiales, à cause de l'oxydation partielle des Ce^{3+} de surface en Ce^{4+}. On observe sur la figure 3.17 qu'elle correspond environ à 30 % de la luminescence initiale. Afin d'améliorer ses propriétés de luminescence, le composite $YAG:Ce/SiO_2$ est ensuite recuit sous atmosphère réductrice, constituée d'un mélange Ar/10 % H_2, appelé noxal. La courbe rouge de la figure 3.17 présente la luminescence de pastilles formées de nanoparticules de YAG:Ce incorporées dans la silice, recuites sous air à 1000 °C pendant 12 heures puis recuites sous noxal à différentes températures pendant 12 heures. On atteint une luminescence maximale pour un recuit à 600 °C. Ce comportement est similaire à celui des ions Cérium dans d'autres matériaux que le YAG. On trouve par exemple, dans la littérature, qu'un recuit à 600 °C sous atmosphère réductrice d'oxydes CeO_2 entraîne la réduction des Ce^{4+} en Ce^{3+} et une modification de la structure[35]. Au-delà de 600 °C, la poudre devient gris-noire, probablement à cause de la formation de composés déficients en oxygène. Cette couleur très sombre de la poudre rend impossible toute détection de luminescence.

La première étape de recuit du composite à l'air sera donc suivie d'un second recuit de 12 heures, sous atmosphère réductrice (Ar/10 % H_2), à une température de 600 °C.

35. R.K. Singhal, P. Kumari, A. Samariya, S. Kumar, S.C. Sharma, Y.T. Xing, E.B. Saitovitch, Appl. Phys. Lett., 2010, 97, 172503.

En résumé, le procédé de *recuit protégé* se déroule suivant 4 étapes :

1. incorporation des nanoparticules dans la silice mésoporeuse,
2. recuit du composite à l'air à 1000 °C, pendant 12 heures pour assurer la complète formation de la phase YAG et sa cristallisation,
3. recuit du composite sous atmosphère réductrice à 600 °C, pendant 12 heures pour favoriser la réduction des Ce^{4+} en Ce^{3+},
4. dissolution de la silice par HF et redispersion des particules dans l'eau.

La suite du chapitre correspond à la mise en évidence des modifications structurales et optiques induites par ce *recuit protégé*.

3.3.2 Modifications structurales associées au recuit

Par souci de clarté, nous utiliserons, dans la suite du chapitre, les expressions « particules brutes » et « particules recuites » pour désigner les nanoparticules de YAG:Ce respectivement après synthèse et à la fin du procédé de *recuit protégé* (incluant traitements thermiques et dissolution de la silice par HF).

Diffraction des rayons X

Les poudres obtenues par séchage des suspensions de nanoparticules brutes et recuites ont pu être caractérisées en DRX à la source synchrotron « Advanced Photon Source » du Argonne National Laboratory, à Chicago [36]. Les phases parasites de boehmite et $Y_4Al_2O_9$, présentes dans le diagramme de diffraction des particules brutes (figure 3.18 (a)), sont transformées en YAG durant le traitement thermique. En effet, les particules recuites correspondent exclusivement à la phase YAG, comme le montre le diagramme de DRX présenté figure 3.18 (b). Le diagramme enregistré sur les particules recuites présente toutefois une large bande autour de 23°, correspondant à de la silice amorphe qui persiste après le traitement HF sous forme d'une fine couche autour des particules, comme le montrera une étude par MET (figure 3.20).

Le paramètre de maille, obtenu grâce à l'analyse Rietveld, est de 12,0785(1) Å pour les particules brutes et décroît à 12,01410(3) Å pour les particules recuites. Cette valeur est plus proche de celle du YAG micronique de référence pour lequel le paramètre de maille vaut 12,01300(1) Å. Cette diminution du paramètre de maille lors du recuit avait déjà été observée par Hosokawa et coll. pour un traitement thermique à 1000 °C dans l'air [37]. Dans cet article, ces variations du paramètre de maille ont été attribuées à la présence de multiples pores, associés à des groupements hydroxyles de surface, qui entraînerait une expansion du paramètre de maille, ce qui a déjà été observé pour d'autres systèmes [38].

36. Ces mesures de DRX ont été effectuées grâce à Ram Seshadri, en transmission et à température ambiante sur la ligne 11-BM de l'Advanced Photon Source du Argonne National Laboratory à une énergie d'environ 30 keV, $\lambda = 0{,}413960$ Å.
37. S. Hosokawa, Y. Tanaka, S. Iwamoto, M. Inoue, J. Alloys Compd., 2008, 451, 309–313.
38. I.F. Guilliat, N.H. Brett, J. Mater. Sci., 1970, 5, 615-617.

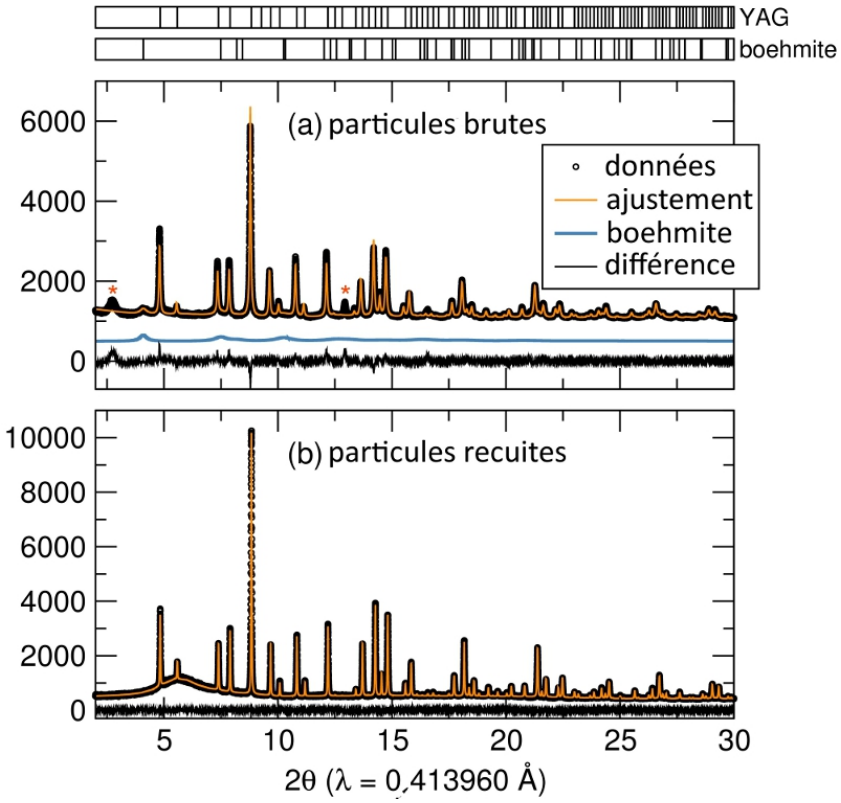


FIGURE 3.18 – Diagrammes de DRX (Source synchrotron, λ = 0,413960 Å) et analyse Rietveld correspondante pour (a) les particules brutes et (b) les particules recuites. Les données expérimentales sont présentées (cercles), ainsi que l'ajustement Rietveld (en orange), la contribution de la boehmite (en bleu) et la différence entre les données expérimentales et l'ajustement (en noir sous le diagramme). Les lignes verticales au-dessus du diagramme correspondent à la position des pics attendus pour les phases YAG ($Y_3Al_5O_{12}$) et boehmite (AlO(OH)). Les astérisques correspondent à la phase $Y_4Al_2O_9$.

Analyse RMN de l'Aluminium 27

La figure 3.19 superpose les spectres RMN des particules brutes et recuites. Les acquisitions ont été réalisées dans les mêmes conditions que celles décrites dans la partie 3.2.4 [39].

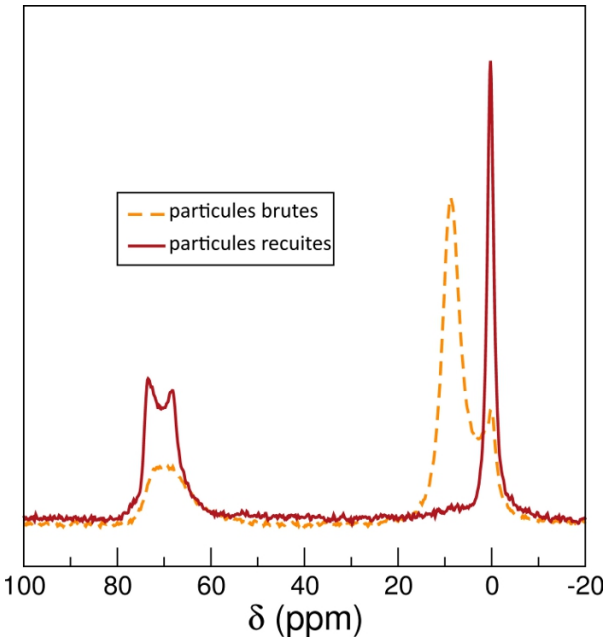


FIGURE 3.19 – Spectres RMN de l'^{27}Al mesurés sur les nanoparticules de YAG:Ce brutes et recuites.

On observe tout d'abord la disparition d'un pic après recuit, qui avait été attribué à la boehmite ou ses dérivés. De plus, les pics correspondant aux sites octaédriques ($\delta \approx 0$ ppm) et tétraédriques ($\delta \approx 75$ ppm) de l'Aluminium dans la phase YAG ($Y_3Al_5O_{12}$) deviennent beaucoup plus fins et mieux définis après le recuit. Ceci constitue la preuve d'un environnement plus homogène autour de l'aluminium, qui peut s'expliquer par l'amélioration de la cristallisation de la phase YAG et l'élimination de la plupart des distorsions structurales lors du recuit. Le rapport entre les populations de coordinence respectives 4 et 6 passe de 1,1 pour les particules brutes (cf. partie 3.2.4) à 1,3 pour les particules recuites et se rapproche ainsi de la valeur de 1,5 attendue pour le matériau massif. Là encore, ce résultat prouve que la cristallinité du YAG est améliorée par le recuit.

Morphologie des particules

La longueur de cohérence des cristallites de YAG, mesurée à partir de la largeur à mi-hauteur du pic (420) du diagramme de DRX (partie 3.1), est de 30 nm pour les particules brutes et augmente légèrement, jusqu'à 55 nm pour les particules recuites. Cette valeur est en bon accord avec la taille des particules recuites mesurée par DDL et MET (figure 3.20). On note qu'elle correspond également à la taille des nanoparticules brutes mesurée en DDL. Ainsi, lors du recuit, la cristallisation est améliorée et les cristallites grossissent.

39. Rotation à l'angle magique à une vitesse de 24 kHz, acquisition de 192 impulsions de 30°, d'une durée de 1 µs et avec un temps de répétition de 35 s.

Les particules primaires frittent et coalescent mais cette croissance est limitée à la taille des agrégats qui sont bien séparés entre eux par la matrice de silice. En effet, dans la suspension de particules brutes, les particules primaires de 25 nm forment des agrégats de 50 à 75 nm, qui sont mesurés en DDL. En revanche, les particules recuites sont approximativement de la même taille mais constituent un seul cristallite, puisque la longueur de cohérence des cristallites (obtenue par la formule de Scherrer à partir des données de DRX) correspond approximativement à la taille des particules mesurée par DDL. Un agrégat de particules primaires forme après recuit une particule encapsulée dans une fine coquille de silice ayant résisté au traitement HF. Cette coquille est visible par exemple sur la figure 3.20, à droite. Elle est la cause de la bosse observée sur le diagramme de DRX des particules recuites (figure 3.18 (b)). Elle rend les particules stables dans l'eau, au contraire des particules brutes qui sont stables uniquement dans des solutions alcooliques. Le potentiel zéta des particules redispersées dans l'eau après le recuit a été mesuré à pH 2,5. Il vaut $\zeta = +38$ mV, preuve de la stabilité colloïdale des nanoparticules dans l'eau.

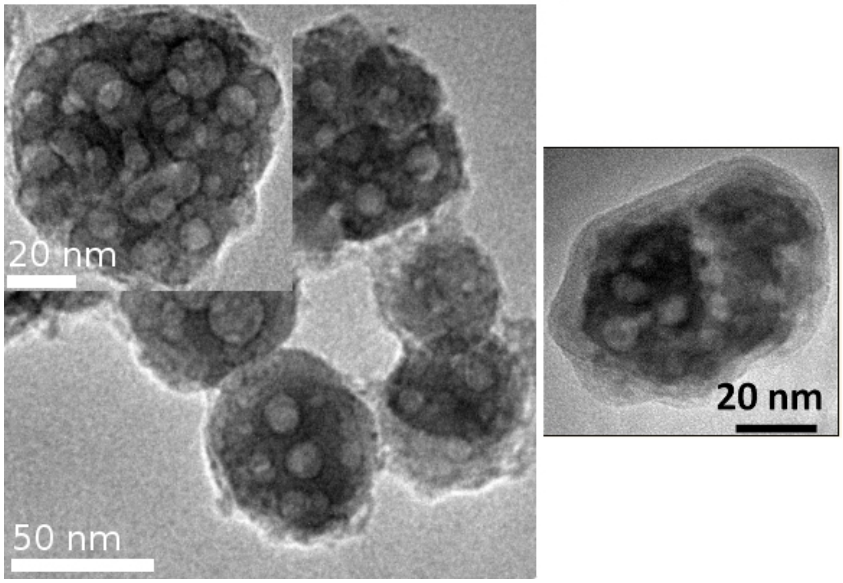


FIGURE 3.20 – Images MET des nanoparticules recuites après dissolution de la matrice de silice. L'image de gauche met en évidence la fine couche de silice qui persiste autour de certaines particules.

Les particules recuites présentent une morphologie très différente de celle des particules brutes. Tous les petits pores visibles dans les particules brutes (cf figure 3.10) ont diffusé à l'intérieur des particules pendant le recuit, pour former des cavités, appelées « retassures » en métallurgie (figure 3.20). On observe donc une croissance de gros pores à partir d'un ensemble de pores plus petits qui coalescent, ce qui fait penser à un mûrissement d'Ostwald. On note que ce phénomène peut être simulé en utilisant une équation de diffusion modifiée, l'équation de Cahn-Hilliard, classiquement utilisée pour décrire les processus de séparation de phase. La figure 3.21 illustre le type d'évolution qui peut être simulée en laissant diffuser les pores au sein du matériau, dont l'état initial est un agrégat avec des défauts placés aléatoirement. Ces défauts condensent pour former des trous qui deviennent rapidement circulaires. Si on laisse le système évoluer plus longtemps dans la simulation, les trous disparaissent puisqu'ils migrent vers la surface.

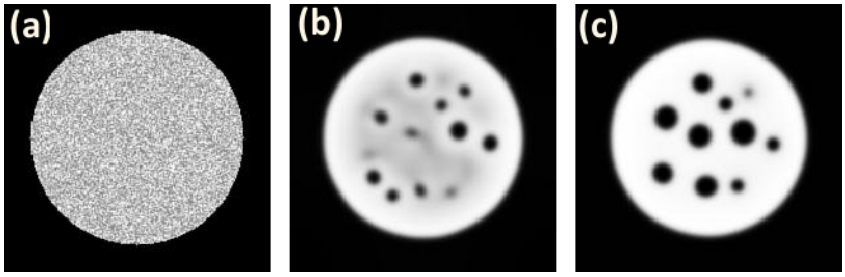


FIGURE 3.21 – Simulation illustrant l'évolution d'une particule formée au départ d'un agrégat de petits grains et de défauts placés aléatoirement. (a) Etat initial. (b) et (c) croissance des pores de type « mûrissement d'Ostwald » et formation de retassures. Images réalisées par Mathis Plapp.

Même si les pores observés sont gros, le recuit n'a pas été sans effet sur la surface spécifique des particules. Je n'ai pas effectué de mesures de surface spécifique par BET des nanoparticules brutes et recuites mais la morphologie des particules n'est pas sans rappeler une étude dans laquelle la surface spécifique des particules a été mesurée[40]. Dans cet article, Hosakawa et coll. effectuent un recuit à 1000 °C pendant 30 minutes de nanoparticules de différents matériaux synthétisés par voie glycothermale, dont des particules de YAG. Dans leur cas, le recuit ne se fait pas dans une matrice de silice : les particules ne peuvent donc pas être redispersées. Ceci dit, l'évolution de la surface spécifique des particules avec le recuit est intéressante. Hosokawa et coll. observent que les particules de YAG après synthèse sont très poreuses et mesurent, par la technique BET, une surface spécifique de 80 m^2/g . Cette valeur est bien supérieure à la surface de 47 m^2/g, calculée en supposant que chaque particule est sphérique et que son diamètre correspond à la taille des cristallites (28 nm dans leur cas). En revanche, la mesure de la surface spécifique en BET des particules recuites est très proche de la valeur calculée en supposant que chaque particule est sphérique et que son diamètre correspond à la taille des cristallites. Cette faible valeur de la surface spécifique montre que les particules sont faiblement poreuses après recuit et donc que la porosité est fermée. La figure 3.22 présente les images MET avant et après recuit, tirées de l'article d'Hosakawa. On observe sur l'image MET après recuit (figure (b)) que les particules contiennent de gros pores sphériques tels que ceux visibles sur les nanoparticules de YAG ayant subi le *recuit protégé* dans la silice (figure 3.20).

La similarité de la morphologie de nos particules avec celles de Hosakawa et coll. suggère que les particules recuites dans la silice présentent une surface spécifique bien inférieure à celle des particules brutes et que la porosité persistante est fermée. Le recuit permettrait donc de diminuer la surface spécifique des particules. Un recuit à une température supérieure à 1000 °C pourrait éventuellement réduire cette porosité, mais comme nous l'avons mis en évidence précédemment, nous sommes limités à 1000 °C à cause de la réaction entre les particules et la silice. Il serait toutefois possible d'envisager un recuit plus long afin de laisser diffuser les pores vers la surface pour les éliminer.

40. S. Hosokawa, Y. Tanaka, S. Iwamoto, M. Inoue, J. Alloys Compd., 2008, 451, 309-313.

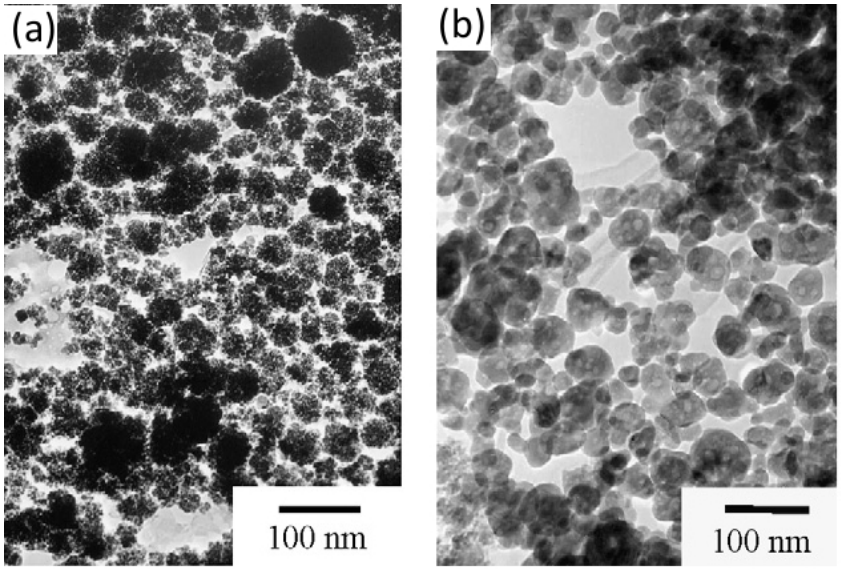


FIGURE 3.22 – Images MET des nanoparticules de YAG synthétisées par voie glycothermale avant (a) et après recuit à 1000 °C pendant 30 minutes (b). Images tirées de Hosokawa et coll., J. Alloys Compd., 2008.

La schéma de la figure 3.23 récapitule l'effet du *recuit protégé* sur la morphologie des particules.

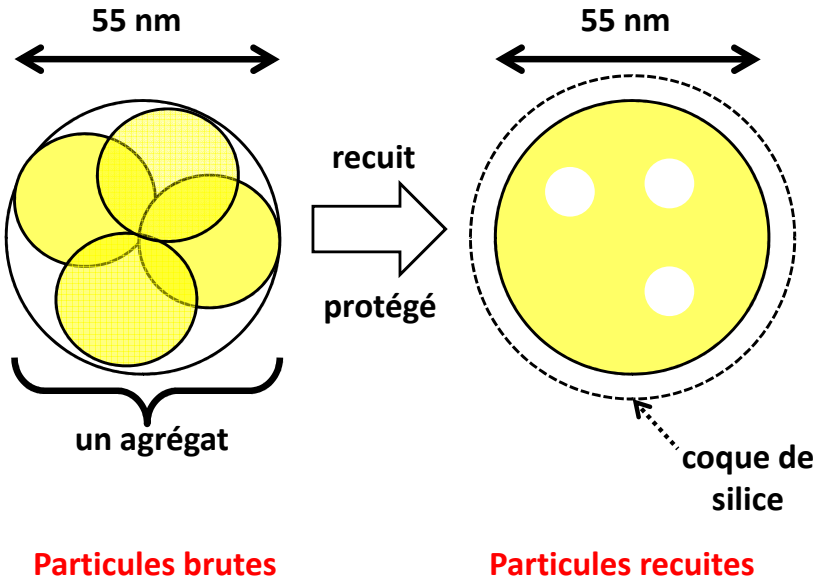


FIGURE 3.23 – Schéma résumant l'effet du *recuit protégé* sur la morphologie des particules.

