



HAL
open science

NANOPARTICULES LUMINESCENTES D'YVO4 DOPÉ LANTHANIDES: MÉCANISME DE FORMATION ET APPLICATIONS EN COUCHES MINCES

Blaise Fleury

► **To cite this version:**

Blaise Fleury. NANOPARTICULES LUMINESCENTES D'YVO4 DOPÉ LANTHANIDES: MÉCANISME DE FORMATION ET APPLICATIONS EN COUCHES MINCES. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Ecole Polytechnique X, 2013. Français. NNT: . pastel-00822149

HAL Id: pastel-00822149

<https://pastel.hal.science/pastel-00822149>

Submitted on 14 May 2013

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'ÉCOLE POLYTECHNIQUE

Spécialité : Sciences des Matériaux

Par

BLAISE FLEURY

**NANOPARTICULES LUMINESCENTES D'YVO₄ DOPÉ
LANTHANIDES: MÉCANISME DE FORMATION ET
APPLICATIONS EN COUCHES MINCES**

Thèse soutenue le 15 février 2013 devant le jury composé de :

Pierre LEVITZ

Philippe BARBOUX

Olivier DIAT

David CARRIÈRE

Thierry GACOIN

Géraldine DANTELLE

PECSA, UPMC

LCMCP, ENSCP

ICSM, CEA Marcoule

LIONS, CEA Saclay

LPMC, École Polytechnique

LPMC, École Polytechnique

Président

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Directeur de thèse

Co-directeur de thèse

Remerciements

Je remercie Olivier Diat et Philippe Barboux d'avoir accepté et mené à bien la tâche de rapporteur. C'est avec intérêt que j'ai écouté leurs critiques et commentaires concernant mes travaux. Je remercie également Pierre Levitz d'avoir pris la présidence du jury.

Pour m'avoir encadré durant ces trois ans, je remercie Géraldine Dantelle, Jean-Pierre Boilot et Thierry Gacoin. La thèse étant avant tout une formation, ils m'ont permis d'apprendre le métier de chercheur en me guidant lors des choix importants. Ils m'ont aussi accompagné dans le mûrissement des idées et de l'interprétation des résultats pour finalement aboutir à ce document.

En ce qui concerne David Carrière, les remerciements sont d'origines multiples. Tout d'abord, sous la casquette d'examineur, il m'a conseillé de manière à rendre mon travail plus impactant. De manière plus étendue, il a suivi l'avancée de mon analyse mécanistique et l'a critiquée. Loin de là l'idée de la démonter, son rôle d'avocat du diable a permis de conserver à tous moments une honnêteté scientifique complète. Au travers de cette collaboration avec le LIONS (CEA), j'ai aussi travaillé avec Olivier Spalla. Son apport principal a été de me donner les billes pour étudier en surface et en profondeur la diffusion des rayons X sur mes systèmes.

À mon sens, bien qu'atypique, le cadre de travail à PMC est intéressant. C'est principalement l'étendue des connaissances disponibles au détour d'une simple discussion avec un voisin de bureau que je souhaite souligner. Tout y passe : paillasse, expérimental, couches minces, théorie et simulation ainsi qu'une pléthore de techniques de caractérisation. Toutefois, par manque d'interaction, l'accès à ces informations n'est pas direct. C'est là que le bât blesse. Poussé par ma thématique, j'ai principalement interagit avec un nombre réduit de chercheurs. Néanmoins, je pense avoir pu profiter des conseils d'un nombre suffisamment important de personnels du labo pour pouvoir remercier l'ensemble du laboratoire.

Je souhaite aussi remercier tous ceux qui sont venus à ma soutenance, aux répétitions, ainsi que ceux qui ont une bonne excuse valable. ☺

Mais la thèse ne se limite pas à cela... C'est avant tout une aventure. Parsemée d'embuches, elle présente tout de même des moments de joie et de détente. Leurs proportions sont fortement corrélées au laboratoire, à l'ambiance qui y règne, etc.

La réputation de PMC tend à montrer qu'il y a de bons vivants. Je ne vais pas la contredire... De manière évidente, certaines personnes sont plus à même de répondre scientifiquement, comiquement, voire alcooliquement aux questions quotidiennes du doctorant. Heureusement, l'intersection de ces trois sous-ensembles n'est pas vide.

Parmi les activités transverses entre membres du laboratoire, permanents ou non, actuels ou non, je tiens à en souligner quelques-unes. J'ai par exemple apprécié d'user quelques millimètres de semelles dans le bois de Palaiseau, de titiller mes papilles lors de dégustation de produits du terroir, de construire des dispositifs lumineux ou encore de faire quelques longueurs dans le lac, mêlé à la vase et aux carpes. Dans un autre registre, il y a les formations accélérées en snowboard et en catamaran avec accès piste noire en moins de trois jours pour la première et simulation de noyade après dessalage dans l'heure pour la seconde. A côté de ça, l'ESF et les Glénans peuvent se rhabiller ! Je ne pense pas qu'il soit nécessaire de mettre explicitement des noms sur chacune des activités ni même de toutes les citer ; la liste serait trop longue.

Je tiens aussi à remercier mes co-bureaux de m'avoir supporté pendant ces trois ans et plus particulièrement l'ambiance vestiaire qui y régnait (au sens propre et au figuré). D'ailleurs, j'ai franchi le pas dans mon nouveau bureau : un câble RJ45 fait office de fil à linge !

Plus largement, mes interactions durant ces trois années sont allées au-delà du laboratoire : météorologues, opticiens, biologistes, chimistes, mathématiciens, communicant(e)s, coiffeuses, boxeurs, surfeurs, etc. C'est une page qui se tourne.

Je remercie Camille de m'avoir rappelé le second principe de la thermodynamique en augmentant le nombre de fautes d'orthographe après ses corrections.

Je remercie aussi ma famille de m'avoir permis d'arriver jusqu'ici. Ils sont fiers de moi ; je le sais. La réciproque est vraie même si je ne leur dit pas ; autant l'écrire.

Blaise

Sommaire

<i>Introduction générale</i>	1
I- Propriétés de luminescence et applications de nanoparticules d'YVO ₄ :Eu.....	3
I.1 Luminescence d'YVO ₄ :Eu.....	3
I.2 Origine structurale de l'altération des propriétés des particules	8
I.3 Applications des nanoparticules d'YVO ₄ :Eu	11
I.3.a Couches minces	11
I.3.b Applications biologiques en particules uniques.....	13
Partie I : Étude du mécanisme de formation des nanoparticules d'YVO ₄ :Eu.....	19
<i>Introduction</i>	21
II Synthèses et caractérisations structurales des nanoparticules d'YVO ₄	22
II.1 Synthèse des particules YVO ₄ : protocoles expérimentaux.....	22
II.2 Caractérisations structurales fines des nanoparticules finales	29
II.2.a Phase cristalline.....	30
II.2.b Microstructure des particules	31
II.3 Analyse en solution de la microstructure des particules	38
II.3.a Nanoparticules brutes.....	38
II.3.b Nanoparticules recuites	43
III Étude cinétique du mécanisme de formation des particules.....	45
III.1 Hypothèses sur le mécanisme	45
III.2 Principe de l'étude cinétique	46
III.2.a Cinétique standard C300.....	46
III.2.b Ralentissement de cinétique	48
III.3 Évolution structurale de la cinétique ralentie C600	51

III.3.a Étude de la cristallisation d'YVO ₄	51
III.3.b Imagerie des particules au cours de la synthèse par prélèvements.....	59
III.3.c Organisation des grains en structure hiérarchique	60
III.4 Vers une résolution du mécanisme de formation : expériences sur synchrotron	65
III.4.a Temps courts : caractérisation du précipité initial.....	65
III.4.b Temps longs : réarrangement de l'amorphe en phase cristalline	71
III.4.c Mécanisme de formation des nanoparticules d'YVO ₄ dopé Eu	90
Conclusions.....	92
Perspectives.....	93
Partie II : Application en couches minces déposées par pulvérisation.....	95
<i>Introduction</i>	97
IV-Réalisation de couches minces par pulvérisation de solutions colloïdales de nanoparticules de TiO ₂	99
IV.1 Optimisation de la technique de dépôt	99
IV.1.a Base de la pulvérisation par aérographe.....	99
IV.1.b Séchage de gouttes	101
IV.1.c Suppression de l'effet tache de café.....	105
IV.2 Origine et modélisation de la diffusion des films de nanoparticules.....	122
IV.2.a Régime de diffusion.....	122
IV.2.b Modélisation de la diffusion de surface.....	125
IV.2.c Mesure de la rugosité de surface	127
IV.2.d Comparaison entre le modèle et la mesure de la diffusion	129
V-Application aux couches minces luminescentes	132
V.1 Dépôts optimisés de couches luminescentes à base de particules d'YVO ₄ :Eu	132
V.1.a Vérification des résultats TiO ₂ : application aux particules d'YVO ₄ :Eu	132
V.1.b Épaisseur critique	136
V.2 Luminescence des films de nanoparticules d'YVO ₄ :Eu	138

V.2.a Luminescence dans les couches minces : guidage, extraction et épaisseur optimale	138
V.2.b Augmentation du rendement de luminescence des couches d' $\text{YVO}_4:\text{Eu}$	142
V.3 Couches minces à upconversion	153
V.3.a Concepts de base de l'upconversion	153
V.3.b Films émettant par upconversion	158
Conclusions	165
<i>Conclusion générale</i>	167
Annexe 1: Diffusion des rayons X	169
Diffusion d'un électron	169
Diffusion d'un volume quelconque V	170
Méthode de l'équation unifiée et quelques applications	172
Annexe 2: Cinétiques ralenties : comparaison des objets finaux	177

Introduction générale

Ce travail de thèse a été effectué au sein du groupe de Chimie du Solide du laboratoire de Physique de la Matière Condensée (PMC) à l'École Polytechnique. Fort de plus de dix années de recherche dans le domaine des nanoparticules inorganiques luminescentes dopées lanthanides, le laboratoire a développé plusieurs synthèses de nano-luminophores par voie chimie douce. Pour n'en citer que quelques-unes, des phosphates de lanthanes, du YAG et du vanadate d'yttrium ont été synthétisés. C'est sur ce dernier composé que mon étude s'est focalisée.

Au laboratoire, l'étude du vanadate d'yttrium (YVO_4) a commencé avec la thèse d'Arnaud Huignard (2001). Son travail a été de développer deux protocoles de synthèses par coprécipitation menant à des particules de tailles différentes (~8 nm et ~40 nm). Il a étudié les processus de luminescence de ces particules d' $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ ainsi que leur efficacité. Ensuite, Valérie Buissette a incorporé ces particules dans des couches de silice. Les films obtenus sont à la fois luminescents et transparents (2004).

C'est avec le travail de thèse de Domitille Giaume (2006), plus particulièrement son succès à fonctionnaliser les nanoparticules, que l'étude d' $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ s'est orientée vers les applications biologiques. En ce sens, une collaboration avec le Laboratoire d'Optique et Biosciences (LOB) a été montée. Dans ce cadre, un travail commun entre les deux équipes a permis l'utilisation de ces nano-objets en tant que marqueurs luminescents. Didier Casanova (LOB 2008) a utilisé les particules comme sonde d'une part pour suivre le parcours de toxine dans des cellules et d'autre part pour mesurer la concentration locale en eau oxygénée. Cette étude s'est poursuivie avec les travaux de Thanh-Liêm Nguyễn (LOB 2009) et Sylvan Türkcan (LOB 2010). Dernièrement, Markus Schöffel s'est intéressé aux propriétés magnétiques de vanadates luminescents $\text{GdVO}_4:\text{Eu}$. Il a démontré le potentiel de ces nouvelles particules magnétiques comme agents de contraste en IRM.

En parallèle, l'étude menée par Geneviève Mialon (2009) a permis l'obtention de monocristaux nanométriques en effectuant un recuit protégé des particules standards. Leur rendement de luminescence s'en est vu nettement amélioré. Ses travaux de thèse ont mis en évidence une relation forte entre la microstructure des particules d' $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ et leurs propriétés de luminescence. Elle a aussi démontré la possibilité d'utiliser des biomarqueurs à upconversion ($\text{YVO}_4:\text{Yb,Er}$).

Mon travail de thèse s'inscrit dans la suite de ces études de nano-luminophores de vanadate d'yttrium. Le lien étroit entre les propriétés de luminescence et la microstructure des nanoparticules nous a poussés à vouloir étudier en détail leur mécanisme de formation. Le but de cette étude est de déterminer quels paramètres doivent être modifiés pour orienter la croissance vers une structure poreuse et mal cristallisée, adaptée à la détection d' H_2O_2 , ou vers une structure dense et bien cristallisée qui permettra une luminescence plus forte. Dans un contexte plus large, la microstructure et les propriétés optiques d'un matériau s'avèrent souvent intimement liées. Ce travail a pour but de mieux comprendre cette relation. Ensuite, l'étude se poursuit autour du dépôt de couches minces luminescentes par pulvérisation de ces particules d' $\text{YVO}_4:\text{Eu}$. Pour comprendre la relation entre la transparence d'un film, son mode de synthèse et

ses propriétés optiques, nous avons travaillé sur des nanoparticules de TiO_2 et d' YVO_4 . Toutefois, les résultats obtenus ont une portée plus large.

Ces différents sujets seront abordés de la manière suivante :

- 1- Le contexte de l'étude et l'état de l'art au laboratoire sont présentés dans le premier chapitre. Nous y discuterons les propriétés de luminescence des nanoparticules d' YVO_4 :Eu ainsi que l'origine structurale de l'altération de ces propriétés par rapport au matériau massif. Par la suite, nous résumerons les principaux résultats des travaux précédents concernant les applications de ces nanoparticules en tant que sondes biologiques ainsi qu'en couches minces.
- 2- L'étude du mécanisme de formation de ces particules constitue le premier axe de travail. Celle-ci commence par leur synthèse et leur caractérisation structurale fine. Les différents protocoles utilisés sont détaillés et la microstructure des objets obtenus est caractérisée par différentes techniques (diffraction des rayons X, microscopie électronique, fluorescence, diffusion des rayons X). En combinant ces analyses, nous obtenons une image précise de la structure des particules.
- 3- Le troisième chapitre rassemble l'étude cinétique de la formation de particules. Dans un premier temps, un travail est effectué pour ralentir la cinétique de synthèse. Le but est de permettre le suivi in situ de la formation et de la structuration de ces nanoparticules luminescentes au laboratoire. Les informations obtenues n'étant pas suffisantes pour conclure, le suivi de la synthèse standard a été effectué par diffusion des rayons X et par fluorescence sur synchrotron. Finalement, nous proposons un mécanisme de formation des nanoparticules.
- 4- Le second axe de travail concerne le dépôt de couches minces luminescentes par pulvérisation de solutions colloïdales. Dans une première partie, la technique de dépôt est optimisée pour des particules de TiO_2 . Nous y mettons en avant le lien entre la stabilité initiale de la solution et les propriétés de diffusion du film déposé par spray.
- 5- Le dernier chapitre porte sur l'étude des couches minces luminescentes de nanoparticules. Les résultats obtenus précédemment sur TiO_2 sont d'abord vérifiés sur les films de particules d' YVO_4 :Eu. Ensuite, nous effectuons un travail d'optimisation du rendement externe de luminescence des films. Finalement, nous introduirons quelques résultats sur nos premiers essais de couches à upconversion.

I- Propriétés de luminescence et applications de nanoparticules d'YVO₄:Eu

Le matériau YVO₄ peut être dopé facilement par substitution de l'yttrium par des ions lanthanides dont les rayons sont similaires (Tableau 1). De cette façon, des propriétés de luminescence spécifiques peuvent lui être conférées. La couleur de cette luminescence varie selon la nature de l'ion dopant choisi ainsi que de son degré d'oxydation mais quasiment pas avec la matrice. Mis à part les ions Eu et Ce qui peuvent aussi présenter des degrés d'oxydation +II pour le premier et +IV pour le deuxième, la forme la plus stable des lanthanides est +III. Dans ce chapitre, il ne sera question que de l'ion europium aux degrés d'oxydation +II et +III. L'objectif de cette partie est de présenter rapidement les propriétés de luminescence d'YVO₄:Eu ainsi que les mécanismes mis en jeu. Celles-ci seront ensuite corrélées avec la microstructure de particules.

Nature de l'ion	Rayon ionique (Å)
Y ³⁺	1.019
Nd ³⁺	1.109
Eu ³⁺	1.066
Dy ³⁺	1.027
Er ³⁺	1.004
Yb ³⁺	0.985

Tableau 1 : Rayons ioniques de Y³⁺ et de divers ions lanthanides utilisés pour le dopage d'YVO₄.¹

1.1 Luminescence d'YVO₄:Eu

Au cours de l'étude de l'impact de la microstructure d'YVO₄ sur les propriétés de luminescence, un intérêt tout particulier a été porté au dopage de cette matrice par l'ion europium(III) du fait de son efficacité en fluorescence. L'insertion de cet ion dans la structure ne pose pas de problème et il peut se substituer complètement et continument à l'yttrium jusqu'à former EuVO₄.² Sous excitation UV, ce luminophore présente une luminescence rouge vive. Les photographies d'une solution colloïdale de nanoparticules d'YVO₄:Eu, avec et sans excitation UV à 265 nm, de la Figure 1 illustrent cette couleur caractéristique de l'ion Eu³⁺.

¹ A. Huignard, Thèse de l'École Polytechnique (2000)

² G. Mialon, Thèse de l'École Polytechnique (2009)



Figure 1 : Solution colloïdale de nanoparticules d'YVO₄:Eu. La transparence de celle-ci est mise en évidence à la lumière ambiante (gauche). La couleur rouge typique du dopage europium est visible sous illumination UV à 265 nm (droite).

Le processus conduisant à cette luminescence a été largement étudié.^{3,4,5} Au cours de celui-ci, un rayonnement UV est absorbé par transfert de charge oxygène/vanadium au sein d'un groupement VO₄. Après cette étape, plusieurs éventualités se présentent : soit le transfert est direct et l'ion Eu³⁺ passe dans un état excité,⁶ soit il y a d'abord migration de cette excitation dans le sous-réseau vanadate avant d'exciter l'ion dopant.^{7,8} Finalement, l'énergie peut être réémise radiativement dans différentes bandes d'émission. Au cours des transferts d'excitation, l'énergie peut aussi être dissipée de façon non-radiative au niveau de pièges de différents types.⁹ Parmi ceux-ci, nous pouvons citer les groupements hydroxyles de surface¹⁰ et des pièges en volume comme des impuretés¹¹ ou des défauts cristallins. Un schéma décrivant ces mécanismes est donné en Figure 2.

³ C. Hsu and R. C. Powell *J Lumin.* 10, 273-293 (1975)

⁴ G. Venikouas and R. C. Powell *J. Lumin.* 16, 29-45 (1978)

⁵ R.C. Powell and G. Blasse, *Structure and Bonding*, 42, 43-96 (1980)

⁶ M. Inokuti, F. Hirayama *J. Chem. Phys.*, 43, 1978 (1965)

⁷ M. Yokota, O. Tanimoto *J. Phys. Soc. Jap*, 22, 779 (1967)

⁸ R. Martin, V. D. Rodriguez, U. R. Rodrigues-Mendoza, V. Lavin, E. Montoya, D. Jaque *J. Chem. Phys.*, 111, 1191 (1999)

⁹ A. Huignard, T. Gacoin, J. P. Boilot *Chem. Mater.* 12, 1090 (2000)

¹⁰ Y. Haas, G. Stein *J. Phys. Chem.*, 76, 1093 (1972)

¹¹ H. S. Bhatti, R. Sharma, N. K. Verma, N. Kumar, S. R. Vadera, K. Manzoor *J. Phys D* 39, 1754 (2006)

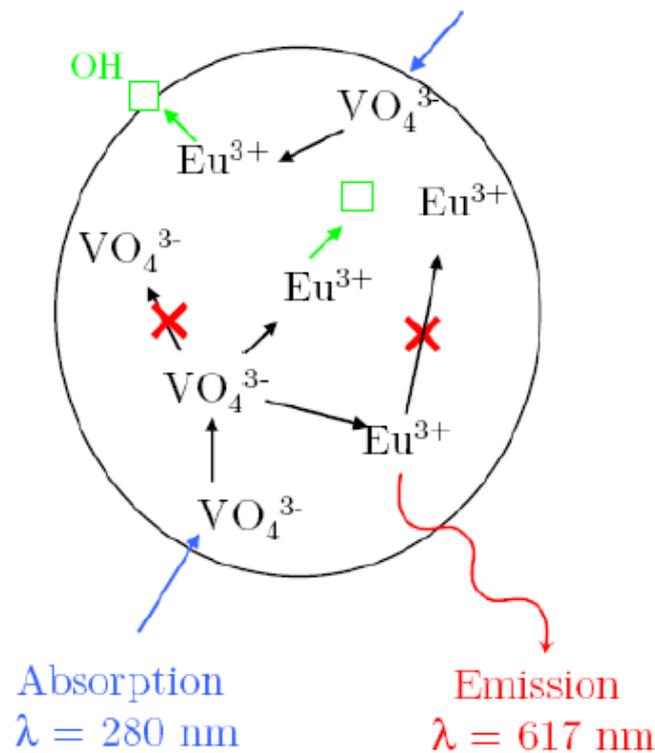


Figure 2 : Schéma des mécanismes de luminescence dans $\text{YVO}_4:\text{Eu}$. Un photon à 280 nm (\rightarrow) est absorbé par VO_4^{3-} , puis l'excitation est transférée à un ion Eu^{3+} (\rightarrow) qui peut émettre un photon à 617 nm (\rightarrow). L'efficacité de luminescence est réduite par la présence de pièges localisés (\square) et par de la dissipation thermique (\times).

Les spectres d'émission et d'excitation caractéristiques du massif et des nanoparticules sont indiqués sur la Figure 3. Sur le premier, quatre transitions peuvent être identifiées. D'énergies croissantes, elles correspondent à des désexcitations radiatives mettant en jeu le même état de départ $^5\text{D}_0$ et les quatre états d'arrivée $^7\text{F}_4$ (~700 nm), $^7\text{F}_3$ (~650 nm), $^7\text{F}_2$ (~617 nm) et $^7\text{F}_1$ (~590 nm). Ces transitions, dites intraconfigurationnelles, font toutes appel à des micro-états issus des orbitales f de l'euporium. La dégénérescence de ces états est levée par les interactions coulombiennes et le couplage spin-orbite. Contrairement à la levée de dégénérescence des orbitales d, l'effet du champ cristallin sur les niveaux d'énergies des orbitales f reste faible. En effet, leur écrantage par les couches externes 5p et 5s réduit considérablement l'impact du champ externe sur l'éclatement des niveaux. Par conséquent, des pics d'émission très fins (quelques nm) sont observés et leur position ne dépend que très peu de la matrice dans laquelle se trouve l'ion lanthanide en question.

D'après la règle de Laporte, parmi les transitions intraconfigurationnelles, seules les transitions dipolaires magnétiques sont autorisées ($\Delta J = 0, \pm 1$ et $J=0 \leftrightarrow J'=0$ interdite). Toutefois, l'interdiction des transitions dipolaires électriques peut être levée lorsque l'ion luminescent, ici l' Eu^{3+} , occupe un site non centrosymétrique. On parle alors de transitions forcées. C'est particulièrement le cas pour les transitions de type $\Delta J = \pm 2$ qui sont dites hypersensibles à cet effet. Lorsque l'euporium est inséré dans la matrice YVO_4 , il se place dans un site de symétrie

D_{2d} . Par conséquent, la transition dipolaire électrique ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, interdite d'après la règle de Laporte, devient la transition prédominante dans $YVO_4:Eu$. Ce n'est par exemple pas le cas pour le matériau $LaPO_4:Eu$ pour lequel son intensité est comparable aux bandes d'émissions autour de 590 et 700 nm.

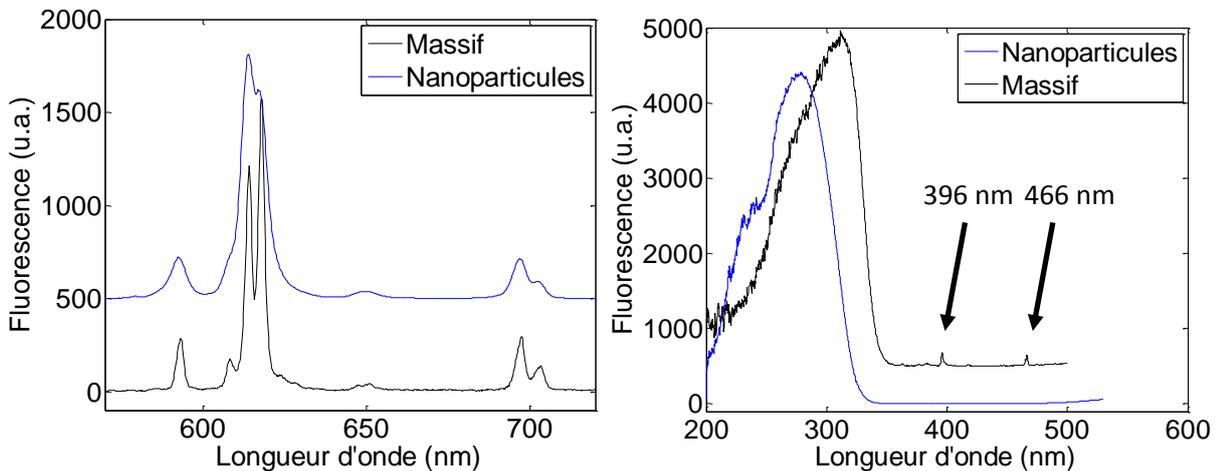


Figure 3 : (Gauche) Spectres d'émission décalés d' $YVO_4:Eu$ sous excitation à 280 nm pour le massif (noir) et les nanoparticules (bleu). (Droite) Spectres d'excitation décalés pour la longueur d'onde d'émission principale des deux matériaux (614 et 617 nm).

Les spectres d'émission de la Figure 3 indiquent un élargissement des pics lorsque l'on passe du matériau massif aux nanoparticules. Cet effet est dû à une distribution d'environnement autour de l'euporium plus importante. Elle est induite par des distorsions dans le nanomatériau. Elles peuvent être dues à des effets de surface et à des défauts cristallins de volume inhérents à la synthèse de nanoparticules. En effectuant le recuit de ces particules, un frittage a lieu ; le massif est obtenu. La qualité de conversion de lumière en terme spectral en est augmentée. Cet effet qualitatif est directement lié à la qualité cristalline des objets.

Du côté du spectre d'excitation (Figure 3 droite), une bande assez large domine. Celle-ci est caractéristique de l'absorption par transfert de charge décrite précédemment (absorption par VO_4^{3-} puis transfert à Eu^{3+}). Une contribution minoritaire supplémentaire est présente sur ces spectres. Elle représente la luminescence via l'excitation directe des ions euporium. Deux pics d'absorption à 396 nm (transition ${}^7F_{0,1} - {}^5L_6$) et 466 nm (transition ${}^7F_{0,1} - {}^5D_2$) sont indiqués par des flèches pour le massif. Dans le cas des nanoparticules, ces pics sont moins intenses mais néanmoins présents. L'absorption de la lumière incidente par l'ion Eu^{3+} ne change probablement pas entre les deux échantillons, c'est au niveau de l'émission que la différence se fait.

Le rendement de luminescence de ces deux versions d' $YVO_4:Eu$ en fonction du taux de dopage est tracé sur la Figure 4. La valeur du rendement est supérieure pour la poudre massive que pour les nanoparticules. La différence concernant la forme de ces courbes sera discutée dans la section suivante.

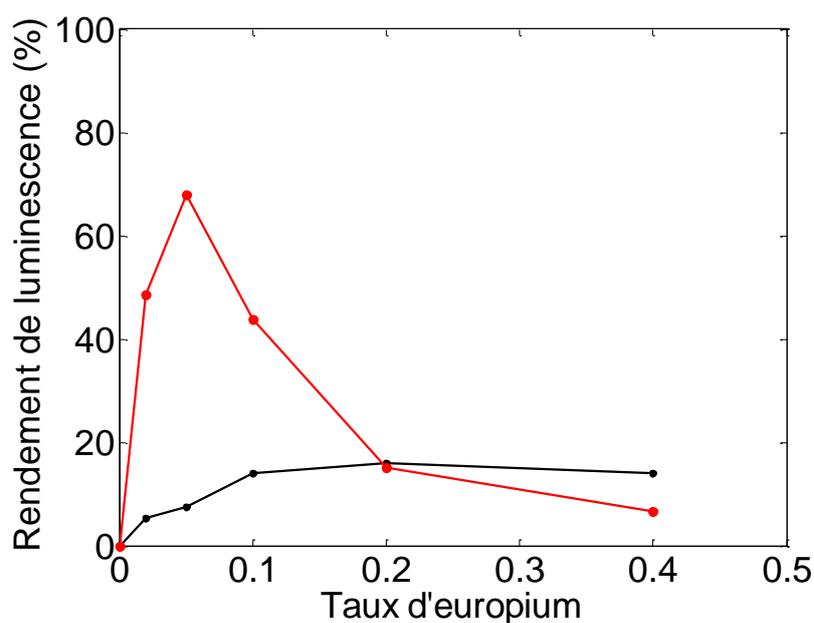


Figure 4 : Évolution du rendement de luminescence en fonction du taux de dopage pour les nanoparticules (noir) et le massif (rouge) d'YVO₄:Eu.

Le bilan présenté dans cette première partie est resté qualitatif. Cependant, des informations liant la qualité du luminophore avec sa cristallinité ont pu être obtenues. Plus les cristaux sont gros et bien formés, meilleure est la luminescence. Pour pouvoir être plus précis, il faut travailler avec la notion de rendement quantique de luminescence. Afin de décorrélérer les effets de taille et de cristallinité sur la luminescence, une technique de recuit protégé permettant d'augmenter la cristallinité des nano-objets sans augmenter leur taille a été développée au laboratoire.¹² Son protocole sera plus amplement détaillé ultérieurement.

¹² G. Mialon, M. Gohin, T. Gacoin, J. P. Boilot ACS Nano 2, 12 (2008)

1.2 Origine structurale de l'altération des propriétés des particules

Afin d'étudier l'origine de l'altération de l'efficacité de luminescence d' $\text{YVO}_4:\text{Eu}$, il est nécessaire de disposer de ce matériau sous plusieurs formes. En plus de la poudre massive, composée de cristaux microniques, et des nanoparticules brutes provenant de synthèses discutées précédemment, une troisième forme de ce matériau a été développée. Cette dernière est obtenue par recuit protégé des nanoparticules brutes.¹² Les objets obtenus de cette façon, appelés particules recuites, conservent leur taille et deviennent monocristallins.

Pour commencer, il est judicieux d'introduire la notion de rendement de luminescence. Il est défini comme étant le nombre de photons émis dans le visible divisé par le nombre de ceux absorbés par le matériau (à 280 nm par exemple) : c'est le rendement interne par opposition au rendement externe. Il sera utilisé dans cette partie comme une mesure indirecte de la qualité des matériaux synthétisés. Une valeur absolue de ce rendement peut être obtenue en comparant l'efficacité d'un matériau avec une référence connue (ex : Rhodamine 6G). En utilisant cette technique comparative, le rendement de luminescence de ces matériaux peut être mesuré. Son évolution en fonction du taux de dopage est tracée pour le massif ainsi que pour les nanoparticules brutes et recuites sur la Figure 5.

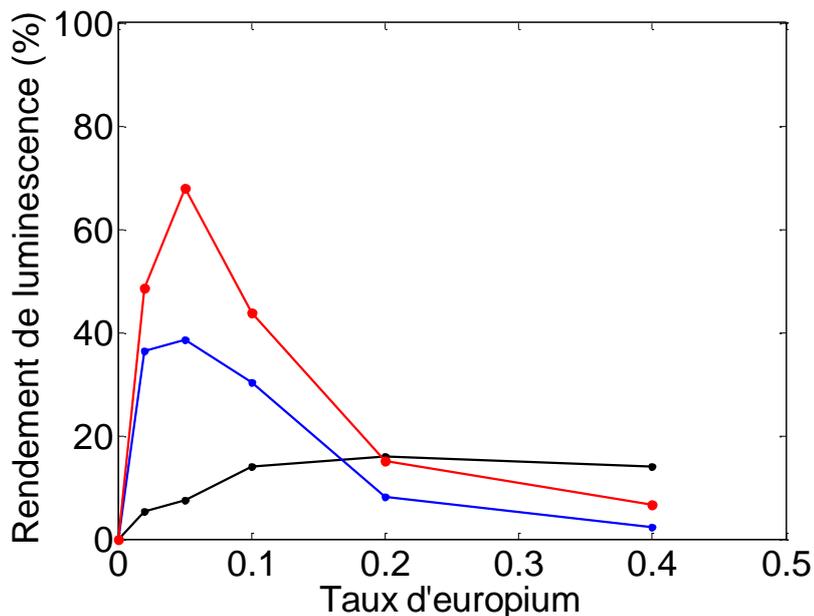


Figure 5 : Évolution du rendement de luminescence $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ sous forme massive (rouge), nanoparticules brutes (noire) et nanoparticules recuites (bleu) en fonction du taux de dopage en europium. Le rendement maximal est obtenu pour 5% de dopage en massif et en nanoparticules recuites. Il vaut respectivement 68% et 40%. Pour les nanoparticules brutes, le maximum est atteint autour de 20%.²

Qualitativement, le rendement augmente avec le taux de dopage dans une première zone jusqu'à atteindre sa valeur maximale. Puis, il décroît. Pour les faibles taux de dopage, l'augmentation en nombre des ions europium réduit les distances à parcourir pour effectuer le transfert d'excitation entre l'absorbeur et l'émetteur. Puis, après avoir franchi l'optimum, c'est l'inverse. La concentration importante en ions lanthanides favorise les transferts Eu-Eu

entraînant ainsi plus de recombinaisons non radiatives : c'est le phénomène d'extinction de concentration.¹³ Ces trois courbes suivent cette description qualitative tantôt croissante, tantôt décroissante avec le taux de dopage. Il existe néanmoins des différences fondamentales entre les versions nano et micro du matériau. Tout d'abord, la valeur maximum du rendement n'est pas la même pour les trois types d'échantillons. De plus, la position de cet optimum est différente pour les particules brutes.

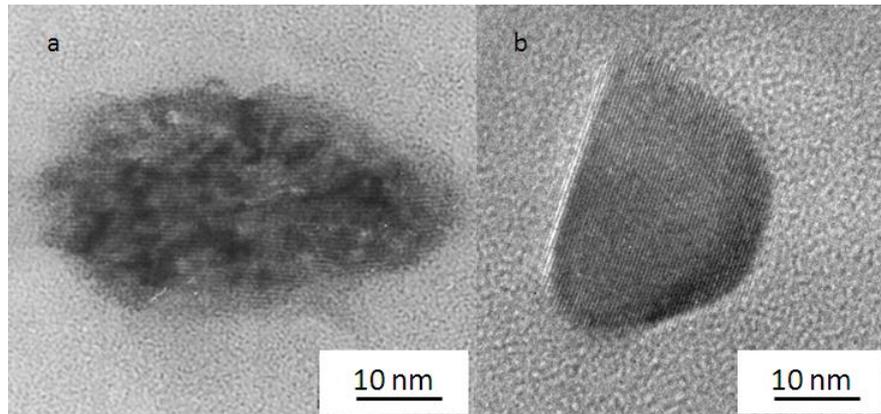


Figure 6 : Clichés MET d'une nanoparticule d' $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ brute (a) et recuite (b).

En réalisant le recuit protégé des particules, la cristallinité des nano-objets augmente fortement et la surface spécifique est réduite. La Figure 6 présente des images de microscopie électronique des particules avant et après recuit. Ce changement de microstructure a un impact direct sur le rendement de luminescence (Figure 5). La position du maximum se décale pour correspondre au matériau massif. En revanche, l'augmentation de la valeur du rendement au niveau de l'optimum n'est pas suffisante (40% au lieu de 70% pour le massif).

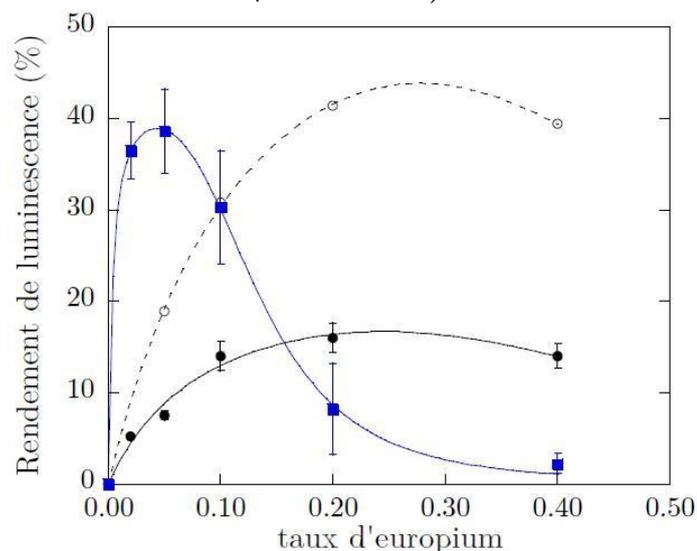


Figure 7 : Rendement de luminescence en fonction du taux de dopage en europium pour des particules d' YVO_4 brutes dans H_2O (disques noirs) et dans D_2O (cercles) et pour des particules recuites indifféremment dans H_2O et D_2O (carrés bleus).²

¹³ G. Blasse *Journal of Chemical Physics* 46, 7 2583 (1967)

En transférant ces deux types de nanoparticules dans de l'eau lourde, il est possible de réduire le piégeage par les groupes hydroxyles de surface en échangeant le proton avec un deutérium. L'énergie de l'oscillateur O-D étant plus faible que O-H, un nombre plus important de phonons est nécessaire pour désexciter non radiativement un ion europium.¹⁴ Cette expérience a montré que la valeur du rendement augmentait de façon importante pour les particules brutes tandis qu'aucun changement n'a été mesuré après transfert des nanoparticules recuites. L'effet de la surface est donc très important pour les particules brutes mais pas pour les recuites. Ce type de différence est en accord avec une forte réduction de la surface spécifique avec la technique de recuit. Celles-ci ont été estimées à 206 m²/g pour les objets bruts et 56 m²/g pour les recuits.²

Le second aspect mis en avant dans cette étude est le décalage du maximum de rendement avec le recuit. Celui-ci est imputé à une réduction importante des pièges en volume par frittage. Les transferts entre groupements VO₄³⁻ et les ions europium en sont nettement améliorés. Comme les transferts sont plus efficaces, des distances plus importantes peuvent être parcourues avant de rencontrer un piège. Le début de la saturation est donc atteint pour des taux de dopage inférieur. Finalement, l'optimum intervient plus tôt pour les particules recuites et correspond à la valeur du massif (5%).

G. Mialon a montré en utilisant le protocole de recuit protégé que des nanoparticules parfaitement monocristallines présentaient une caractéristique de rendement en fonction du dopage comparable en forme au massif mais inférieure en valeur. Un maximum de 40% de rendement a été obtenu alors que le massif est indiqué à 68% au niveau de l'optimum. Les raisons invoquées ne sont pas un souci de polycristallinité mais de taille de cristaux. A l'aide d'un modèle liant la polarisabilité du milieu au taux de désexcitations radiatives, il a été montré que le manque à gagner résultait d'un effet de taille.¹⁵ Les nanoparticules étant petites devant λ , les ions Europium « voient » un milieu environnant d'indice de réfraction moyen inférieur au cas du massif. Moins le milieu est polarisable, plus le taux de désexcitation radiative sera faible. C'est pour cela que le rendement de luminescence est plus faible pour les nanoparticules : elles sont trop petites.

L'altération des propriétés de luminescence du matériau YVO₄:Eu avec sa microstructure a été caractérisée pour différents objets. Il en est ressorti que les pièges hydroxyles en surface et les défauts en volume limitent fortement la conversion de lumière des nanoparticules brutes. Ces problèmes ont pu être corrigés en utilisant un protocole de recuit protégé. Néanmoins, même si les objets ainsi obtenus sont parfaitement cristallisés, un effet de taille limite encore le rendement.

¹⁴ G. Stein, E. Würzberg *J. Chem. Phys.* 62, 208 (1975)

¹⁵ G. Mialon, S. Türkcan, A. Alexandrou, T. Gacoin, J. P. Boilot *J. Phys. Chem. C* 113, 43 (2009)

1.3 Applications des nanoparticules d'YVO₄:Eu

La recherche sur les nanoparticules d'YVO₄:Eu au laboratoire est en lien avec plusieurs types d'applications. D'une part, des applications de ces particules en couches minces luminescentes pour la conversion de lumière sont visées. D'autre part, en partenariat avec le Laboratoire d'Optique et Biosciences (LOB) de l'École Polytechnique, l'utilisation de nanoparticules uniques en tant que sondes pour la biologie est largement étudiée. Sans être exhaustif, plusieurs cas seront discutés et illustrés par des travaux effectués au laboratoire préalablement à ma thèse.

1.3.a Couches minces

Dans le cas de luminophores utilisés en couches minces pour convertir la lumière (éclairage, écrans de télévision), il est souhaité que toute l'excitation UV soit absorbée par le matériau puis réémise par la suite de façon isotrope. Pour cette première étape d'absorption de l'intensité incidente, il est nécessaire d'avoir une épaisseur suffisante de matériau. Une longueur caractéristique $lc(\lambda)$ rendant compte de l'épaisseur nécessaire pour absorber 63% du faisceau incident peut être définie de la façon suivante : $lc = \frac{1}{\alpha}$ (avec α le coefficient d'absorption du matériau à une longueur d'onde donnée). Pour YVO₄:Eu, la matrice absorbe à 280 nm avec une section efficace $\sigma_{280} = 10^{-17} \text{ cm}^2$. Par conséquent, lc vaut 80 nm. Selon le matériau et la longueur d'onde d'excitation, les valeurs de lc peuvent varier entre quelques dizaines de nanomètres à plusieurs millimètres. En considérant une épaisseur suffisante pour absorber la totalité de l'excitation I_0 , l'intensité I réémise par la couche est simplement dépendante du rendement et de l'intensité incidente I_0 :

$$I = I_0 * \text{Rendement} \quad (1)$$

En relation avec les résultats précédents, la valeur de l'optimum se situe autour de 5% de dopage pour YVO₄:Eu et on préférera des objets massifs plutôt que des empilements de nanoparticules afin de maximiser le rendement (lampes colorées). Pour des applications en couches minces, le rendement de luminescence n'est pas le seul paramètre à prendre en compte. Le rendement d'extraction doit lui aussi être pris en compte : l'intégralité de la lumière émise dans la couche n'est pas forcément extraite de la couche. De façon simple, l'écart entre les indices de réfraction de la couche et de l'air (ou autre milieu environnant) implique de la réflexion totale à l'intérieur du film et dans le substrat. Une partie de la lumière est donc piégée dans l'échantillon. Plusieurs dépôts de films de nanoparticules luminescentes par « spincoating » ont été réalisés au laboratoire (Figure 8). Selon le type de luminophore, plusieurs couleurs peuvent être obtenues.

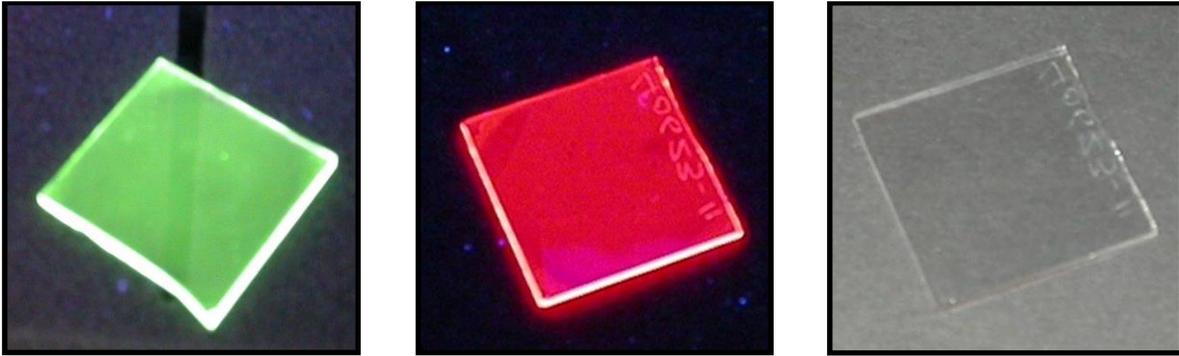


Figure 8 : Photographies des films de nanoparticules luminescentes incorporées dans une matrice de silice sous excitation UV (Gauche et milieu) et à la lumière ambiante (droite)

Ces couches, formées de particules incorporées dans une matrice, ont une épaisseur contrôlée et sont très transparentes. Afin de pouvoir extraire une quantité supérieure de lumière de ces couches, il est possible de structurer les couches ou de les dépolir.¹⁶ C'est le cas pour le film de la Figure 9 dont un carré central a été structuré par embossage.

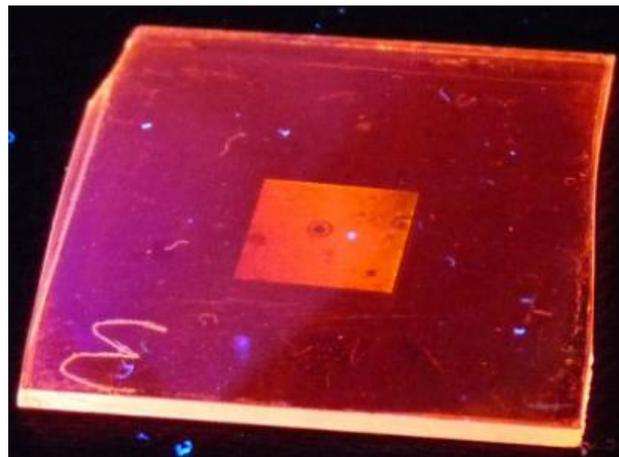


Figure 9 : Couche mince luminescente sous UV dont le centre a été structuré pour permettre une meilleure extraction de la lumière.¹⁶

En incorporant des nanoparticules luminescentes dans une matrice inorganique, il est possible de réaliser des luminophores en couches minces. La réalisation de ces films luminescents au laboratoire a permis de voir que deux de leur propriétés optiques étaient liées : les couches les plus transparentes sont les moins lumineuses et inversement. Pour pouvoir récupérer plus de lumière, il est utile d'augmenter l'extraction par structuration des couches.

¹⁶ A. Revaux Thèse de l'École Polytechnique (2011)

I.3.b Applications biologiques en particules uniques

Les nanoparticules de vanadate d'yttrium dopé europium peuvent être utilisées comme sonde luminescentes pour la biologie. Une fois greffées avec des protéines, elles peuvent permettre le suivi spatial de ces dernières au cours d'un mécanisme du vivant. Lorsque l'on étudie ces nanoparticules seules ou plus largement dans des matériaux dont la taille et/ou l'épaisseur est trop faible pour absorber la totalité du faisceau incident, l'optimum de concentration en europium peut être différent. En effet l'intensité absorbée est dans ce cas proportionnelle à la quantité de matériau et/ou à son taux de dopage. L'équation (1) devient de la forme suivante :

$$I = I_0 * e^{-\alpha d} * \text{Rendement} \quad (2)$$

Avec d l'épaisseur du matériau et $\alpha = \sigma N$ où σ est la section efficace d'absorption pour un élément à une longueur d'onde donnée. N est le nombre d'éléments absorbants par unité de volume. Il est donc directement lié au taux de dopage.

En général, l'utilisation d'une excitation dans l'UV est proscrite pour les applications biologiques puisque les tissus absorbent dans cette gamme. Sous excitation à 466 nm, l'europium peut absorber avec une surface efficace $\sigma_{466} = 1.4 * 10^{-21} \text{ cm}^2$ ($lc = 1.4$ mm pour un dopage à 40%).¹⁷ Dans ce cas particulier, néanmoins majoritaire en biologie, où l'on excite directement l'émetteur, l'intensité visible émise dépend du taux de dopage directement et indirectement via le rendement qui en est fonction. Finalement, l'optimum sera plutôt vers 40% de dopage pour les nanoparticules brutes et 10% pour les recuites.

En partenariat avec l'équipe d'Antigoni Alexandrou (LOB), les nanoparticules d'YVO₄:Eu ont été utilisées comme marqueurs biologiques afin d'étudier des processus cellulaires comme le stress oxydant ou encore la migration de récepteur à toxine au niveau membranaire. Dans ce type d'application, en rapport avec la discussion sur l'absorption réduite des petits objets, les particules ne doivent pas être plus petites que 28 nm pour être détectées. En dessous, le rapport signal sur bruit de l'expérience ne permet pas leur mesure : la quantité de lumière émise n'est pas suffisante. Elles ne doivent pas non plus être trop grosses pour qu'elles puissent circuler dans le milieu et atteindre leur cible. Les nanoparticules développées au laboratoire conviennent particulièrement bien à ce type d'application : elles peuvent être détectées en tant que particules uniques par microscopie optique à fluorescence. La **Figure 10** présente une cartographie d'un échantillon contenant plusieurs nanoparticules luminescentes d'YVO₄:Eu. Celles-ci sont excitées par un laser Argon à 466 nm à 5 kW/cm². Chaque point lumineux correspond à une particule. Plus l'intensité récoltée est forte, plus la taille de l'objet est importante. Les plus petits points clairs correspondent à des particules uniques alors que les plus gros sont des agrégats.

¹⁷ V. Buissette Thèse de l'École Polytechnique (2004)

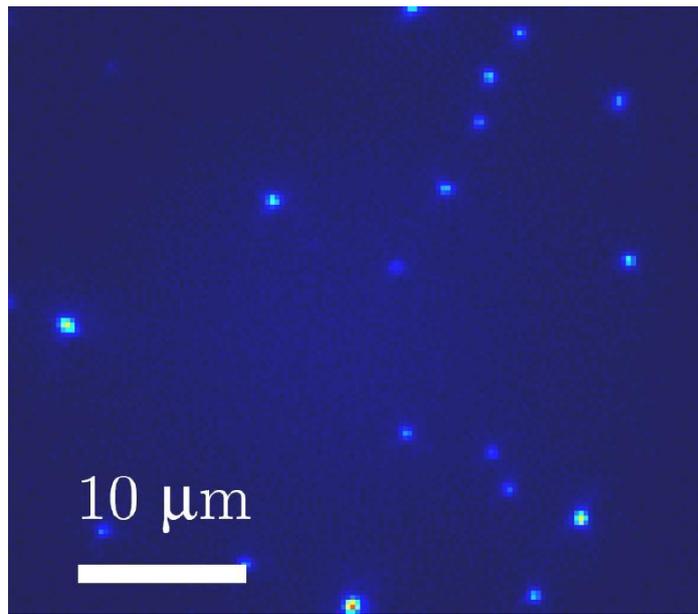


Figure 10 : Cartographie de nanoparticules d'YVO₄:Eu vues par microscopie. La fluorescence à 617 nm est obtenue sous excitation laser Ar à 466 nm à 5 kW/cm².

Pour pouvoir interagir spécifiquement avec une cible souhaitée, ces particules doivent être fonctionnalisées en conséquence. Pour cela, D. Giaume a réalisé une fonctionnalisation adaptée de ces particules permettant d'obtenir une terminaison réactive de type amine.¹⁸ Puis, il est courant de faire réagir cette amine terminale pour fixer des protéines par réaction chimique sur la particule. Avec ses interactions spécifiques, la protéine va se lier sélectivement sur son récepteur. Il est possible ensuite de suivre des mécanismes biologiques au sein de cellules par suivi de fluorescence.

Marqueurs biologiques

En greffant de la toxine ϵ à ces nanoparticules, Turkcan a pu étudier ses interactions avec des cellules canines de rein (MDCK).¹⁹ Il lui a été possible de suivre les mouvements de nanoparticules uniques par microscopie. En absence d'interaction, elles sont principalement soumises au mouvement Brownien et vont diffuser en suivant l'équation $\langle x^2 \rangle = Dt$. En revanche, s'il existe des interactions, la trajectoire des particules sera changée. C'est notamment le cas lorsque la toxine ϵ est fixée sur un récepteur cellulaire. La diffusion est dirigée, voire bloquée. La **Figure 11** met en avant ce type d'interaction.

Sur cette figure, les positions successives de la nanoparticule greffée sont tracées en A. Celle-ci est fixée sur le récepteur à la toxine ϵ . Son mouvement est confiné (rouge). Puis, le domaine sur lequel se situe le récepteur dérive à la manière d'un radeau flottant sur la membrane (noir). A partir de ces positions, la moyenne du carré des déplacements peut être extraite (B). Elle

¹⁸ D. Giaume, M. Poggi, D. Casanova, G. Mialon, K. Lahlil, A. Alexandrou, T. Gacoin, J. P. Boilot *Langmuir* 24, 19 (2008)

¹⁹ S. Turkcan Thèse de l'École Polytechnique (2010)

représente la somme de deux contributions : le déplacement confiné du récepteur (C) et la dérive du radeau (D).

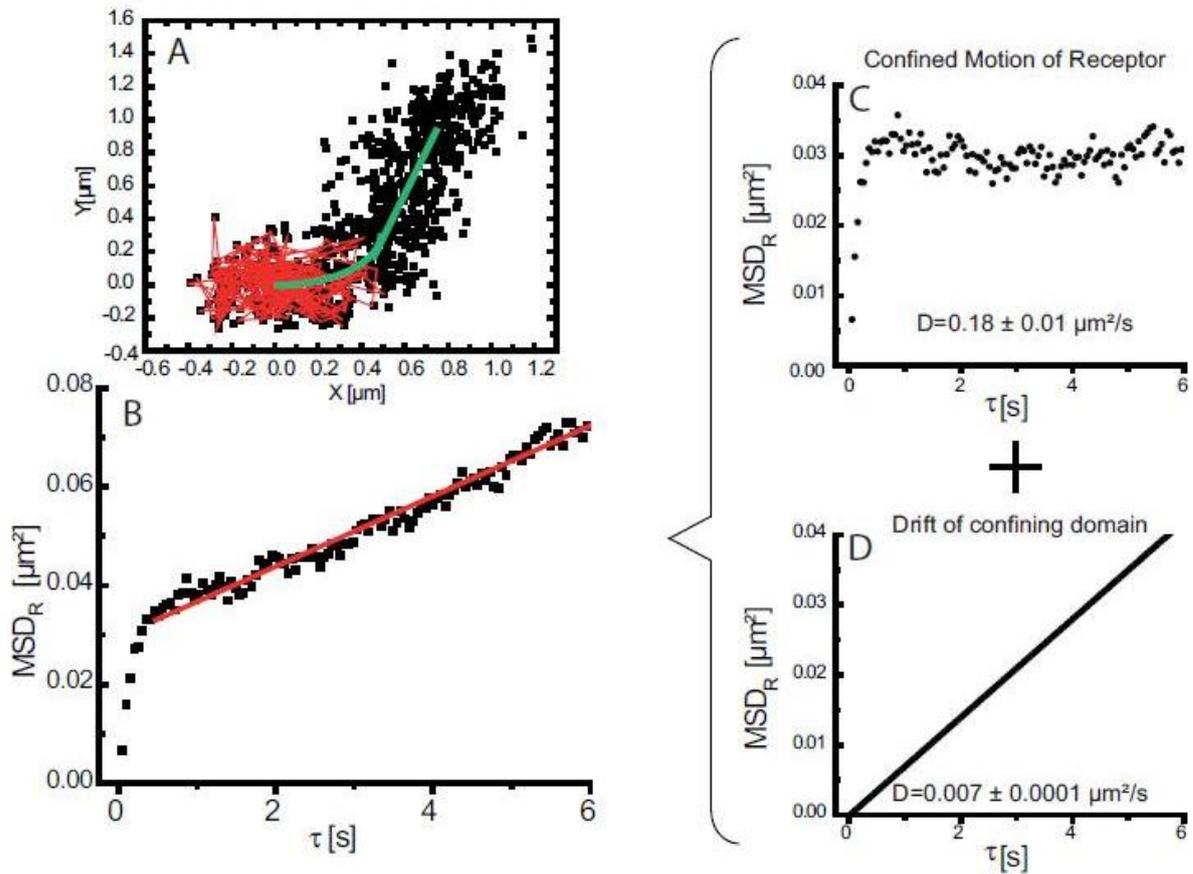


Figure 11 : Mise en évidence de la dérive du récepteur à toxine ϵ dans la membrane cellulaire. La nanoparticule greffée est fixée à ce récepteur et le suit. A) Positions successives d'une nanoparticule fixée sur un récepteur à toxine ϵ au cours de sa dérive. B) Moyenne du carré des déplacements (MSD) en fonction du temps pour ces objets. Deux contributions sont présentes : le déplacement confiné du récepteur (C) et la dérive du domaine (D).¹⁹

Ce suivi du déplacement de nanoparticule unique permet de mettre en évidence des processus du vivant. La réversibilité de la fixation sur le récepteur a par exemple été mesurée. Les résultats de la Figure 12 indiquent un saut de la particule d'un récepteur à l'autre. Celle-ci diffuse de façon confinée (noir) puisqu'elle est fixée sur le premier récepteur. A un moment donné, elle se détache et diffuse librement, poussée par le mouvement Brownien (rouge). Lorsqu'elle atteint le second récepteur, elle est captée à nouveau et ses déplacements sont de nouveau confinés (bleu).