Nous avons mis en évidence les modifications structurales des nanoparticules de YAG:Ce induites par le *recuit protégé*. Les analyses de DRX et RMN montrent que la formation de la phase YAG est achevée au détriment des phases parasites présentes dans les échantillons brutes. La cristallinité est également améliorée. De plus, le recuit a permis de diminuer la surface spécifique des particules, et donc la proportion d'ions Cérium en surface, plus sensibles aux réactions d'oxydation. La partie suivante présente l'effet du *recuit protégé* sur les propriétés optiques des nanoparticules de YAG:Ce.

3.3.3 Evolution des propriétés optiques avec le recuit

Rendement interne des nanoparticules

Pour observer l'évolution des propriétés optiques avec le recuit, nous reprenons la méthode des pastilles pour effectuer une comparaison quantitative des échantillons (cf. partie 3.3.1). Les valeurs de l'intensité de luminescence mesurées pour des nanoparticules recuites à l'air à différentes températures ont été présentées figure 3.17. Il a en effet été mis en évidence, dans la partie 3.3.1, que l'intensité de luminescence décroît fortement entre 600 et 800 °C. Cette décroissance a été attribuée à une oxydation partielle des Ce^{3+} de surface en Ce^{4+} lors du recuit à l'air.
Quand la température du recuit est supérieure à 800 °C, la luminescence réaugmente. Plusieurs hypothèses peuvent être proposées pour expliquer cette augmentation de la luminescence :

- d'une part, la formation de la phase YAG est achevée, avec la transformation des phases parasites en YAG, et sa cristallinité est améliorée. Les ions Cérium sont forcés de prendre le degré d'oxydation III afin de rentrer dans la structure et de substituer les ions Y^{3+},
- d'autre part, ce recuit s'accompagne d'une diminution de la surface spécifique et donc du nombre de Cérium de surface, davantage sensibles aux réaction d'oxydation,
- enfin une réduction spontanée des Ce^{4+} peut avoir lieu à haute température, réaction qui est observée pour CeO_2 [41].

A 1000 °C, on récupère alors la luminescence perdue aux températures inférieures mais pas complètement car la luminescence des Cérium de surface n'est pas récupérée.

La figure 3.24 présente les spectres d'excitation des pastilles contenant les particules brutes (courbe pointillée orange), les particules ayant subi le recuit à 1000 °C à l'air (courbe bleue) et les particules ayant subi la totalité du procédé de *recuit protégé* (courbe marron). Ces spectres ont été mesurés pour une longueur d'onde d'émission de 550 nm. L'efficacité de luminescence des particules après le recuit à l'air est plus faible que celle des particules de départ, ce qui a été expliqué précédemment. Nous nous intéressons ici plus spécifiquement aux caractéristiques spectrales de la luminescence des nanoparticules.

41. P.J. Schmitz, R.K. Usmen, C.R. Peters, G.W. Graham, R.W. McCabe, Appl. Surf. Sci., 1993, 72, 181-187.

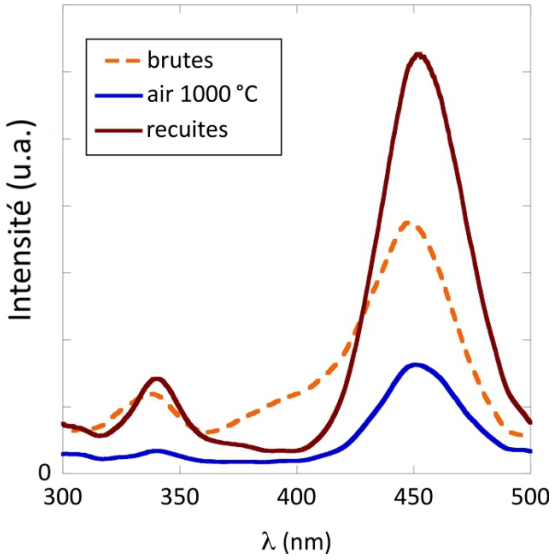


FIGURE 3.24 – Evolution du spectre d'excitation (λ_{em} = 550 nm) pour des pastilles formées avec les nanoparticules aux différentes étapes du procédé.

On retrouve dans le spectre d'excitation les 2 pics correspondant aux transitions 4f→5d($^2B_{1g}$) et 4f→5d($^2A_{1g}$). L'épaulement autour de 400 nm, qui avait été mis en évidence pour les particules brutes, disparaît au cours du premier recuit à l'air, ce qui n'a pas été encore complètement expliqué et peut être dû :

- à la disparition des Ce^{3+} de surface,
- à la transformation des phases parasites en YAG.

Le traitement en atmosphère réductrice permet de récupérer la luminescence initiale en réduisant les Ce^{4+} de surface en Ce^{3+}. L'efficacité de luminescence finale est même meilleure que l'efficacité initiale comme le montre la figure 3.24. De nouveau, deux hypothèses peuvent être apportées :

- le matériau présente davantage de phase YAG (cristallisée à partir des phases parasites de départ) et une meilleure cristallinité : il y a donc plus de Cérium insérés dans le YAG et moins de défauts qui constituent des pièges pour la luminescence.
- la surface spécifique des particules est fortement diminuée par le recuit.

L'amélioration de l'efficacité de luminescence par le *recuit protégé* est confirmée par la mesure du rendement interne η des particules recuites. Celui-ci vaut 60 ± 5 %, même pour des particules synthétisées pendant 3 heures et séchées à l'étuve et qui présentaient un rendement avant recuit de 25 %. Alors que le rendement interne des particules brutes est très dépendant de l'historique de l'échantillon (durée de synthèse, conditions de séchage et de conservation, cf. partie 3.2.5), le rendement mesuré pour les particules recuites est beaucoup moins dépendant de ces paramètres.

> Le rendement interne, mesuré pour les particules recuites à la fin du procédé, atteint 60 ± 5 %, grâce à l'amélioration de la cristallinité du YAG et au contrôle du degré d'oxydation des ions Cérium. On ne trouve pas de valeurs de rendement supérieures dans la littérature pour des nanoparticules de YAG:Ce.

On rappelle que le rendement interne du YAG:Ce massif a été mesuré à 85 % sur le même montage expérimental. La différence de rendement qui persiste entre les nanoparticules et le massif peut provenir d'effets de surface et de la présence de Ce^{4+}

qui subsistent en surface et entraînent une extinction partielle de la luminescence. Mais il a de toute façon été montré que des nanoparticules, aussi parfaites soient-elles, ne peuvent pas atteindre des rendements internes aussi élevés que leur équivalent massif à cause d'effets diélectriques qui modifient les temps de vie des états excités [42].

Amélioration de la photostabilité

Les paragraphes précédents ont permis de mettre en évidence que le procédé de *recuit protégé* améliore l'efficacité de luminescence des nanoparticules de YAG:Ce. Mais, cela ne constitue pas le seul intérêt de ce procédé. Nous avons en effet montré, dans la partie 3.2.5, que les particules brutes ne sont pas photostables. Cela a été attribué à la photo-oxydation des ions Ce^{3+} en Ce^{4+}. Le *recuit protégé* permet de résoudre en partie ce problème.
La figure 3.25 présente l'évolution de l'intensité de luminescence de particules brutes et recuites, à 550 nm en fonction du temps d'irradiation, lorsque les particules sont excitées par une diode bleue (λ_{ex} = 405 nm, P = 50 W/cm^2). Après 10 minutes d'irradiation, on observe que les particules brutes ont perdu 80 % de leur luminescence alors que les particules recuites n'ont perdu que 40 % de leur luminescence. Si la puissance de la diode est diminuée, la décroissance mesurée est réduite pour le même temps d'irradiation mais le rapport 0,5 entre la perte d'intensité des particules brutes et celle des particules recuites est conservé. La stabilité des particules a été nettement améliorée. Une perte de luminescence est malgré tout toujours visible sur les particules recuites, qui provient certainement des ions Cérium proches de la surface.

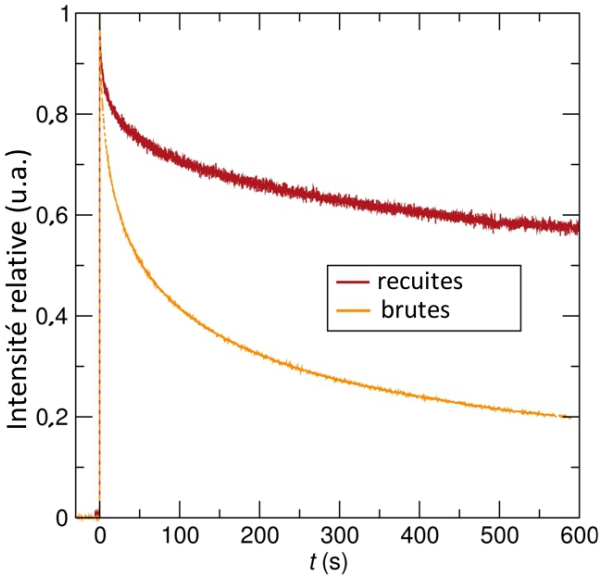


FIGURE 3.25 – Photostabilité des nanoparticules de YAG:Ce brutes et recuites excitées par une source bleue (λ_{ex} = 405 nm, P = 50 W/cm^2).

42. G. Mialon, S. Türkan, A. Alexandrou, T. Gacoin, J.-P. Boilot, J. Phys. Chem. C, 2009, 113, 18699-18706.

Cette différence entre la photostabilité des particules brutes et celle des particules recuites peut s'expliquer en utilisant deux paramètres : la proportion d'ions Ce^{3+} en surface et leur réactivité vis-à-vis de l'oxydation. D'une part le procédé de *recuit protégé* diminue la surface spécifique des particules et réduit donc le nombre d'ions Cérium à la surface des particules. D'autre part, après le recuit, les ions Cérium sont mieux insérés dans la structure YAG dont la cristallinité a été améliorée. Ils sont alors moins sensibles à l'oxydation.

Néanmoins, malgré le recuit à 1000 °C et l'amélioration de la cristallinité, une partie des Ce^{3+} est encore sensible aux réactions d'oxydation-réduction. En effet, dans le cas contraire, le traitement sous atmosphère réductrice n'aurait aucun effet. Ce sont ces mêmes ions de surface qui sont réduits sous atmosphère réductrice et photo-oxydés sous excitation lumineuse (courbe rouge de la figure 3.25)
Le rapport surface/volume des particules et la meilleure cristallinité ne sont peut-être pas les seules raisons expliquant la meilleure stabilité des particules. En particulier, la coquille de silice pourrait jouer un rôle dans la stabilité.

Conclusion : Le *recuit protégé* a permis d'achever la formation de la phase YAG au détriment des phases parasites présentes dans les échantillons brutes et d'améliorer sa cristallinité. En diminuant la surface spécifique des particules, il a également permis de réduire la proportion d'ions Cérium en surface, plus sensibles aux réactions d'oxydation en Ce^{4+}. Lors du recuit, les Cérium sont davantage incorporés dans la structure qui les protège également de l'oxydation. Ce faisant, le recuit a permis d'améliorer notablement les propriétés optiques des nanoparticules de YAG:Ce synthétisées par voie glycothermale. Non seulement le rendement interne des particules a été légèrement augmenté (60 ± 5 %) et est plus reproductible, mais les particules recuites sont également deux fois plus stables que les particules brutes.

Des nanoparticules de YAG:Ce aux propriétés optiques optimisées ont été mises au point. Elles ont alors pu être incorporées dans des couches destinées à la conversion de lumière pour les diodes blanches, ce qui fait l'objet du chapitre suivant.

Chapitre 4

Couches de conversion à base de nanoparticules de YAG:Ce

4.1 Rappel de la stratégie

Notre stratégie pour contrôler les propriétés de diffusion des couches de conversion de lumière pour la génération de lumière blanche a été présentée dans le chapitre 1 de ce manuscrit. Elle consiste à séparer la partie émission de la partie propagation et extraction de la lumière, conformément à la démarche globale qui a été suivie tout au long de ce manuscrit. Pour ce faire, nous avons étudié des couches de conversion à base de nanoparticules dont la petite taille ne contribue pas (ou peu) à la microstructure diélectrique de la couche et ne perturbe pas les processus de propagation lumineuse. L'élaboration de couches à base de nanoparticules de YAG:Ce, optimisées dans le chapitre 3, a constitué la première étape de notre étude. Les couches obtenues étant idéalement de bons guides d'onde, puisqu'elles ne diffusent pas, la lumière émise est partiellement piégée dans la couche de conversion. Afin d'obtenir des couches émettant le plus possible par la face avant, la microstructure diélectrique de la matrice doit ensuite être étudiée afin d'optimiser la propagation de la lumière et son extraction. Pour cela, les résultats du chapitre 2 pourront être utilisés. La figure 4.1 résume les deux grandes étapes de notre démarche.

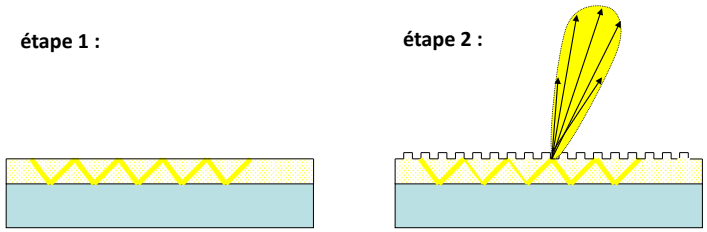


FIGURE 4.1 – Notre stratégie pour réaliser des couches de conversion de lumière présentant peu de pertes par rétrodiffusion : (a) synthèse de couches de conversion transparentes à base de nanoparticules, (b) optimisation de la microstructure de la matrice afin d'extraire la lumière guidée dans la couche transparente.

4.2 Couche de conversion YAG:Ce/TiO_2

Ainsi, la première partie de cette stratégie consiste à réaliser des couches de conversion transparentes à base de nanoparticules de YAG:Ce. Les particules ont été optimisées dans le précédent chapitre et peuvent donc être incorporées dans un film. Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à une matrice sol-gel TiO_2, identique à celle des couches modèles développées dans le chapitre 2 de ce manuscrit. Le procédé sol-gel, qui passe par le dépôt par centrifugation d'une solution précurseur, facilite l'incorporation des particules dans la matrice puisque le mélange se fait à l'état liquide. Le TiO_2 sol-gel a été préféré à la silice à cause de son indice de réfraction relativement élevé, qui se rapproche à la fois de celui des nanoparticules de YAG, ce qui limite la diffusion dans la couche de conversion, et de celui du substrat (GaN de la diode), ce qui limite les phénomènes de réflexion totale et le piégeage d'une partie de la lumière dans le semi-conducteur de la diode. Grâce à son indice, la matrice de TiO_2 contribue donc plus favorablement à l'efficacité externe du système que l'époxy classiquement utilisé.

4.2.1 Fabrication du composite et caractérisation

Fabrication des films

Le sol de TiO_2 étant constitué de précurseurs inorganiques solubles dans l'éthanol, l'incorporation dans le sol des particules de YAG:Ce non recuites, stables dans l'éthanol, est très simple et ne nécessite pas de transfert de solvant ou de fonctionnalisation préalable de la surface des particules. Les particules recuites, quant à elles, sont stables dans l'eau mais se redispersent aisément dans l'isopropanol après évaporation de l'eau de la suspension. La solution colloïdale de nanoparticules est ajoutée au sol de titane. Cet ajout entraîne une dilution du sol. L'alcool est donc partiellement évaporé du mélange pour concentrer la solution et ne pas obtenir des films trop minces après dépôt par centrifugation malgré la dilution avec la solution colloïdale. Le mélange est ensuite déposé et séché de la même façon que les couches modèles présentées dans le chapitre 2 (protocole en annexe D).

Caractérisation des films

La surface des films est observée au MEB. La figure 4.2 présente des images MEB de films TiO_2 chargés avec des nanoparticules de YAG:Ce pour deux concentrations différentes en nanoparticules. Aucune fissure n'est observée à la surface des films. On suppose dans la suite que tous les atomes de titane participent au réseau de TiO_2 et que la matrice obtenue est un mélange de 75 % de TiO_2 dense (densité de 3,8) et 25 % de vide, ce qui est cohérent avec les résultats d'ellipsometrie pour les couches sol-gel ne contenant pas de particules. Ces hypothèses permettent d'évaluer la fraction volumique en YAG (V_{YAG}/V_{TiO2}) dans les films composites à partir du rapport molaire n_{YAG}/n_{Ti} dans le sol de départ. Le film de la figure 4.2 (a) présente une faible concentration en nanoparticules avec $n_{YAG}/n_{Ti} \approx 0{,}4$ %, qui correspond à une fraction volumique en YAG proche de 2 %. On observe que les particules sont bien dispersées dans le film, ce qui prouve qu'elles ne s'agrègent pas dans le sol de titane et qu'elles restent bien séparées, même pendant le dépôt du film et l'évaporation du solvant. Ce film est parfaitement transparent et non diffusant. La figure 4.2 (b) correspond à un film bien plus concentré,

avec une fraction volumique en YAG de 68 % ($n_{YAG}/n_{Ti} \approx 15$ %). Tout comme les couches modèles du chapitre 2, l'épaisseur et l'indice de réfraction des films peuvent être mesurés par ellipsométrie [1] sur les films dilués ($n_{YAG}/n_{Ti} \approx 0{,}4$ %, figure 4.2 (a)) et concentrés ($n_{YAG}/n_{Ti} \approx 15$ %, figure 4.2 (b)) respectivement. Le film dilué présente une épaisseur de 105 nm et un indice de 1,74 à 550 nm, contre 110 nm et 1,76 pour le film concentré. On rappelle ici que le YAG présente un indice de réfraction de 1,8 et que celui de la matrice sol-gel TiO_2 avoisine 1,7. Ceci explique pourquoi l'indice du film composite augmente avec la concentration en YAG (alors qu'il diminuait avec la concentration en [Eu] dans le chapitre 2, puisque l'Europium était entouré de ligands organiques de plus bas indice).

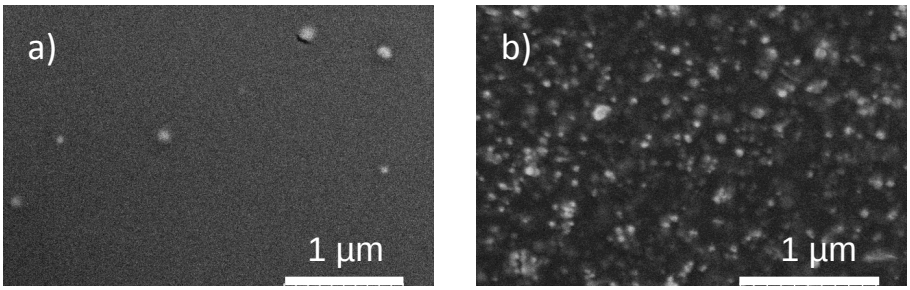


FIGURE 4.2 – Images MEB de films composites YAG:Ce/TiO_2 dans le cas de films (a) très dilués en particules ($n_{YAG}/n_{Ti} \approx 0{,}4$ %, $V_{YAG}/V_{TiO2} \approx 2$ %) et (b) concentrés en particules de YAG ($n_{YAG}/n_{Ti} \approx 15$ %, $V_{YAG}/V_{TiO2} \approx 68$ %).

Structuration des couches

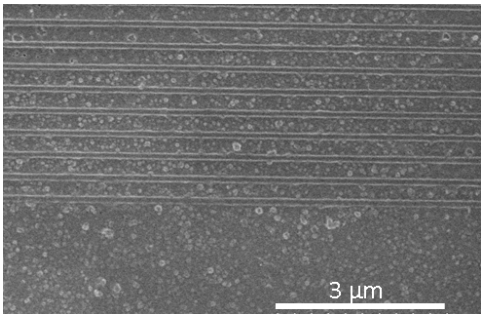


FIGURE 4.3 – Image MEB d'une film composite YAG:Ce/TiO_2 structuré en surface par nanoembossage.

Ces couches peuvent être structurées en surface par nanoembossage en suivant le procédé mis au point dans le chapitre 2 pour les couches modèles. La figure 4.3 présente un exemple de cristal photonique à une dimension embossé à la surface d'un film composite de YAG:Ce/TiO_2 [2]. L'introduction des nanoparticules dans la couche, susceptible de modifier la surface du film (la rendre un peu rugueuse) n'empêche pas la structuration.

1. Ellipsométrie spectroscopique dans le domaine visible (1,5 eV à 4,7 eV) sous une incidence de 70°, appareil à modulation de phase MM16, Horiba Jobin Yvon.

2. Sachant que la longueur d'onde d'émission du YAG:Ce (550 nm) est différente de celle du chélate d'Europium (620 nm), la période de la structure nécessaire pour extraire à la normale l'émission du

4.2.2 Dépôts sur diodes

Il est possible d'effectuer des dépôts successifs pour obtenir une multi-couches YAG/TiO_2 présentant une épaisseur supérieure au micron. Des dépôts successifs (10 ici) ont alors été effectués sur une plaquette de diodes à microcavité (MCLED [3]), réalisée par Elison Matioli à UCSB. Dans ces diodes à microcavité, l'émission du semi-conducteur, qui est isotrope dans le matériau massif (figure 4.4 (a)), est modifiée de manière à ce que la lumière sorte préférentiellement par une face du système (figure 4.4 (c)). Pour cela, la zone active est placée entre deux miroirs, formant une cavité Fabry-Pérot comme l'illustre la figure 4.4 (b). Les caractéristiques de cette cavité sont étudiées afin que la lumière émise dans la direction normale à la surface entre en résonance. C'est ce qui permet d'augmenter de façon significative l'extraction de lumière par une face de la MCLED par rapport à une diode standard. Daniel Ochoa [4] et Aurélien David [5] ont montré que lorsque les paramètres du système sont optimisés pour obtenir une extraction maximale par la face avant, l'émission de la MCLED se fait avec un angle par rapport à la normale à la surface. Ceci donne lieu à un diagramme d'émission en forme d'« oreilles de lapin », tel que celui présenté sur la figure 4.4 (d).