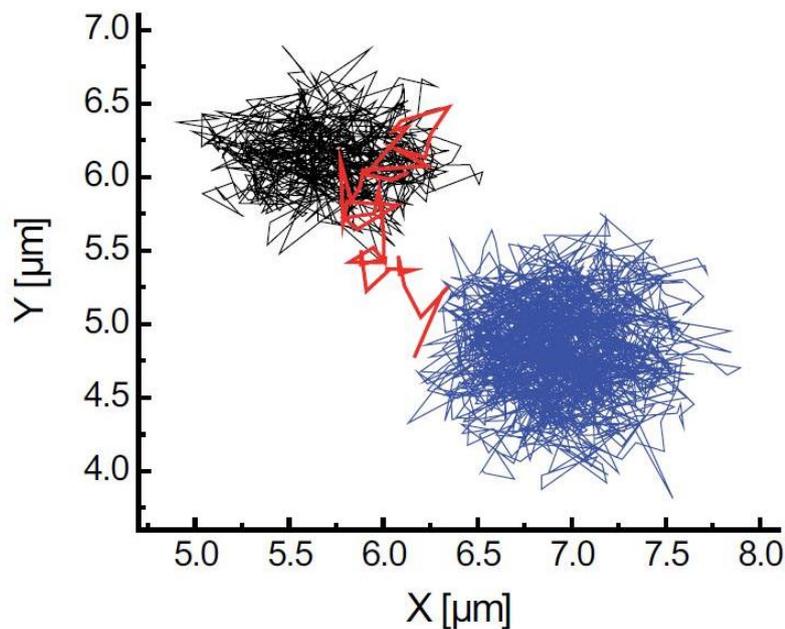


Figure 12 : Saut de particule entre deux récepteurs à la toxine ϵ . Au début, le marqueur luminescent est fixé sur le premier récepteur (noir), puis il se détache et diffuse librement (rouge). Il est finalement capturé par le second récepteur et diffuse de façon confinée (bleu).¹⁹

Les nanoparticules d' YVO_4 dopé europium sont efficaces comme biomarqueurs luminescents. Plusieurs résultats ont permis de le valider au cours d'expériences in vitro. Pour le moment, seules les particules brutes ont pu être caractérisées.

Sondes à H_2O_2

L'eau oxygénée est présente dans tout ce qui touche au stress oxydant chez le vivant. Longtemps vu comme mauvaise pour la santé, elle est désormais reconnue comme nécessaire à la signalisation dans différents processus intracellulaires.²⁰ De plus, l'utilisation de l'eau oxygénée pour des applications thérapeutiques se multiplie.^{21,22} Le dosage local de la concentration en eau oxygénée est un outil puissant pour quantifier son effet dans certains mécanismes cellulaires. En répondant directement et graduellement à la présence d' H_2O_2 intracellulaire, les nanoparticules d' YVO_4 dopé Eu sont de bonnes candidates pour remplir cette mission.^{23,24,25}

Le principe est d'utiliser des nanoparticules qui ont été photoréduites, c'est-à-dire qu'une partie de leurs ions europium (III) a été transformée en europium (II) sous l'effet de l'excitation lumineuse. En présence d'oxydant, la réaction inverse peut se produire et l'on récupère les particules initiales. Dans ce type de mesure, le contraste est dû au fait que l' Eu^{2+} émet dans le

²⁰ S. G. Rhee *Science* 312, 1882 (2006)

²¹ K. Hensley, K. A. Robinson, S. P. Gabbita, S. Salsman, R. A. Floyd *Free Radical Biology & Medicine* 28, 10 pp1456-1462 (2000)

²² S. Cuzzocrea, D. P. Riley, A. P. Caputi, D. Salvemini *Pharmacol. Rev.* 53, 1 (2001)

²³ D. Casanova Thèse de l'École Polytechnique (2008)

²⁴ L. Nguyen Thèse de l'École Polytechnique (2009)

²⁵ D. Casanova, C. Bouzigues, T. Nguyen, R. Ramodiharilafy, L. Bouzahir-Sima, T. Gacoin, J. P. Boilot, P. L. Tharaux, A. Alexandrou *Nature Nanotechnology* 4, 581 (2009)

bleu alors que l' Eu^{3+} luminesce dans le rouge. La Figure 13 présente la variation d'intensité lumineuse émise dans le rouge par une nanoparticule unique au cours d'un cycle d'oxydoréduction. Au début, la particule est photoblanchie jusqu'à ~20% de l'intensité initiale. Puis, l'ajout de 10mM de H_2O_2 à $t=100\text{s}$ provoque la remontée à 100%.

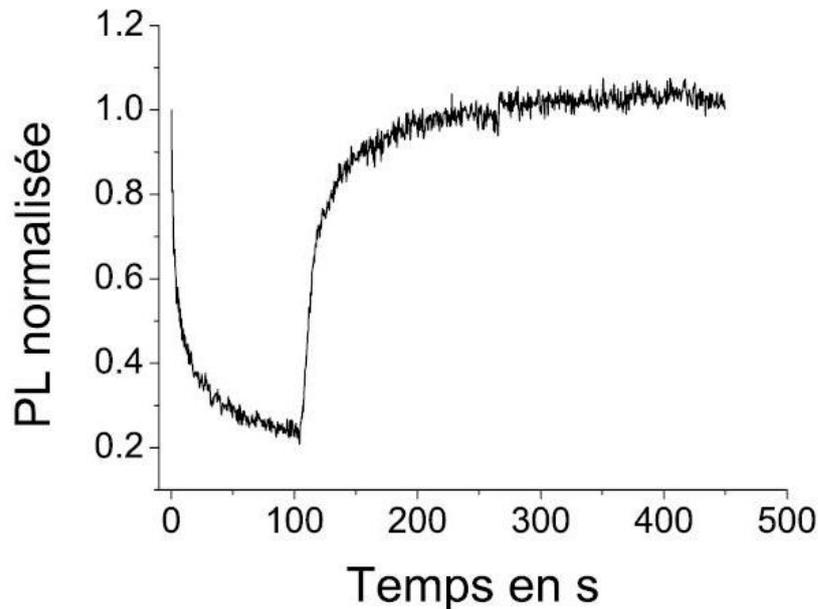


Figure 13 : Photoblanchiement d'une nanoparticule d' $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ puis réoxydation des Eu(II) en Eu(III) par ajout de H_2O_2 .²⁴

Afin de pouvoir maximiser le contraste, il faut commencer par photoréduire au maximum les ions en europium (II). La Figure 14 montre la différence de photostabilité entre des particules brutes et recuites. A ce niveau, le protocole de recuit semble plutôt négatif. On exploite donc la faible photostabilité des particules brutes pour cette application.

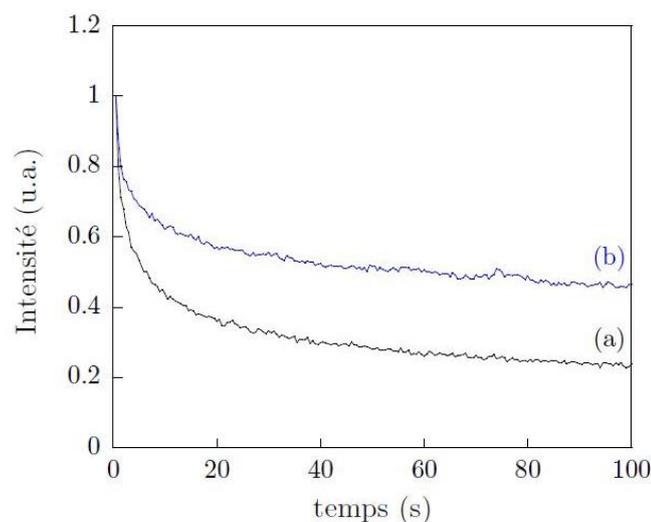


Figure 14 : Photoréduction d'une nanoparticule brute (a) et d'une nanoparticule recuite (b) sous une densité de puissance laser de $14\text{kW}/\text{cm}^2$ à 466nm .²

Bien que le processus de photoréduction soit encore mal compris, il est indiscutable que les particules recuites sont moins sensibles à cet effet. La présence de vanadium (IV) pour les objets bruts, vue par RPE, pourrait être une source d'électron supplémentaire pour cette réduction. Quant à l'oxydation en présence d' H_2O_2 , il est probable que l'accès aux ions europium soit limitant au niveau de la vitesse de recouvrement ainsi qu'à celui de la fraction réoxydée. Dans cette idée, une surface développée supérieure favoriserait les échanges avec la solution environnante.

Pour l'application de détection d'oxydant, les nanoparticules brutes d' YVO_4 se sont avérées efficaces. Bien que trop peu de tests aient été réalisés sur les particules recuites pour pouvoir conclure avec certitude, leur faible surface spécifique et leur bonne stabilité sous irradiation laser les donnent moins indiquées pour ce type d'application. Au contraire, des particules peu cristallisées et encore plus microporeuses pourraient permettre des recouvrements plus intenses et plus rapides.

En conclusion de ce chapitre d'introduction, nous pouvons dire qu'il existe une forte relation entre la microstructure des objets et leurs propriétés de luminescence. Les particules les mieux cristallisées présentent la luminescence la plus intense. Elles sont parfaitement indiquées pour les applications en couches minces et en tant que marqueurs biologiques. Pour les applications de dosage in situ d' H_2O_2 , c'est plutôt les particules à forte surface spécifique qui sont favorisées, même si ces dernières sont plus faiblement luminescentes. Afin de pouvoir obtenir un panel de particules optimisées, l'étude du mécanisme à l'origine de cette microstructure nous paraît justifiée. Plus précisément, un point d'honneur sera mis à comprendre le mécanisme de synthèse des particules. Le processus de luminescence sous excitation UV mettant en jeu un transfert entre la matrice et les ions Europium, la mesure de fluorescence pourra être un bon indicateur de la formation et de la cristallisation de notre vanadate d'yttrium dopé europium.

Bien que le contexte de cette étude ait été centré sur les nanoparticules d' YVO_4 et leurs applications, la portée de la problématique est bien plus large. La compréhension du mécanisme de formation des nanoparticules pourrait permettre de l'orienter vers des structures plus ou moins cristallines et plus ou moins poreuses. Le domaine de la catalyse, pour lequel la surface développée est importante, pourrait en bénéficier directement.

**Partie I : Étude du
mécanisme de
formation des
nanoparticules
d'YVO₄:Eu**

Introduction

Les travaux antérieurs à ma thèse effectués au laboratoire ont montré une relation forte entre la microstructure des nanoparticules d'YVO₄:Eu et leurs propriétés de luminescence. Parmi les différentes applications de ces particules, certaines structures semblent plus adaptées. C'est notamment le cas des applications en tant que sonde à eau oxygénée pour lesquelles une forte surface de contact avec le milieu environnant est souhaitée. Au contraire, les applications en couches minces luminescentes ou en tant que traceurs biologiques préfèrent des particules très bien cristallisées. L'objectif de la première partie de ma thèse est de comprendre le mécanisme de formation de ces nanoparticules d'YVO₄:Eu. Pour cela, une étude couplée de la cinétique de formation des particules par diffusion des rayons X et par apparition de fluorescence est réalisée. La première de ces deux techniques, s'étendant des très petits angles (USAXS) aux grands angles (WAXS), permet de suivre la structuration des particules au cours du temps qu'elles soient amorphes ou cristallines. La gamme de taille sondée s'étend de 100 nm à moins d'un angström. Il sera ensuite question d'identifier quels leviers sont efficaces pour fabriquer des particules plus ou moins poreuses, plus ou moins cristallines.

Tout d'abord, une attention particulière est portée à la caractérisation précise des nanoparticules finales. Les outils de caractérisation utilisés pour définir une image claire de la structure de ces particules sont la microscopie électronique, la diffraction et la diffusion des rayons X.

La cinétique de formation des particules étant trop rapide pour être suivie au laboratoire, un second travail est effectué pour la ralentir sans en changer le mécanisme. Ces nouveaux protocoles sont étudiés et les particules obtenues caractérisées avant d'effectuer un suivi cinétique au laboratoire.

Finalement, la formation des nanoparticules d'YVO₄:Eu selon le protocole standard est étudié par suivi d'apparition de fluorescence couplé à des mesures de diffusion des rayons X sur synchrotron (SOLEIL). A partir de ces résultats obtenus par suivi cinétique, un mécanisme de formation est proposé.

II Synthèses et caractérisations structurales des nanoparticules d'YVO₄

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser à la caractérisation de la microstructure des nanoparticules de vanadate d'yttrium dopé europium. Après avoir introduit les différents protocoles expérimentaux, nous caractériserons les états finaux issus de différentes synthèses et traitements post-synthèses. Pour cela, nous couplerons différents outils comme la microscopie et l'analyse par diffusion des rayons X.

II.1 Synthèse des particules YVO₄ : protocoles expérimentaux

Les deux synthèses consistent en la coprécipitation d'orthovanadate de sodium ($3\text{Na}^+, \text{VO}_4^{3-}$) et d'yttrium(III) et europium (III) en phase aqueuse. La différence majeure entre les deux protocoles développés par Huignard est la différence de taille des objets finaux due à l'absence ou à la présence de citrate au cours de la synthèse ($\sim 40 \text{ nm}^{26}$ et $\sim 8 \text{ nm}^{27}$). En effet, la phase de croissance peut être grandement limitée si un équilibre avec une espèce complexante existe.

A l'instar du chapitre précédent, ces nanoparticules sont vouées à être utilisées de différentes façons. D'un côté, des luminophores efficaces sont recherchés pour pouvoir réaliser de la conversion de lumière sur des quantités importantes de matériau (massif, couches minces). De l'autre, en partenariat avec le LOB,²⁸ ce sont plutôt des applications biologiques sur particules uniques qui sont visées. Deux applications typiques ont été décrites précédemment. Pour celles-ci, la taille des objets est cruciale. Pour des raisons d'effets de surface, aussi bien positifs que négatifs, et de limite de détection, il a été conclu que les particules de 40 nm sont plus adaptées que celles de 8 nm. Par conséquent, cette étude de la microstructure des nanoparticules est majoritairement axée sur les particules les plus grosses.

Au cours de cette synthèse par coprécipitation de vanadate d'yttrium, un précipité blanc se forme instantanément. Puis, les nanoparticules d'YVO₄ se développent par la suite.

Précurseurs

Les solutions de précurseurs ont été réalisées par dissolution des solides Na₃VO₄ d'un côté et un mélange de Y(NO₃)₃ et Eu(NO₃)₃ de l'autre. Ces solutions ont été préparées à 0.1M en V et en Y+Eu avec de l'eau distillée juste avant d'effectuer la coprécipitation afin d'éviter un éventuel vieillissement de celles-ci.

Il a été montré que le pH de la solution de départ était un paramètre clé de la synthèse. Tout d'abord, l'orthovanadate n'est stable sous la forme VO₄³⁻ qu'à pH très basique (>13). Entre pH

²⁶ A. Huignard, T. Gacoin, J. P. Boilot *Chem. Mater.* 12, 4, (2000)

²⁷ A. Huignard, V. Buissette, G. Laurent, T. Gacoin, J. P. Boilot *Chem. Mater.* 14, 5 (2002)

²⁸ Laboratoire d'Optique et Biosciences à l'École Polytechnique

9 et pH 13, c'est la forme HVO_4^{2-} qui est stable. Elle coexiste avec le pyrovanadate $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$, sa version dimérisée.²⁹ En dessous de pH 9, d'autres espèces de vanadates deviennent prédominantes en solution et conduisent à la précipitation de composés différents comme le méthavanadate et le décavanadate d'yttrium. Il faut donc à tout prix éviter que le pH du milieu réactionnel devienne inférieur à 8 au cours de la synthèse. Afin d'éviter tout problème, la limite fixée a été rehaussée à 9 unités de pH. Le diagramme de prédominance des espèces mononucléaires majoritaires en solution est représenté sur la Figure 15. D'un autre côté, le pH après mélange des solutions de précurseurs ne doit pas être trop élevé (<10) pour ne pas former de manière irréversible l'hydroxyde d'yttrium et de lanthanide $(\text{Y,Eu})(\text{OH})_3$.

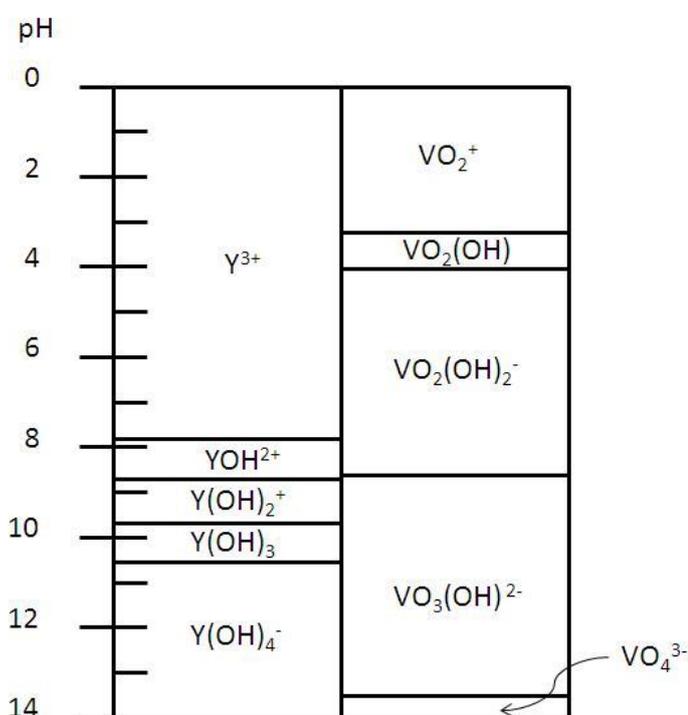


Figure 15 : Diagramme de prédominance des espèces mononucléaires du vanadium et de l'yttrium en solution en fonction du pH.²⁹

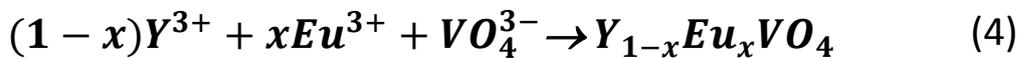
Finalement, le pH de la solution de vanadate, avant mélange, doit être compris entre 12.5 et 13 pour précipiter correctement la phase YVO_4 . Il a donc fallu ajuster celui-ci avec du NaOH ou du KOH à 1M. Néanmoins, malgré un pH initial identique, les objets finaux obtenus avec différentes sources d'orthovanadate peuvent avoir une microstructure différente. La taille finale des nanoparticules obtenues à partir de quatre flacons de vanadate venant de fournisseurs différents est comparable. En revanche, pour une raison inconnue, nous avons observé que la structure interne des objets est différente. La taille des cristallites est croissante pour les orthovanadates de marque Acros (~8-10 nm), Alfa Aesar (~13-19 nm), Fluka (~15-23 nm) et Aldrich (~16-24 nm). Historiquement, la marque Aldrich était utilisée au laboratoire. La plupart

²⁹ C. F. Baes, The hydrolysis of Cations, p210, 411 et 413 (1976)

des synthèses de ce travail ayant été réalisées à partir du Na₃VO₄ de chez Acros Organics, l'étude de la microstructure des particules a donc été réalisée sur les nanoparticules obtenues avec ce précurseur.

Protocole

A l'aide d'une pompe péristaltique, une solution de nitrates d'yttrium et de lanthanide ((Y,Ln)³⁺, 3(NO₃)⁻) est ajoutée stœchiométriquement et goutte à goutte à une solution d'orthovanadate de sodium (VO₄³⁻, 3Na⁺) à pH 12.5 préalablement mise sous agitation. Le débit est réglé sur ~1 mL/min. L'ajout est réalisé à température ambiante. Instantanément, un précipité blanc floconneux apparaît dès lors que les deux solutions sont mises en contact (Équation (3)). Au cours de la synthèse, le pH est remonté autour d'une valeur proche de 10.5 par addition de NaOH ou KOH à 1M dès que celui-ci devient égal à 9. A la fin de l'ajout, le mélange est maintenu sous agitation pour une durée de 30 minutes au cours desquelles la phase YVO₄:Eu cristallise (Équation (4)). Ces équations sont des bilans de réaction et ne prétendent pas donner d'indications sur le mécanisme en jeu. Par exemple, le composé VO₄³⁻ n'est pas majoritaire aux pH de synthèse, c'est probablement une forme moins hydrolysée qui réagit (Figure 15).



Il s'ensuit une étape de purification au cours de laquelle les contre-ions et les éventuels précurseurs résiduels sont retirés de la solution. Pour cela, différentes méthodes ont été mises en œuvre. D'un côté, elle peut être réalisée par trois centrifugations à 11000 tr/min (11363g) durant 20 minutes chacune. Après chaque étape, le surnageant est retiré puis les particules sont redispersées dans de l'eau distillée. Les trois répétitions sont nécessaires afin d'éviter de conserver de l'hydroxyde dans la solution. En effet, celui-ci étant sous la forme d'un précipité en équilibre au début de la purification, il faut qu'il se redisperse complètement afin de l'évacuer correctement avec le surnageant. La seconde façon est de dialyser la solution en utilisant des membranes ayant un seuil de rétention (MWCO) de 12-14 kD. Ce second processus demande peu de temps opérateur mais est relativement long (environ un jour et demi avec deux changements d'eau). Par conséquent, la réaction peut continuer dans le boudin de dialyse. Une dernière technique hybride a aussi été utilisée. Il s'agit d'effectuer une seule centrifugation pendant 15 minutes à 11363 g puis de mettre en dialyse les nanoparticules une fois redispersées. De cette façon, aucun changement d'eau n'est nécessaire et une nuit de purification est suffisante.

A l'issue, la conductivité finale recherchée est inférieure à 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Néanmoins, lorsque celle-ci devient inférieure à 50 $\mu\text{S}/\text{cm}$, la solution colloïdale est moins stable : les particules flocculent totalement au bout de quelques heures. C'est pourquoi, la valeur médiane 75 $\mu\text{S}/\text{cm}$ apparaît comme une limite basse acceptable.

Dispersion colloïdale

Les particules ainsi obtenues sont partiellement agrégées et peuvent être séparées, pour une durée limitée, par sonication. Selon les synthèses et plus particulièrement lors des étapes de purification, les particules peuvent flocculer au bout de quelques heures, quelques jours ou bien semaines. Cette grande variabilité est due au fait que le pH de fin de purification est proche du point de charge nul des nanoparticules. Comme la charge de surface est proche de zéro, le terme de répulsion électrostatique entre les particules est très faible. Les particules peuvent donc s'agréger. Une faible variation de réalisation induit une forte variation sur la charge de surface et donc la stabilité des nano-objets.

Un protocole de renforcement de stabilité a été établi par Geneviève Mialon au cours de sa thèse. Le principe est de rétablir une répulsion électrostatique suffisante entre les particules en augmentant leur charge de surface. Pour ce faire, il a été proposé d'ajouter des ions polyacrylate d'ammonium à hauteur de 0.05 équivalent par rapport aux ions vanadium. Ceux-ci vont s'adsorber à la surface des nanoparticules et ainsi augmenter leur potentiel zêta. Pour cela, une solution à ~80 mM d'acide polyacrylique 1800 dissous dans un mélange $\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_3$ a donc été réalisée. En sortie de purification, cela revient à ajouter ~25 μL de cette solution de polymère par mL de solution de nanoparticules. Après un court passage au sonicateur, la solution ainsi stabilisée devient translucide. Cela confirme que les agrégats ont bien été dispersés, au moins en bonne partie.

La caractérisation du bon déroulement de la synthèse ainsi que de la stabilisation de la dispersion est effectuée pour chaque synthèse à l'aide d'un ZetaSizer de chez Malvern Instruments. Tout d'abord, la taille des objets colloïdaux est caractérisée par diffusion dynamique de la lumière (DDL). Deux échantillons prélevés avant et après stabilisation, tous deux dilués 100 fois, sont passés au sonicateur puis analysés. Un résultat typique est montré sur la Figure 16. Nous voyons tout de suite la confirmation de la stabilisation, suite à laquelle les tailles moyennes sont réduites. Les moyennes en nombre, en volume et en intensité sont indiquées. Selon l'application, l'une ou l'autre sera plus pertinente. Par exemple, pour une application en nanoparticule unique, ce sera plutôt celle en nombre qui sera regardée. Pour ce qui est du dépôt de couche de nanoparticules, ce sera la moyenne en volume. D'un point de vue pratique, une synthèse est qualifiée de bonne qualité si la taille moyenne en nombre est située autour de 60-70 nm.

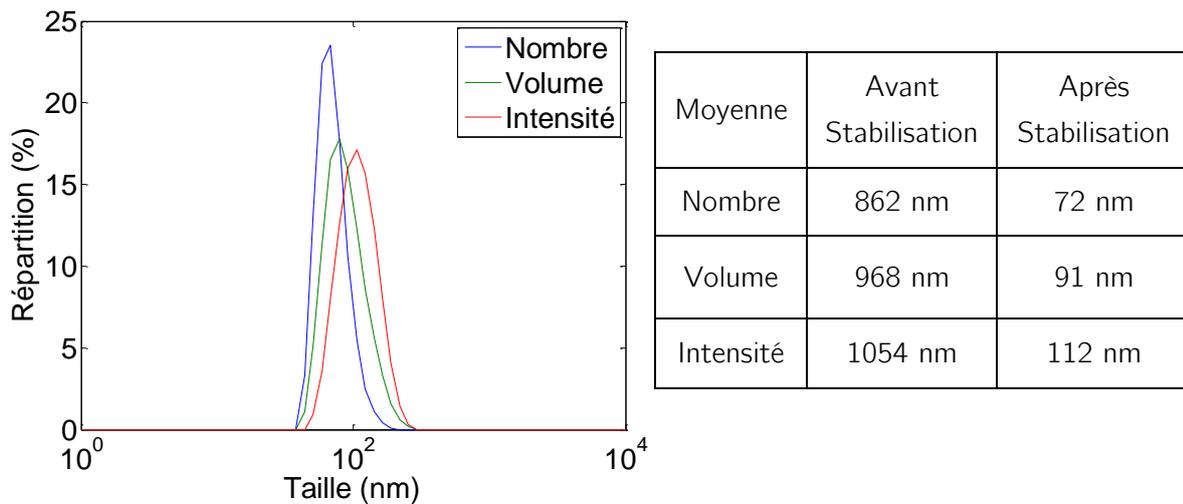


Figure 16 : (Gauche) Distribution en taille d'une solution colloïdale stabilisée mesurée en nombre (bleu), en volume (vert) et en intensité (rouge). (Droite) Valeur des trois moyennes avant et après stabilisation.

Ensuite, le potentiel zêta est mesuré. Celui-ci préfigure la charge de surface des particules. Le principe de sa mesure est d'appliquer une tension entre deux bornes et de mesurer la mobilité électrophorétique des particules par diffusion de la lumière. Nous obtenons une valeur autour de +6 mV pour les particules brutes et une valeur de -50 mV pour les particules stabilisées. Plus celle-ci est importante en valeur absolue, plus la charge de surface est importante. C'est donc une bonne mesure de la stabilité de nos colloïdes en solution. De plus, ce changement de signe indique une adsorption de PAA⁻ à la surface des particules. Plus précisément, il est aussi possible de caractériser la chimie de surface en mesurant le potentiel zêta en fonction du pH. Lorsque celui-ci s'annule, les particules ne sont globalement pas chargées en surface. Le pH correspondant s'appelle le point de charge nul (PCN). Pour ce type de mesure, un mélange de solution de particules avec une solution de KCl à 0.1M (1:7 en volume) est préparé. A l'aide d'acide chlorhydrique dilué et de KOH à 1M, le pH est successivement remonté puis descendu. L'intérêt du KCl est de fixer la force ionique afin de diminuer la dépendance du potentiel zêta avec la conductivité au fur et à mesure de l'expérience.