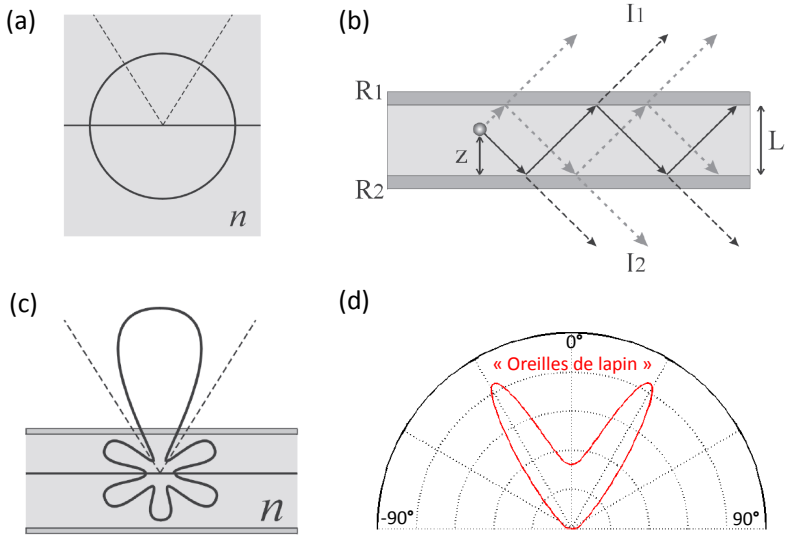


FIGURE 4.4 – Illustration du principe d'une diode à micro-cavité : (a) Emission isotrope dans le matériau massif, (b) Schéma d'une cavité Fabry-Pérot avec une source interne, (c) Diagramme d'émission modifié de la source placée dans une cavité, émission préférentielle dans le cône de lumière par une face du système. (d) Intensité émise par une MCLED dont la cavité Fabry-Pérot est optimisée pour une extraction maximale vers l'air. Figures tirées des thèses de Daniel Ochoa[3] et Aurélien David[4].

La caractérisation des MCLED sur un montage d'électroluminescence résolue en an-

YAG:Ce est différente de celle utilisée dans le chapitre 2 (cf. partie 2.3.1). Nous n'avons donc pas utilisé le même moule en silicium de départ.

3. MCLED est l'abbréviation de « *MicroCavity Light Emitting Diodes* »

4. D. Ochoa, thèse de l'EPFL, 2001, Diodes électroluminescentes planaires à haut rendement d'extraction lumineuse.

5. A. David, thèse de l'Ecole Polytechnique, 2006, *High-efficiency GaN-based light-emitting diodes: Light extraction by photonic crystals and microcavities.*

gle [6] permet de mettre en évidence les interférences dues à la cavité Fabry-Pérot. Ce montage, schématisé sur la figure 4.5 (a), est équivalent pour l'électroluminescence au montage de luminescence résolue en angle que nous avons développé et présenté dans le chapitre 2. La figure 4.5 (b) correspond à la carte 2D d'émission I($1/\lambda$, $k_0 \sin(\theta)$) de la diode à micro-cavité. Ce diagramme angulaire est caractéristique de l'émission des MCLED puisqu'on y observe les franges d'interférences dues à la cavité. L'émission maximale est décalée par rapport à la normale, conformément à ce qui a été mentionné plus haut.

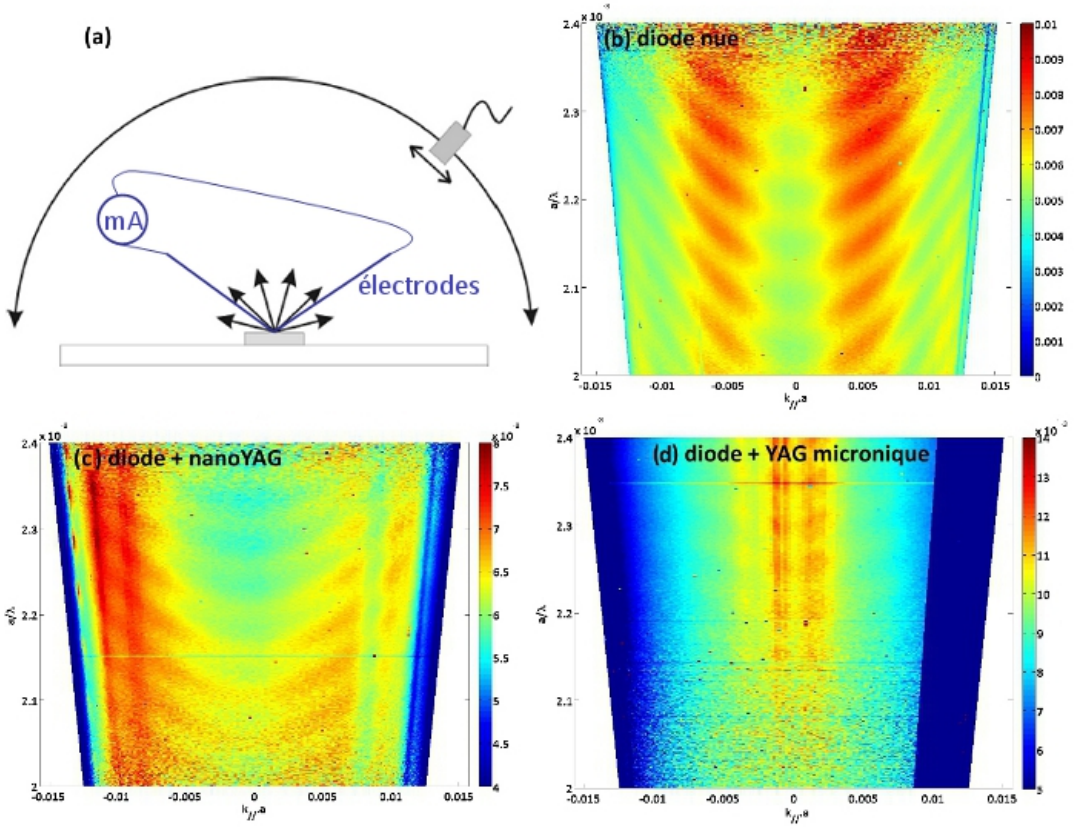


FIGURE 4.5 – (a) Schéma du montage d'électroluminescence résolue en angle, (b), (c) et (d) Cartes 2D d'électroluminescence pour (b) la diode à microcavité « nue », (c) la diode recouverte de couches TiO_2 chargées en nanoparticules de YAG:Ce et (d) la diode recouverte de couches TiO_2 chargées en particules de YAG:Ce microniques.

Des multi-couches sol-gel TiO_2 contenant des nanoparticules de YAG:Ce ont ensuite été déposées sur ces MCLED et comparées au même type de couches contenant des particules de YAG:Ce microniques. Les figures 4.5 (c) et (d) correspondent aux cartes 2D d'électroluminescence de la diode après dépôt du TiO_2/nanoYAG:Ce (c) et du TiO_2/YAG:Ce micronique (d). Ces cartes sont limitées à la partie bleue, nous reviendrons dans la suite sur le signal jaune. L'étude du signal de la diode bleue à micro-cavité supportant le multi-couches nous a permis de caractériser la diffusion induite par les couches de conversion. En comparant les diagrammes (c) et (d), on observe que les franges d'in-

6. Expériences d'électroluminescence résolue en angle réalisées à UCSB (Santa Barbara) avec Elison Matioli.

terférence sont encore bien visibles dans le cas des diodes surmontées de nanoparticules alors qu'elles disparaissent dans le cas de la diode recouverte de particules microniques. Sachant qu'un centre diffusant redistribue angulairement la lumière incidente, une couche diffusante « casse » l'effet Fabry-Pérot et fait disparaitre la directionnalité et les interférences caractéristiques de la lumière émise par la cavité.

Cette mesure confirme donc, au moins qualitativement que l'utilisation de nanoparticules de YAG:Ce permet de diminuer considérablement la diffusion induite par la couche de conversion, diffusion qui est source de pertes énergétiques puisqu'une grande partie de la lumière est rétrodiffusée et réabsorbée par la diode. Elle permet donc de valider la stratégie utilisée.

Les nanoparticules sont de taille très inférieure à la longueur d'onde de la lumière, elles ne devraient en principe pas apporter de contribution significative à la microstructure de la couche de conversion. On peut donc se demander pourquoi le diagramme d'émission de la diode est modifié par le multi-couches à base de nanoparticules. D'une part l'indice de réfraction du milieu entourant la diode est modifié ($n_{sol-gel} \approx 1{,}7 > n_{air}$), ce qui est susceptible de modifier les angles d'émission. De plus, on observe que les franges de diffraction sont fortement atténuées, notamment aux faibles longueur d'onde (grandes fréquences). Ceci signifie que, même si l'effet est beaucoup moins fort que dans le cas des particules microniques, la couche diffuse un peu quand même. Nous avons réalisé les mêmes dépôts mais pour une matrice TiO_2 contenant un colorant au lieu des nanoparticules et on obtient un diagramme identique à celui de la figure 4.5 (c) : c'est donc la matrice qui cause ces modifications. Il s'agit ici de multi-couches résultant de 10 dépôts successifs. La surface de cette couche a été imagée au MEB et est présentée sur la figure 4.6. On observe que la multi-couches est fissurée en surface. Une étude de la surface des films en fonction du nombre de dépôts successifs nous a permis de mettre en évidence que les dépôts fissurent à partir de 3 couches (c'est-à-dire environ 300 nm). Ces fissures de taille micronique sont responsables d'une diffusion aléatoire et qui rend impossible la prédiction et le contrôle complet de l'extraction de lumière, qui est l'intérêt de l'approche de conversion de lumière à base de nanoparticules.

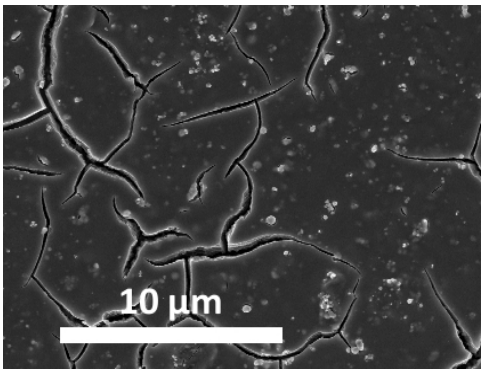


FIGURE 4.6 – Image MEB de la surface d'une couche résultant de 10 dépôts successifs de YAG:Ce/TiO_2.

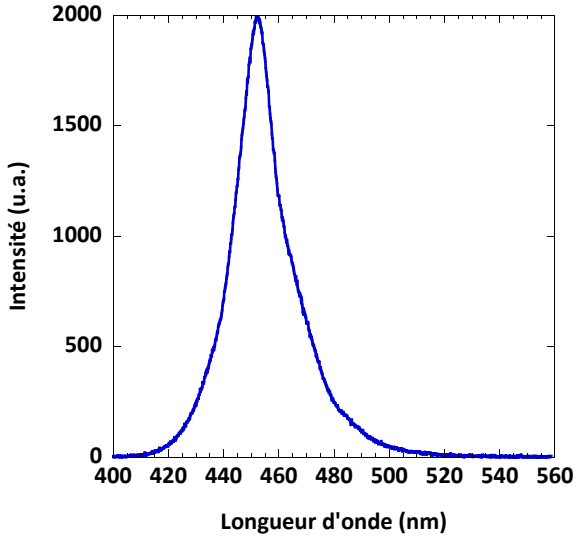


FIGURE 4.7 – Spectre d'émission d'une diode bleue sur laquelle ont été déposées successivement 10 couches de YAG:Ce/TiO_2.

Malgré ce dépôt multi-couches, le signal résultant (spectre de la figure 4.7) est largement dominé par la composante bleue de la diode.
D'autre part, la surface des couches fines, non fissurées, a été structurée afin d'extraire la lumière émise dans la couche et piégée par réflexion totale interne à l'interface sol-gel/air. Cependant, même après structuration, on ne détecte pas de signal jaune significatif lorsqu'on éclaire la couche avec une diode bleue (même à relativement forte puissance, $50 W/cm^2$).

La structuration de la surface des films sol-gel TiO_2 contenant des nanoparticules de YAG:Ce n'a pas permis de détecter suffisamment de lumière jaune lorsque la couche est excitée avec une diode bleue. Cette couche de conversion n'est donc pas efficace malgré l'optimisation du rendement interne des nanoparticules de YAG:Ce (cf. chapitre 3) et la structuration de la matrice destinée à améliorer l'extraction hors de la couche de la lumière émise (et donc son rendement externe, cf. chapitre 2). Il a été mentionné dans le chapitre 1 qu'il ne faut pas considérer uniquement le rendement externe de la couche (nombre de photons émis à l'exterieur de la couche sur le nombre de photons absorbés) mais plutôt étudier son efficacité externe, c'est-à-dire prendre aussi en considération l'absorption de la couche. Ces couches YAG:Ce/TiO_2 sont d'une part très fines ($\approx$ 110 nm) et d'autre part, les émetteurs sont « dilués » dans une matrice. De ce fait, ces films ne sont pas assez absorbants pour convertir une fraction suffisante de la lumière bleue émise par la diode. Un dépôt multi-couches a été effectué sur une diode pour atteindre une épaisseur de l'ordre du micron. Ce dépôt n'absorbe et ne réemet pas suffisamment pour constituer une couche de conversion efficace. On observe une légère diffusion qui est due à la matrice sol-gel qui fissure lorsque la couche obtenue après dépôts successifs est trop épaisse. Malgré tout, il a été mis en évidence que ce dépôt est beaucoup moins diffusant qu'une couche à base de particules microniques de YAG:Ce, ce qui valide la pertinemce de notre stratégie. Il faut donc à présent trouver un moyen d'augmenter l'absorption de ces couches à base de nanoparticules de YAG:Ce pour améliorer leur efficacité externe, tout en conservant le contrôle de leurs propriétés de diffusion.

4.3 Couche de conversion à base de YAG:Ce déposée par pulvérisation

L'incorporation des nanoparticules de YAG:Ce dans une matrice entraîne inévitablement une dilution de la couche en émetteurs et donc une diminution de son absorption. La technique de dépôt par pulvérisation permet de s'affranchir de cette étape de dispersion des particules dans une matrice.

4.3.1 Dépôt par pulvérisation et caractérisation

Protocole de dépôt

Ainsi, afin d'obtenir des couches non seulement plus épaisses que celles accessibles en déposant un composite sol-gel/nanoparticules par centrifugation, mais aussi plus denses en YAG, des couches de YAG:Ce ont été déposées sur substrat de verre en pulvérisant une suspension de particules dispersées dans l'eau (particules recuites) ou dans l'éthanol (particules brutes). Pour ce faire, le substrat est chauffé à une température qui est ajustée de façon à correspondre approximativement à la température d'évaporation du liquide pulvérisé (c'est-à-dire l'eau ou l'éthanol). On obtient ainsi des couches relativement uniformes sur toute la surface du substrat, dont l'épaisseur a pu être contrôlée entre 900 nm et 10 µm en faisant varier le volume de la suspension colloïdale déposée. Typiquement, pour obtenir une couche de 5 µm d'épaisseur, 1 mL d'une solution d'une concentration d'environ 20 g/L est déposée sur un substrat de 1 cm^2. Les couches étant constituées exclusivement de YAG:Ce, la densité de la couche en ions luminescents est supérieure à celle des couches YAG:Ce/TiO_2 étudiées précédemment.

Caractérisation des films

La figure 4.8 présente une image MEB de la coupe d'un film de 5 µm d'épaisseur, déposé par pulvérisation d'une suspension dans l'eau de particules de YAG:Ce ayant subi le *recuit protégé* présenté dans le chapitre précédent. On peut également observer une image de la surface du film en insert.

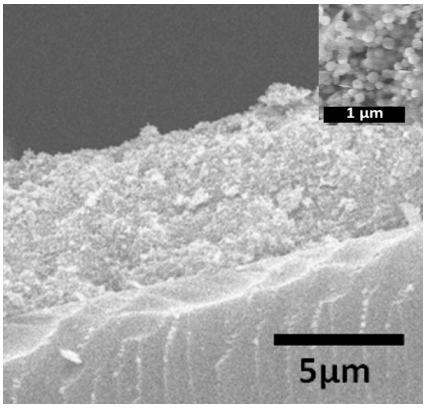


FIGURE 4.8 – Image MEB de la coupe d'un film de YAG:Ce déposé sur verre par pulvérisation. L'insert représente la surface du film.

La valeur de l'absorption de ce film a pu être déterminée en mesurant successivement la transmission T et la réflexion R de la couche en sphère d'intégration [7] puis en calculant l'extinction E du film définie par :

$$E = 1\text{-}T\text{-}R$$

La mesure est limitée à un cercle de 1 cm de diamètre sur l'échantillon grâce à un masque fixé sur le porte échantillon. La figure 4.9 représente la courbe de l'extinction E en fonction de la longueur d'onde entre 300 et 700 nm pour l'échantillon et pour le substrat de verre avant le dépôt. On sait que cette extinction est la somme de l'absorption et de la diffusion de l'échantillon. Le fond continu en longueur d'onde autour de 6 % est attribué à la diffusion par l'échantillon. En soustrayant ce fond continu de 6 % à la valeur de E à 450 nm, on obtient une absorption de 7 % pour ce film de 5 µm à 450 nm.

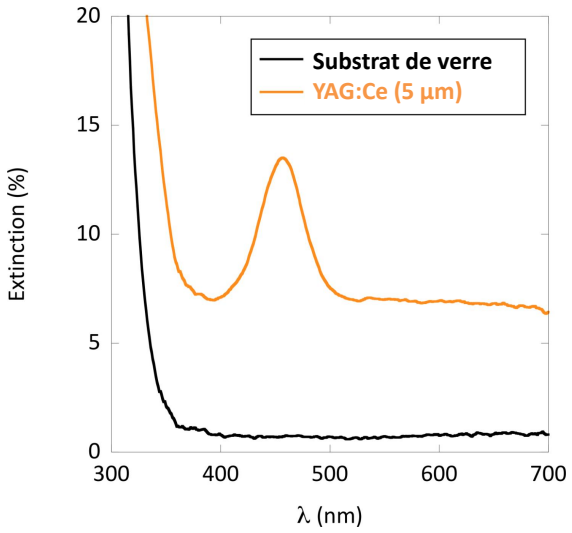


FIGURE 4.9 – Extinction d'une couche de YAG:Ce de 5 µm d'épaisseur déposée par pulvérisation et du substrat de verre nu.

On note d'une part que si on agrandit ou réduit la surface sondée de l'échantillon en changeant de masque, le niveau du fond continu varie mais la valeur obtenue pour l'absorption reste identique et d'autre part que pour les couches TiO_2/YAG étudiées précédemment, aucune absorption n'est mesurable et l'extinction se résume au fond continu.

Il a été également vérifié que ces couches sont bien luminescentes. Le spectre de luminescence n'est pas reproduit ici puisqu'il est identique à celui des particules recuites présenté dans le chapitre précédent (cf. spectre d'émission de la figure 3.8).

4.3.2 Diffusion des couches déposées par pulvérisation

La présence du fond continu sur le spectre d'extinction de la figure 4.9 montre que les couches de YAG:Ce déposées par pulvérisation ne sont pas parfaitement transparentes.

7. Spectrofluorimètre UV-Visible Shimadzu UV-3600 équipé d'une sphère d'intégration pour des mesures en réflexion diffuse en utilisant $BaSO_4$ comme référence, système utilisé à Santa Barbara.

Cette diffusion peut être attribuée à deux caractéristiques de la couche : sa porosité d'une part, et sa rugosité de surface d'autre part.

Porosité des couches

La porosité correspond à des espaces formés entre les particules qui ne sont pas arrangées de façon parfaitement compacte. Ces pores agissent comme des centres diffusants puisque leur indice (celui de l'air $n = 1$) est très différent de celui des particules constituant la couche ($n_{YAG} = 1{,}8$).
On peut vérifier qu'il est possible de diminuer cette diffusion en remplissant les pores de la couche avec un liquide de plus haut indice que l'air. Pour ce faire, une goutte d'eau a été déposée sur le film, puis une lamelle est ajoutée au-dessus pour empêcher que la goutte ne sèche trop vite ou ne coule. L'eau s'infiltre alors dans les pores. La figure 4.10 présente l'absorbance [8] d'un film de YAG:Ce (trait continu) et du même film imprégné d'eau (trait pointillé). Les deux échantillons sont surmontés d'une lamelle afin de pouvoir les comparer. Dans cette mesure en transmission, l'absorbance ($\mathrm{Abs} = \log(\mathrm{I_0/I})$) traduit la quantité de lumière qui manque en détection (intensité détectée I) après passage à travers l'échantillon, par rapport au faisceau de référence d'intensité $\mathrm{I_0}$. Elle correspond donc à une extinction puisque l'absorption et la diffusion contribuent toutes deux à la perte du signal parvenant sur le détecteur. On observe qu'en présence d'eau, l'extinction est plus faible, ce qui signifie que la couche diffuse moins. Il ne s'agit pas d'une diminution de l'absorption à cause d'une dégradation de la couche (particules décrochées par l'eau par exemple) puisque la couche possède les mêmes propriétés de luminescence au départ et après séchage. Les photographies, à droite de la figure 4.10, confirment cet effet. Les couches déposées par pulvérisation sont légèrement diffusantes (en haut) alors qu'elles sont davantage transparentes lorsque les pores sont remplis d'eau (en bas). Afin de « combler » la porosité de manière plus durable, on pourrait donc envisager un procédé permettant de « combler » les pores (par imprégnation d'un sol-gel de plus haut-indice qui condenserait dans les pores par exemple) et d'obtenir des couches épaisses bien transparentes.

Rugosité de surface

L'image MEB de la figure 4.8 met en évidence la rugosité des couches déposées par pulvérisation. Cette rugosité de surface, dont la taille caractéristique correspond à la taille des nanoparticules ($\approx$ 70 nm), rend la structuration des couches par embossage bien plus difficile. La figure 4.11 présente une image MEB d'une couche d'1 µm déposée par pulvérisation sur laquelle a été déposée une couche de TiO_2 (visant à « planariser » la surface) puis une seconde couche du même type qui est imprimée. On observe bien la structure mais la surface craque après l'impression. Lorsque la couche de YAG est plus épaisse, le TiO_2 utilisé pour l'embossage n'adhère pas du tout à la sous-couche déposée par pulvérisation et démouille complètement.

8. Il s'agit ici d'une mesure classique en transmission dans un appareil non équipé d'une sphère (spectrophotmètre UV-visible de référence Varian, Cary 50), le but étant d'observer qualitativement l'influence de l'eau et non d'en tirer une mesure quantitative de l'absorption et de la diffusion.

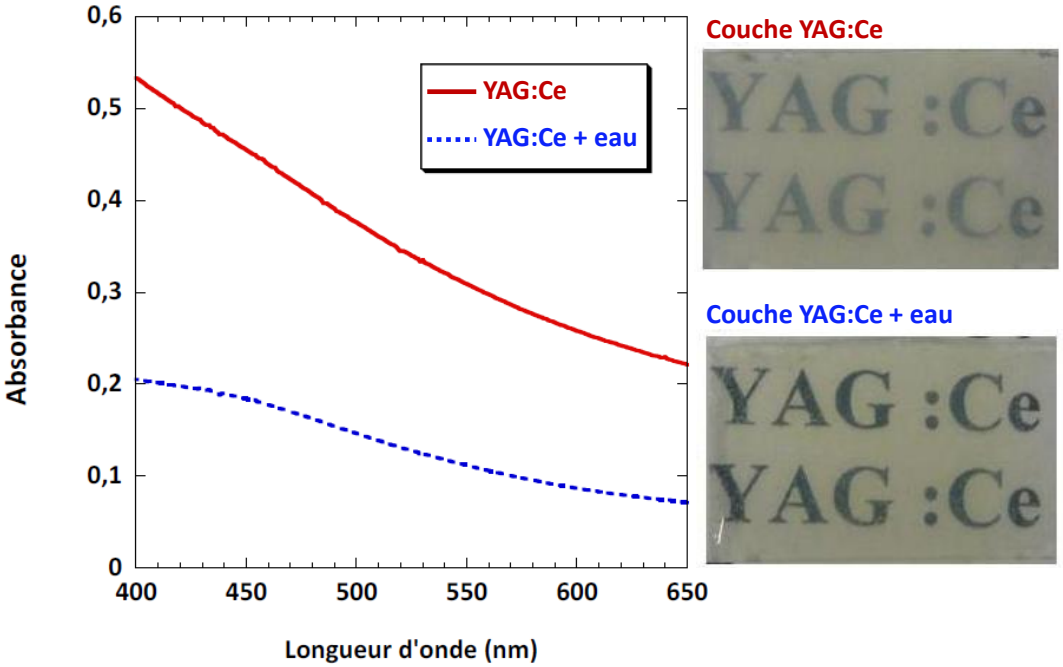


FIGURE 4.10 – Spectres d'absorbance réalisés en transmission pour une couche de YAG:Ce déposée par pulvérisation (trait plein) et pour la même couche imprégnée d'eau (trait pointillé). A droite : photographie de ces mêmes échantillons, rendant compte de la réduction de la diffusion en présence d'eau.

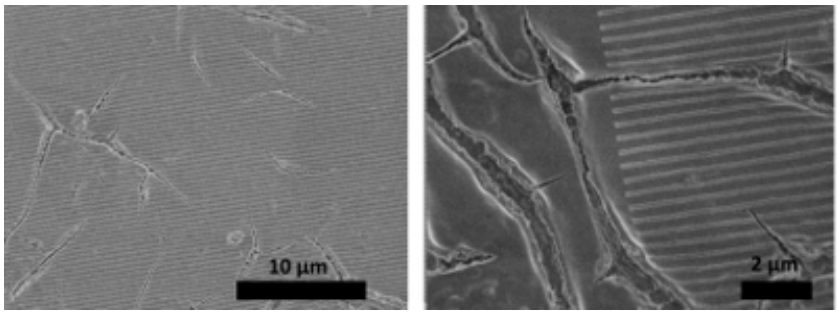


FIGURE 4.11 – Image MEB d'une couche déposée par pulvérisation, recouverte d'une couche de TiO_2 sol-gel puis d'une couche TiO_2 sol-gel qui a été embossée.

Des couches uniformes et denses en nanoparticules de YAG:Ce ont donc été déposées par pulvérisation. L'épaisseur des couches obtenues dépend de la quantité et de la concentration des solutions utilisées et a pu être modulée entre 900 nm et 10 µm. Ces couches sont légèrement diffusantes, notamment à cause d'une porosité interparticules et de la rugosité de leur surface. Cette rugosité de la surface des couches rend leur embossage plus difficile que sur les couches sol-gel de la partie 4.2. Ces couches devront donc être optimisées afin de résoudre ces problèmes. Néanmoins, elles sont luminescentes et absorbent bien dans le bleu, elles ont donc été testées comme couches de conversion sur des diodes bleues.

4.3.3 Dépôt sur diodes

Fabrication

Les diodes utilisées ici sont des diodes GaN/InGaN déposées sur substrat de saphir[9], qui émettent à 450 nm, ce qui correspond au maximum d'absorption des nanoparticules de YAG:Ce. Chaque échantillon est consitué d'une plaquette sur laquelle sont alignées des séries de diodes. La figure 4.12 (a) est une photographie, au microscope optique, d'une plaquette de diodes vue du dessus. Chaque rectangle de 300 µm de petit côté correspond à une diode. La figure 4.12 (b) présente schématiquement la configuration des diodes utilisées. Ce qui est surtout important de voir ici est le positionnement des contacts n et p de la diode qui doivent être reliés à une source de courant pour que la diode émette dans le bleu. Le contact p est circulaire et est situé au centre de la diode alors que le contact n correspond à la bande rectangulaire visible le long de chaque diode, en bleu sur la figure 4.12 (a). Si l'on veut exciter la diode après le dépôt de la couche de conversion, il faut avoir accès à ces contacts. Une couche de nanoparticules de YAG:Ce de 5 µm, équivalente à celle caractérisée dans la section précédente, a été déposée par pulvérisation sur une plaquette de diodes. Celle-ci a ensuite été placée sous un microscope et la couche de YAG:Ce a été grattée à l'aide d'une aiguille afin de libérer l'accès aux contacts (figure 4.12 (c)). Les contacts étant accessibles, des électrodes peuvent être positionnées afin de relier une diode de la plaquette à une source de courant. Celle-ci émet alors dans le bleu et vient exciter la couche de YAG:Ce. La figure 4.12 (d) illustre ceci : une plaquette de diode recouverte de YAG:Ce est déposée sur une platine et une diode est excitée grâce à des électrodes (aiguilles visibles à droite). La diode est ici en fonctionnement : on observe la lumière blanche sur la photographie.

Caractérisation

Les diodes sont caractérisées sur le montage d'électroluminescence résolue en angle présenté dans la partie 4.2.2. La figure 4.13 présente une carte d'émission $I(\theta,\lambda)$ dans la partie jaune du spectre de la diode recouverte de la couche de YAG:Ce. Contrairement aux diodes recouvertes de YAG/TiO_2, une composante jaune de la lumière est bien visible entre 500 et 600 nm, même si elle reste relativement faible par rapport à la composante bleue (centrée sur 450 et visible jusqu' à 500 nm). La composante jaune mesurée correspond environ à 4 % de la lumière totale émise. Cette valeur mesurée n'est pas aberrante compte tenu du fait que la couche absorbe environ 7 % de la lumière à 450 nm (cf. partie 4.9) et que les nanoparticules ont un rendement interne de 60 % environ.

9. Ces diodes GaN/InGaN ont été réalisées par Elison Matioli à UCSB.

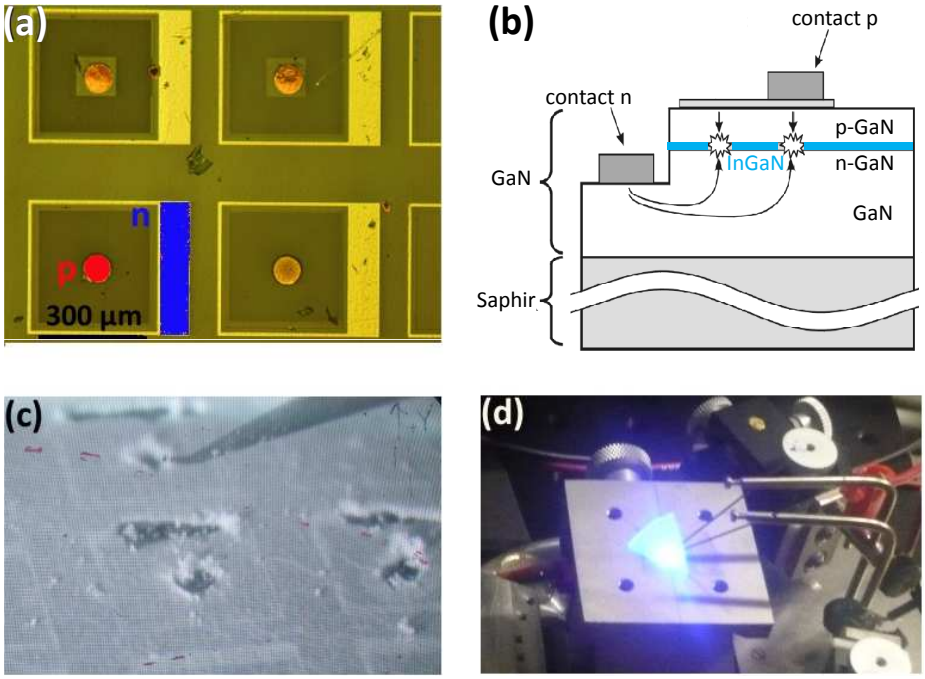


FIGURE 4.12 – (a) Photographie d'une plaquette de diodes vue du dessus au microscope optique, (b) Configuration des diodes GaN/InGaN utilisées, (c) Photographie d'une plaquette de diodes vue du dessus au microscope optique après dépôt par pulvérisation de la couche de YAG:Ce et dégagement des contacts, (d) Photographie de la plaquette recouverte de YAG:Ce, dont une diode est reliée à la source de courant.

Il est nécessaire d'absorber et de convertir davantage de lumière bleue pour générer une lumière blanche moins « froide ». Nous avons pu déposer par pulvérisation des couches de 10 µm d'épaisseur, ce qui permet de doubler l'épaisseur de la couche de conversion par rapport à celle qui a été étudiée jusqu'ici sur diode. On obtiendrait alors une absorption de l'ordre de 14 %.

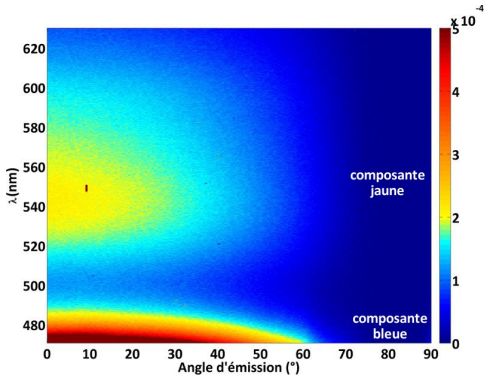


FIGURE 4.13 – Diagramme d'émission I(θ,λ) de la diode recouverte de la couche de YAG:Ce dans la partie jaune du spectre. A noter que seule une partie de la composante bleue est présentée.

Il est très difficile d'obtenir des couches épaisses tout en contrôlant leurs propriétés de diffusion. Des couches à base de nanoparticules de YAG:Ce ont été déposées par pulvérisation. La diffusion des couches n'est pas entièrement contrôlée à cause de la porosité interparticules et d'une rugosité de surface, qui empêche par ailleurs la structuration par embossage. Ces couches déposées par pulvérisation devront être encore optimisées (remplissage des pores, couche de planarisation) pour constituer des couches de conversion efficace. La méthode de dépôt par pulvérisation a permis de densifier les couches en YAG par rapport à l'incorporation des nanoparticules dans une matrice. Malgré cela, les épaisseurs accessibles ne sont pas suffisantes pour réaliser une diode blanche avec un bon équilibre entre le bleu émis par la diode et le jaune converti par le YAG:Ce (seulement 4 % de lumière jaune). En particulier, l'absorption des couches n'est encore pas sufffisante.

Favoriser l'injection de la lumière bleue dans la couche de conversion

Nous avons vu qu'une couche « dense » de YAG:Ce de 5 µm d'épais n'absorbe que quelques pour cent de lumière bleue. Voyons quelle épaisseur serait nécessaire pour en absorber 50 %[10]. En notant I_0 l'intensité incidente et I l'intensité qui ressort de la couche, l'absorption de la couche s'exprime comme :

$$A = \frac{I_0 - I}{I_0} = 1 - \frac{I}{I_0} \tag{4.1}$$

Ainsi, avec α le coefficient d'absorption du YAG:Ce composant la couche et l la longueur du trajet optique de la lumière d'excitation dans la couche, on a :

$$A = 1 - \exp(-\alpha \cdot l) \tag{4.2}$$

10. Il n'est pas forcément nécessaire de convertir 50 % de la lumière bleue pour obtenir un bon rendu de couleur puisque l'œil est beaucoup plus sensible dans la région vert-jaune que dans la région bleue (cf. annexe B, figure B.1). Il ne s'agit ici que de l'évaluation d'un ordre de grandeur.

La section efficace d'absorption σ du Ce^{3+} dans le YAG est de 6.10^{-19} cm^{2} [11], ce qui donne pour le YAG dopé à 1 % en cérium un coefficient d'absorption de 80 cm^{-1}. Selon la formule 4.2, pour obtenir une absorption de 50 %, la lumière bleue doit parcourir 85 µm dans la couche de conversion.
Par les méthodes sol-gel ou de dépôt par pulvérisation, il sera difficile d'atteindre des épaisseurs supérieures à quelques microns en conservant une bonne qualité optique des couches. Pour compenser la faible épaisseur optique de la couche, une idée, proposée par C. Weisbuch [12] consiste à augmenter latéralement le trajet optique de l'excitation dans la couche, c'est-à-dire à injecter la lumière bleue d'excitation dans la couche de conversion de sorte qu'elle soit guidée. En effet, on ne peut pas changer le coefficient d'absorption α qui est fixé par la couche (et plus précisément par sa densité en ions Cérium) et l'épaisseur de la couche est limitée par les techniques de dépôt. Mais si les couches étaient effectivement bien transparentes, on aurait le contrôle du trajet optique de la lumière par l'optimisation de la microstructure de la couche. Ainsi, on pourrait augmenter l'absorption dans la couche de conversion en optimisant le trajet optique l de la lumière bleue dans la couche de conversion. Ce concept simple n'est cependant pas trivial à mettre en oeuvre.

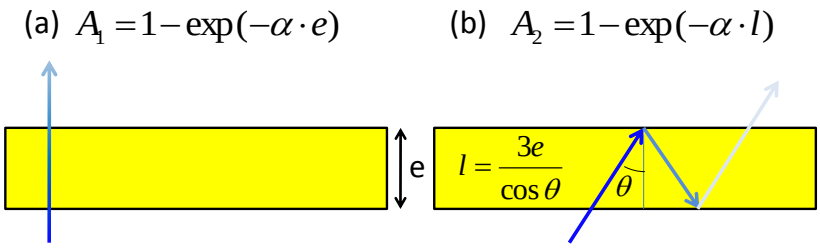


FIGURE 4.14 – Schéma illustrant le trajet optique de la lumière bleue d'excitation dans la couche de conversion (a) sans optimisation de l'injection, (b) avec optimisation de l'injection pour augmenter latéralement le trajet optique de la lumière bleue dans la couche.

Nous avons tenté de tirer profit de la directionnalité de l'émission d'une LED à cristal photonique (PC-LED) pour coupler efficacement la lumière émise par la PC-LED dans la couche de conversion. La structure est également susceptible d'extraire la lumière jaune émise dans la couche si les modes guidés correspondants recouvrent aussi le cristal photonique. L'idée est de pouvoir contrôler complètement le trajet optique des lumières bleues et jaunes pour optimiser à la fois leur extraction (approche similaire à celle développée dans le chapitre 2) mais aussi l'injection de la lumière bleue dans la couche de conversion et donc son absorption.
Des dépôts de 5 µm d'épais ont été effectués par pulvérisation sur des plaquettes de PC-LED structurées en profondeur dans le GaN [13] ou en surface [14]. La figure 4.15 présente les cartes d'électroluminescence $I(\lambda, \theta)$ d'une PCLED structurée en profondeur avant et après dépôt de la couche de YAG:Ce (figures a et b respectivement). On observe que la présence de la couche de YAG:Ce modifie le diagramme d'émission et fait disparaître la

11. Valeur mesurée par Christophe Dujardin au LPCML à Lyon.
12. http://apps1.eere.energy.gov/buildings/publications/pdfs/ssl/ssl-rd-roundtable-report_jan11.pdf
13. « *Embedded diodes* » réalisées à UCSB par ELison Matioli.
14. « *Laser lift-off diodes* » réalisées à UCSB par Elizabeth Rangel.

signature des modes diffractés dans le bleu par le cristal photonique. La carte correspondante dans la gamme jaune du spectre n'est pas représentée ici puisqu'elle est quasiment identique à la figure 4.13 : en particulier, on note qu'aucune bande de diffraction n'est observée dans la composante jaune du spectre. Elle n'est donc pas extraite par le CPh de la diode. Des résultats similaires ont été également obtenus dans le cas de PCLED structurées en surface. Dans les deux cas, le rapport entre les lumières jaune et bleue émises par ces PCLED recouvertes de YAG:Ce est équivalent (environ 4 %) à celui des mêmes diodes non structurées et recouvertes de YAG:Ce (cf. partie 4.3.3). Ceci dit, il s'agissait là de tests préliminaires réalisés sur des diodes dont la structure a été calculée pour extraire efficacement la lumière bleue dans l'air. Elle ne sont donc pas spécialement optimisées pour fonctionner en configuration « diode blanche » et pour injecter la lumière bleue à un angle particulier dans une couche d'indice 1,8. Pour aller plus loin dans ce sens, une évaluation, par le calcul, du type de géométrie optimale pour augmenter le trajet latéral de la lumière bleue dans la couche de conversion (et extraire efficacement les lumières bleue et jaune hors du sytème) sera nécessaire.

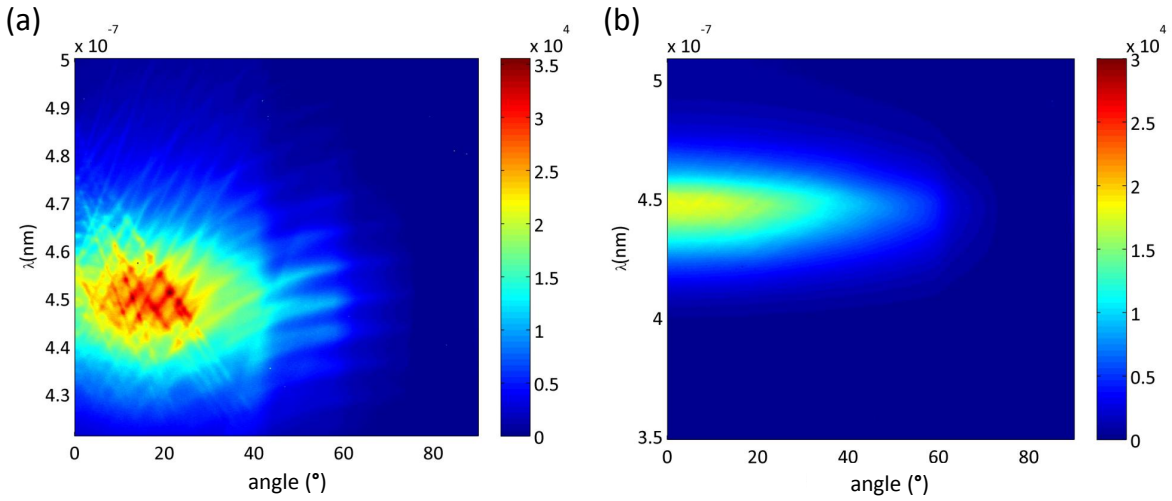


FIGURE 4.15 – (a) Carte d'électroluminescence d'une diode à cristal photonique, les bandes de diffraction, signatures de l'extraction par le CPh sont visibles. (b) Carte de la même diode après dépôt par pulvérisation d'une couche de YAG:Ce (attention, l'échelle verticale n'est pas identique sur les deux figure : le décalage vertical du spectre provient uniquement du fait que le réseau n'a pas été centré sur la même longueur d'onde pour les deux mesures.)