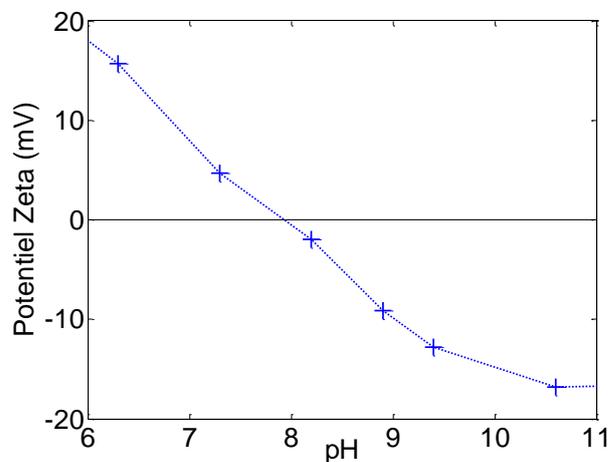


Figure 17 : Évolution du potentiel zêta des nanoparticules brutes en fonction du pH.

La Figure 17 montre l'évolution caractéristique pour les particules avant stabilisation. Le PCN est de 7.9. Après stabilisation, le potentiel zêta a changé sans que le pH ne change. La chimie de surface a donc changé : il y a bien eu adsorption du PAA⁻. L'effet de stabilisation du PAA⁻ est neutralisé pour les pH inférieurs à 4. Cette valeur correspond à un pKa d'un acide carboxylique. En dessous de celle-ci, le PAA⁻ se protone et la solution floccule. La mesure du PCN dans ce cas est compliquée. En général, cette technique permet de mettre en évidence un changement de chimie de surface. Elle est notamment utile au cours de la fonctionnalisation de ces mêmes particules dans le cadre d'applications biologiques.¹⁸ Au cours de celle-ci, les PCN valent successivement 2.4 lorsque la surface est recouverte de silice puis 9.1 lorsque des fonctions amines terminales sont obtenues par greffage d'APTES (aminopropyltriéthoxysilane).² La mesure du PCN permet donc de vérifier si ces étapes se sont bien déroulées ou non.

Recuit

Au cours des travaux réalisés précédemment au laboratoire, un défaut de cristallinité a été mis en évidence. Bien que ces nanoparticules obtenues par chimie douce soient cristallisées, elles sont polycristallines. Plus précisément, elles sont formées de plusieurs grains internes, appelés par la suite grains primaires. Pour pallier cette déficience, une technique de recuit en trois étapes a été mise au point.¹² Il s'agit d'un recuit protégé permettant de former des nanoparticules monocristallines à partir de nos nanoparticules polycristallines tout en conservant une taille proche de celle d'origine. Tout d'abord, une solution colloïdale de particules brutes stabilisées par ajout d'acide polyacrylique est mélangée avec une solution hydro-alcoolique acidifiée de précurseurs de silice (TEOS) et de tensio-actifs (PE6800). Après condensation du TEOS puis séchage, une poudre de silice amorphe emprisonnant à la fois les nanoparticules et les micelles de polymère est obtenue. Un premier recuit à 500°C permet de détruire le PE6800 et donc de rendre la matrice de silice poreuse. Par analogie avec la chimie organique, cette première étape constitue la protection. La poudre ainsi obtenue est recuite à 1000°C permettant ainsi la densification des nanoparticules par frittage des grains internes. C'est l'étape de transformation. Les conditions ont été optimisées pour conserver la matrice amorphe et poreuse afin de faciliter sa dissolution par attaque HF lors de la dernière étape de déprotection et de récupérer ainsi des nanoparticules recuites de taille finale comparable à l'initiale. Un schéma récapitulatif du procédé est donné en Figure 18.

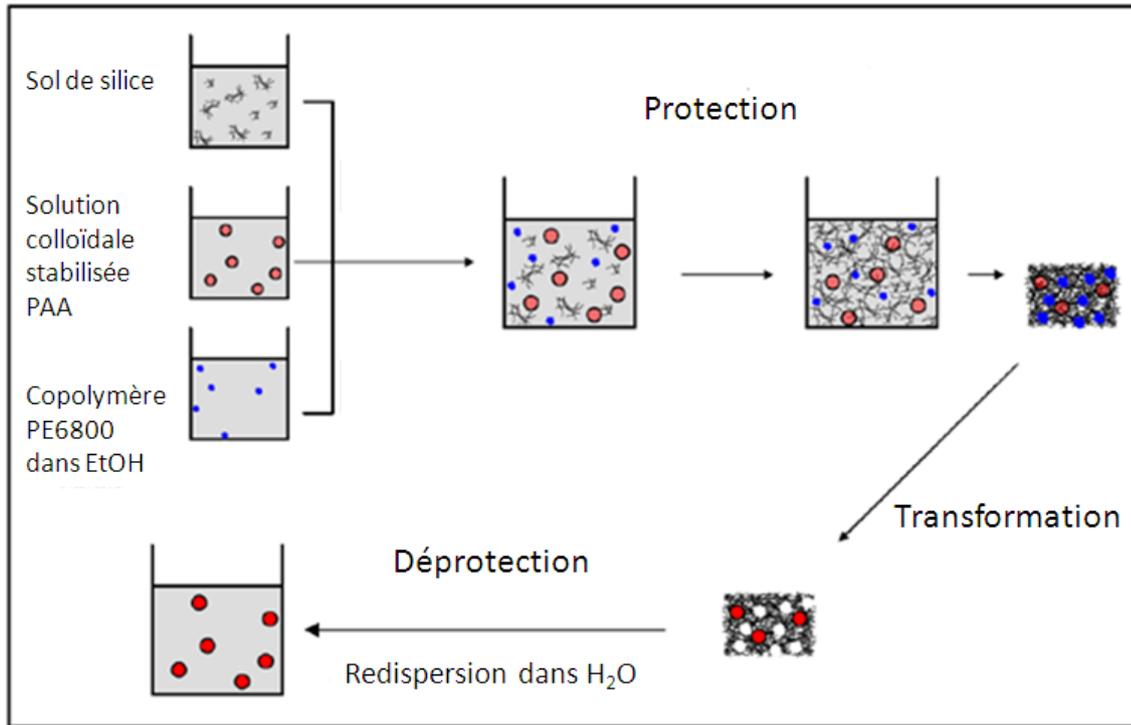


Figure 18 : Schéma résumant le protocole de recuit protégé de G. Mialon permettant l'amélioration de la cristallinité des particules d'YVO₄. Successivement, les nanoparticules sont protégées, frittées, puis redispersées.²

L'analyse en solution des particules avant et après recuit pour une même synthèse permet de vérifier que tout s'est passé correctement. Un exemple de résultat est une moyenne en nombre de 72 nm pour la taille des objets initiaux et de 59 nm pour les nanoparticules recuites. De plus, une augmentation du potentiel zeta a été remarquée ; celui-ci se porte à 33 mV. Une attention particulière est nécessaire sur ce dernier point puisqu'il est fonction du pH de récupération.

Dans cette partie, nous avons présenté le protocole de synthèse de nanoparticules d'YVO₄ dopé lanthanides. De plus, une technique permettant d'augmenter la cristallinité de ces particules, et donc leur rendement de luminescence, a été présentée. Il est donc possible de fabriquer des solutions de nanoparticules stables ou non, polycristallines ou parfaitement cristallisées.

II.2 Caractérisations structurales fines des nanoparticules finales

La microstructure des nanoparticules influant nettement les propriétés de luminescence d'YVO₄:Eu, il est important de pouvoir la caractériser précisément. Dans le but de réaliser une caractérisation structurale fine de ces nanoparticules, plusieurs techniques peuvent être mises en œuvre. Tout d'abord, des techniques de microscopie électronique à balayage (MEB) ou en transmission (MET) permettent d'obtenir directement des images des nanoparticules. Des résolutions de quelques nanomètres pour la première et quelques angströms pour la seconde peuvent être atteintes avec ces deux types d'imagerie. Pour le MEB, la zone sondée est majoritairement en surface alors qu'en MET, c'est tout le volume de l'échantillon qui est moyenné. Dans ces deux types de technique d'imagerie, le contraste de l'image est lié à la densité électronique du matériau. Pour la seconde, il y a aussi le contraste de diffraction. Dans le cas du MEB, les mesures sont aussi sensibles aux accidents de relief de l'échantillon. Les informations obtenues par l'une et par l'autre sont donc bien complémentaires. Néanmoins, chaque image ne permet de sonder qu'une faible partie de l'échantillon total ; il faut par conséquent prendre une multitude d'images pour pouvoir obtenir une moyenne d'ensemble correcte. Une seconde approche utile est l'analyse par rayons X. Dans ce type de technique, les mesures effectuées sont des mesures globales représentatives de tout l'échantillon. La technique la plus répandue est l'analyse par diffraction des rayons X, notamment sur poudre. Elle permet d'obtenir des informations sur la qualité et le type des cristaux contenus dans un échantillon sec. Une autre technique, moins utilisée, est la mesure de diffusion des rayons X aux petits/grands angles. Celle-ci permet d'obtenir des informations sur les échantillons en solution sous réserve que leurs tailles caractéristiques soient comprises entre 1 et 100 nm. Le système de mesure utilisé ici permet même d'atteindre la gamme de diffraction en liquide. Plus particulièrement, une mesure de la surface développée ainsi que de la taille des objets est possible. Le schéma de la Figure 19 permet de synthétiser l'apport de chacune des techniques. Au cours de ce chapitre, nous allons présenter une image plus précise de la structure de nos particules en confrontant toutes ces techniques.

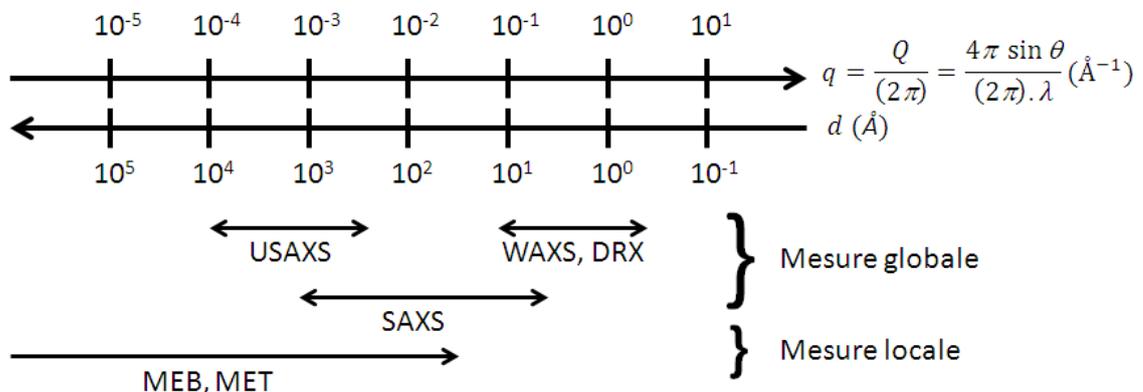


Figure 19 : Schéma représentant les gammes de taille et de vecteur de diffusion sondées par les différentes techniques de caractérisation ainsi que leur portée (locale ou globale).

II.2.a Phase cristalline

Les cristaux de vanadate d'yttrium YVO₄ présentent une structure de type xenotime.³⁰ Le type de réseau de cette structure est quadratique et le groupe d'espace correspondant est $I4_1/amd$. Les paramètres de maille tabulés sont $a = b = 7.123 \text{ \AA}$ et $c = 6.291 \text{ \AA}$. Celle-ci est constituée quatre motifs YVO₄. La structure tridimensionnelle³¹ de ce cristal peut être visualisée sur la Figure 20. Celle-ci est formée de deux entités connectées par leurs arêtes : des tétraèdres de VO₄ (rouge) et des polyèdres d'YO₈ (vert) tous identiques. Deux atomes d'yttrium et un atome de vanadium sont liés par des pont μ_3 -oxo. Dans cette structure parfaite aucune liaison V-O-V n'est présente.

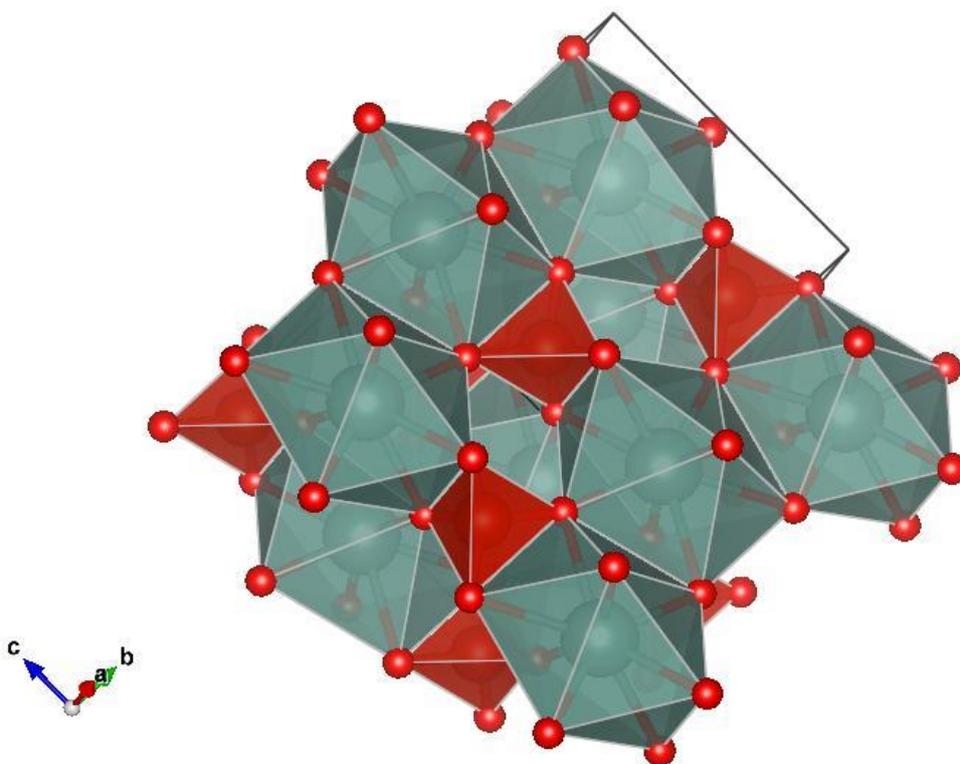


Figure 20 : Structure tridimensionnelle d'YVO₄. Les oxygènes sont en rouges, les yttriums sont au centre des polyèdres verts YO₈ et les vanadiums au centre des tétraèdres rouges VO₄.

L'analyse par diffraction des rayons X est une technique largement utilisée pour caractériser les phases cristallines de matériaux inorganiques. Le diagramme de diffraction obtenu pour des poudres de nanoparticules brutes et recuites obtenues après séchage à l'étuve³² des solutions colloïdales de vanadate d'yttrium correspondantes est indiqué en Figure 21. Pour comparaison, la mesure caractéristique d'une poudre micronique de référence est donnée. Les positions des pics de diffraction de chacune des courbes correspondent à la structure attendue. Ils sont

³⁰ C. H. Yan, L. D. Sun, C. S. Liao, Y. X. Zhang, Y. Q. Lu, S. H. Huang, S. Z. Lu *Appl. Phys. Lett.*, 82, 3511, (2003)

³¹ K. Momma, F. Izumi *J. Appl. Crystallogr.* 44, 1272 (2011)

³² Séchage à 110°C pendant une nuit dans une étuve ventilée

pointés en noir à partir de la fiche JCPDS 17-0341. La différence de largeur des pics de Bragg pour les différents échantillons indique des structures différentes. Ces mesures ont été réalisées sur un diffractomètre de géométrie θ - 2θ Bragg-Brentano utilisant le rayonnement K_{α} d'une anode au cuivre ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$).

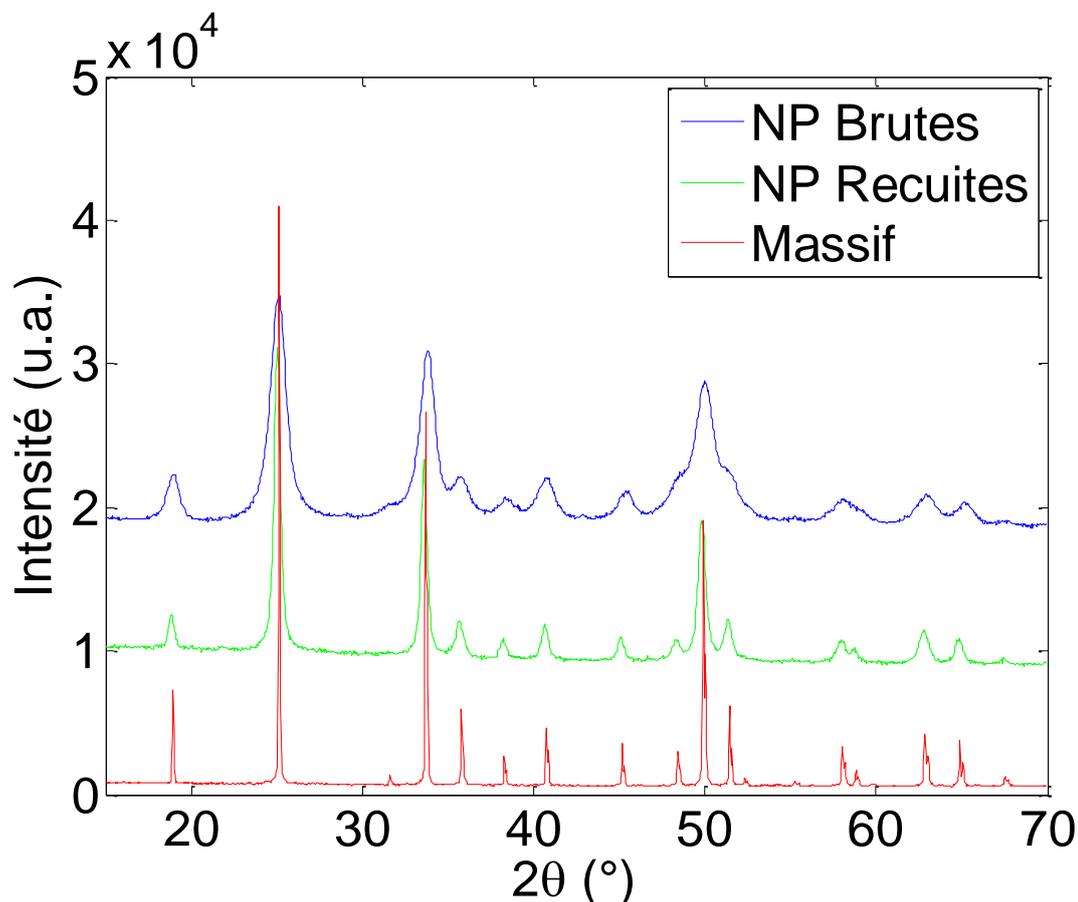


Figure 21 : Diagrammes de diffraction de poudres de vanadate d'yttrium sous différentes formes: nanoparticules brutes (bleu), recuites (vert) et massif (rouge).

Les mesures de diffraction des rayons X sur poudres de nanoparticules et de massifs ont permis de confirmer la formation de particules cristallisées d'YVO₄:Eu en utilisant le protocole de synthèse détaillé précédemment. Les trois types d'échantillons présentent la même structure cristalline. Néanmoins, les différences sur les profils de pics de diffraction indiquent que leur microstructure est différente.

II.2.b Microstructure des particules

Une des façons les plus visuelles d'analyser la microstructure de nanoparticules est la microscopie. Les clichés représentant des ensembles de particules brutes et recuites sont donnés en Figure 22. Sur la partie gauche, les images de nanoparticules avant recuit présentent une microstructure particulière. Le contraste important au sein d'une particule sur l'image MET (c) indique des inhomogénéités orientationnelles dans le volume. Du côté du cliché MEB (a), une

rugosité de surface importante est mise en évidence. Après recuit, les particules apparaissent lissées et plus petites (b). En transmission, le contraste apparaît homogène au sein de ces nanoparticules recuites : les atomes sont tous bien alignés (d). Le frittage induit bien une amélioration de la cristallinité des particules. De plus, une contraction de celles-ci est clairement visible.

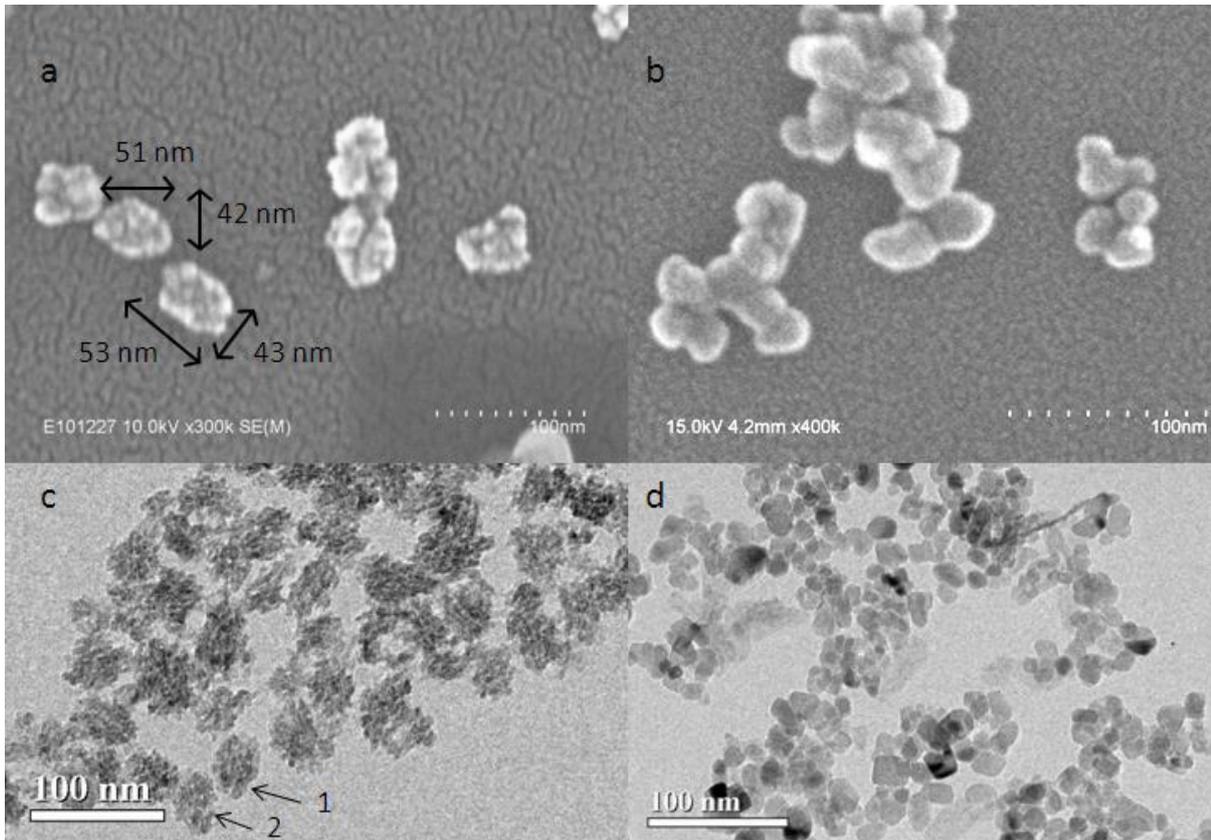


Figure 22 : Clichés MEB de nanoparticules d'YVO₄:Eu brutes (a) et recuites (b). Images MET d'ensemble de nanoparticules brutes (c) et recuites (d). Les particules 1 et 2 de l'image c mesure respectivement 36 nm par 50 nm et 33 nm par 48 nm. Les microscopes utilisés sont un Philips CM 30³³ fonctionnant à 300 keV avec une cathode de LaB₆ et un Hitachi S4800 UHR FE-SEM à des tensions de 10 (a) et 15 kV (b). Les échantillons sont métallisés au platine.

Le fond sombre visiblement structuré des clichés MEB correspond au dépôt métallique de platine effectué sur le substrat de silicium pour diminuer l'effet de charge de l'échantillon. La faible épaisseur déposée (~2-3 nm) ne devrait pas trop modifier l'aspect des particules.

Les clichés MET haute résolution de la Figure 23 permettent d'apprécier l'impact du recuit sur la microstructure des nanoparticules. Le contraste de densité électronique identifié précédemment pour les objets bruts semble être causé par la présence de grains primaires de petite taille (<10 nm). Ils apparaissent cristallins sur la Figure 23a. Certains de ces plans cristallographiques semblent traverser plusieurs grains d'une même nanoparticule brute. Après

³³ Microscope du Laboratoire des Solides Irradiés à l'École Polytechnique

recuit, de beaux monocristaux sont observables. Certaines de ces particules sont facettées, surtout les plus grosses.

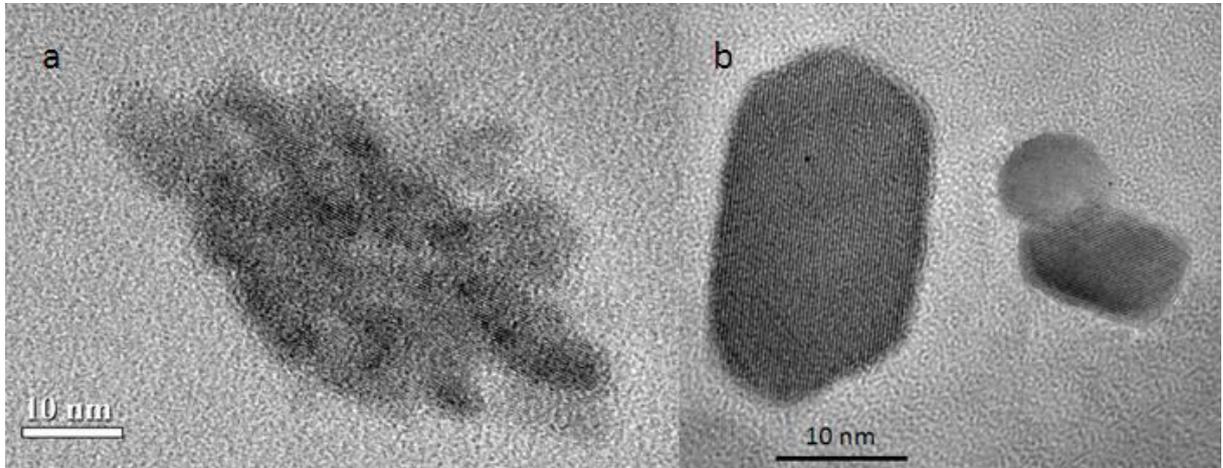


Figure 23 : Clichés MET d'une nanoparticule brute (a) et de quelques particules recuites (b).

La Figure 23a indique une structure hiérarchique des particules brutes. Elles peuvent être vues comme un agrégat de grains primaires cristallins. Sur celle-ci, les plans cristallins sont visibles pour plusieurs grains internes. Ils sont donc bien orientés par rapport au faisceau. En effet, même si l'objet que l'on regarde en MET est parfaitement cristallisé, il faut que ses plans soient alignés avec le faisceau pour pouvoir les décoder. Lorsque le cristal est facetté, il se pose facilement sur une de ses faces. Par conséquent, cet alignement avec le faisceau est fréquent. En ce qui concerne les particules brutes, aucune face n'est bien définie. Elles vont donc se déposer aléatoirement sur la grille et l'alignement avec le faisceau sera plus rare. Les particules offrant une vue sur leur cristallinité sont peu nombreuses. En revanche, lorsqu'elles sont en axe de zone, de nombreux grains internes le sont aussi. Ce seul fait est intéressant puisqu'il devrait être beaucoup plus rare de voir des plans cristallins sur plusieurs grains de la même particule. Si P est la probabilité d'avoir un grain d'une particule en axe de zone, la probabilité d'avoir n grains primaires bien orientés dans la même particule devrait être à peu de choses près P^n s'ils étaient indépendants. Expérimentalement, une probabilité nettement supérieure est observée. Cela dénote donc d'une orientation non aléatoire des grains par rapport aux autres. Sans qu'ils soient tous parfaitement alignés, il est possible de modéliser cette orientation grâce à une longueur de persistance de l'ordre de quelques grains. Une possible explication sera donnée dans la suite du manuscrit.