Notre but est de contrôler les propriétés de diffusion des couches de conversion de lumière pour la génération de lumière blanche. Pour ce faire, rappelons que la démarche consiste à séparer la partie émission de la partie propagation et extraction de la lumière. Nous avons étudié des couches de conversion à base de nanoparticules dont la petite taille ne contribue idéalement pas à la microstructure diélectrique de la couche et ne perturbe pas les processus de propagation lumineuse. L'élaboration de ces couches a constitué la première étape de notre étude sur les diodes blanches. Dans un premier temps, nous avons réalisé des couches sol-gel TiO_2 chargées en YAG:Ce. Les couches ainsi obtenues sont de bons guides d'ondes (elles ne diffusent pas). L'optimisation de la microstructure des couches par la structuration de leur surface, qui a été étudiée sur des couches modèles dans le chapitre 2, a donc pu être utilisée. Cependant, ces couches absorbent trop peu pour pouvoir être utilisées comme couches de conversion : lorsqu'elles sont déposées sur diode, la contribution jaune n'est pas détectable sans optique adéquat.
Nous avons ensuite utilisé la méthode de pulvérisation pour densifier les couches en YAG et atteindre des épaisseurs de plusieurs microns. La diffusion de ces couches n'est pas parfaitement contrôlée et elles sont trop rugueuses pour être structurées selon la méthode d'embossage développée dans le chapitre 2. Elles ont malgré tout été déposées sur diode : le signal jaune est détecté même s'il ne constitue que quelques pour cent de la lumière émise par le système. Dans le même temps, ces couches ont été déposées sur des diodes à cristal photonique afin d'optimiser l'injection du bleu dans la couche de conversion et d'augmenter son absorption en contrôlant le trajet optique de la lumière bleue dans la couche. Il ne s'agissait là que de tests préliminaires et des calculs approfondis sont nécessaires pour déterminer la géométrie idéale.

N'ayant pas encore tous les outils en main pour aller au bout de la stratégie initiale (couches non diffusantes, contrôle du trajet optique de la lumiere d'excitation et de l'extraction des lumières émises par la microstructure du système), les nanoparticules optimisées dans le chapitre 3 ont été utilisées pour réaliser une diode dont la configuration est plus proche du système conventionnel.

4.4 Réalisation d'une diode blanche avec les nanoparticules de YAG:Ce optimisées.

4.4.1 Diodes blanches à calotte

Une méthode d'encapsulation des luminophores pour les diodes blanches a été récemment développée à UCSB [15]. La géométrie du système mis au point se rapproche de la configuration « *Elixir* » présentée dans le chapitre 1 (cf. figure 1.13) et consiste à incorporer les luminophores dans une « calotte » d'époxy, en intercalant un espace d'air entre l'époxy qui recouvre la puce de la diode et la calotte de conversion. Compte tenu des différences d'indice de réfaction entre les différentes couches, cette géométrie permet

15. W.B. Im, N. George, J. Kurzman, S. Brinkley, A. Mikhailovsky, J. Hu, B.F. Chmelka, S.P. DenBaars, R. Seshadri, Adv. Mater., 2011, 23, 2300-2305.

de diminuer la lumière qui repart dans la diode et qui est réabsorbée (cf. figure 4.16 (a)). L'espace intercalaire entre la diode et la calotte limite également les températures atteintes par la couche de conversion lorsque la diode est en fonctionnement et protège en quelque sorte le luminophore de la chaleur. Concrètement, une diode bleue, classiquement encapsulée dans un dôme d'époxy (figure 4.16 (b) à gauche) est recouverte d'une calotte contenant les luminophores (à droite). Pour réaliser la calotte, une poudre de luminophore est mélangée à une résine époxy [16] et le mélange est coulé dans un moule en forme d'hémisphère avant d'y insérer un bulbe en métal qui reproduit la forme de la diode encapsulée dans l'époxy. Le moule et le bulbe en métal sont visibles sur la photographie de la figure 4.16 (c). Le tout est recuit à 100 °C puis démoulé. La calotte est ensuite placée sur une diode. On peut caractériser la diode à calotte obtenue, et notamment sa chromaticité, dans un montage d'électroluminescence équipé d'une sphère d'intégration [17] qui est illustré sur la figure 4.16 (d).

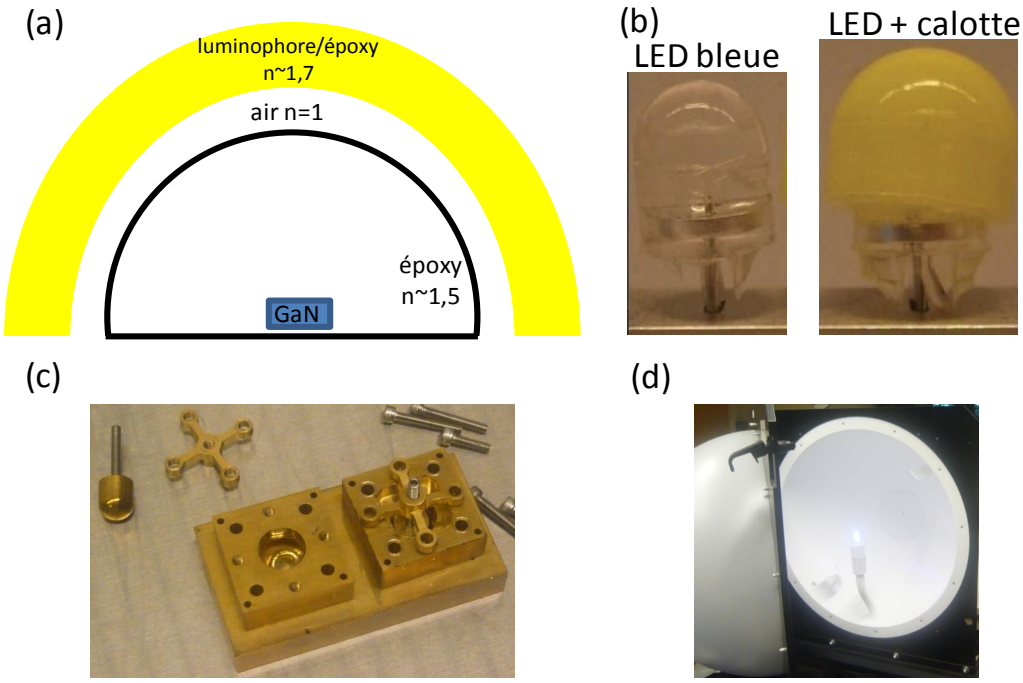


FIGURE 4.16 – (a) Configuration des diodes blanches à calotte, (b) Photographie d'une diode bleue classiquement encapsulée dans un dôme d'époxy (à gauche) et recouverte d'une calotte (à droite), (c) Outils nécessaires à la réalisation des calottes, (d) Montage de caractérisation des diodes en électroluminescence.

16. Epoxy de référence GE Silicone, RTV 615.
17. Mesures réalisées à UCSB avec Stewart Brinkley.

4.4.2 Comparaison des diodes à calotte à base de nanoparticules de YAG:Ce brutes ou recuites

Cette procédure a été suivie d'une part avec des nanoparticules brutes de YAG:Ce (c'est-à-dire obtenues après synthèse glycothermale) et d'autre part avec les nanoparticules recuites (optimisées dans le chapitre 3). Dans les deux cas, 60 mg de poudre ont été incorporés dans 1 g d'époxy. La figure 4.17 présente une comparaison des spectres d'électroluminescence obtenus pour les diodes à base de particules brutes et recuites, fonctionnant avec un courant de 20 mA. On vérifie ici ce qui a été mis en évidence dans le chapitre 3 : les nanoparticules recuites absorbent plus de lumière bleue et émettent davantage de lumière jaune que les particules brutes. Ces dernières sont en effet très peu absorbantes car une grande partie des ions cérium sont sous forme de Ce^{4+} (cf. partie 3.2.5). Plus visuellement, les photographies à droite de la figure montrent que les particules recuites permettent d'obtenir une lumière blanche lorsqu'elles sont associées à une diode bleue, ce qui n'est pas le cas des particules brutes.

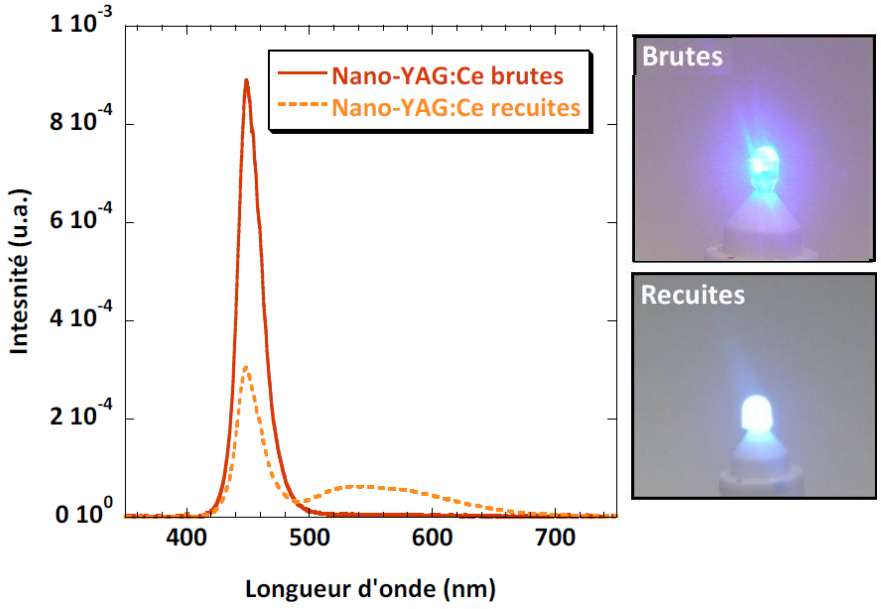


FIGURE 4.17 – Comparaison des spectres de diodes à calotte réalisées avec 60 mg de nanoparticules de YAG:Ce brutes ou recuites. A droite figurent les photographies des diodes correspondantes en fonctionnement.

Ces diodes contiennent relativement peu de nanoparticules (60 mg pour 1 g d'époxy, c'est-a-dire 6 % en masse) alors que la littérature indique plutôt des valeurs de l'ordre de 20 % en masse [18]. La quantité de particules mélangées à l'époxy a donc été augmentée pour réaliser une calotte contenant environ 200 mg de nanoparticules recuites dans 1 g d'époxy.

18. N. Fellows, H. Masui, F. Diana, S.P. Denbaars, S. Nakamura, J. Light & Vis. Env., 2008, 32, 111-114.

4.4.3 Caractérisation de la diode à calotte

La diode blanche ainsi réalisée avec 200 mg de YAG:Ce a été caractérisée en sphère d'intégration. La figure 4.18 (a) présente les spectres obtenus pour différentes valeurs de courant d'injection, entre 5 et 25 mA. On constate que la contribution jaune est plus importante que dans le système précédent et que la forme du spectre n'est pas modifiée lorsque l'intensité du courant augmente. Le signal émis par cette diode est bien blanc et son Indice de Rendu des Couleurs (IRC) ainsi que sa Température de Couleur (TC) peuvent être mesurés [19]. On obtient un IRC de 76 et une TC de 7500 K, quel que soit le courant utilisé pour exciter la diode. Ceci montre que l'augmentation de la température de fonctionnement, qui résulte de l'augmentation de l'intensité du courant, ne fait pas diminuer l'efficacité de conversion de la calotte. Certes les valeurs de l'IRC et de la TC sont encore éloignées des valeurs visées (IRC $>$ 90, TC $\approx$ 3500) mais elles pourraient être améliorées en optimisant la quantité de particules incorporées dans la calotte.

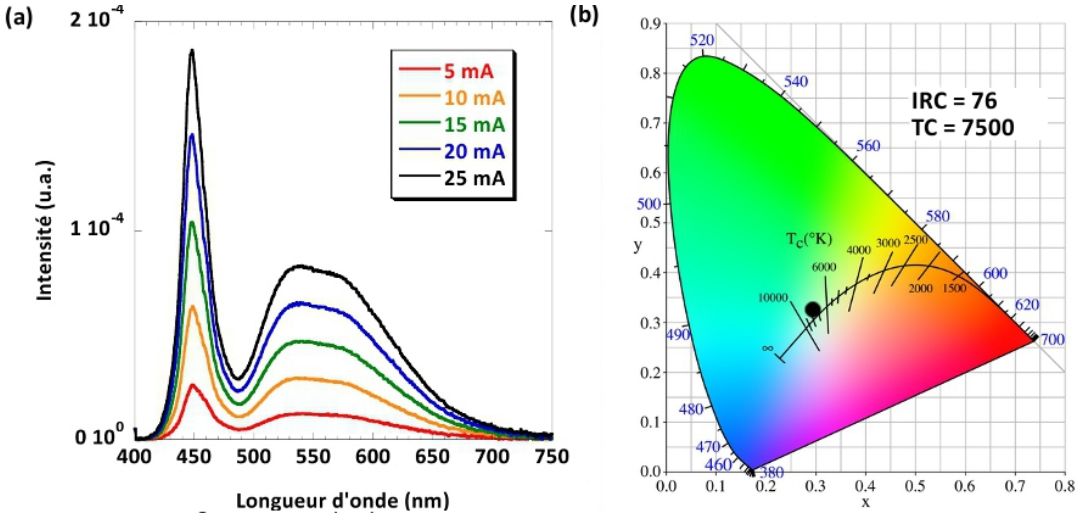


FIGURE 4.18 – (a) Spectres d'électroluminescence de la diode à calotte pour différents courants de fonctionnement. (b) Positionnement du système réalisé sur le diagramme de chromaticité (point noir sur le diagramme).

4.4.4 Discussion sur la quantité de matière nécessaire et la pertinence de l'approche films minces

Même si la quantité de nanoparticules n'a pas été optimisée, on a pu obtenir ici un ordre de grandeur de la quantité de YAG:Ce utilisée dans les sytèmes actuels pour l'obtention d'une lumière blanche. Si l'on souhaite réaliser sur une surface de 0,5 cm de côté, une couche contenant 200 mg de YAG, en supposant la couche parfaitement compacte en YAG (de densité 4,55 g/cm^3), on doit déposer l = 0,175 cm de YAG. Or en utilisant l'équation 4.2, il est possible de calculer qu'avec cette quantité de YAG:Ce, 99,9 % de la lumière bleue devrait être absorbée.

19. Ces grandeurs sont définies dans l'annexe B traitant de la caractérisation des diodes blanches.

Dans les systèmes actuels pour lequel le YAG est incorporé dans un bulbe ou une calotte d'époxy, tout le YAG ne serait donc pas utile à la conversion de lumière. Une étude de Burgin et coll.[20] va dans ce sens en montrant qu'on atteint une saturation de la luminescence de couches de conversion pour les diodes blanches à partir d'épaisseurs de quelques dizaines de microns (entre 40 et 130 µm selon la concentration des couches) et que la saturation correspond à la valeur obtenue pour de la poudre. Ces valeurs sont cohérentes avec les épaisseurs optimales de 50 µm calculées par B.C. Krummacher dans sa thèse[21]. Il semble donc très intéressant de pousser plus loin cette étude pour comprendre les mécanismes intervenant dans l'absorption, la propagation et l'extraction des lumières d'excitation et d'émission dans les couches de conversion. En particulier, si ces épaisseurs de quelques dizaines de microns peuvent être encore raccourcies en optimisant l'injection et le trajet optique de la lumière bleue dans la couche (cf. partie 4.3.3), l'approche couche mince pour la conversion de lumière pour les diodes blanches n'est pas irréaliste.

20. J. Burgin, V. Jubera, H. Debeda, B. Glorieux, A. Garcia, C. Lucat.J. Mater. Sci., 2011, 46, 2235-2241.

21. Thèse de B.C. Krummacher, « *Organic white light-emitting diodes based on luminescence down-conversion* », 2007, Université d'Erlangen-Nürnberg.

Discussion et conclusion

Discussion et analyse critique

Afin de réduire les pertes par rétrodiffusion dans les couches de conversion pour les diodes blanches, notre stratégie a consisté à optimiser séparément l'émission de la lumière émise et son extraction hors de la couche. Cette stratégie se décompose en plusieurs étapes. La première consiste à réaliser des couches de conversion transparentes à base de nanoparticules de YAG:Ce. Ces nanoparticules ont été synthétisées par voie glycothermale. Un des résultats forts de cette étude réside dans la mise en place de la procédure de « recuit protégé » qui a permis d'obtenir des nanoparticules aux propriétés optiques optimisées, tout en conservant leur petite taille (60 nm) et un bon état de dispersion en solution. Les nanoparticules obtenues présentent un rendement interne de 60 % ce qui est certes inférieur à la valeur de 85 % mesurée sur le YAG:Ce massif mais pas ridicule pour des nanoparticules. Elles sont également beaucoup plus photostables que les nanoparticules de départ.
Dans cette étude sur les nanoparticules de YAG:Ce, différents points restent néanmoins à éclaircir. D'une part le processus de photo-oxydation des ions cérium n'est pas parfaitement compris et des études fines de spectroscopie sont en cours pour mettre en évidence les mécanismes mis en jeu. Celles-ci pourront également aider à expliquer la présence d'un épaulement dans le spectre d'excitation des particules brutes. Deux hypothèses ont jusqu'alors été proposées : cet épaulement peut être attribué à des ions cérium de surface, dont l'environnement est distordu par rapport aux ions en volume, ou attribué aux ions cérium incorporés dans les phases parasites. Cet épaulement disparaît lors du recuit, ce qui est compatible avec les deux hypothèses puisque le recuit permet de terminer la formation de la phase YAG à partir des phases parasites mais aussi de diminuer la surface spécifique des particules. Cette réduction de la surface spécifique des particules semble être un point clé de l'évolution de leurs propriétés optiques avec le recuit et notamment de leur stabilité. Notre analyse est basée sur une comparaison aux valeurs de surface spécifique obtenues dans des articles de la littérature pour des particules présentant des morphologies similaires. Cependant, aucune mesure de BET n'a été faite sur nos échantillons bruts et recuits. Cette étude de la surface spécifique des particules devra être réalisée pour confirmer sa forte diminution au cours du recuit. En comprenant mieux les mécanismes mis en jeu, on pourra encore optimiser le procédé de recuit et potentiellement obtenir des particules encore plus photostables.

Le taux de dopage en ions cérium dans le YAG a été étudié au cours de cette thèse. En effet, sachant que le coefficient d'absorption α du YAG:Ce est défini par $\alpha = \sigma N$, avec σ la section efficace d'absorption du Ce^{3+} dans le YAG (qui est une constante du

matériau) et N le nombre d'ions Cérium par unité de volume, l'idée était d'augmenter le taux de dopage en Cérium pour augmenter le coefficient d'absorption des particules (et donc l'absorption de la couche finale sans changer sa concentration en particules ou son épaisseur). Mais nous avons observé que le rendement interne du YAG:Ce décroît fortement lorsque le taux de dopage en Cérium augmente. Il est ainsi inférieur à 10 % pour des particules dopées à 5 % en cérium. A quantité de particules équivalente, les échantillons dopés à 5 % en Cérium sont beaucoup moins luminescents que ceux dopés à 1 %. Des résultats similaires sont obtenus pour des dopages à 2, 3 et 4 % en cérium. La décroissance du rendement interne avec le taux de dopage en Cérium n'est donc pas compensée par l'augmentation de l'absorption et l'efficacité externe des couches contenant des particules dopées à 2, 3 et 5 % en Cérium est très faible. Ceci explique pourquoi le taux de dopage a été gardé à 1 % dans tout ce manuscrit. Nous supposons que cette extinction est due au fait que lorsque le taux de dopage augmente, les ions cérium ne sont pas bien dispersés et forment des clusters. Sous cette forme, lorsqu'un ion cérium est excité, il transfère un électron à un ion voisin plutôt que de se désexciter de façon radiative. Ceci limite le rendement interne des particules. Cependant, ces observations ont été faites sur les particules brutes. Le *recuit protégé* est susceptible de favoriser la bonne dispersion des ions cérium dans la structure et de modifier la courbe d'évolution de l'efficacité des particules en fonction du taux de dopage en cérium. Cette analyse de l'efficacité de luminescence en fonction du taux de dopage devra donc être reprise sur des particules recuites.
D'autre part, pour obtenir une lumière blanche optimale en associant un luminophore avec une diode bleue, il est nécessaire que le spectre d'émission du luminophore ait une composante rouge (cf. la notion de chromaticité et d'Indice de Rendu des Couleurs dans l'annexe B). Il a été proposé de codoper les nanoparticules de YAG avec du cérium et de l'europium. Les résultats préliminaires de ces travaux sur le codopage sont détaillés en annexe C.

Cette étude a également montré que la microstructure des matrices sol-gel peut être optimisée indépendamment des émetteurs qui y sont insérés, en tout cas pour des composés moléculaires (chapitre 2) et des nanoparticules (chapitre 4). Néanmoins, la seconde étape de notre stratégie n'a pas pu être finalisée. Autrement dit, nous n'avons pas montré l'efficacité optique d'une structuration de la surface dans le cas de couches de conversion à base de nanoparticules de YAG:Ce. En effet, même si les couches sol-gel dans lesquelles sont incorporées les nanoparticules ne sont pas diffusantes et ont pu être structurées, elles sont très fines et trop peu absorbantes pour permettre la détection d'un signal de luminescence dans nos conditions de mesure. Pour augmenter l'absorption de la couche, les nanoparticules ont été déposées par pulvérisation plutôt que dispersées dans une couche mince. Les films obtenus, épais de plusieurs microns, sont luminescents mais diffusent légèrement. Ils doivent encore être optimisés afin de pouvoir réaliser l'étape 2 de notre stratégie. En particulier on peut envisager de combler la porosité entre les particules avec un sol-gel (par imprégnation ou par pulvérisation d'un mélange de particules et de précurseurs sol-gel).

L'intérêt de notre stratégie et l'efficacité de la structuration de la surface des couches ont malgré tout été démontrés sur des couches modèles composées d'une matrice sol-gel TiO_2 contenant des émetteurs moléculaires. Plus précisément, cette étude a mis en

évidence l'effet d'un cristal photonique (c'est-à-dire une structuration périodique) de surface sur l'extraction de lumière des couches modèles. Cette approche a permis d'obtenir un facteur 5 d'exaltation en considérant la lumière qui sort uniquement par la face avant de la couche (avec un facteur 10 aux petits angles).
Les couches étudiées ici sont fines (200 nm) et contiennent peu de modes guidés, ce qui a permis l'élaboration d'un modèle théorique simple. Mais le CPh peut potentiellement extraire les modes guidés dans une couche plus épaisse si ceux-ci intéragissent avec la structure (c'est-à-dire qu'ils ont un bon recouvrement avec le CPh).

Cette méthode peut potentiellement être utilisée pour augmenter l'efficacité externe de différents types de couches luminescentes déposées simplement sur un substrat, la seule condition étant que la lumière émise doit être guidée dans la couche pour pouvoir être extraite. En particulier, cette structuration de la surface des couches n'est pas efficace dans les cas suivants :

- des centres diffusants sont présents dans la couche et le libre parcours moyen entre chaque centre diffusant est plus court que la longueur d'extraction. Il a en effet été mis en évidence que les phénomènes de diffusion et d'extraction par diffraction sont en compétition,
- la lumière émise dans la couche y est fortement réabsorbée (compétition entre l'absorption et l'extraction),
- la lumière est piégée dans le substrat.

Ce dernier point est très important et montre que l'insertion d'un cristal photonique de surface ne résout pas complètement le problème de l'optimisation de la luminescence des couches. La lumière piégée dans le substrat ne peut pas être extraite par la structuration de surface. Pour résoudre ce problème et limiter la fuite de la lumière émise vers le substrat, l'insertion d'une sous-couche poreuse de bas-indice de réfraction a été proposée. L'effet du CPh de surface en présence de cette sous-couche n'a pas pu être complètement optimisé car les modes guidés sont fortement modifiés en présence de la sous-couche et la structure étudiée ici n'est alors plus idéale. Ce problème vient en grande partie du fait que le spectre de l'Europium est composé de pics étroits. Par conséquent, les longueurs d'onde extraites par le CPh en présence d'une couche poreuse ne coincident plus avec les pics principaux de l'europium. Les phénomènes d'extraction sont très sensibles à la longueur d'onde et la quantification de l'effet du poreux devra être faite avec des émetteurs au spectre plus large, par exemple la coumarine 6, colorant dont le spectre d'émission ressemble à celui du YAG:Ce. On note également que pour pouvoir comparer l'efficacité d'extraction à la réabsorption et à la diffusion, la mesure de la longueur d'extraction pourrait être très utile. Dans notre cas, elle n'a pu être évaluée que par le calcul. Il a en effet été mis en évidence que la valeur mesurée ici correspond à la limite de résolution angulaire du montage actuel, qui pourra être améliorée en modifiant l'ouverture numérique de la fente de détection.
On note que l'insertion d'une sous-couche poreuse n'est pas forcément profitable dans le cas d'un dépôt sur diode puisque même s'il permet d'améliorer le guidage de la lumière émise dans la couche de conversion pour pouvoir mieux l'extraire, il accentuera la différence d'indice à l'interface semi-conducteur/couche et réduira l'extraction de la lumière bleue hors de la diode. L'étude de la sous-couche poreuse se situe dans un contexte plus large d'optimisation des couches minces luminescentes en général. En particulier, l'insertion de la sous-couche poreuse serait très utile dans le cas de couches

présentant un indice plus faible que celui du TiO_2 (silice ou PMMA par exemple) et qui sont déposées sur verre. La sous-couche permettrait alors d'éviter qu'une grande partie de la lumière émise dans la couche ne parte dans le substrat dont l'indice est quasiment identique à celui de la couche.

On rappelle qu'en utilisant le CPh de surface, l'objectif est de contrôler complètement où est extraite la lumière par opposition à l'extraction par la diffusion, qui est aléatoire. Néanmoins, il faut bien admettre que le CPh utilisé ici n'a pas été spécialement optimisé pour n'extraire la lumière que vers le haut. Une partie de la lumière est certainement diffractée vers le bas également. Les facteurs d'exaltation obtenus expérimentalement, en ne considérant que la lumière qui sort par la face avant de la couche, montrent que par chance, il ne s'agit pas d'une portion très importante mais cet aspect ne devra pas être négligé à l'avenir lors du choix de la structure. En ce sens, pour chaque émetteur et chaque type de couche (avec son épaisseur et son indice), il est nécessaire d'évaluer le CPh optimal. Nous avons tenu compte de la période de la structure mais d'autres paramètres tels que la profondeur et la géométrie doivent être étudiés. Ceci constitue un travail d'autant plus lourd que les paramètres du moule ne sont pas forcément reproduits à l'identique dans la couche imprimée. C'est ce qui s'est produit dans notre cas pour la profondeur du motif, qui est bien inférieur sur les couches embossées que sur le moule silicium de départ.
Il est également légitime de s'interroger sur la pertinence d'utiliser une méthode d'extraction très directionnelle pour une application en éclairage. Son avantage est qu'elle est plus facile à caractériser (la signature de la diffraction nous permet d'être certain que ce qui est extrait l'a été par la structure) et à contrôler. Elle constitue donc un point d'entrée idéal dans cette problématique de l'extraction, assez nouvelle au laboratoire. Rien n'empêche d'introduire un peu de désordre dans la structure de surface pour élargir le cône d'émission ou de paver la surface avec des structures de différents types pour « moyenner » spectralement le signal émis par la couche. De plus, rappelons qu'il existe des applications, telles que l'éclairage directionnel des voitures ou l'éclairage pour la chirurgie, pour lesquelles on recherche la directionnalité.
L'élaboration d'une diode « classique » avec encapsulation des particules dans un dôme d'époxy nécessite beaucoup plus de luminophores que ce qui est théoriquement utile pour absorber une fraction donnée de la lumière bleue d'excitation. Tout les luminophores ne sont donc pas utiles à la conversion de lumière et l'approche « couche mince » (épaisseur de l'ordre de la dizaine de microns, c'est-à-dire mince par rapport au dôme classique d'époxy) n'est pas aberrante si on arrive à optimiser parfaitement le trajet optique des lumières bleue et jaune ainsi que leur extraction. Ainsi, pour que cette approche de couches de conversion à base de nanoparticules soit réaliste, un point très important réside dans l'optimisation du trajet optique de la lumière d'excitation dans les couches. Ceci a potentiellement un champ d'application bien plus large puisqu'il permettrait de compenser largement la faible absorption des couches et de réaliser des matériaux luminescents très efficaces même sur de faibles épaisseurs.

Conclusion

Bilan

Cette étude consiste à diminuer les pertes liées à la diffusion dans les couches de conversion pour les diodes blanches. Pour ce faire, notre stratégie est de séparer l'émission de la propagation et de l'extraction de la lumière émise hors de la couche. Dans notre cas, l'émission est assurée par un luminophore de taille nanométrique et l'extraction est contrôlée indépendamment en optimisant la microstructure de la matrice contenant les émetteurs. La démarche s'est donc articulée en trois temps. Dans un premier temps, nous avons cherché à démontrer, sur des couches modèles à base d'émetteurs moléculaires, la possibilité d'optimiser la microstructure de la matrice de la couche luminescente et augmenter ainsi l'efficacité d'extraction. Dans un second temps, nous nous sommes attachés à réaliser des particules de YAG:Ce, matériau de référence pour la conversion de lumière pour les diodes blanches, non pas de taille micronique comme dans la configuration classique mais nanométrique pour que les émetteurs n'interragissent pas dans la couche avec la lumière émise. Enfin, ces particules de YAG:Ce ont pu être insérées dans des couches transparentes, dont la microstructure pourra être optimisée afin d'extraire la lumière piégée dans la couche.

Ce projet, très pluridisciplinaire, m'a permis de travailler avec des groupes de recherche très variés avec en particulier :

- mon groupe, celui de « Chimie du solide » du laboratoire de Physique de la Matière Condensée (PMC) de l'Ecole Polytechnique à Palaiseau, dans lequel cette thèse a été en grande partie réalisée,
- le département de Matériaux à l'Université de Santa Barbara, en Californie et plus particulièrement le groupe de Ram Seshadri, pour les travaux sur la mesure du rendement interne des luminophores, les analyses RMN et les dépôts sur diodes,
- le Laboratoire de Photonique et Nanostructures à Marcoussis pour l'embossage,
- Henri Benisty, du Laboratoire Charles Fabry de l'Institut d'Optique, à Palaiseau, qui m'a aidée à comprendre la physique de l'extraction de lumière par un cristal photonique et à mettre en place le modèle associé.

Cette étude a mis en évidence deux résultats principaux. Tout d'abord, l'efficacité d'extraction par un cristal photonique de surface de la lumière guidée dans une couche luminescente a été démontrée sur des couches modèles. Celles-ci sont constituées d'une matrice sol-gel dans laquelle sont dissouts des complexes d'Europium. Un facteur 5 d'extraction a été mesuré en intégrant sur tous les angles et un facteur 10 peut être retenu aux petits angles. Retenons que pour être extraite efficacement par le CPh, la lumière doit être guidée dans la couche luminescente et la géométrie du cristal photonique (forme, profondeur, période) doit être adaptée à chaque type de couche luminescente (longueur d'onde d'émission, épaisseur et indice des couches).

D'autre part, cette étude a permis de développer une procédure de *recuit protégé*, destinée à optimiser les propriétés optiques de nanoparticules de YAG:Ce. L'originalité de ce recuit est qu'il permet de conserver la petite taille des particules ($\approx$ 60 nm) et leur bon état de dispersion en solution. Le rendement interne des particules de YAG:Ce obtenues après recuit est de 60 % et leur photostabilité est nettement améliorée par

rapport aux particules brutes. Il a été également observé lors des dépôts sur diode que les particules recuites absorbent davantage l'excitation bleue que les particules brutes.

Perspectives

Parmis toutes les perspectives de travail mises en évidence dans la discussion qui a précédé, retenons quelques points principaux. Les nanoparticules de YAG:Ce optimisées ont pu être incorporées dans des couches sol-gel qui ne sont pas diffusantes et peuvent être structurées. Néanmoins, malgré la structuration, ces couches sont trop fines et pas assez absorbantes pour servir de couche de conversion pour les diodes blanches. Les nanoparticules ont également été déposées par pulvérisation sous forme de couches de plusieurs microns d'épaisseur. Celles-ci sont en revanche légèrement diffusantes et difficiles à structurer. L'élaboration de couches efficaces (c'est-à-dire présentant à la fois un bon rendement interne et un bon coefficient d'absorption) tout en restant transparentes n'est pas triviale et les résultats obtenus sur les couches modèles n'ont à ce jour pas pu être reproduits sur des couches de conversion pour les diodes blanches. Les couches à base de nanoparticules de YAG:Ce devront donc être encore améliorées pour pouvoir leur appliquer la stratégie d'extraction de lumière par une structuration de surface. Il est en particulier nécessaire de résoudre le problème de la diffusion des couches lié à leur porosité et leur rugosité de surface.
Afin de compenser la faible épaisseur des couches (relativement aux dômes de conversion classiquement utilisé), il semble particulièrement prometteur d'optimiser l'injection de la lumière d'excitation dans la couche de conversion. Pour ce faire, les microstructures de la couche et du substrat pourront être étudiées. Cette stratégie n'est pas très éloignée de celle suivie au cours de ce manuscrit car pour pouvoir maîtriser complètement l'injection de la lumière d'excitation dans la couche, les émetteurs ne doivent pas modifier son trajet optique. Il faut donc de nouveau réaliser des couches non diffusantes. On note que le montage angulaire mis en place au cours de cette thèse est bien adapté à ce type d'étude puisqu'il offre la possibilité de faire varier également l'angle d'excitation.
Enfin, dans un contexte plus général d'optimisation des couches minces luminescentes, l'effet de l'insertion d'une sous-couche poreuse sur l'efficacité du cristal photonique de surface pourra être étudié sur des couches contenant des émetteurs plus larges spectralement que le chélate d'europium utilisé dans ce manuscrit. D'autre part, dans notre étude sur l'extraction, nous ne nous sommes intéressés qu'à un seul type de moule. Mais l'influence des paramètres de la structure (profondeur, forme, désordre...) pourra être également étudiée.

Publications scientifiques associées à ce travail de thèse

1. Plasmon-Induced Modification of Fluorescent Thin Film Emission Nearby Gold Nanoparticle Monolayers
J. Kim, G. Dantelle, A. Revaux, M. Berard, A. Huignard, T. Gacoin, J-P. Boilot
Langmuir, 26, 2010, 8842–8849

2. Synthesis of YAG:Ce/TiO_2 nanocomposite films
A. Revaux, G. Dantelle, D. Decanini, A-M Haghiri-Gosnet,T. Gacoin, J-P. Boilot
Optical materials, 33, 2011, 1124-1127

3. A protected annealing strategy to enhanced light emission and photostability of YAG:Ce nanoparticle-based films
A. Revaux, G. Dantelle, N. George, R. Seshadri, T. Gacoin, J-P. Boilot
Nanoscale, 3, 2011, 2015-2022

4. Photonic Crystal Patterning of luminescent Sol-Gel Films for Light Extraction
A. Revaux, G. Dantelle, D. Decanini, F. Guillemot, A-M. Haghiri-Gosnet, J-P. Boilot, T. Gacoin, H. Benisty
Nanotechnology, 22, 2011, 365701

5. YAG:Ce nanoparticle based converter layer for white LEDs
A. Revaux, G. Dantelle, S. Brinkley, E. Matioli, C. Weisbuch, J-P. Boilot, T. Gacoin
Proceeding 8102-33, SPIE 2011

6. Surface patterning for light extraction in luminescent sol-gel films
A. Revaux, G. Dantelle, L. Devys, H. Benisty, T. Gacoin, J-P. Boilot
Proceeding 8094-10, SPIE 2011

Annexe A

Comment mesurer le rendement quantique du luminophore ?

Le rendement quantique η du luminophore (ou rendement interne) est un critère très important dans le choix d'un luminophore pour une application donnée. La notion de rendement interne a été définie dans le premier chapitre, équation 1.1. Il correspond au rapport entre le nombre de photons émis et le nombre de photons absorbés par l'émetteur. On peut également l'exprimer comme le rapport entre le taux de recombinaisons radiatives et le taux de recombinaisons total lorsque l'émetteur excité retourne à son état fondamental.

La détermination absolue du rendement interne η est compliquée, principalement à cause de la difficulté à mesurer l'intensité totale de la lumière, émise dans toutes les directions de l'espace, et à déterminer précisément la quantité de lumière absorbée par le matériau.

A.1 Mesure relative du rendement interne de luminescence

Pour des luminophores en solutions, une mesure relative du rendement interne est souvent utilisée. Celle-ci est basée sur la comparaison de la luminescence du colloïde à un colorant de référence ayant la même absorbance dont on connaît le rendement interne. La solution doit être transparente et l'absorption est donc simplement mesurée en transmission dans un spectromètre UV-Visible. Connaissant le rendement interne de la solution de référence, on peut évaluer la valeur du rendement interne du luminophore étudié. Cette technique est classiquement utilisée pour des colorants organiques et pour les suspensions colloïdales de nanoparticules d'oxydes dopés terres rares ou de *quantum dots*. Classiquement, les colorants de référence utilisés dans la littérature sont la Rhodamine 6G dans l'éthanol (η = 95 %) ou bien la bisulfate de Quinine dans H_2SO_4 (η = 54 %). La valeur de rendement obtenue ne dépend pas de la référence utilisée (à 5 % près). Cette technique a été utilisée pour évaluer le rendement interne du chélate d'Europium utilisé dans le chapitre 2 du manuscrit.

On peut montrer que le rendement interne de luminescence d'une solution de [Eu]

est égal à :

$$\eta_{colloide} = \frac{n^2_{[Eu]}}{n^2_{R6G}} \frac{I_{[Eu]}}{I_{R6G}} \frac{A_{R6G}}{A_{[Eu]}} \tag{A.1}$$

Où n est l'indice de réfraction du milieu de dispersion (l'éthanol pour la référence et la solution de [Eu]), I l'intensité émise (intégration sous la courbe), et A l'absorbance à 342 nm.

On effectue donc une calibration de l'émission du colorant en fonction de son absorbance. Cette courbe est linéaire pour des faibles valeurs d'absorbance (A < 0,3). Les mesures de rendements de luminescence seront donc réalisées sur des solutions d'absorbance inférieure à 0,3, en utilisant la calibration réalisée et modélisée par une loi linéaire.

On obtient une valeur de 20% pour le rendement interne de luminescence de [Eu].

Cette méthode constitue une évaluation du rendement η du luminophore mais ne permet pas d'obtenir une valeur absolue. De plus, le rendement des références standards utilisées n'est pas toujours connu précisément pour la longueur d'onde principale d'absorption du luminophore que l'on souhaite caractériser. Enfin, cette technique ne peut pas être utilisée pour caractériser des matériaux non transparents et qui diffusent.

A.2 Mesure absolue du rendement interne en sphère d'intégration

Pour des matériaux sous forme de poudres, deux difficultés doivent être surmontées :

- l'échantillon diffuse et l'intensité émise par l'échantillon doit être récoltée dans toutes les directions de l'espace. Pour cela, on utilise une sphère d'intégration dont la surface intérieure est recouverte d'un revêtement réfléchissant lambertien ($BaSO_4$).
- la mesure du nombre de photons absorbés est délicate. Pour des systèmes de poudres, l'absorption de l'échantillon peut être calculée à partir des données de réflexion diffuse. Elle peut également être mesurée directement, par différence entre le signal d'excitation détecté en sortie de sphère avec un échantillon à l'intérieur de la sphère et le même signal en sortie d'une sphère vide.

Le principe de la mesure du rendement interne qui a été utilisée pour le YAG:Ce dans le chapitre 3 du manuscrit a été décrit par Greenham [1] et est illustré figure A.1. Il consiste à mettre l'échantillon à mesurer à l'intérieur de la sphère d'intégration (n° 1 sur la figure) et à l'exciter grâce à un laser Argon (faisceau bleu n° 2). La lumière sortant de la sphère est détectée par une photodiode (n° 3). En plaçant des filtres appropriés (n° 4) avant la photodiode, il est possible de mesurer successivement l'absorption et l'émission de l'échantillon. Pour ce faire, il est nécessaire de tenir compte de la réponse spectrale de la sphère et des caractéristiques des filtres utilisés. Le rendement interne (absolu) du luminophore est ensuite calculé à partir du rapport entre l'émission et l'absorption de l'échantillon.

1. N.C. Greenham, I.D.W. Samuel, G.R. Hayes, R.T. Phillips, Y.A.R.R. Kessener, S.C. Moratti, A.B. Holmes, R.H. Friend, Chem. Phys. Lett., 1995, 241, 89-96.

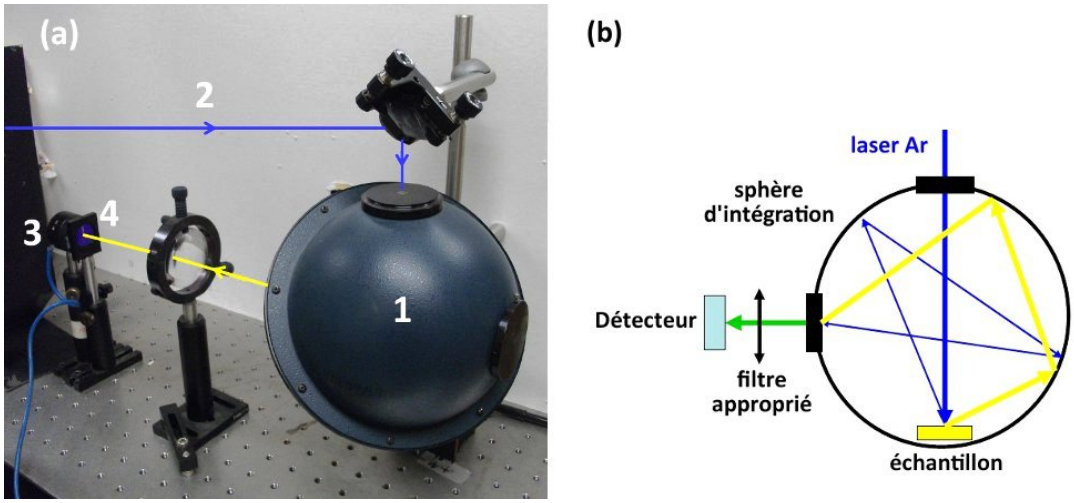


FIGURE A.1 – Photographie (a) et schéma (b) du montage de mesure de rendement interne.