Une approche plus quantitative de l'étude de la microstructure de nos particules peut être réalisée à partir des diagrammes de diffraction X sur poudres précédents. L'élargissement des pics de diffraction sur les courbes de la Figure 21 peut être attribué à plusieurs causes structurales. La plus directe est la taille finie des cristaux. Plus les cristaux seront petits, plus les pics seront larges. Au premier ordre, la forme des pics de Bragg ne dépend que de la résolution de l'appareil et d'une longueur de cohérence. Il est facile de s'affranchir de l'élargissement

instrumental par déconvolution. A partir des largeurs des pics et de la formule de Scherrer³⁴ (5), la taille des cristallites présentes dans la poudre peut directement être estimée.

$$T = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (5)$$

T longueur de cohérence (nm)
 λ la longueur d'onde de mesure (0.154 nm)
 β la largeur à mi-hauteur du pic (radians)
 θ le demi-angle de diffraction (radians)
 K une constante qui dépend de la forme des pics/cristallites

Pour cela, il faut tout d'abord retirer l'élargissement dû à l'instrument $\beta_{\text{instru}} = 0.085^\circ$. Cette valeur est estimée en mesurant de la poudre de silicium micronique. La correction des données dépend de la forme des pics. Si l'on suppose que les profils sont gaussiens, $\beta^2 = \beta_{\text{mesuré}}^2 - \beta_{\text{instru}}^2$, alors que s'ils sont purement lorentzien, $\beta = \beta_{\text{mesuré}} - \beta_{\text{instru}}$. En général, la forme de ces signaux est un mélange des deux et peut être modélisé par une fonction pseudo-Voigt. Plus les échantillons seront polydisperses, plus la fraction gaussienne sera faible. Sur ces mesures, les pics de Bragg présentent des profils très proches de lorentziennes pures. Les échantillons sont donc très polydisperses et la simple soustraction de la largeur expérimentale suffit comme correction. Dans ce cas, la valeur de K à utiliser est 1. Le **Tableau 2** regroupe les résultats de cette analyse pour nos nanoparticules brutes. Ces estimations de tailles de cristallites sont pondérées en volume.³⁴ Elles estiment le rapport de moments de T d'ordre 4 et 3 : $\bar{T} = \langle T^4 \rangle / \langle T^3 \rangle$.³⁵ Par conséquent, dans le cas d'échantillons polydisperses, ces valeurs moyennes peuvent largement surestimer la moyenne en nombre (moment d'ordre 1) et donc celles obtenues en microscopie.

Position 2θ (°)	β (°)	Taille cristallites	Direction
18.96	0.85	11.0 nm	(101)
25.10	1.06	8.7 nm	(200)
33.81	0.94	10.1 nm	(112)
35.77	0.85	11.4 nm	(220)
38.39	0.82	12.0 nm	(202)
40.77	1.02	9.5 nm	(301)
45.45	0.97	10.2 nm	(103)
50.00	1.23	8.0 nm	(312)

Tableau 2 : Largeurs à mi-hauteur mesurées et les tailles correspondantes obtenues en utilisant l'équation de Scherrer précédente pour les nanoparticules brutes

La taille moyenne des cristallites est de 10.1 nm ($\sigma = 1.35$ nm). Il est notable que la distribution de ces valeurs dépende des directions cristallographiques. En prenant en compte cet effet, les dimensions des cristallites en fonction des directions sont : 11.5 nm pour les familles

³⁴ A. Guinier *Théorie et technique de la radiocristallographie* p 462-465, (1956)

³⁵ J. I. Langford, D. Louër, P. Scardi *J. Appl. Cryst.* 33 964-974 (2000)

de plan {101} et 8.7 nm pour les {200}. Bien que pour cette dernière un seul point n'a pu être résolu pour cet échantillon de petits cristaux, un rapport d'anisotropie de 1.32, défini comme étant le rapport de ces longueurs de cohérence, peut être obtenu. L'hypothèse de la croissance préférentielle dans la direction (101) est confirmée dans la littérature par plusieurs études.^{36,37} Cong *et al.* ont calculé des valeurs d'énergie d'attachement, définie comme étant l'énergie de réseau libérée lorsqu'une face croît d'un plan atomique, pour le cristal YVO_4 de -53.22 kcal/mol pour la face {200} et -74.93 kcal/mol pour la face {101}. Pour ces faces de type F dans le modèle Hartman,³⁸ la distance de ces faces au centre du cristal est directement proportionnelle à ces valeurs d'énergies. Le rapport d'aspect théorique du cristal stable d' YVO_4 correspondant est de 1.41. D'après cette étude, les dimensions caractéristiques de petits cristaux de vanadate d'yttrium correspondent aux longueurs de cohérence dans les directions (101) et (200). Il est donc possible d'obtenir directement une estimation du rapport d'aspect expérimental à l'aide du rapport d'anisotropie introduit ci-dessus.

Position 2θ (°)	β (°)	Taille cristallites	Direction
18.86	0.48	21.3 nm	(101)
25.05	0.56	17.9 nm	(200)
31.22	0.5	20.8 nm	(211)
33.63	0.57	17.9 nm	(112)
35.71	0.65	15.4 nm	(220)
38.23	0.59	17.4 nm	(202)
40.67	0.61	16.9 nm	(301)
45.08	0.73	13.9 nm	(103)
49.83	0.69	15.1 nm	(312)
51.39	0.56	19.4 nm	(400)
55.12	0.6	18.2 nm	(411)
62.78	0.88	12.2 nm	(332)
64.89	0.73	15.2 nm	(204)

Tableau 3 : Largeurs à mi-hauteur mesurées et les tailles correspondantes obtenues en utilisant l'équation de Scherrer pour les nanoparticules recuites

Une étude similaire peut être menée pour les nanoparticules recuites. Le Tableau 3 rassemble les résultats obtenus. Un nombre plus important de pics de diffraction a été étudié du fait de la meilleure résolution de ceux-ci. Confirmant la tendance indiquée par l'analyse en microscopie, la taille des cristallites a augmenté au cours de ce processus. Une moyenne de 17.0 nm est atteinte avec un écart-type $\sigma = 2.65$ nm. En revanche, les moyennes obtenues en moyennant sur des familles de plans sont très proches. Pour la famille {101} (resp. {200}), le calcul donne

³⁶ X. Meng, L. Zhu, H. Zhang, C. Wang, Y. T. Chow, M. Lu *J. Cryst. Growth* 200, 199-203, (1998)

³⁷ H. Cong, H. Zhang, S. Sun, Y. Yu, W. Yu, H. Yu, J. Wang, R. I. Broughton *J. Appl. Cryst.*, 43, 308-319 (2010)

³⁸ P. Hartman, W. G. Perdok *Acta. Cryst.*, 8, 45 (1955)

19.4 nm (resp. 18.7 nm). Ce résultat tend donc à montrer qu'au travers du frittage des grains, l'anisotropie est perdue avec le recuit.

Une seconde approche permet de prendre en compte l'élargissement dû aux éventuelles contraintes dans le matériau. Il s'agit de l'analyse de Williamson-Hall.^{39,40} Le principe est de tracer la courbe représentative de $\frac{\beta \cos(\theta)}{\lambda}$ en fonction de $\frac{\sin(\theta)}{\lambda}$. Celle-ci est modélisée à l'aide de l'équation suivante :

$$\frac{\beta \cos(\theta)}{\lambda} = \frac{1}{T} + \varepsilon \frac{\sin(\theta)}{\lambda} \quad (6)$$

T la taille des domaines cristallins

ε la déformation

De telles représentations sont tracées en rouge pour les nanoparticules brutes et en bleu pour les nanoparticules recuites (**Figure 24**). Par régression linéaire, nous obtenons directement les valeurs de $T = 15.2$ nm et $\varepsilon = 1.6 \cdot 10^{-2}$ pour les premières et $T = 26.3$ nm $\varepsilon = 7.9 \cdot 10^{-3}$ pour les secondes. Les tailles de cristaux obtenues sont supérieures à celles des tableaux précédents puisqu'une part de l'élargissement des pics de diffraction est imputée aux contraintes dans le matériau.

Les domaines cristallins des particules recuites sont plus grands et les contraintes sont plus faibles. Une étude plus précise sur les objets bruts nous indique une grande dispersion autour de l'affinement et donc une imprécision de ce modèle. Il est néanmoins possible d'attribuer cela à des dépendances en famille de plans comme précédemment. Par exemple, la droite passant par les points correspondants aux plans de la même famille (101) et (202) a une pente, représentative des contraintes dans la direction correspondante, quasiment nulle, ce qui donne finalement un résultat contraire au précédent, à savoir une longueur de cohérence plus faible pour les directions (101) dans les nanoparticules brutes. En effet, l'ordonnée à l'origine, représentant l'inverse de la taille du domaine, sera plus importante pour cette famille que pour les autres directions. L'ajustement affine pour les particules recuites correspond mieux aux données expérimentales et semble corroborer le fait que l'éventuelle anisotropie a disparu. Comme il existe des directions préférentielles, les résultats obtenus par cette méthode pour les particules brutes sont à prendre avec précaution.

³⁹ G. K. Williamson, W. H. Hall *Acta Metallurgica*, 1 (1953)

⁴⁰ J. I. Langford, D. Louër *Powder Diffraction*, 1, 211 (1986)

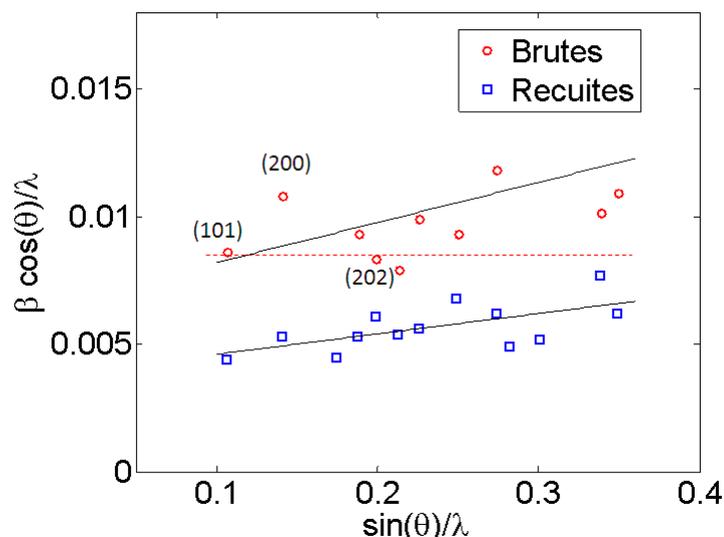


Figure 24 : Diagrammes de Williamson-Hall pour les nanoparticules brutes (cercle rouge) et recuites (carré bleu) ainsi que les courbes de tendance (noire). Le segment rouge en pointillé indique la quasi-absence de contrainte dans la direction (101).

Une troisième méthode possible et plus complète est l'affinement de Rietveld. Dans celle-ci, un ajustement complet du diffractogramme est réalisé à l'aide d'un grand nombre de paramètres. M. Schöffel a utilisé cette technique au cours de sa thèse pour étudier la structure de particules magnétiques de $GdVO_4$.⁴¹ Il a montré que ses particules comparables aux nôtres étaient formées de plusieurs cristallites non sphériques. Pour son étude, il a utilisé un précurseur de vanadate provenant de chez Alfa Aesar. Par conséquent, il a obtenu des tailles de cristaux internes supérieures à 20 nm. A cet égard, cette technique d'affinement de diffractogramme ne semble pas forcément aussi puissante dans notre cas (les cristallites sont beaucoup plus petites). En effet, plusieurs jeux de paramètres permettent de reconstruire le signal de diffraction mesuré. La précision des valeurs obtenues après ajustement étant faible, cette technique n'apporte pas d'information supplémentaire pour notre étude.

Pour résumer, cette partie de l'étude nous a montré que les nanoparticules d' YVO_4 brutes ont une structure hiérarchique. Elles sont constituées de grains primaires cristallins de taille inférieure à 10 nm agrégés en une structure ovoïdale mesurant environ 50 nm. Les domaines de cohérence X semblent correspondre aux grains puisque leurs tailles sont comparables. Au travers du recuit protégé, un frittage des grains peut avoir lieu sans apport extérieur de matière. Les particules se densifient et deviennent monocristallines.

Les techniques utilisées jusque-là nécessitant une préparation de l'échantillon, plus particulièrement son séchage, les résultats obtenus peuvent être biaisés. Cette microstructure hiérarchique peut-elle être caractérisée en solution ?

⁴¹ M. Schöffel, Thèse de l'École Polytechnique (2012)

II.3 Analyse en solution de la microstructure des particules

Des paramètres comme le solvant de dispersion,⁴² la température et le mode de séchage⁴³ peuvent changer considérablement la morphologie, l'état d'agrégation et la texture du matériau séché. Ainsi, il semble difficile d'avoir une description exacte de nos particules si elles sont sous forme de poudre. Les étudier en solution semble être plus adapté afin de pouvoir extraire des informations plus précises sur la microstructure de nos objets élémentaires. Par le biais d'une collaboration avec David Carrière et Olivier Spalla (LIONS - CEA Saclay), nous disposons d'un banc de mesure de diffusion de rayons X. Grâce à cette technique, la microstructure des objets en solution peut être résolue dans une gamme allant de 100 nm à quelques angströms. Pour permettre une couverture de ce large domaine de taille, trois montages expérimentaux ont été utilisés. Les données ont ensuite été renormalisées par rapport à l'épaisseur d'échantillon et au flux incident puis recollées.

II.3.a Nanoparticules brutes

Afin de faciliter l'entrée en matière, une première courbe de diffusion en intensité absolue des nanoparticules brutes est tracée sur la Figure 25.

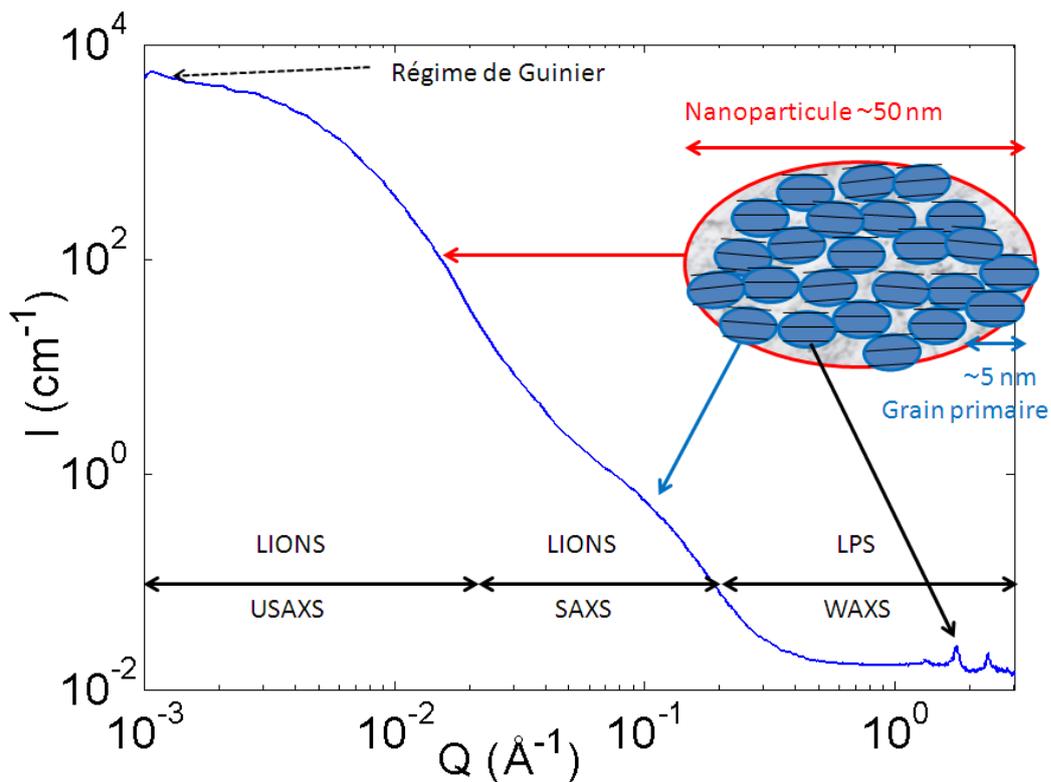


Figure 25 : Diagramme de diffusion des rayons X d'une solution stabilisée de nanoparticules d'YVO₄:Eu brutes.

Cette courbe de diffusion correspond au résultat de trois mesures réalisées sur trois équipements différents. La zone de plus bas angle est appelée USAXS, la zone intermédiaire SAXS et la

⁴² W. Cai, H. Li, Y. Zhang *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 295, 185–192 (2007)

⁴³ O. Metelkina, N. Hüsing, P. Pongrats, U. Schubert *Journal of non-crystalline solids*, 285, 64-70 (2001)

dernière WAXS. Les deux premiers équipements sont localisés au CEA Saclay (LIONS) tandis que le dernier est à Orsay (LPS). Sur la **Figure 25** sont indiqués les différents impacts de la microstructure sur l'intensité diffusée. L'épaulement indiqué par la flèche rouge est dû à l'enveloppe externe de la nanoparticule, celui pointé par la flèche bleue est causé par les grains primaires. Les trois premiers pics de diffraction sont eux aussi résolus (flèche noire). Pour les plus bas angles, l'intensité est presque constante. Il s'agit du régime de Guinier de la nanoparticule. Puisqu'il est résolu, cela signifie qu'il n'existe pas, en solution, d'objets diffusants plus gros.

A partir de cette courbe, il est possible d'obtenir de nombreux paramètres structuraux de nos particules en solution. La première étape du traitement est d'appliquer les théorèmes généraux.⁴⁴ Le théorème de l'invariant relie l'intensité diffusée à la fraction volumique φ et au contraste de longueur de diffusion $\Delta\rho$ (équation (7)).

$$Inv = \int_0^{\infty} I(Q) * Q^2 dQ = 2\pi^2 \varphi (1 - \varphi) (\Delta\rho)^2 \quad (7)$$

La limite de $I(\vec{Q})$ quand $\vec{Q} \rightarrow 0$ s'appelle le régime de Guinier. Elle est de la forme suivante.

$$I(Q) \approx \varphi V_{part} e^{-(\vec{Q}R_g)^2/3} \quad (8)$$

L'équation (8) permet d'extraire le rayon de giration des objets diffusants à partir des données de plus bas angles ($QR_g < 1$). Finalement, le dernier théorème général utilisé est la limite de Porod de $I(Q)$ quand $Q \rightarrow \infty$. Il permet d'estimer le rapport surface sur volume de l'échantillon testé (équation (9)).

$$I(Q) \approx \frac{2\pi(\Delta\rho)^2 S}{Q^4 V} \quad (9)$$

Ces trois équations ne nécessitent aucune hypothèse sur la géométrie des objets diffusants. Elles supposent uniquement que l'échantillon est constitué d'un mélange binaire. Il s'agit ici de solvant aqueux et de nanoparticules. Le contraste $\Delta\rho$ est donc égal à la différence de densité électronique entre $YVO_4:Eu$ et le solvant multiplié par la longueur de Thomson (l_T). $\Delta\rho \sim 2.4 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$.

Dans notre cas particulier, il y a deux tailles caractéristiques bien définies : les nanoparticules et les grains primaires qui les constituent. Ces deux objets sont suffisamment différents en taille pour être résolus séparément sur la courbe de la **Figure 25**. Il est donc possible d'utiliser les théorèmes généraux sur les deux objets. Pour commencer, les deux régimes de Porod de ces deux tailles sont identifiables sur le tracé de $I(Q)Q^4$ (**Figure 26**). Pour chacun de ces deux plateaux (traits pointillés rouges), l'équation (9) se vérifie. Sur cette figure, le régime de Porod

⁴⁴ O. Spalla, *Neutrons, X-Rays and Light : Scattering Methods Applied to Soft Condensed Matter* Chapitre 3, éditions North-Holland (2008)

le plus haut est moins marqué pour cause de bruit de fond. Les valeurs de surfaces développées de l'enveloppe des particules et des grains peuvent en être extraites (Tableau 4).

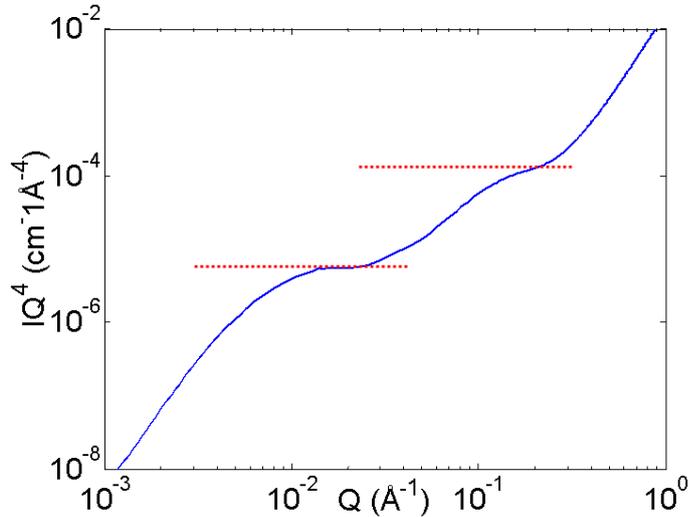


Figure 26 : Tracé de IQ^4 pour les nanoparticules brutes. Les deux traits pointillés rouges indiquent les régimes de Porod de la nanoparticule et du grain primaire.

Ensuite, il est possible de définir un invariant partiel ne prenant en compte que la diffusion des nanoparticules. Elles sont alors vues comme étant des objets homogènes de densité électronique moyenne. En supposant que la porosité de la nanoparticule est remplie de solvant, le contraste $\Delta\rho'$ utilisé ici est réduit d'un facteur multiplicatif ϕ^* représentant la fraction volumique de grains primaires par particule ($\Delta\rho' = \Delta\rho * \phi^*$). La zone sur laquelle cet invariant partiel est calculé est indiquée en hachuré bleu en diagonal sur la Figure 27.

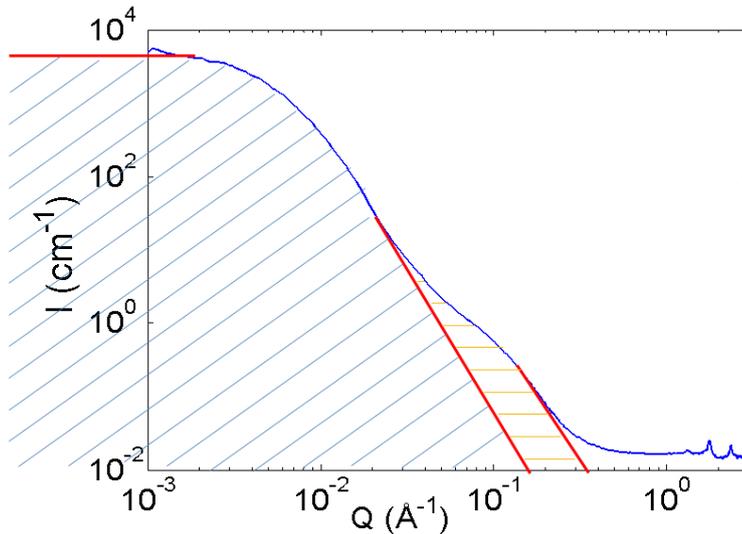


Figure 27 : Délimitation des zones pour lesquelles l'origine majoritaire de la diffusion est la nanoparticule (hachuré bleu en diagonal) et du grain primaire (hachuré orange horizontal). Les traits rouges représentent les extrapolations de Guinier (petits Q – trait horizontal) et de Porod (grands Q – traits obliques) utilisées.

Comme les données mesurées ne s'étendent pas entre 0 et $+\infty$, il est nécessaire d'extrapoler les valeurs pour pouvoir calculer l'invariant (équation (7)). A petits Q , les données sont prolongées par un régime de Guinier (équation (8)). A grands Q , c'est un régime de Porod qui est utilisé

(équation (9)). Le rapport de l'invariant partiel (zone hachurée en bleu) sur l'invariant total (zones hachurées en bleu et en jaune) correspond à la fraction volumique de grains par nanoparticule ϕ^* . Soit N_{GP} le nombre total de grains primaires dont $\psi \times N_{GP}$ sont inclus dans des nanoparticules et $(1 - \psi) \times N_{GP}$ sont isolés. Si $\psi = 1$, alors tous les grains primaires sont dans des nanoparticules ; aucun n'est isolé en solution. La porosité de la particule vaut $p = 1 - \phi^*$. Si $\psi < 1$, ce n'est plus le cas et p est surestimé. A partir de nos données, $p = 60 \%$. Cette valeur élevée peut être le signe de la présence grains isolés en solution.

Sv GP (cm^{-1})	$1.9 \cdot 10^{-7}$
Sv NP (cm^{-1})	$2.0 \cdot 10^{-6}$
p	60 %
Rg (nm)	36

Tableau 4 : Rapports surface sur volume des nanoparticules (Sv NP) et des grains primaires (Sv GP), porosité (p) et rayon de giration (Rg) des nanoparticules.

La mesure de porosité mise à part, toutes ces valeurs ont été obtenues sans faire d'hypothèses sur la forme des objets diffusants. En prenant l'hypothèse de nanoparticules et de grains sphériques, des valeurs de rayons peuvent être obtenues à partir du Guinier ($R_{NP} = \sqrt{5/3} * R_g = 46 \text{ nm}$) et du rapport S/V ($R_{NP} = 3 * V/S = 15 \text{ nm}$ et $R_{GP} = 1.6 \text{ nm}$). Une différence importante entre ces deux valeurs de rayon des nanoparticules est constatée, elle peut être due à la présence de gros objets en solution (forte dispersion en taille). Il est aussi possible d'estimer la surface spécifique des particules ($S_{Spé} = 436 \text{ m}^2/\text{g}$ en divisant simplement la valeur de Sv GP par la densité du matériau $\rho = 4.31 \text{ g}/\text{cm}^3$). De la même façon, la surface spécifique réduite à la surface externe de la nanoparticule vaut $S_{Spé_réduite} = Sv NP / (d * p) = 77 \text{ m}^2/\text{g}$. Ces valeurs sont intéressantes à comparer avec des mesures BET réalisées précédemment sur les particules à plus gros grains primaires.⁴¹ Deux valeurs sensiblement différentes avaient été obtenues (206 et $83 \text{ m}^2/\text{g}$). La différence s'explique simplement : la première mesure rend compte de la porosité totale alors que la seconde uniquement de l'enveloppe.

En utilisant les expressions limites de l'intensité diffusée (équations (7) et (8)), Beaucage a introduit une méthode d'ajustement de courbes de diffusion d'échantillons présentant plusieurs tailles caractéristiques.⁴⁵ L'idée sous-jacente est de dire que l'intensité diffusée est simplement la somme de termes de Guinier ($G \exp\left(-\frac{Q^2 R_g^2}{3}\right)$) et de Porod (BQ^{-4}) pour chacun des objets. Dans notre cas, il y aura donc quatre termes qui seront prépondérants dans quatre zones différentes. La Figure 28 représente un tel ajustement sur une courbe de diffusion de nanoparticules brutes aux petits angles. Parmi les paramètres ajustés, des rayons de giration de 34 nm et de 2 nm ont été obtenus pour les nanoparticules et les grains primaires.

Il est aussi possible de calculer un nombre moyen de grains primaires par particule ainsi que des indices de polydispersité des grains primaires et des particules à partir des paramètres de

⁴⁵ G. Beaucage *J. Appl. Cryst.* 28, 717 (1995)

l'ajustement.⁴⁶ Ces calculs introduits par Beaucage nécessitent plusieurs hypothèses. Tout d'abord, les dispersions en taille sont présumées en loi log-normale. Ensuite, tous les grains primaires doivent faire partie de nanoparticules pour pouvoir en estimer un nombre moyen par particule en faisant directement le rapport des intensités diffusées au niveau des deux régimes de Guinier ($Z_1 = G_{NP}/G_{GP}$). Une autre manière d'estimer ce nombre est de faire le rapport des volumes moyens des nanoparticules et des grains primaires, obtenus à partir des rayons de giration ($Z_2 = (R_{g_{NP}}/R_{g_{GP}})^3 \times \phi^*$). Ces calculs, détaillés dans la référence 46, sont revus et adaptés en annexe. Les résultats obtenus pour ces particules brutes sont regroupés dans le Tableau 5.

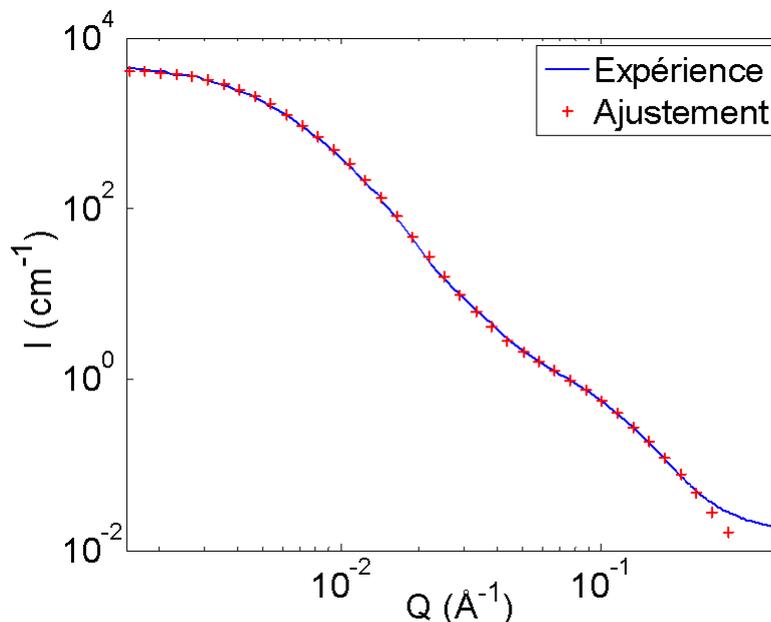


Figure 28 : Ajustement de la courbe de diffusion aux petits angles de particules brutes.

σ_{GP}	σ_{NP}	Z1	Z2
0.41	0.44	2400	2000

Tableau 5 : Paramètre σ des distributions log-normales des tailles des grains primaires (σ_{GP}) et des nanoparticules (σ_{NP}) ; nombre de grains par particule estimé à partir des intensités au niveau des régimes de Guinier (Z1) et des rayons de giration (Z2).

En conclusion, la caractérisation microstructurale en solution par diffusion des rayons X est en accord avec les analyses effectuées sur les échantillons séchés (microscopie, diffraction). A partir des informations extraites de l'ajustement de la courbe de diffusion, les nanoparticules ont un rayon de giration de ~ 34 nm. Elles sont formées d'environ 2000 grains ($R_g \sim 2$ nm), soit $\sim 12-13$ dans chaque direction. Les tailles des sphères équivalentes obtenues à partir des régimes de Porod sont inférieures à ces valeurs ; elles indiquent plutôt ~ 500 grains par particule. Cet écart peut s'expliquer par la forte dispersion en taille des objets en solution ainsi que leur forme non sphérique.

⁴⁶ G. Beaucage, H. K. Kammler, S. E. Pratsinis *J. Appl. Cryst.* 37, 523 (2004)

II.3.b Nanoparticules recuites

Les particules d'une même synthèse ont été caractérisées en solution par diffusion des rayons X avant et après recuit protégé. Après reconstruction des données mesurées, les courbes de la Figure 29 sont obtenues.

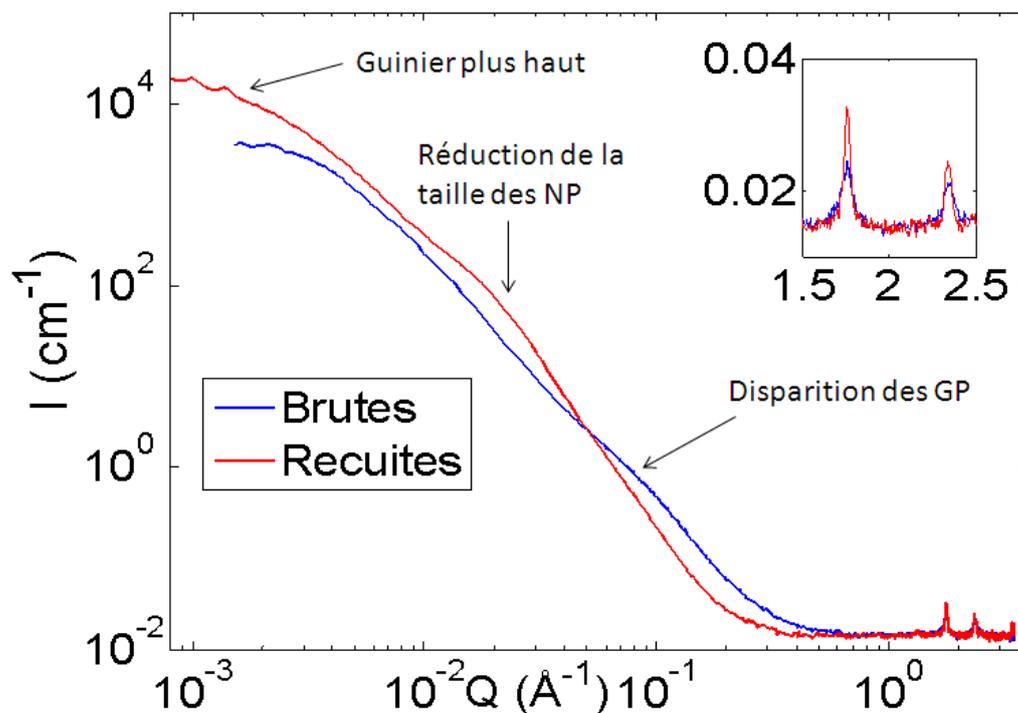


Figure 29 : Diagramme de diffusion en intensité absolue des nanoparticules brutes (trait bleu) et recuites (trait rouge).
Insert : zoom des pics de diffraction.

La première chose à voir sur ces courbes est la disparition de l'épaulement dû aux grains primaires pour les particules recuites. Le frittage des particules est aussi visible sur les pics de diffraction : ils s'affinent (insert). Les domaines de cohérence correspondants à ces deux pics passent de 7.4 et 9.4 nm à 15.1 et 15.8 nm. En parallèle, le décalage de l'épaulement caractéristique des nanoparticules vers les plus grandes valeurs de \vec{Q} indiquent une réduction de leur taille. Elles se densifient. En revanche, le régime de Guinier étant plus haut, des objets plus gros sont présents en solution. Ils peuvent être dus à un frittage de plusieurs nanoparticules initiales ou à une agrégation partielle. En appliquant les théorèmes généraux introduits précédemment, les valeurs de rayons de giration et de porosité du Tableau 6 sont obtenues.

	Brutes	Recuites
Sv GP (cm^{-1})	$1.3 \cdot 10^{-7}$	sans objet
Sv NP (cm^{-1})	$2.9 \cdot 10^{-6}$	$3.7 \cdot 10^{-6}$
ρ	53 %	N.D.
Rg (nm)	43	sans objet

Tableau 6 : Rapports surface sur volume des nanoparticules brutes et recuites (Sv NP) et des grains primaires (Sv GP), porosité (ρ) et rayon de giration (Rg) des nanoparticules.

La surface développée par les particules recuites est plus élevée que celle de l'enveloppe des particules brutes. Par conséquent, les rayons des nanoparticules et des grains primaires extraits des Porod, en supposant une forme sphérique, valent $R_{NP_Brutes} = 10.5 \text{ nm}$; $R_{GP} = 2.4 \text{ nm}$; $R_{NP_Recuites} = 8.0 \text{ nm}$. Ces valeurs sont compatibles avec l'idée que l'on se fait du recuit : des particules polycristallines poreuses se densifient en monocristaux sans changement du volume de matériau. En revanche, il existe une incohérence entre la taille des grains primaires (~5 nm) et les domaines de cohérence cristallins (7-10 nm). Cela peut être dû à plusieurs choses. Tout d'abord, avec des grains anisotropes, l'hypothèse sphérique n'est probablement pas adaptée. De plus, l'impact de la forme des cristaux sur la taille moyenne mesurée est différent pour les signaux SAXS (moyenne géométrique) que pour les pics WAXS (moyenne dans la direction perpendiculaire aux plans cristallins). A cela s'ajoute un éventuel effet de cohérence entre les amplitudes diffractées par les différentes cristallites. En effet, la présence de plans transgranulaires sur les clichés MET indique une orientation relative non aléatoire des grains les uns par rapport aux autres. Un travail est actuellement en cours pour effectuer une correction liée à l'anisotropie des cristallites et/ou à la transgranularité.

En utilisant les protocoles introduits précédemment, nous avons pu réaliser des nanoparticules d'YVO₄ présentant différentes microstructures. Les objets bruts ont une structure hiérarchique intéressante qui peut être résolue en solution par diffusion des rayons X. Ils sont constitués de grains primaires cristallins légèrement anisotrope inférieurs à 10 nm agrégés en une structure ovoïdale, elle aussi légèrement anisotrope, mesurant environ 50 nm. Plusieurs indices nous font penser que l'orientation des grains n'est pas aléatoire, ils semblent alignés dans la longueur de la particule. Les tailles obtenues pour les grains à partir des pics de Bragg et en microscopie semblent correspondre. Après recuit, des monocristaux d'environ 20 nm sont obtenus. Malgré une incohérence entre les tailles de grains entre le SAXS et le WAXS, une image de la microstructure de chacun de ces objets peut être obtenue. Elle est dessinée sur la Figure 30.

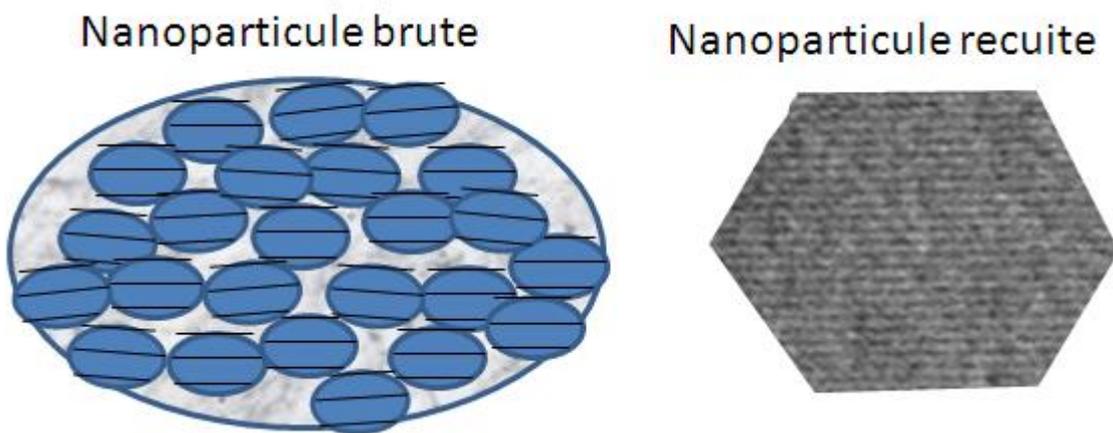


Figure 30 : Schéma représentant les nanoparticules d'YVO₄ brutes et recuites ainsi que leur microstructure.

III Étude cinétique du mécanisme de formation des particules

A l'aide de différentes techniques, nous avons pu caractériser précisément la microstructure des nanoparticules dans leur état final. Dans cette partie, nous allons tenter de comprendre la formation des nanoparticules et de leur microstructure. Quand les grains primaires se forment-ils ? Quand les nanoparticules apparaissent-elles ? Pourquoi y a-t-il une orientation privilégiée des grains primaires ? En d'autres termes, quel mécanisme de formation pourrait conduire à l'image que l'on s'est faite de nos objets ? Peut-on modifier les paramètres de synthèse pour orienter vers telle ou telle structure ?

III.1 Hypothèses sur le mécanisme

Tout d'abord, plusieurs hypothèses sur les différents mécanismes possibles permettant d'obtenir ces particules peuvent être émises. Nous savons que les particules d' $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ présentent une structure à deux niveaux : des grains primaires d'une taille de l'ordre de 5-10 nm⁴⁷ et les nanoparticules (~40-60 nm) qui sont formées de ceux-ci. Il a aussi été mis en évidence sur les images MET que des plans transgranulaires étaient présents.

Le pH initial de la solution de précurseur de vanadate (12.5) est suffisant pour faire précipiter une partie des ions yttrium et europium en hydroxyde ($\text{Y,Eu}(\text{OH})_3$) lors du mélange. En revanche, la quantité d'ions hydroxyde (OH^-) disponible ne permet pas une précipitation complète. Entre pH 12.5 et 9.2 (valeur après mélange), c'est toujours la forme HVO_4^{2-} qui est prépondérante. Il est donc probable que la première étape de formation soit la précipitation d'hydroxyde d'yttrium et d'europium (Figure 31 1). Il en résulte donc deux hypothèses de mécanisme présentées en Figure 31. Pour la première (2a), les objets finaux sont obtenus par cristallisation dirigée de nanoparticules amorphes préalablement formées. La porosité des particules finales résulte de la densification lors de la cristallisation. La seconde voie (2b) consiste en la formation de cristallites d' YVO_4 dans une première étape, par exemple par dissolution/reprécipitation, puis de leur agrégation orientée.⁴⁸ Dans un cas, les particules sont fabriquées avant les grains. Dans l'autre c'est l'inverse. C'est en réalisant un suivi cinétique de la formation de ces grains par diffusion des rayons X et par fluorescence que nous allons pouvoir discriminer les deux modèles.

⁴⁷ Il a été vu que l'origine commerciale du précurseur en vanadate pouvait influencer sur la taille des cristallites formées (5->20nm). Nous travaillons ici avec le précurseur Acros avec lequel des grains de 5-10 nm sont obtenus.

⁴⁸ R. Lee *Penn J. Phys. Chem. B* 108, 34 (2004)

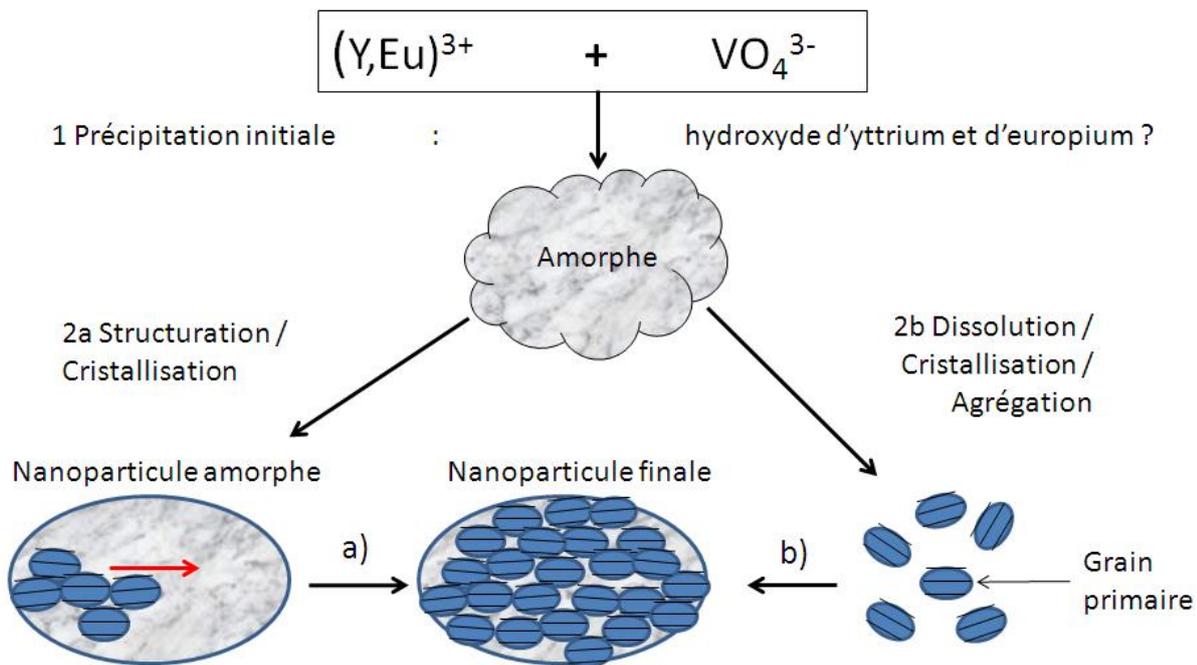


Figure 31 : Hypothèses de mécanisme de formation des nanoparticules. 1 : Précipitation initiale d'hydroxyde d'yttrium et d'euporium. 2a: Formation d'une nanoparticule amorphe, puis cristallisation dirigée de celle-ci. 2b: formation de grains primaires cristallins puis agrégation orientée de ceux-ci.

III.2 Principe de l'étude cinétique

Le suivi cinétique que nous souhaitons réaliser est basé sur une technique couplant la détection de la structuration des objets en solution par diffusion des rayons X et l'apparition de fluorescence sous excitation UV. Ces deux mesures permettent de suivre en temps réel l'insertion d'Eu dans le matériau ainsi que la cristallisation d'YVO₄:Eu. En effet, les processus de luminescence sous irradiation UV mettent en jeu principalement des transferts d'excitation entre la matrice vanadate et les ions europium. Pour avoir une bonne luminescence, il faut donc que les ions luminescents soient proches des vanadates et que les transferts entre eux soient efficaces.

Assez vite, nous avons vu que la cinétique de formation des particules n'était pas adaptée à ce type de mesure. Les temps caractéristiques de synthèse sont trop courts pour effectuer des mesures de diffusion des rayons X en laboratoire. Avant de pouvoir effectuer ce suivi, il a donc fallu adapter le protocole de synthèse. Premièrement, le mélange entre les solutions de précurseurs est réalisé d'un seul trait (ajout direct) et non plus goutte à goutte comme dans la synthèse originale. Deuxièmement, la cinétique a été ralentie en augmentant le pH initial. La partie suivante décrit cette étude de ralentissement de cinétique par suivi de fluorescence.

III.2.a Cinétique standard C300

Ce qui est appelé cinétique standard C300 est le suivi de la synthèse standard par ajout direct. La solution de précurseur de vanadate à 0.1M utilisée est réalisée par dissolution

d'orthovanadate de sodium de chez Acros Organics dans de l'eau puis ajout de 300 μL de KOH à 1M. Au final nous avons 4 mL de solution de précurseurs à 0.1M à pH 12.5. Puis, la solution du second précurseur ($\text{Y,Eu}(\text{NO}_3)_3$ à 0.1M) est ajoutée d'un seul trait. Instantanément, un précipité blanc apparaît. L'évolution de fluorescence est indiquée en **Figure 32**. La luminescence du précipité à $t=0$ n'est pas nulle. On doit former un mélange amorphe de $\text{Y,Eu}(\text{OH})$ et VO_4 non déterminé dès les premiers temps. En effet, les processus de luminescence mis en jeu nécessitent un transfert entre les vanadates et l'euporium et donc leur proximité. De plus, la luminescence de l'hydroxyde d' Y,Eu amorphe préparé par précipitation d'une solution de sels d' $\text{Y,Eu}(\text{NO}_3)_3$ par du KOH est nulle dans des conditions de mesure comparables. Après un temps d'induction de 3-4 minutes, la luminescence augmente brusquement. Ensuite, après environ 15 minutes, l'intensité intégrée augmente plus faiblement. L'essentiel de la réaction se passe donc au cours des 10 premières minutes.

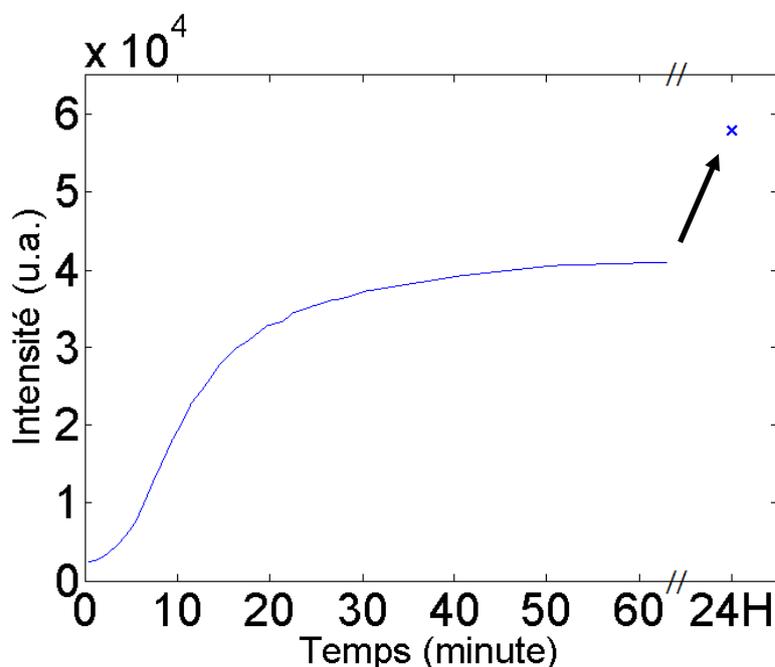


Figure 32 : Cinétique d'apparition de fluorescence pour la synthèse de type C300.

Après 24h de réaction, l'intensité a augmenté de 40% supplémentaire par rapport à la valeur au bout d'une heure (Figure 32). Cette croissance lente de l'intensité de fluorescence semble correspondre à un mûrissement.

En parallèle, le pH a été suivi en fonction du temps. Dans une première phase, avec l'ajout de la solution de précurseurs d'yttrium et d'euporium, le pH de la solution diminue quasiment instantanément (12.5 \rightarrow 9.2). Lentement, il continue à descendre encore un peu pour atteindre 9.1. Puis, il remonte lentement et atteint 9.6 en fin de synthèse. Cette évolution est attribuée à la précipitation d'hydroxyde suivie de la libération progressive d' OH^- au cours de la formation d' YVO_4 . La Figure 33 montre une mesure typique de l'évolution du pH pour la cinétique C300

par ajout direct. L'axe des abscisses utilisé mesure l'intensité de fluorescence ; c'est donc une image de l'avancement de la synthèse. Ce tracé permet de mettre en évidence d'éventuelles corrélations entre l'évolution du pH et le stade d'avancement de la réaction. On constate par exemple que le pH est au plus bas lorsque la vitesse d'avancement est la plus rapide. Est-ce la réaction qui impose cette libération d'ions OH⁻ dans ce second temps ? Ou à l'inverse, le pH qui influe sur la cinétique ?

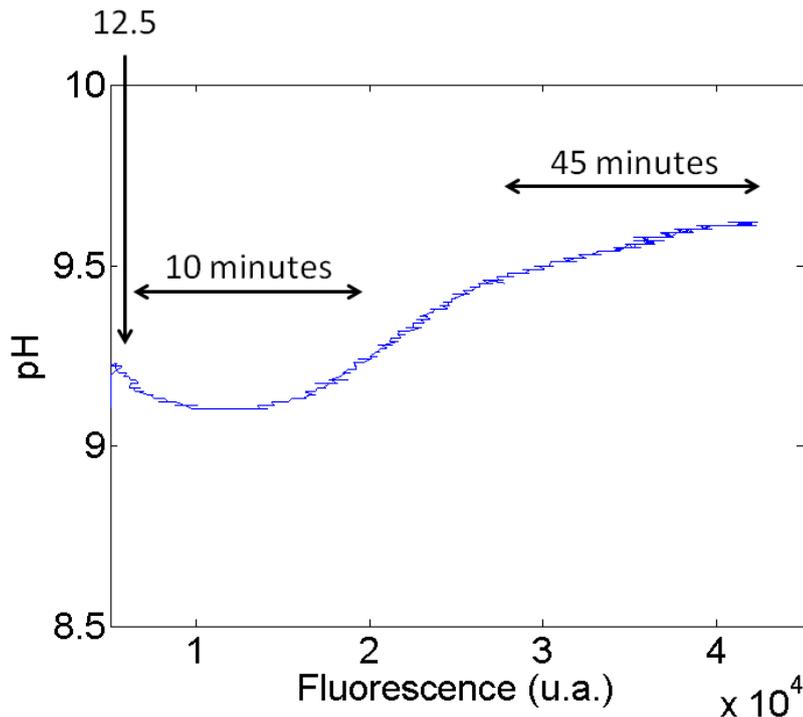


Figure 33 : Évolution du pH au cours de la synthèse C300 par ajout direct. La fluorescence est prise comme critère d'avancement.

Les caractéristiques temporelles de la cinétique standard sont de l'ordre de la minute : une période d'induction de quelques minutes est suivie d'une montée rapide de l'intensité de luminescence en dix minutes. Par conséquent, une résolution temporelle inférieure à la minute est nécessaire pour bien caractériser le mécanisme de formation de ces objets. Il est impossible d'atteindre cette résolution pour les mesures de diffusion des rayons X réalisées au LIONS. La cinétique est trop rapide pour cet outil de caractérisation. Deux possibilités s'offrent donc à nous : ralentir la cinétique ou effectuer ce suivi sur synchrotron.

III.2.b Ralentissement de cinétique

Au vu de ces résultats, il a été décidé de ralentir la cinétique de formation. Comme le mécanisme de formation passe par une première étape cinétique de précipitation d'hydroxyde, nous avons joué sur sa stabilité en augmentant la quantité d'OH⁻ initialement présent dans la solution de vanadate. De cette façon, la réaction de formation d'YVO₄:Eu est ralentie. Il faut

néanmoins faire attention à ce que la structure finale des nanoparticules ne soit pas modifiée en changeant les protocoles de synthèse.

De façon analogue à la cinétique standard C300, ces cinétiques ralenties seront nommées C400, C500 et C600 en rapport avec la quantité de KOH 1M ajoutée à la solution de précurseur d'orthovanadate de sodium (400 μ L, 500 μ L et 600 μ L pour un volume total de 4 mL). Les courbes représentant l'apparition de fluorescence au cours du temps pour ces cinétiques sont tracées sur la Figure 34.

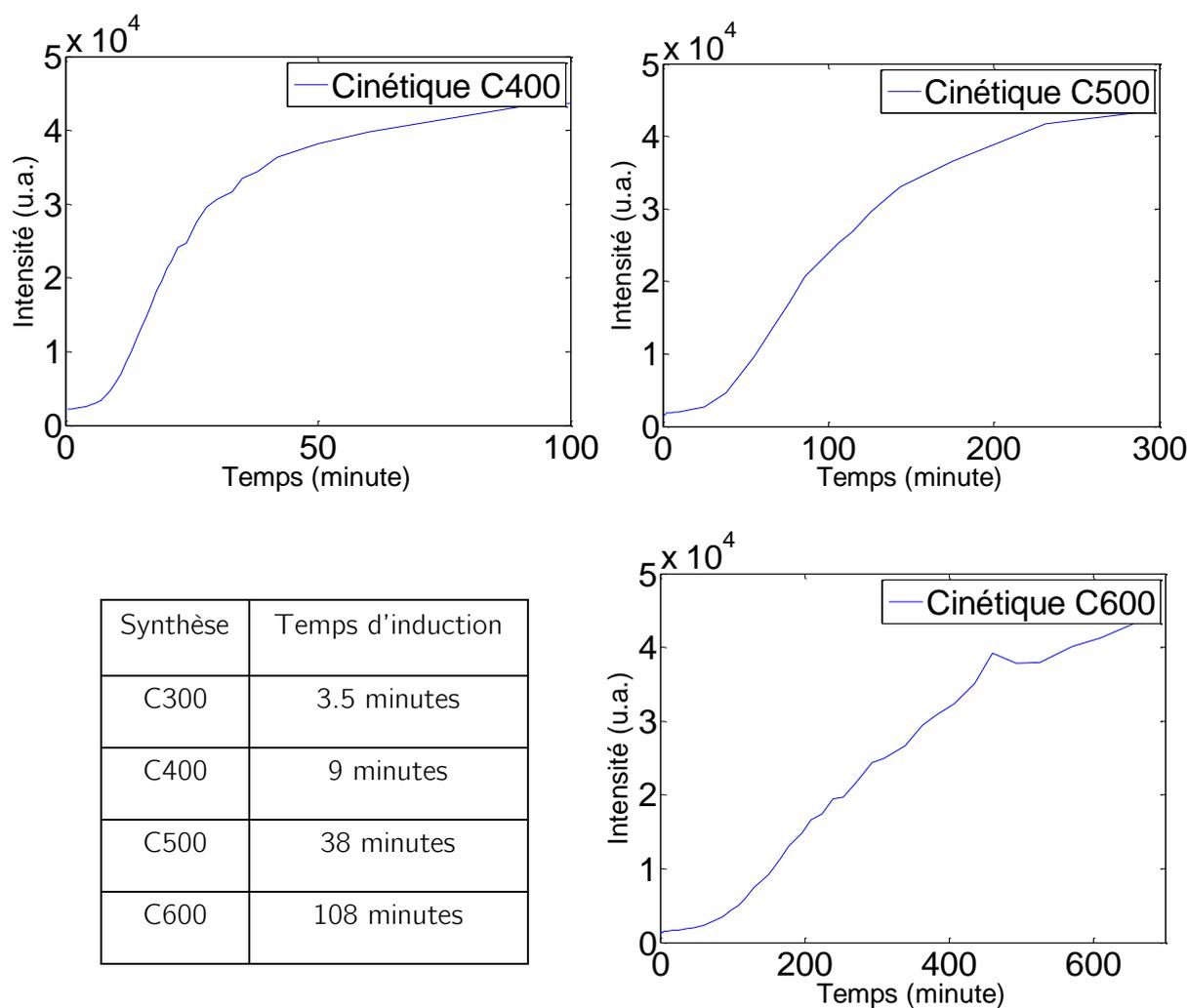


Figure 34 : Cinétique d'apparition de fluorescence pour les synthèses C400 (haut gauche), C500 (haut droite) et C600 (bas droite). Les valeurs des temps d'induction sont indiquées dans le tableau en bas à droite pour les quatre synthèses. Le temps d'induction correspond au début de la montée de luminescence. Il est défini comme le temps pour lequel l'intensité intégrée vaut 5000.