Rohwer et coll. indiquent que le point limitant de la mesure du rendement absolu est le bruit dans la mesure de la lumière d'excitation et donc l'incertitude sur la mesure de l'absorption [2]. En utilisant le même type de technique en sphère d'intégration, ils comparent les résultats obtenus pour 3 configurations : des luminophores sous forme de poudre, compactés en pastilles avec des liants organiques ou encore sous forme de film dans une matrice silicone. Ils montrent que le rendement mesuré sur les pastilles est inférieur à celui mesuré pour les poudres libres, probablement à cause de l'absorption des liants organiques. En revanche, si le luminophore est incorporé dans un film en silicone, qui n'est pas absorbant, le rendement interne mesuré est identique à celui de la poudre.

Ainsi, le rendement interne η des poudres peut être mesuré en sphère d'intégration. Il permet d'évaluer l'efficacité de conversion d'un luminophore. Les poudres de YAG:Ce microniques présentent un rendement interne de 85 %, qui sert de point de repère dans la comparaison des différents luminophores entre eux.

2. L.S. Rohwer, J.E. Martin, J. Lumin., 2005, 115, 77-90.

Annexe B

Comment caractériser une source blanche ?

B.1 La luminance

Pour mesurer l'efficacité d'une source et sa brillance, on utilise la notion de luminance (en cd/m^2). Il s'agit de la grandeur photométrique (c'est-à-dire relative à la perception visuelle) qui correspond à la grandeur physique mesurant la puissance radiante d'une surface lumineuse par unité de surface et par unité d'angle solide dans une direction donnée. En exprimant le niveau de luminosité qui est une donnée sensorielle, la luminance décrit tout simplement la sensation visuelle qu'on a de la lumière émise. La courbe permettant de passer de la puissance radiante (énergie physique) à la luminance (énergie perçue) est la courbe d'efficacité lumineuse spectrale $V(\lambda)$ représentée par la courbe verte sur la figure B.1 [1]. Celle-ci rend compte du fait que la sensibilité de la vision à la lumière dépend de la gamme spectrale considérée : même pour un rayonnement très énergétique, l'œil ne perçoit pas l'ultra-violet (V = 0) alors qu'il est plus sensible aux longueurs d'onde situées dans le vert-jaune à 555 nm (V = 1). Ceci explique pourquoi le spectre correspondant à la perception d'une lumière blanche par l'œil est déséquilibré et plus prononcé dans le bleu (cf. chapitre 1, figure 1.11). Même si on perd de l'énergie à cause du déplacement de Stokes (émission du luminophore moins énergétique que son excitation) et du rendement limité du luminophore ($\eta < 100$ %), la luminance est susceptible d'augmenter car l'énergie est convertie en une lumière correspondant à une meilleure sensibilité de l'œil (figure B.1). Notons qu'on trouve couramment dans la littérature la notion d'efficience (ou efficacité), en lm/W, qui rend compte de la capacité d'une source à convertir une puissance consommée en une sensation visuelle.

B.2 La chromaticité

La chromaticité permet de décrire la couleur de la lumière produite et de comparer les sources de couleur entre elles en les plaçant sur un diagramme de chromaticité.

1. Thèse de B.C. Krummacher, « *Organic white light-emitting diodes based on luminescence down-conversion* », 2007, Université d'Erlangen-Nürnberg.

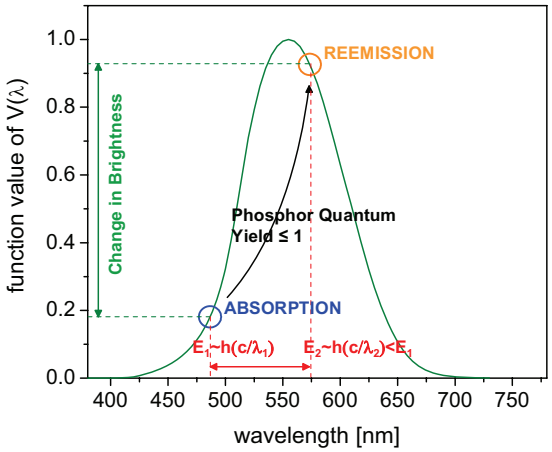


FIGURE B.1 – Illustration de la « *down-conversion* ». Le rendement quantique limité du luminophore et le déplacement de Stokes contribuent négativement à l'efficacité du système. Mais la luminance peut être augmentée car la lumière convertie correspond à une meilleure sensibilité de l'œil (courbe verte). Figure tirée de la thèse de B.C. Krummacher, 2007, Université d'Erlangen-Nürnberg[1].

Tout comme la luminance, la chromaticité tient compte de la sensibilité de l'œil. La Communauté Internationale de l'Eclairage a défini les fonctions colorimétriques $\bar{r}(\lambda)$, $\bar{g}(\lambda)$ et $\bar{b}(\lambda)$ représentatives d'un observateur moyen, qui correspondent aux fractions de lumière de couleurs primaires rouge, verte et bleue, nécessaires pour reproduire toutes les couleurs du spectre visible. Tout signal lumineux correspond à une luminance et à trois composantes R, G et B exprimées par :

$$R = \int_\lambda L_\lambda \bar{r}(\lambda) d\lambda;\ G = \int_\lambda L_\lambda \bar{g}(\lambda) d\lambda;\ B = \int_\lambda L_\lambda \bar{b}(\lambda) d\lambda \tag{B.1}$$

L_λ représente ici la répartition spectrale relative de la source dans le domaine visible. Pour représenter graphiquement la chromaticité d'un signal lumineux, on calcule les coordonnées chromatiques r, g et b définies par :

$$r = \frac{R}{R+G+B};\ g = \frac{G}{R+G+B};\ b = \frac{B}{R+G+B} \tag{B.2}$$

Comme r+g+b=1, on n'utilisera que deux des trois coordonnées pour caractériser une couleur (r et g ou x et y qui sont les mêmes valeurs normalisées). Il est alors possible d'associer un spectre donné à des coordonnées chromatiques et de placer le point correspondant sur le diagramme de chromaticité, présenté figure B.2 (a). Les couleurs monochromatiques sont représentées sur les bords et la lumière blanche est localisée au centre. Entre les deux se trouvent toutes les longueurs d'ondes perçues par l'œil humain. Sur la figure B.2 (b) sont indiquées les points correspondant au YAG:Ce commercial ainsi que les zones de chromaticité accessibles grâce aux systèmes basés sur la *down-conversion* (diode bleu+YAG:Ce), en jaune sur la figure B.2(b)[2]. La lumière blanche est incluse dans cette zone et est donc *a priori* accessible par ces systèmes.

2. S. Nakamura, G. Fasol, 1997. The Blue Laser Diode. Heidelberg, Germany : Springer Verlag.

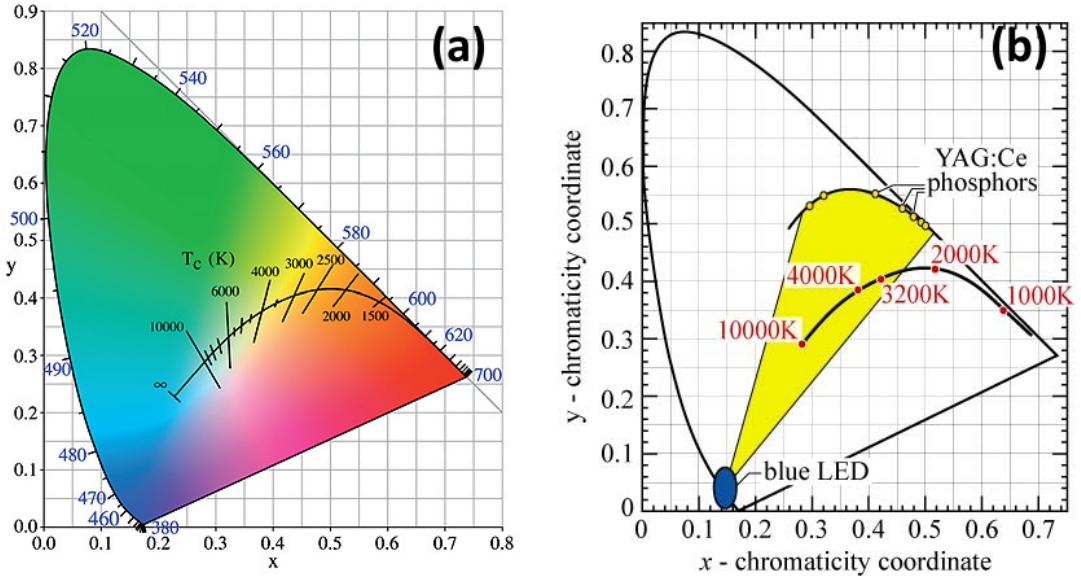


FIGURE B.2 – (a) Diagramme de chromaticité (CIE, 1931). (b) Chromaticité du YAG:Ce et des zones classiquement couvertes par des sources blanches constituées d'une diode bleue couverte de YAG:Ce (en jaune). La courbe du corps noir est également représentée ainsi que ses températures de couleur (d'après Nakamura et Fasol, 1997)[2].

B.3 Température de Couleur (TC)

La communauté internationale d'éclairage (CIE) a défini des sources d'éclairage de référence pour comparer et décrire les couleurs. On utilise le plus souvent le rayonnement du corps noir ou la lumière du soleil. Pour décrire une source de lumière, on utilisera la notion de température de couleur : il s'agit de la température du corps noir pour laquelle la couleur perçue ressemble le plus à celle de la source dans les mêmes conditions d'observation. Sur la figure B.2 (a), la courbe d'émission du corps noir a été représentée, et différentes températures de couleurs y sont indiquées. Cette courbe définit le blanc, qui sera d'autant plus « froid » que sa température de couleur est élevée.

B.4 L'indice de rendu des couleurs (IRC)

Pour des applications en éclairage, on s'attachera également à ce que la source ait un bon indice de rendu des couleurs (IRC). Il s'agit d'un chiffre entre 0 et 100 qui rend compte de la capacité d'une source à restituer les couleurs d'un objet par rapport à celles produites avec une source de référence. L'IRC est utilisé en complément de la température de couleur pour qualifier une source de lumière blanche. Par définition, la lumière du jour a un IRC de 100. Pour un éclairage de bonne qualité, il est conseillé d'utiliser des lampes dont l'IRC est supérieur à 90. L'IRC des lampes à incandescence se rapproche de 100 (mais elles ne représentent que quelques pour cent de conversion lumière/électricité). En revanche, les diodes blanches possèdent un IRC compris entre 65 et 95 selon les systèmes. Mais en contre-partie, elles présentent une durée de vie 25 fois supérieure aux lampes à incandescence et sont avantageuses au niveau énergétique : l'efficacité lumineuse d'une diode blanche est de l'ordre de 100-150 lm/W et ne cesse d'augmenter alors que celui d'une ampoule classique est de 15 lm/W. L'optimisation des

figures de mérite des diodes blanches résulte d'un compromis entre l'IRC et le rendement lumineux optique, nous y reviendrons dans le paragraphe suivant.

L'objectif visé par la communauté de l'éclairage est d'améliorer l'efficacité des diodes, exprimée en lm/W, tout en optimisant leur Indice de Rendu des Couleurs (IRC $>$ 90).

Annexe C

Codopage YAG:Ce/Eu

C.1 Bibliographie : Nouveaux luminophores pour des diodes blanches plus performantes

C.1.1 Améliorer l'Indice de Rendu des Couleurs

La valeur assez faible de l'IRC obtenue en général par les diodes blanches commerciales peut être interprétée comme un manque de rouge dans la lumière émise. Elle correspond à une lumière blanche trop « froide ». L'approche classique {diode bleue + YAG:Ce} ne permet pas d'obtenir des IRC supérieurs à 80. Pour augmenter cette valeur de l'IRC, de nombreuses études ont cherché à accorder les propriétés optiques des luminophores (position des bandes d'absorption ou d'émission) en modifiant la matrice hôte des ions Ce^{3+}, en en développant de nouvelles ou encore en changeant d'ion luminescent. Des solutions solides sont par exemple formées, en substituant un cation ou un anion de la matrice hôte. Le cas le plus simple est celui du $(Y,Gd)_3(Al, Gd)_5O_{12}$, où une partie de l'Yttrium et de l'Aluminium est substituée par du Gadolinium. L'environnement des ions Ce^{3+} est ainsi modifié, ce qui entraîne un déplacement des niveaux d'énergie de l'ion luminescent. Ceci modifie les caractéristiques spectrales de son émission et permet d'atteindre un IRC de 85 [1]. D'autres solutions solides telles que $La_{1-x}Ce_xSr_2AlO_5$ permettent d'améliorer le rendu des couleurs mais présentent souvent un rendement quantique bien inférieur au YAG:Ce [2]. On observe ici encore que l'optimisation des diodes blanches consiste à trouver un compromis entre l'IRC et le rendement du système.

Pour obtenir une lumière blanche plus adaptée à l'éclairage intérieur, on peut également associer le YAG:Ce à d'autres luminophores émettant davantage dans la gamme rouge du spectre. Il n'est pas évident d'obtenir un bon luminophore rouge, qui possède à la fois une forte excitation dans le bleu et une bonne stabilité. Le développement de nouveaux luminophores rouges fait l'objet de nombreuses études. On citera par exemple des matrices comme les nitridosilicates dopées avec des ions Eu^{2+} qui absorbent bien dans la gamme bleue du spectre [3]. Notons qu'une diminution de l'efficacité est inévitable

1. Y. Narukawa, Opt. Photonics News, 2004, 15, 24.
2. W.B. Im, Y.-I. Kim, N.N. Fellows, H. Masui, G.A. Hirata, S.P. DenBaars, R. Seshadri, Appl. Phys. Lett., 2008, 93, 091905.
3. R. Mueller-Mach, G. Mueller, M.R. Krames, H.A. Hoppe, F. Stadler, W. Schnick, T. Juestel,

compte tenu des pertes énergétiques associées au déplacement de Stokes de l'émetteur rouge. L'intégration d'un luminophore rouge ayant un très bon rendement permettrait toutefois d'augmenter l'IRC du système sans trop diminuer l'efficacité lumineuse de la diode blanche [4].
On pourra citer également l'utilisation anecdotique de *quantum dots* pour améliorer l'IRC des luminophores utilisés : certaines études combinent des particules de YAG:Ce avec des nanoparticules coeur/coquille CdS:Mn/ZnS [5]. Enfin, il a été proposé de co-doper le YAG:Ce avec d'autres ions terres rares (Pr^{3+}, Sm^{3+}, Eu^{3+}, Tb^{3+}, Dy^{3+}) pour améliorer l'indice de rendu des couleurs [6, 7].

C.1.2 Stabilité vis-à-vis de la température

Le rendement interne et l'IRC ne sont pas les seuls paramètres à prendre en compte dans le choix du luminophore de conversion. En effet, lorsqu'une diode est en fonctionnement, de l'énergie est dissipée sous forme de chaleur au niveau de la jonction et la couche de conversion peut atteindre des températures de l'ordre de 200-250 °C. Le luminophore utilisé pour la conversion de lumière doit donc être stable en température. Une décroissance partielle de la luminescence du YAG:Ce a été observée au dessus de 150 °C [8]. De nouveaux matériaux luminescents, présentant non seulement une meilleure couverture spectrale mais aussi une meilleure stabilité en température sont donc étudiés. Nous citerons notamment les nitrures (luminophore rouge) et les oxynitrures (luminophores verts) dopés Eu^{2+} qui sont de bons candidats pour remplacer le YAG:Ce [9, 10].

C.2 Codopage YAG:Ce/Eu

Il a été vu dans l'annexe B que l'Indice de Rendu des Couleurs (IRC) est un paramètre important pour caractériser une source de lumière blanche. La valeur généralement assez faible de l'IRC des systèmes {diode bleue + YAG:Ce}, typiquement en-dessous de 80, peut être interprétée comme une lumière blanche trop « froide » qui correspond donc à un manque de rouge dans la lumière émise.

Afin d'améliorer l'IRC des diodes blanches potentiellement réalisées avec les nanoparticules de YAG:Ce, nous proposons de codoper les nanoparticules de YAG avec des ions Ce^{3+} et Eu^{3+}. L'Eu^{3+} possède en effet des bandes d'absorption dans le bleu-violet (λ = 390 nm et λ = 460 nm) et réémet dans le rouge, avec un pic principal d'émission autour de 614 nm.

P. Schmidt, Phys. Stat. Sol. (A), 2005, 202, 1727-1732.
4. Y. Narukawa, Optics & Photonic news, april 2004, 25-29.
5. J.-U. Kim, Y.-S. Kim, H. Yang, Materials Letters, 2009, 63, 614-616.
6. Y. Pan, M. Wu, Q. Su, J. Phys. Chem. Solids, 2004, 65, 845-850.
7. S. Mukherjee, V. Sudarsan, R.K. Varsa, A.K. Tyagi, J. Lumin., 2009, 129, 69-72.
8. A.A. Setlur, A.M. Srivastava, H.A. Comanzo, G. Chandran, H. Aiyer, M.V. Shankar, S.E. Weaver, Proceedings of SPIE, 2004, 5187, 142.
9. Lightscape Materials Inc., DOE SSL R&D Workshop, 2011.
10. Thèse de V. M. Bachmann, 2007, Université d'Utrecht.

C.2.1 Nanoparticules de YAG:Eu

Nous avons donc commencé par synthétiser des nanoparticules brutes de YAG:Eu pour vérifier que l'incorporation des ions Eu^{3+} dans la matrice de YAG est possible. Pour ce faire, le protocole utilisé correspond à celui de la synthèse glycothermale présentée dans le chapitre 3 en modifiant les précurseurs acétates de départ. Au lieu d'incorporer 7,425 mmol d'acétate d'yttrium et 0,075 mmol d'acétate de cérium, on incorpore 7,125 mmol d'acétate d'yttrium et 0,375 mmol d'acétate d'europium. Nous choisissons en effet d'insérer davantage d'europium que nous n'incorporions de cérium dans la synthèse précédente, pour obtenir des particules YAG:Eu dopées à 5 %. Ce choix a été effectué dans la perspective du codopage Eu/Ce car les résultats de la littérature indiquent que les ions Cérium peuvent entraîner une extinction de la luminescence s'ils sont en trop forte concentration par rapport à l'Europium [11].
Le dopage avec les ions Europium ne perturbe pas la formation de la phase YAG comme le montre le diagramme de DRX des particules de YAG:Eu présenté sur la figure C.1 (courbe b). Les pics de diffraction du YAG:Eu sont en effet identiques à ceux du YAG:Ce (courbe a). Afin de s'assurer que l'Europium est bien inséré dans le YAG, les poudres sont recuites à l'air, à 900 °C. Les composées obtenus après recuit correspondent au YAG, sans présence d'oxyde d'Europium.

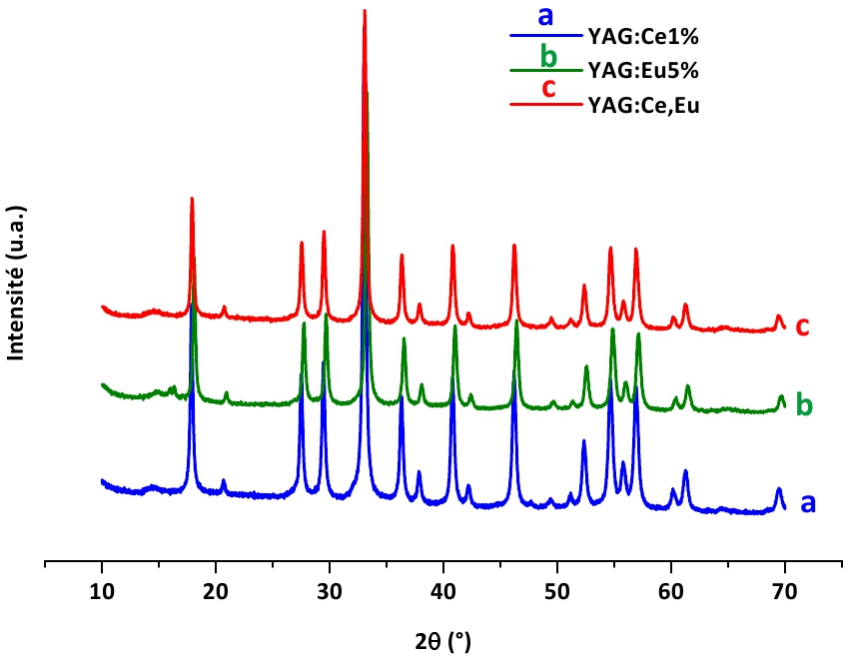


FIGURE C.1 – Diagramme de DRX des nanoparticules de YAG:Ce (courbe a), de YAG:Eu (courbe b) et de YAG:Ce/Eu (courbe c).

La luminescence des ions Eu^{3+} dans la matrice YAG a été mise en évidence grâce à la caractérisation au spectrofluorimètre des suspensions de YAG:Eu. Les spectres d'excitation (pour λ_{em} = 614 nm) et d'émission (pour λ_{ex} = 394 nm) sont présentés figure C.2. Les pics autour de 590 et 614 nm permettent d'introduire une composante rouge

11. H.H. Kwak, S.J. Kim, Y.S. Park, H.H. Yoon, S.J. Park, H.W. Choi, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 2009, 513, 106-113.

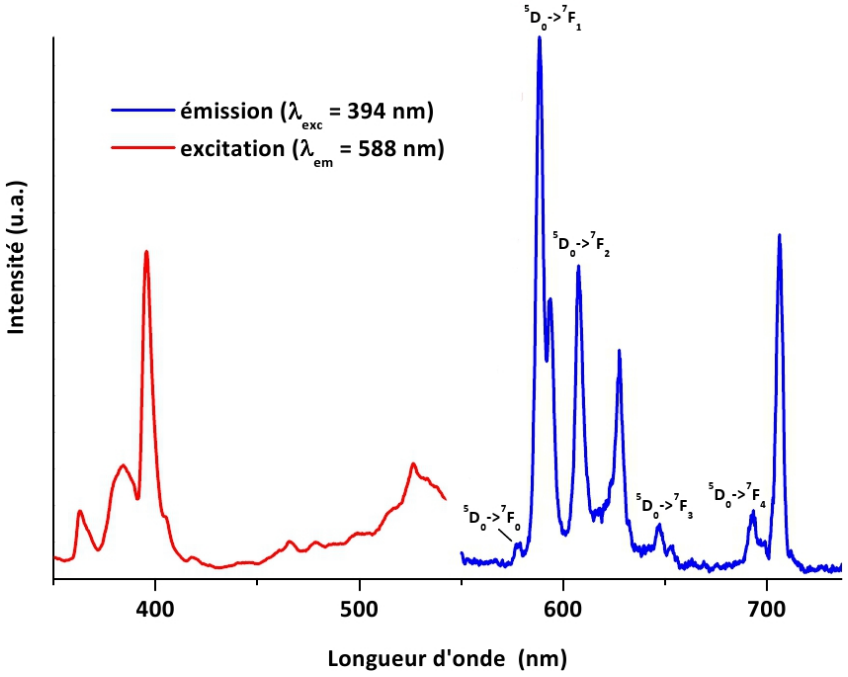


FIGURE C.2 – Spectres d'excitation (pour λ_{em} = 588 nm) et d'émission (pour λ_{ex} = 394 nm) des nanoparticules de YAG:Eu.

dans le spectre d'émission des nanoparticules de YAG. On observe que les pics associés à la luminescence de Eu^{3+} sont beaucoup plus fins que ceux de Ce^{3+}. Cela provient du fait que, dans le cas de Eu^{3+}, les transitions électroniques associées sont des transitions intra-configurationnelles 4f-4f. Notons que contrairement au complexe d'europium $Eu(TTA)_3(H_2O)_3$ ([Eu]) étudié dans le chapitre 2, l'absorption ne passe pas ici par un intermédiaire (le ligand) mais est directement assurée par l'ion Eu^{3+}, ce qui explique la finesse des pics d'excitation par rapport à ceux du complexe [Eu].

C.2.2 Nanoparticules de YAG codopées Ce/Eu

L'idée est ici de tirer profit de la bande large d'absorption du Ce^{3+}, associée aux transitions 4f→5d, pour exciter plus efficacement la luminescence de Eu^{3+}, qui émet dans le rouge et permettrait donc d'améliorer la chromaticité de la source blanche potentiellement réalisée avec ce YAG codopé. Des transferts d'énergie non radiatifs entre des ions ayant une large absorption comme Ce^{3+}, jouant le rôle de « sensibilisateur » et un autre ion luminescent, qui est appelé l'activateur, ont été mis en évidence dans le cas de Eu^{2+}, Tb^{3+} ou encore Mn^{2+} [12]. Pour qu'un tel transfert ait lieu, les ions sensibilisateurs et accepteurs doivent être suffisamment proches les uns des autres (l'efficacité du transfert varie en $1/r^6$, avec r la distance entre les ions) et les bandes d'émission du sensibilisateur et d'excitation de l'accepteur doivent avoir un bon recouvrement. Les niveaux d'énergie des ions Ce^{3+} et Eu^{3+} remplissent cette seconde condition comme le montre le schéma de la figure C.3.

Des transferts non radiatifs ont en effet déjà été observés entre Ce^{3+} et Eu^{3+} dans

12. C. Ma, S. Jiang, X. Zhou, J. Rare Earth, 2010, 28, 40-42.

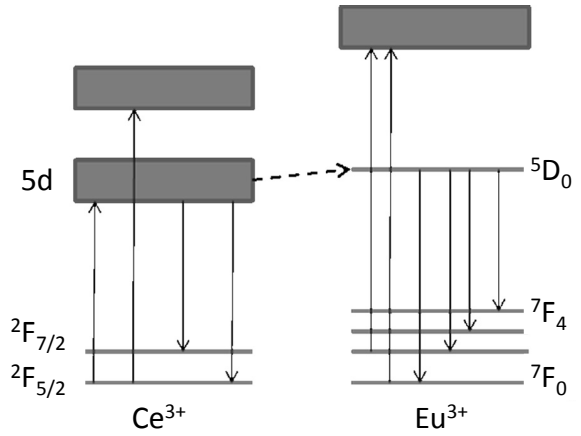


FIGURE C.3 – Schéma du transfert non radiatif possible entre le Ce^{3+}, qui absorbe par une transition 4f→5d et Eu^{3+} qui réemet par une transition radiative 4f→4f. Figure tirée de Kwak et coll., Mol. Cryst. Liq. Cryst., 2009.

des verres de phosphate [13] ou dans $YAlO_3$ [14]. Lee et coll. ont également mis en évidence un transfert d'énergie entre Ce^{3+} et Eu^{3+} dans des nanoparticules de YAG codopées, synthétisées dans de l'eau supercritique [15]. Kwak et coll. observent le même phénomène de transfert dans des particules de YAG codopées, synthétisées par combustion [16]. Cependant, les spectres de luminescence reportés dans ces deux études correspondent à une excitation à 460 nm, commune au spectres d'excitation du Ce^{3+} et de l'Eu^{3+}. Selon eux, la preuve de l'existence d'un transfert d'énergie réside dans le fait que la luminescence de Eu^{3+} varie avec la concentration en Ce^{3+} (elle décroit quand on augmente le taux de dopage en Ce^{3+}).

Des nanoparticules brutes de YAG:Ce/Eu peuvent être synthétisées en suivant le même protocole que celui présenté précédemment pour le YAG:Ce et le YAG:Eu. Nous avons fixé le taux de cérium à 1 % et avons fait varier les dopages en europium de 5 à 15 %. La courbe c de la figure C.1 présente le diagramme de DRX de particules dopées à 1 % en cérium et 5 % en europium, qui correspond bien à la structure cristalline du YAG. Celui des particules dopées à 10 % et 15 % en europium est identique.

Les nanoparticules codopées ont été caractérisées optiquement. La contribution de l'Europium est bien visible sous une excitation à 398 nm (bande d'absorption de Eu^{3+}) comme le montre la courbe de la figure C.4 (a). En revanche, la contribution du Cérium disparait complètement. Les échantillons à 5 %, 10 % et 15 % en Europium ont été comparés : la contribution de l'Europium augmente avec son taux de dopage.
On n'observe pas de transfert d'énergie entre les ions sensibilisateurs Ce^{3+} et les accepteurs Eu^{3+} comme l'indique l'absence de contribution de l'Europium lorsque les particules sont excitées à 450 nm, correspondant au maximum de la bande d'excitation du Ce^{3+}

13. P.I. Paulose, G. Jose, N.V. Unnikrishnan, J. Non-Cryst. Solids, 2010, 356, 93-97.
14. G.C. Kim, S.I. Mho, H.L.J. Park, Mater. Sci. Lett., 1995, 14, 805-806.
15. J.-W. Lee, J.-H. Lee, E.-J. Woo, H. Ahn, J.-S. Kim, C.-H. Lee, Ind. Eng. Chem. Res., 2008, 47, 5994-6000.
16. H.H. Kwak, S.J. Kim, Y.S. Park, H.H. Yoon, S.J. Park, H.W. Choi, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 2009, 513, 106-113.

(figure C.4 (b)).

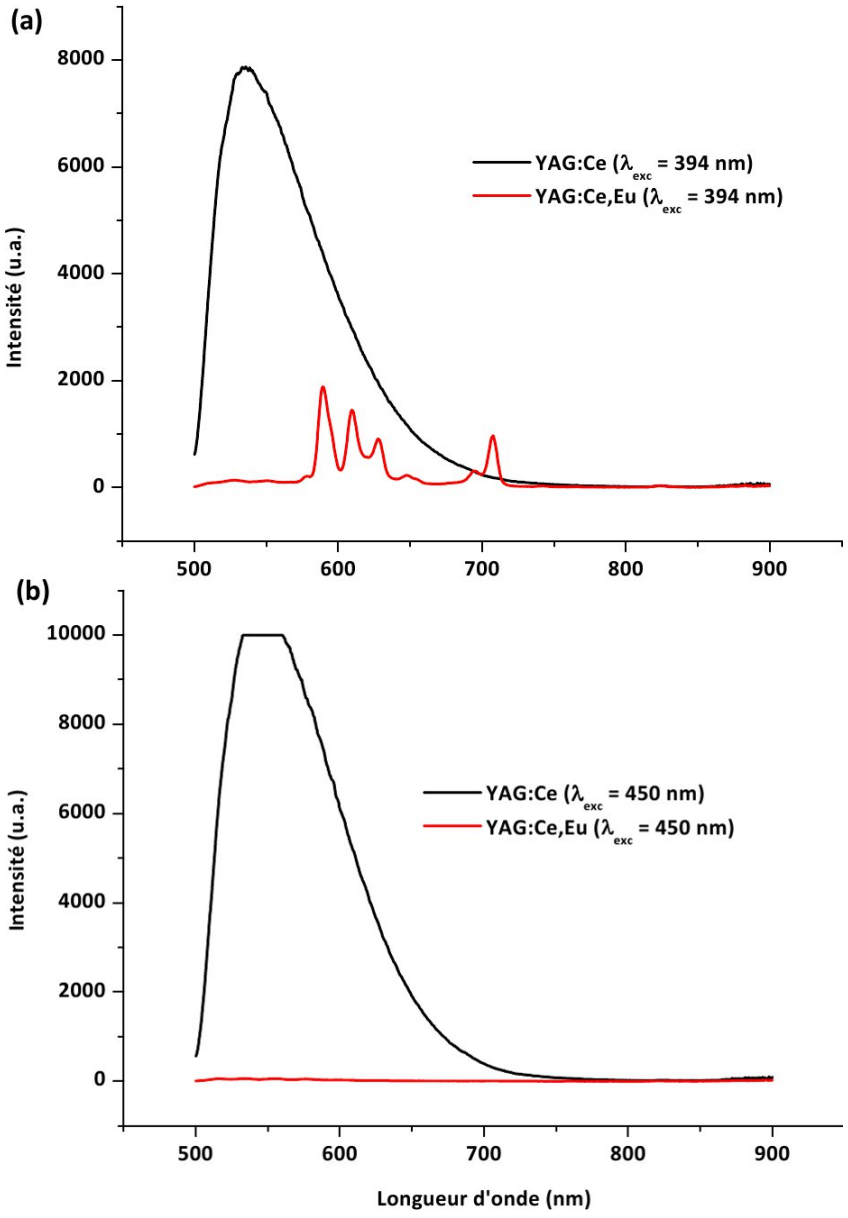


FIGURE C.4 – (a) Spectre d'émission pour une excitation à 394 nm de nanoparticules de YAG:Ce (courbe noire) et de YAG :Ce/Eu (courbe rouge). (b) Spectre d'émission pour une excitation à 450 nm de nanoparticules de YAG:Ce (courbe noire) et de YAG :Ce/Eu (courbe rouge).

Deux hypothèses peuvent être émises pour expliquer cette disparition du signal du Ce^{3+} dans les particules codopées. D'une part, la luminescence du Ce^{3+} peut être désactivée par l'Europium. D'autre part, la disparition du signal du Ce^{3+} peut être attribuée à une oxydation des ions Ce^{3+} en Ce^{4+}. Celle-ci est favorisée par la réaction d'oxydo-réduction avec les ions Eu^{3+}, qui sont ici en excès. La réaction est la suivante :

$$Ce^{3+} + Eu^{3+} \longrightarrow Ce^{4+} + Eu^{2+} \tag{C.1}$$

Cette réaction a également été suggérée par Mukherjee et coll. pour justifier l'absence de luminescence de poudres de YAG:Ce/Eu synthétisées par réaction solide à haute

température alors que les poudres de YAG:Eu et YAG:Ce obtenues dans les mêmes conditions luminescent fortement [17].

Des nanoparticules brutes codopées YAG:Ce/Eu ont été synthétisées. Les pics d'absorption de Eu^{3+} étant très fins, nous souhaitions tirer profit de la large bande d'absorption du Ce^{3+} pour exciter Eu^{3+} par un transfert d'énergie non radiatif entre les deux ions. Les particules codopées ne présentent pas ces propriétés de transfert comme le montre l'absence de contribution de Eu^{3+} lorsque les particules sont excitées à 450 nm, correspondant au maximum de la bande d'excitation du Ce^{3+}. De plus, la luminescence du Ce^{3+} n'est plus du tout visible, ce que nous attribuons à une réaction d'oxydo-réduction entre Ce^{3+} et Eu^{3+} (ici en excès).

17. S. Mukherjee, V. Sudarsan, R.K. Vatsa, A.K. Tyagi, J. Lumin., 2009, 129, 69-72.

Annexe D

Fabrication des couches modèles

D.1 Synthèse du chélate d'Europium

La synthèse du complexe d'Europium est realisée suivant le protocole de De Silva [1]. Tout d'abord, une solution aqueuse de terbutoxyde de potassium KO^tBu est préparée par dissolution du solide (0,336 g, 3 mmol) dans 20 mL d'eau avant d'être placée dans un ballon, sous azote et agitation magnétique. La solution est portée a 60 °C jusqu'à dissolution complète de la base.
Le ligand thenoyltrifluoroacetone HTTA (0,666g , 3 mmol) est alors ajouté progressivement et l'agitation est maintenue, toujours sous azote, jusqu'à dissolution totale (environ 20 a 30 minutes). On peut chauffer la solution à 60 °C pour favoriser la dissolution du ligand mais la ramener à température ambiante quand elle est devenue limpide.
Une solution aqueuse de chlorure d'europium $Eu(Cl)_3$ (0,366 g, 1 mmol dans 10 mL d'eau) est ensuite additionnée goutte a goutte, sous azote. La solution se trouble et un précipité blanc, fortement fluorescent sous excitation UV, apparait. Le mélange est maintenu 30 minutes a 60 °C puis 3 heures a température ambiante sous agitation magnétique et sous azote. Le précipité obtenu est filtré sur Buchner et rincé avec quelques mililitres d'eau puis d'hexane. Le compose obtenu est séché une nuit sous vide et utilisé sans purification supplémentaire. Le rendement obtenu pour la synthèse est de 46 %. Les propriétés spectroscopiques et le rendement quantique mesurés sont identiques au produit commercial. .

D.2 Synthèse du sol de TiO_2

La méthode sol-gel consiste à déposer des films à partir de solutions liquides (le « sol »), contenant des précurseurs moléculaires de TiO_2 qui peuvent condenser pour former du TiO_2 amorphe ou cristallin après un traitement thermique. Le sol qui est déposé par centrifugation pour obtenir les couches modèles est synthétisé comme suit. 18 mL de butoxyde de titane sont mélangés à 9,8 mL de butanol pendant 10 minutes. 27,3 mL d'acide acetique est ajouté au mélange, qui est ensuite chauffé à 50 °C. Au bout de 30 minutes, la solution est refroidie à 0 °C dans la glasse pendant 1 heure. 8,9 mL d'eau distillée et 37,6 mL d'éthanol sont mélangés et ajoutés goutte à goutte dans la

1. C. R. De Silva, J. R. Maeyer, r. Wang, G. S. Nichol, Z. Zheng, Inorg. Chim. Acta. 2007, 360, 3543-3552.

solution refroidie. Le mélange est alors chauffé à 50 °C pendant 1 heure. On note que la solution est gardée sous agitation pendant toutes les étapes de la synthèse. Finalement, le sol est filtré à 0,22 µm avec une membrane poreuse avant d'être déposé.

D.3 Conditions de dépôt

Les complexes $Eu(TTA)_3$, synthétisés selon la procédure décrite plus haut, sont dissouts à 20 mg/mL dans le sol de TiO_2. Après 10 minutes d'agitation, la solution est limpide. Les films sont déposés par centrifugation sur substrats de verre pendant 30 secondes à une vitesse de 2000 rpm. Les substrats ont été au préalable lavés en les immergeant 20 minutes dans une solution de piranha (H_2O_2 (30%)/H_2SO_4 1 :3 vol). Il est possible d'obtenir différents indices de réfraction et épaisseurs de films en faisant varier la dilution du sol et en effectuant un traitement thermique post-dépôt. Ces paramètres sont mesurés par ellipsométrie. Comme cela a été décrit dans le chapitre 2, sans recuit après dépôt, les films dopés avec le complexe d'Europium présente un indice de réfraction de 1,65. Celui-ci est de 2 après un recuit à 400 °C. Mais ce recuit induit une cristallisation du TiO_2 et donc une diffusion due aux joints de grains et la décomposition du complexe d'europium (notamment de ses ligands organiques qui assurent l'absorption). Nous étudions donc dans ce manuscrit des films séchés à 110 °C mais non cristallisés. L'épaisseur des films obtenus est typiquement de 200 nm. Une dilution du sol avant dépôt permet de réduire cette épaisseur.

D.4 Synthèse du sol de TiO_2 pour l'embossage.

Le sol utilisé pour l'embossage est différent de celui des couches modèles, qui condense trop vite et ne rentre pas dans les pores du moule qui est mis en contact avec la couche. Afin de préparer le sol TiO_2 pour l'embossage, la procédure décrite par Hampton et coll. [2] a été utilisée. 10 mL de butoxyde de titane sont mélangés à 6,94 mL d'acetylacetone et agités pendant 15 minutes. 8 mL d'isopropanol et 240 µL d'acide acétique sont ajoutés goutte à goutte à la solution. Celle-ci est agitée pendant 1 heure puis filtrée avec une membrane poreuse.

2. M. J. Hampton, S. S. Williams, Z. Zhou, J. Nunes, D-H. Ko, J. L. Templeton, E. T. Samulski, J. M. Simone, Adv. Mater., 2008, 20, 2667-2673.

Résumé général

Résumé : Dans le but de générer de la lumière blanche, une diode bleue peut être associée à des luminophores qui convertissent une partie de la lumière bleue de la diode en une lumière visible de plus basse énergie. Classiquement, cette conversion de lumière est assurée par des luminophores de taille micronique, du YAG:Ce le plus souvent. Compte tenu de la taille des luminophores, ces couches sont diffusantes, ce qui favorise l'extraction hors de la couche haut-indice de la lumière émise. Mais cette extraction n'est pas contrôlée et entraîne des pertes d'énergie. Afin de diminuer ces pertes dues à la diffusion, notre stratégie consiste à réaliser des couches de conversion de lumière à base de nanoparticules au lieu des luminophores microniques classiquement utilisés. Pour pouvoir prévoir et contrôler complètement l'extraction de la lumière alors guidée dans la couche de conversion transparente, la microstructure diélectrique de la matrice contenant les nanoparticules doit être optimisée. Dans un premier temps, nous avons mis en évidence, sur des couches modèles composées d'une matrice sol-gel contenant des luminophores moléculaires, la possibilité d'extraire la lumière piégée dans une couche luminescente par une structuration périodique adéquate de sa surface. Un facteur 10 d'extraction a notamment été obtenu aux petits angles, correspondant à un facteur 5 en intégrant sur tous les angles. Nous avons ensuite développé des nanoparticules de YAG:Ce dont les propriétés optiques ont été optimisées pour se rapprocher de celles du matériau massif. Une procédure de recuit protégé a notamment été développée, permettant d'améliorer considérablement la photostabilité et le rendement interne des nanoparticules tout en conservant leur petite taille et leur bon état de dispersion. Enfin les particules ont été incorporées dans des couches transparentes afin de réaliser des couches de conversion de lumière, qui ont ensuite été déposées sur des diodes bleues.

Abstract : In order to create white light, a blue diode can be associated with phosphors, which convert a part of the blue light to a visible light presenting a lower energy. Usually, micron size phosphors are used as down-converter : the reference phosphor for this application is the doped oxide YAG:Ce. The phosphor size is larger than the wavelength, making the converter layer scatter, which help to extract the emitted light outside of the high refractive index layer. Nevertheless, this extraction is not well controlled and leads to energy losses. We aim at diminishing these losses associated with scattering by using converter layers based on nanoparticles instead of micron size phosphors. In order to control the extraction of the light that is guided in the non diffusive converter layer, the dielectric microstructure of the matrix which contains the phosphors nanoparticles must be optimized. First, we demonstrate on model layers, consisting in a sol-gel matrix doped with molecular emitters, the ability to extract the light guided in a luminescent layer with an appropriated periodic patterning of its surface. A 10 factor has been obtained at small angles, which corresponds to a 5 factor when integrating over all angles. Then, we develop YAG:Ce nanoparticles with optimized optical properties. A protected annealing process is employed, which allows improving the photostability and the quantum yield of the nanoparticles, while still preserving their small size and their good dispersion state. Finally, particles are incorporated in transparent layers in order to create converter layers, which then have been deposited on white LEDs.