La technique de ralentissement est efficace : des temps caractéristiques compris entre quelques minutes et plusieurs heures sont donc atteignables avec ce protocole. Une fois encore, la luminescence à $t=0$ est non nulle. Cependant, il n'est pas évident de savoir si le mécanisme a été impacté ou non avec le ralentissement.

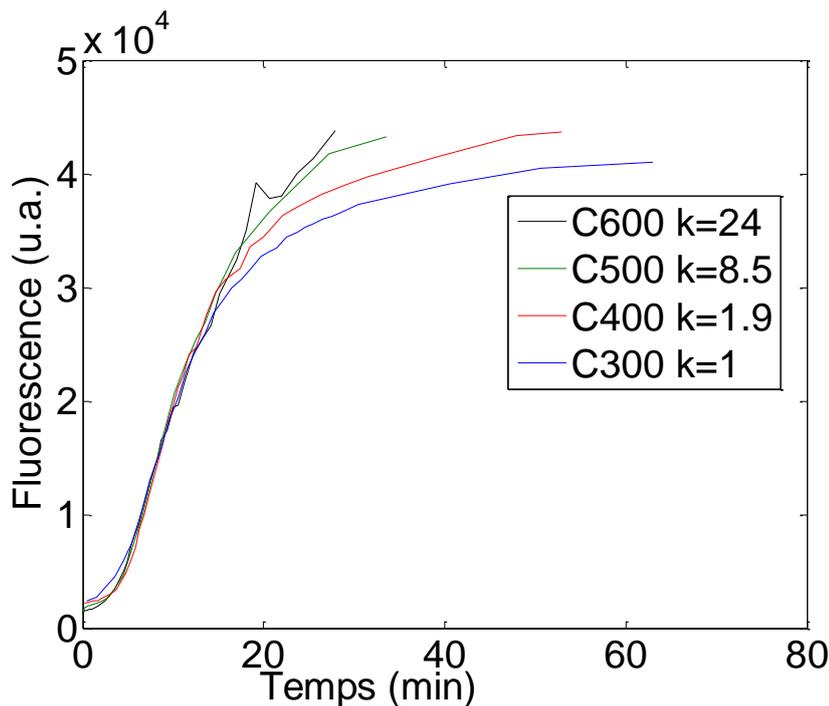


Figure 35 : Superposition des mesures de fluorescence au cours du temps comprimées temporellement d'un facteur k pour les cinétiques C300 (bleu, $k=1$), C400 (rouge, $k=1.9$), C500 (vert, $k=8.5$) et C600 (noir, $k=24$).

La Figure 35 regroupe ces différentes courbes après normalisation du temps sur la cinétique standard. Sur cette figure, les temps d'induction ainsi que les premières pentes se superposent bien. Dans cette première partie, la technique de ralentissement joue bien son rôle et aucune différence n'est perceptible mis à part le délai temporel. C'est un peu plus tard que les courbes diffèrent : plus la cinétique est ralentie, plus la phase d'augmentation de luminescence est importante. Ces écarts sur les intensités émises sont dus à des rendements de luminescence différents. Ces variations peuvent être dues à une cristallisation un peu meilleure ou même à des tailles d'objets supérieures. D'après cette seconde partie, il y aurait donc éventuellement des différences de microstructure des objets induites par le ralentissement et donc possiblement sur le mécanisme.

La technique de ralentissement de cinétique s'est montrée efficace. Des temps de réaction permettant des suivis in situ sont désormais possibles (C600). Cependant, il semble que l'effet ne soit pas uniquement un ralentissement. Il est possible qu'une variation des propriétés internes des objets s'y ajoute. La question qui se pose est : à quel point ces objets sont-ils différents ? La comparaison des objets finaux issus des cinétiques ralenties est mise en annexe. Les propriétés structurales et de luminescence de ces particules sont comparables. Le ralentissement de la cinétique conduit à des particules un peu plus grosses (jusqu'à +50%) constituées de cristallites un peu plus grosses (jusqu'à +30%) mais leur structure hiérarchique n'est pas impactée. Les conclusions de cette étude sont que le mécanisme de formation est similaire.

III.3 Évolution structurale de la cinétique ralentie C600

Les temps caractéristiques de la cinétique ralentie C600 permettent une étude microstructurale résolue en temps avec les moyens du laboratoire. Dans ce qui suit, il s'agira de tenter de comprendre le mécanisme de formation des nanoparticules d' $\text{YVO}_4\cdot\text{Eu}$ en combinant plusieurs techniques d'analyses in situ et ex situ sur la cinétique C600. Tout d'abord, des prélèvements sont effectués pour les analyser par diffraction des rayons X et par microscopie électronique. Ensuite, un suivi in situ par diffusion des rayons X aux petits angles est effectué.

III.3.a Étude de la cristallisation d' YVO_4

L'évolution de la cristallisation de la phase YVO_4 peut être suivie par diffraction des rayons X sur poudre. De cette façon, l'objectif est de voir se former progressivement les pics de Bragg correspondant. Dans ce cadre, un problème surgit : le protocole de synthèse est en phase aqueuse. Afin de réaliser cette étude, il est donc nécessaire de récupérer les particules et de les sécher rapidement. Dans ce but, une technique de prélèvement au cours de la synthèse a été réalisée.

Technique de prélèvement

Le but de cette étape est de trouver un moyen de stopper la réaction, de récupérer le solide formé, puis de le sécher sans en changer sa microstructure afin de l'étudier en DRX. Le tout doit bien sûr être réalisé sans que la réaction n'avance. Pour que les différents points de mesures soient les plus cohérents possibles, il est souhaitable d'effectuer des prélèvements au cours d'une même synthèse. Les maître-mots de ce cahier des charges sont donc précision et rapidité.

La solution trouvée permettant de réaliser toutes ces conditions est la suivante. Au cours d'une synthèse ralentie C600 effectuée par ajout direct, plusieurs prélèvements successifs de 5 mL auxquels sont ajoutés instantanément 5 mL d'éthanol à 96% sont réalisés. Puis la solution obtenue est centrifugée à 11363 g pendant 3 minutes. Après élimination du surnageant puis redispersion dans l'éthanol à 96%, une seconde centrifugation est effectuée pendant 5 minutes à la même vitesse afin d'éliminer l'eau. Une dernière étape de lavage à l'acétone dans les mêmes conditions permet d'éliminer l'éthanol. Le solide récupéré est uniquement gorgé d'acétone. Il sèche donc rapidement à température ambiante. Après un léger broyage, la poudre obtenue est caractérisée par diffraction des rayons X.

Mesure de l'avancement de cristallisation par diffraction des rayons X résolue en temps

La Figure 36 présente les différents diagrammes de diffraction obtenus en suivant le protocole précédent. Au départ, une poudre amorphe est présente. Par la suite, elle cristallise. En mesurant à nouveau les mêmes échantillons quelques jours plus tard, il a été possible de vérifier qu'une fois séchées, les poudres n'évoluaient plus.

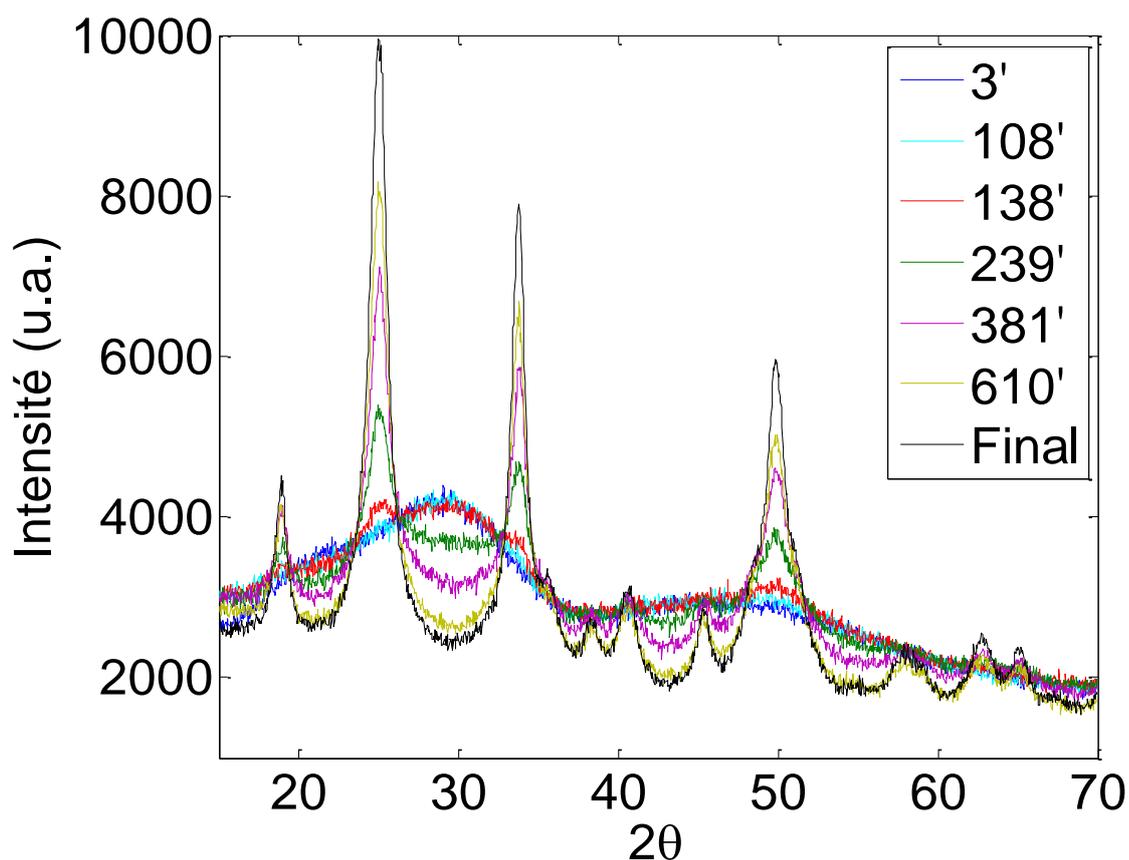


Figure 36 : Suivi cinétique C600 de la cristallisation d'YVO₄:Eu par DRX. Les temps sont indiqués en minutes. Le tracé final correspond à une mesure réalisée après purification de la solution colloïdale en fin de réaction.

En suivant le même protocole, le diagramme de diffraction de l'hydroxyde d'Y,Eu amorphe obtenu par précipitation d'(Y,Eu)³⁺ avec du KOH à 1M a été enregistré (Figure 37). Les deux structures sont différentes. Le dosage de la quantité de vanadium dans le précipité⁴⁹ indique que la majorité du vanadate est dans l'amorphe initial. Le précipité amorphe initial n'est donc pas uniquement formé d'hydroxyde d'yttrium et d'euporium. Ce résultat est en accord avec la fluorescence non nulle détectée au début de la synthèse.

⁴⁹ L'amorphe initial est dissous par ajout d'HCl. Puis, le complexe [VO₂Cl₃] formé par ajout d'H₂O₂ dans cette solution est dosé par absorption à 460 nm.⁴¹

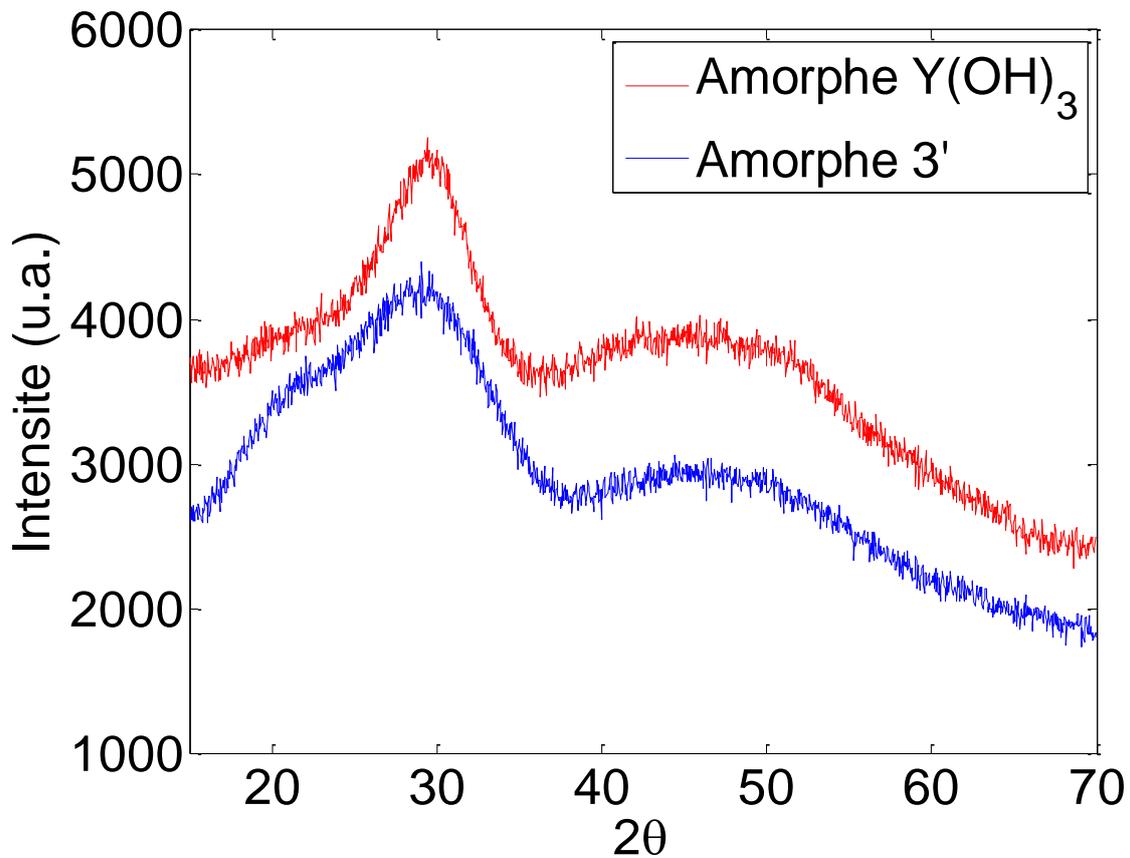


Figure 37 : Diagrammes de diffraction de l'amorphe initial (bleu) et de l'hydroxyde d'Y,Eu correspondant (rouge)

Une étude plus fine des courbes de la Figure 36 permet d'en extraire un avancement de cristallisation. Le principe est de dire que le signal de diffraction est une combinaison linéaire d'un signal de référence amorphe et d'un signal de référence cristallin. Chaque diagramme i peut donc s'écrire de la façon suivante.

$$I_i(2\theta) = \alpha_i I_{REF_{Crist}}(2\theta) + (1 - \alpha_i) I_{REF_{Amorphe}}(2\theta) \quad (10)$$

Avec α_i la fraction volumique de cristaux dans l'échantillon i

Les coefficients α_i et $(1 - \alpha_i)$ devant les signaux respectifs imposent une conservation de la matière. Dans la pratique, le premier signal de diffraction représentatif des premières minutes de synthèse sera pris comme référence amorphe $I_{REF_{Amorphe}}$; la référence cristalline $I_{REF_{Crist}}$ sera représentée par le signal final de référence final bien qu'il n'est pas évident de savoir si cet échantillon final est purement cristallin ou non. Néanmoins, l'ajustement fonctionnera toujours puisqu'il est lui aussi régi par l'équation (10). Le résultat d'un ajustement avec une référence non purement cristalline ne fera que rendre relatif l'avancement α_i ainsi calculé. Toutefois, la connaissance de la fraction molaire cristallisée dans cette référence finale permettrait d'obtenir un taux de cristallisation absolu.

Plusieurs hypothèses implicites sont nécessaires pour utiliser cette démarche. Premièrement, pour que la combinaison linéaire entre $I_{REF_{Crist}}$ et $I_{REF_{Amorphe}}$ décrive bien nos mesures, ni l'amorphe (notamment sa densité), ni les cristaux de référence ne doivent évoluer au cours du temps, seule leur part relative doit changer. Deuxièmement, il ne doit pas y avoir d'interaction entre les amplitudes diffusées par les deux solides.

Une technique donnant un résultat approché est de suivre la hauteur d'un pic de diffraction en fonction du temps. Celle-ci impose aussi plusieurs hypothèses qui étaient déjà nécessaires pour faire l'ajustement. En effet, c'est l'aire des pics qui permet de suivre la fraction cristallisée et non pas la hauteur. Cependant, un avancement relatif peut tout de même être calculé de cette façon si et seulement si la forme des pics n'évolue pas pendant le changement de phase. Les courbes d'avancement relatif obtenues à l'aide de ces deux méthodes sont comparées à l'apparition de fluorescence pour cette même synthèse (Figure 38). Ces courbes sont normalisées entre 0 et 1 pour $t = 0$ et $t = 11h$.

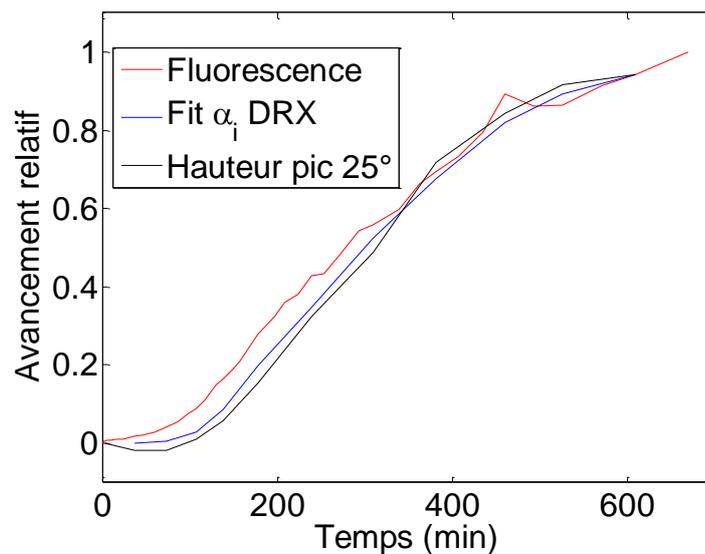


Figure 38 : Avancements relatifs calculés en mesurant l'apparition de fluorescence (rouge), en ajustant les courbes de diffraction (bleu) et en suivant l'intensité du pic de diffraction à 25° soustrait de la ligne de base (noir).

La mesure de l'apparition de fluorescence correspond parfaitement à la mesure du taux de cristallisation d'YVO₄:Eu. C'est grâce au processus de transfert d'excitation entre les groupements vanadates et les ions europium que les courbes de la Figure 38 sont en bon accord. L'apparition de luminescence dans les composés YVO₄:Eu est donc un bon indicateur pour caractériser leur taux de cristallisation en fonction du temps. Cela dit, les hypothèses inhérentes sont fortes. Afin de vérifier celle sur la non-évolution des grains, il est possible d'analyser les largeurs à mi-hauteur des pics de Bragg au cours du temps. Un éventuel grossissement des grains engendrerait un affinement des pics.

Comme nos diffractogrammes de la Figure 36 sont caractéristiques d'un mélange d'amorphe et de cristaux, il est nécessaire de les nettoyer de leur partie amorphe avant de les étudier précisément. Pour être plus précis, l'amorphe contribue à élargir les pics artificiellement à la manière d'une ligne de base non linéaire. Afin de supprimer cet effet, il suffit de retourner l'équation (10) de la façon suivante :

$$I_{REF_{Crist_i}}(2\theta) = \frac{1}{\alpha_i} [I_i(2\theta) - (1 - \alpha_i)I_{REF_{Amorphe}}(2\theta)] \quad (11)$$

Avec α_i la fraction volumique de cristaux dans l'échantillon

De cette façon, les courbes de la Figure 39 sont obtenues. Seules celles obtenues à partir de 178 minutes d'avancement ont été tracées puisque la fraction cristalline réelle dans les échantillons antérieurs est trop faible pour reconstruire des courbes propres.

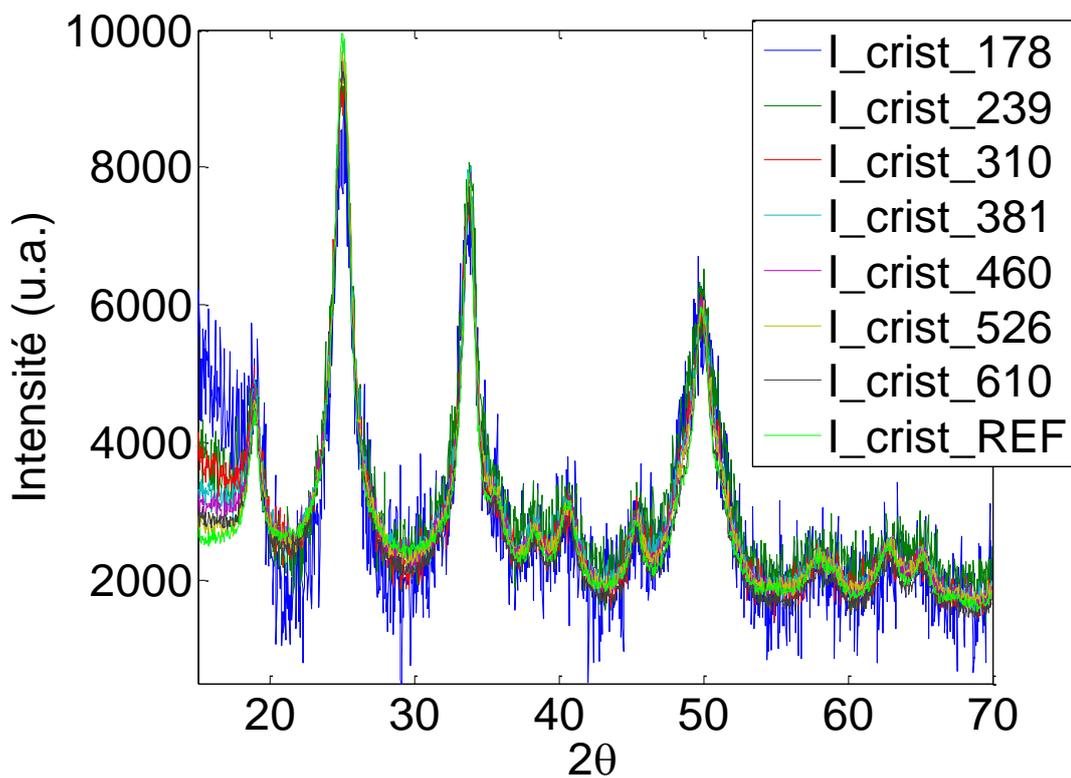


Figure 39 : Signaux de diffraction d'un cristal pur obtenus à partir des différents diagrammes de diffraction mesurés et des avancements relatifs calculés.

La tendance affichée sur cette figure est que la forme du diffractogramme ne change pas significativement d'une courbe à l'autre. De façon plus précise, les tailles caractéristiques des domaines de cohérences ont été extraites pour quelques pics. Les valeurs obtenues en utilisant la relation de Scherrer sont rassemblées dans le Tableau 7.

	(101)	(200)	(211)
I_crist_178	N.D.	5 nm	6.2 nm
I_crist_239	N.D.	5.2 nm	6.8 nm
I_crist_310	N.D.	5.5 nm	7.4 nm
I_crist_381	N.D.	6.1 nm	7.9 nm
I_crist_460	N.D.	6.1 nm	7.9 nm
I_crist_526	10.1 nm	6.1 nm	7.8 nm
I_crist_610	10 nm	6 nm	7.9 nm
I_crist_REF	10.9 nm	7 nm	9.7 nm

Tableau 7 : Tailles caractéristiques des domaines de cohérences présents au cours de la synthèse C600.

Tout d'abord, les pics correspondants à la diffraction des plans (101) ne sont pas tous exploitables. Ils correspondent à la zone bas-angle de la Figure 39 ; pour laquelle l'ajustement n'est pas très bon. En revanche, les deux dernières colonnes du Tableau 7 nous indiquent un éventuel grossissement des grains au cours de la synthèse. Les tailles caractéristiques des plans (200) (resp. (211)) passent de 5 à 6 nm et de 6.2 à 7.9 nm pendant les 10 premières heures. Ensuite, dans des temps plus longs, un second allongement de ces domaines, jusqu'à des valeurs de 7 et 9.7 nm, est mesuré. Ces résultats ne mettent pas en péril notre étude puisque cette évolution en taille reste limitée. La variation de largeur de pic étant faible, la variation sur la largeur intégrale reste elle aussi faible puisqu'elle en est une fonction linéaire.⁵⁰ Les éventuelles corrections qui s'ensuivraient seraient donc une augmentation de l'avancement relatif aux temps courts due à la largeur plus importante du pic. En effet, dans cette première zone, la largeur intégrale est sous-estimée. Elles tendraient donc à faire correspondre mieux l'apparition de fluorescence et celle de cristaux. Cependant, la définition des pics de Bragg dans les premières heures n'est pas suffisante pour réaliser une correction de ce type.

Dynamique de la cristallisation vue par Avrami

Pour aller plus loin, la dynamique de cette transition de phase peut être étudiée à l'aide du modèle d'Avrami.^{51,52} Ce type de modèle prend en compte à la fois l'étape de nucléation et celle de la croissance des grains. La fraction volumique transformée ϕ suit une variation sigmoïdale.

$$\phi = 1 - e^{(-Kt^n)} \quad (12)$$

⁵⁰ L'aire d'une lorentzienne normalisée vaut $I = \max(\text{lorentzienne}) * \text{largeur à mi_hauteur} * \frac{\pi}{2} = 1$

⁵¹ P. Papon, J. Leblond, P. H.E. Meyer, Physique des transitions de phases, Dunod, p50-54 (2002)

⁵² M. Avrami, Journal of Chemical Physics, 7,1103 (1939), Journal of Chemical Physics, 8,212 (1940), Journal of Chemical Physics, 9,177 (1941)

et donc
$$\ln(-\ln(1 - \phi)) = \ln(K) + n \ln(t) \quad (13)$$

Dans l'équation (12), la constante K rend compte de la vitesse de grossissement des germes au-delà de r^* , le rayon critique, et de la vitesse de nucléation. L'exposant n est appelé l'exposant d'Avrami. Il est caractéristique du mode de croissance de la phase. De façon empirique, plusieurs correspondances ont été données entre n, la cinétique de nucléation, la géométrie et le moteur de la croissance (croissance à une, deux ou trois dimensions, limitée ou non par la diffusion).^{51,53} En pratique, d'après l'équation (13), un ajustement par une fonction affine des données expérimentales est souvent réalisé.⁵⁴

L'ajustement de l'avancement de réaction C600 par un modèle d'Avrami est tracé en Figure 40a. Celui-ci a été réalisé sur la mesure normalisée à 1 au bout de 610 minutes de la Figure 38 afin de permettre un meilleur ajustement de l'ensemble de la courbe. Les paramètres obtenus sont $K = 8.1.10^{-7}$ et $n = 2.4$. Cependant, la transformation n'est pas complète au bout de 610 minutes. Il est donc plus judicieux de renormaliser la courbe expérimentale d'avancement en utilisant la référence finale comme totalement cristalline (courbe « Final » de la Figure 36). L'avancement au bout de 610 minutes est donc de 0.76. Dans ce cas, des paramètres peu différents permettent un bon ajustement du début de la courbe ($n = 2.6$). Ensuite, l'accord est mauvais. Le tracé de $\ln(-\ln(1-\text{avancement}))$ en fonction de $\ln(t-t_0)$ est représenté en Figure 40b. Une des raisons de l'évolution de n peut être que les grains évoluent différemment dans un second temps et que l'on soit en présence de processus distincts.

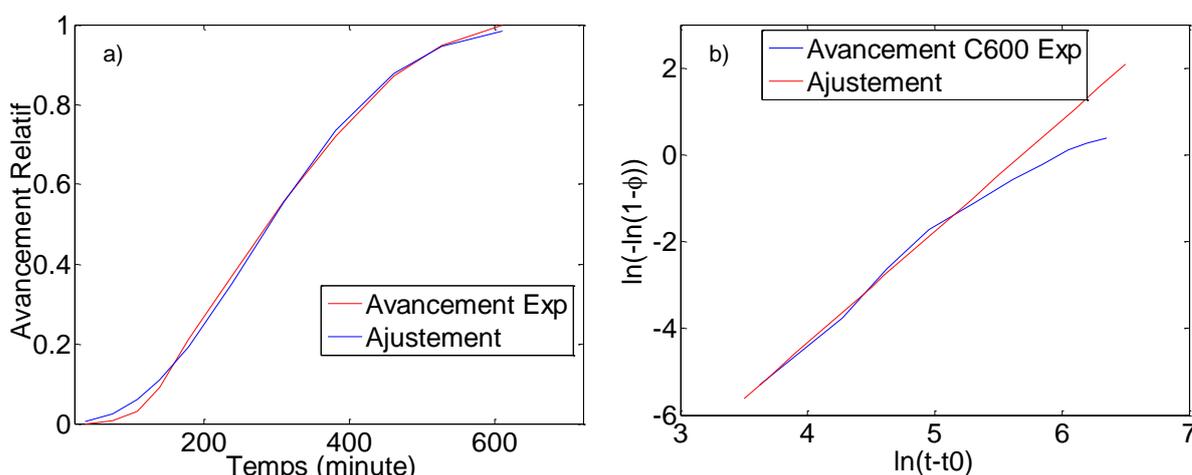


Figure 40 : a) Ajustement par le modèle d'Avrami (courbe bleue avec $K = 8.1.10^{-7}$; $n = 2.4$) de l'avancement relatif expérimental C600 obtenu à partir de la DRX (rouge). b) Tracé de $\ln(-\ln(1-\text{avancement}))$ en fonction de $\ln(t-t_0)$ en bleu ainsi que l'ajustement par une fonction affine en rouge ($K=4.5.10^{-7}$; $n = 2.6$)

⁵³ H. Tanaka, N. Koga, A. K. Galwey, Journal of chemical education, 72,3 (1995)

⁵⁴ I.Maurin, P. Barboux, J.P. Boilot, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 453, 41 (1996)

L'exposant d'Avrami est donc proche de 2.5. En général, cette valeur est attribuée à un mode de croissance 3D limité par la diffusion et un taux de nucléation constant. Le modèle proposé indique un nombre de germes qui varie linéairement avec le temps et une croissance de ceux-ci en volume. Par contre, la durée de la croissance ne fait pas varier la valeur de n , elle peut donc être très courte. Dans nos hypothèses précédentes, les grains atteignent très vite une taille de l'ordre de 5 nm de diamètre dans un premier temps, puis ils grossissent lentement et de façon anisotrope. Cette première étape correspond à la phase d'augmentation de la quantité de cristaux suivant un exposant $n = 2.5$ vue ici. Ces résultats sont donc cohérents entre eux. Il semble que la croissance soit beaucoup plus rapide que la nucléation.

Pour conclure cette partie de suivi de cristallisation d'YVO₄:Eu par diffraction des rayons X sur poudre, nous pouvons dire que l'augmentation de fluorescence et la formation des cristallites vont de pair. Cela était prévisible du fait du processus de luminescence mettant en jeu un transfert entre le vanadate et l'euporium décrit précédemment. De plus, la taille des domaines cristallins ne change que très peu voire pas du tout au cours de la synthèse, ce qui rend plus facile les traitements de données. Un modèle de croissance 3D limité par la diffusion couplé avec un taux de nucléation constant a pu être proposé. Majoritairement, l'augmentation de la quantité de cristaux d'YVO₄:Eu se fait par formation de nouveaux cristallites et non pas par leur grossissement (Figure 41).

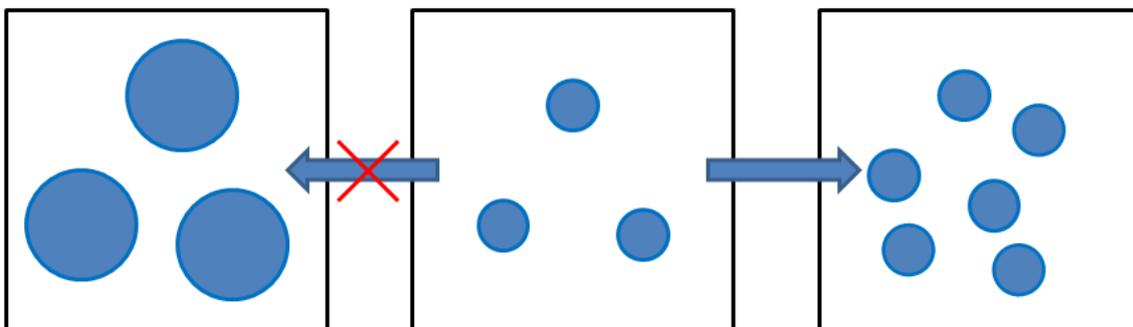


Figure 41 : Schéma de l'augmentation de quantité de cristaux par production de nouveaux grains

Dans cette partie, la formation des cristallites élémentaires de ~5 nm a pu être mesurée. La croissance des germes est tellement rapide que l'apparition des cristaux semble instantanée. Cela nous fait penser à des popcorns. En revanche, cette étude n'apporte aucune information concernant la structure des objets à plus grande échelle. Dans la suite du déroulement, nous allons réaliser un suivi par imagerie électronique (MEB) de la formation des nanoparticules et de leur structure.

III.3.b Imagerie des particules au cours de la synthèse par prélèvements

Le suivi de formation des nanoparticules d' $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ par microscopie électronique est effectué par prélèvements d'échantillons à différents temps au cours d'une synthèse ralentie (C600). Ceux-ci sont déposés par spray sur des substrats de silicium dopé puis métallisés (~ 3 nm). Il n'est pas évident de résumer plus de 24h de synthèse en quelques images mais un aperçu chronologique est donné en Figure 42. Les limites de cette étude par prélèvement sont que l'on image une projection de ce qui était en solution et que l'on sèche l'échantillon.

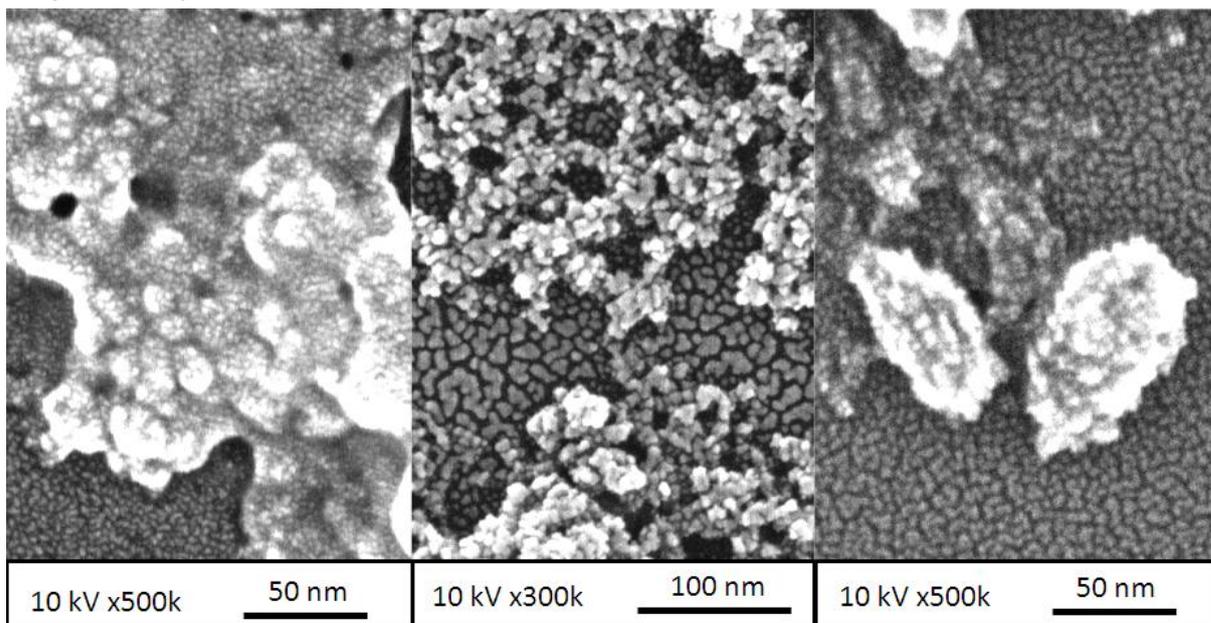


Figure 42 : Clichés MEB au cours de la synthèse C600 organisés de façon chronologique de gauche à droite (1h, 6h et 27h).

Sur la première image de la Figure 42, le précipité amorphe est visible. Celui-ci est recouvert par de petits domaines de platine liés à la métallisation. Les objets de l'image centrale sont interprétés comme étant les grains primaires d' YVO_4 . La structuration du substrat sur ce cliché est typique d'une métallisation à l'or.⁵⁵ Quel que soit l'avancement durant les 12 premières heures, des nappes d'amorphe ainsi que des tas de grains désordonnés de ce type sont toujours présents. Chacun de ces deux clichés peut être pris à différents temps durant ces premières heures. C'est au travers de multiples images indiquant les proportions de chacun des objets identifiés à tous temps qu'il a été possible de proposer cette figure. Elle traduit qu'au fur et à mesure que la réaction se produit, la quantité d'amorphe diminue au profit d'une augmentation du nombre de grains. Ces résultats confirment visuellement l'idée d'une augmentation de quantité de cristaux par production de nouveaux grains de petites tailles discutée précédemment. L'image de droite de la Figure 42 montre deux nanoparticules sur un substrat métallisé au platine (petits grains) ainsi que ce qui semble être un reste d'amorphe, de sels mélangés à des grains primaires seuls. Ce cliché a été pris 27 heures après le début de synthèse.

⁵⁵ L'alternance entre la métallisation à l'or et au platine permet de voir si la structure que l'on n'observe n'est pas simplement due au type de métal déposé.

Durant les 13 premières heures, aucune nanoparticule de ce type n'a pu être imagée. La thèse de l'agrégation est donc favorisée (Figure 31 2b).

III.3.c Organisation des grains en structure hiérarchique

Jusque-là, nous avons obtenu des informations uniquement sur les grains primaires. Aucune information concernant la formation de la structure à plus grande échelle n'a pu être montrée. Nous pensons que l'hypothèse d'agrégation est la plus probable. Il s'agit ici de le prouver en suivant l'apparition et la structuration des grains et des particules par diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS).

Le temps d'acquisition habituel en laboratoire étant bien supérieur aux temps caractéristiques de synthèse, il est impossible de suivre la cinétique de formation standard des particules d'YVO₄:Eu par cette technique. En général, lorsqu'il s'agit de suivre une cinétique de formation, le flux de photons est trop faible. Il faut donc se tourner vers une source de rayonnement plus puissante comme un synchrotron. Néanmoins, grâce à la méthode de ralentissement de cinétique, il est envisageable de suivre la formation de type C600 en laboratoire. En général, les mesures réalisées à l'aide de la ligne SAXS au cuivre du LIONS ont des temps d'acquisition de l'ordre d'une heure. Le vanadate d'yttrium possédant un contraste important, ce temps peut être considérablement réduit. Il y a ensuite un temps de lecture du détecteur de 4 minutes qui, celui-ci, est incompressible. En ce qui concerne les mesures USAXS et WAXS, les temps de comptage ne peuvent pas être suffisamment réduits : ils sont rédhitoires.

Résolution temporelle

Une première étape de choix du temps d'acquisition est donc nécessaire. Il faut qu'il soit suffisamment long pour obtenir un signal résolu mais pas trop long pour ne pas intégrer les variations de structure. La Figure 43 regroupe les signaux de diffusion enregistrés pendant un temps d'acquisition variable pour un même échantillon. La courbe de référence correspond à 30 minutes. Sur une large gamme de Q, toutes les courbes sont en accord. Puis, la mesure en 5 minutes décroche un peu en dessous de $Q = 2.10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$; elle est suivie de peu par les deux autres.

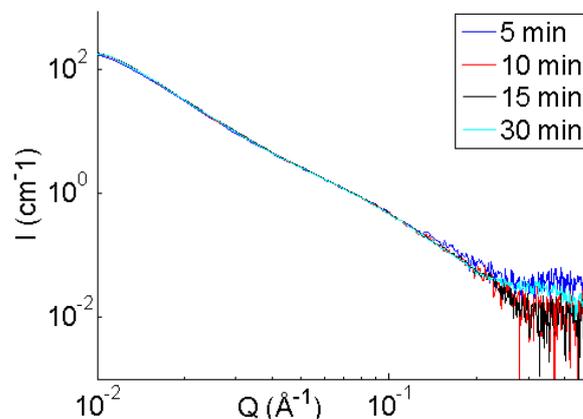


Figure 43 : Comparaison des signaux SAXS enregistrés pour un même échantillon et des temps de comptage différents (5 min en bleu foncé; 10 min en rouge; 15 min en noir et 30 min en bleu clair)

Au vu de cette figure, il a été décidé de choisir le temps d'acquisition le plus court. Bien que la courbe correspondante soit un peu moins bonne que les autres, cela est uniquement dû à la statistique. Si nécessaire, il sera toujours possible d'effectuer ultérieurement un regroupement deux à deux des courbes enregistrées afin de l'augmenter. De plus, l'extraction des propriétés structurales à partir du traitement des données se fait pour des valeurs de Q allant jusqu'à 0.2 \AA^{-1} . Ce choix a donc été fait pour privilégier la résolution temporelle. Elle vaut ~ 9 minutes dans ce cas.

Montage expérimental

Afin de pouvoir suivre correctement l'évolution de notre synthèse, il est nécessaire de ne pas en modifier le déroulement. Il a donc été décidé de réaliser un circuit fermé liant le réacteur au capillaire de mesure. La longueur des tuyaux utilisés est choisie de telle sorte que la fraction volumique dans les tuyaux est faible par rapport au volume total. Une pompe péristaltique assure un renouvellement rapide du volume de solution irradié. Le schéma du montage est présenté en Figure 44.

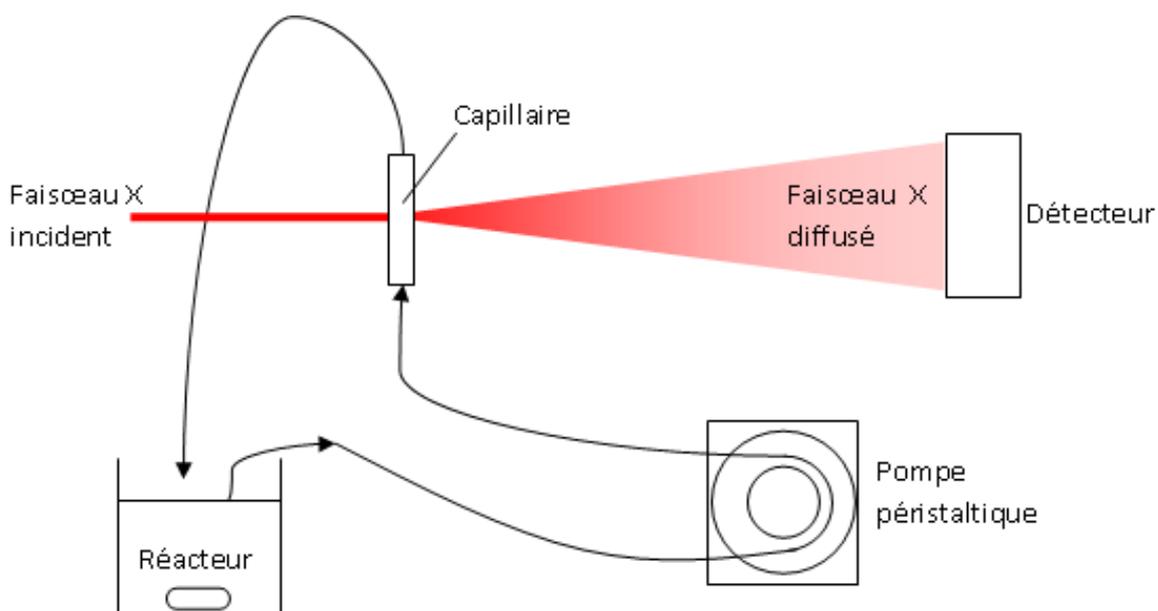


Figure 44 : Schéma du montage pour le suivi SAXS in situ de la réaction C600. La solution, maintenue sous agitation dans le réacteur, est injectée dans un circuit fermé de tuyaux connectés au capillaire grâce à une pompe. Pendant ce temps, le signal diffusé est mesuré perpendiculairement au flux.

Le sens de circulation est indiqué par la direction des flèches. Celui-ci a été choisi afin d'entrer par le bas du capillaire et donc d'éviter un dépôt de particules avec le temps. Dans le même genre d'idée, une forte agitation est maintenue dans le réacteur tout du long de la mesure. Au bout de 15 heures de réaction, un dépôt de particules sur les parois du capillaire a été observé.

Mesure en solution de l'organisation en structure hiérarchique

Dans la pratique, la solution de précurseurs d'yttrium et d'euprium est ajoutée à celle d'orthovanadate d'un seul trait. Cela correspond au t_0 du début de synthèse et de l'acquisition des diagrammes SAXS. Après avoir corrigé les données enregistrées en intensités absolues, elles peuvent être tracées.

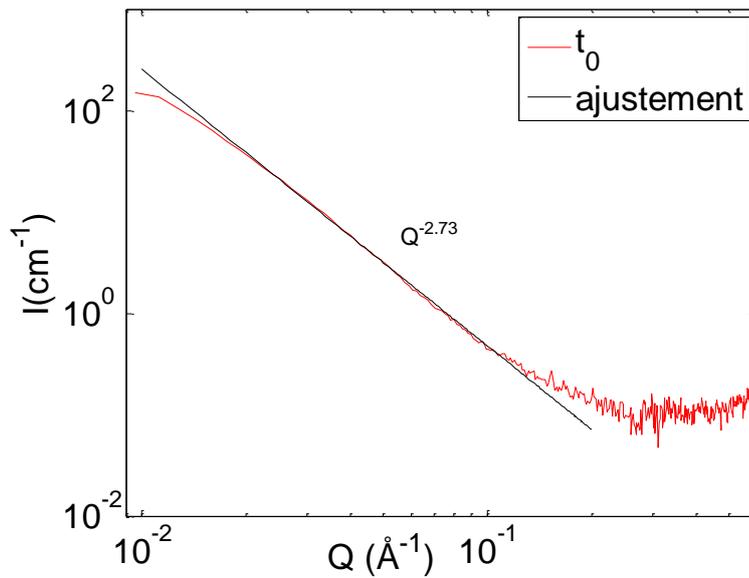


Figure 45 : Mesure SAXS du précipité initial à t_0 (rouge) et un ajustement correspondant de pente fractale -2.73.

Le signal correspondant au t_0 et donc au précipité initial est tracé en Figure 45. Celui-ci apparaît avec une pente en $Q^{-2.73}$ dans une gamme allant de 10^{-2} à 10^{-1} \AA^{-1} . L'analyse de cette pente indique un caractère de fractal en masse de dimension $D_m = 2.73$.^{56,57} La masse ainsi que la surface de ce type d'objet ont des propriétés fractales. Une image de cet amorphe serait donc une sorte de polymère réticulé peu dense. Il est vrai que la gamme de Q correspondante est assez courte pour parler de caractère fractal mais c'est la limite de nos données. L'inflexion pour les plus petits angles peut être due à une saturation et ne reflète pas forcément la fin de l'invariance d'échelle. Quant au plancher présent aux plus grands angles, il correspond aux atomes présents dans l'échantillon. C'est donc une vraie limite physique à la fractalité.

Lors du passage de données brutes à données en intensité absolue, il faut renormaliser par rapport à l'intensité incidente. Pour cette série de mesures, cette valeur a été mesurée en début et en fin d'expérience. Nous devons donc utiliser un facteur de correction pour nos courbes permettant d'annuler la fluctuation de l'anode. Ce facteur est obtenu à partir du bruit de fond de la première courbe, pour laquelle l'intensité incidente est connue. La Figure 46 présente cette série de mesures dans un espace à trois dimensions incluant le temps.

⁵⁶ P. W. Schmidt *J. Appl. Cryst.* 24, 414-435 (1991)

⁵⁷ K. Malekani, J. A. Rice, J. S. Lin *Clays and Clay Minerals*, 44, 5, 677-685 (1996)

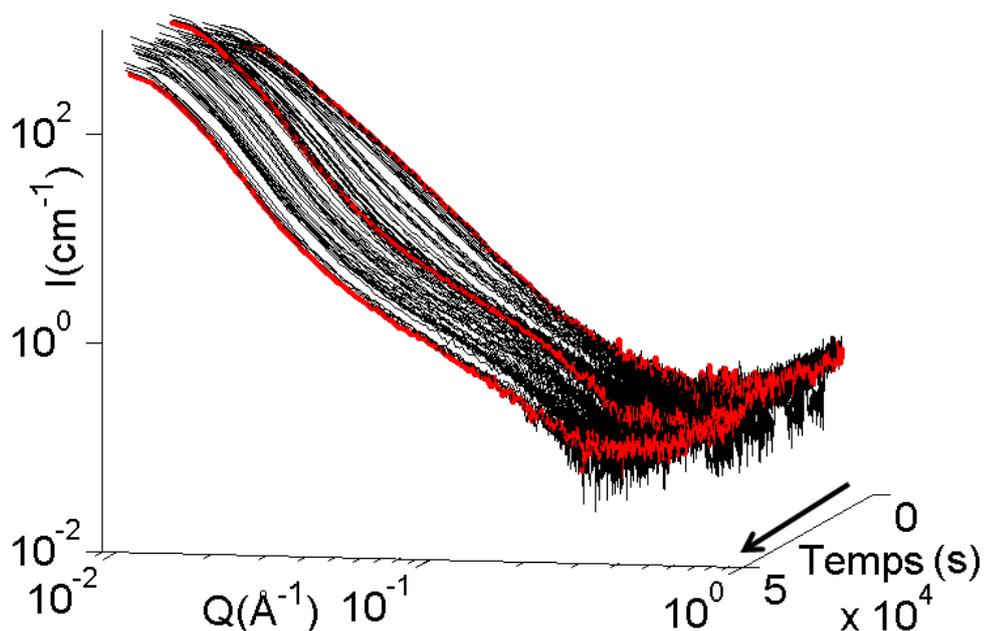


Figure 46 : Représentation de l'évolution du signal SAXS au cours de la synthèse C600.

Par souci de lisibilité, la première courbe, la dernière, ainsi qu'une courbe intermédiaire ont été mises en rouge. Il est clair que nous passons continument de courbes semblables à la Figure 45 à des courbes présentant deux épaulements, caractéristiques des particules finales.

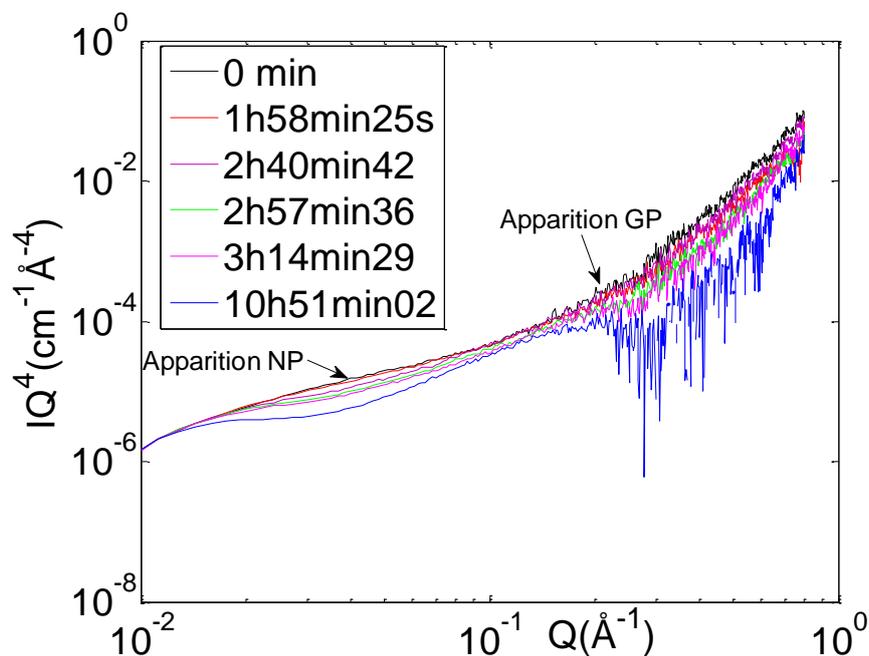


Figure 47 : Diagrammes SAXS en IQ^4 pour les temps correspondant à l'apparition des signaux caractéristiques des nanoparticules (NP) et des grains primaires (GP).

Afin de pouvoir déterminer laquelle de ces deux oscillations apparaît en premier, il convient de tracer les courbes encadrant temporellement leurs apparitions. Pour ce cas, il était plus facile de déterminer des changements de pentes dans le tracé d' IQ^4 en fonction de Q et de normaliser

aux petits Q. Une telle superposition est présentée en **Figure 47**. Sur celle-ci, il est possible de voir un écart à la référence conséquent entre $Q = 0.02$ et 0.08 \AA^{-1} à partir de 2h40. Cette zone en Q correspond au plateau de Porod des nanoparticules finales. A ces temps-là, il n'est pas possible de voir quoi que ce soit concernant les grains primaires mais les données souffrent d'une statistique trop faible. En revanche, à t=2h57, un décrochement indiquant la présence de grains primaires est visible. Il semblerait donc que l'apparition des deux tailles caractéristiques sur le signal SAXS soit concomitante. L'écart entre le temps d'induction vu en fluorescence (~2h) et d'apparition des premiers grains primaires (~3h) est imputé à une variabilité de la synthèse à ces forts pH. En effet, des temps d'induction allant d'1h30 à 3h ont été mesurés pour différentes synthèses C600.

Chacune de ces techniques de caractérisation nous a permis d'accroître nos connaissances sur le mécanisme de formation des nanoparticules d'YVO₄. Pour commencer, la taille des domaines de cohérence mesurés en diffraction des rayons X n'évolue pratiquement pas au cours de la synthèse. Dès leur formation, ils mesurent environ 5 nm. De plus, ils correspondent aux tailles observées sur les clichés MEB à tous temps. Ces images MEB indiquent clairement une première étape durant laquelle des grains primaires sont formés, puis, longtemps après, c'est au tour des nanoparticules. Cependant, la détection simultanée des signaux SAXS caractéristiques des deux tailles implique plutôt une formation en parallèle. Deux résultats apparemment contradictoires concernant la chronologie des objets structurés ont été obtenus. Une des explications possibles est la présence en solution d'agrégats de grains primaires bien définis en taille mais qui seraient friables. Ceux-ci pourraient donc se désassembler facilement durant la préparation des échantillons MEB. En ce sens, les mesures SAXS seraient plus fiables, si elles ne souffraient pas d'un manque de statistique. Les résultats de diffusion obtenus montrent la structuration des nanoparticules mais ne sont pas suffisants pour étudier la vitesse de formation, ni le nombre d'objets, etc. En effectuant le suivi de cinétique ralentie avec les moyens du laboratoire, il n'a pas été possible d'identifier le mécanisme de formation des nanoparticules. Il est donc nécessaire de se déplacer sur synchrotron pour répondre à nos questions mécanistiques.

III.4 Vers une résolution du mécanisme de formation : expériences sur synchrotron

Dans le but d'améliorer les connaissances sur le mécanisme de synthèse des nanoparticules d' YVO_4 dans différentes conditions, il est nécessaire de faire évoluer le protocole de mesure. Tout d'abord, pour éviter certains soucis éventuels de non reproductibilité, les mesures d'apparition de fluorescence et de diffusion des rayons X sont désormais réalisées en même temps. Ensuite, afin d'augmenter la résolution temporelle ainsi que la statistique de mesure, l'utilisation d'une source plus puissante est obligatoire. Ces mesures ont donc été réalisées sur la ligne SWING au synchrotron SOLEIL.

Une source synchrotron est une source de lumière polychromatique très intense. Le principe de celle-ci est d'accélérer des électrons puis de courber leur trajectoire à l'aide d'onduleurs afin qu'ils émettent des photons. Par la suite, cette lumière est collimatée et monochromatée. Au cours de cette étude, un faisceau à section rectangulaire de $400 \times 200 \mu\text{m}^2$ a été utilisé. L'énergie correspondant à cette radiation est de 15 keV. Les temps caractéristiques de mesure sont de 10 ms pour le SAXS et entre 100 ms et 2 secondes pour le WAXS.

L'étude se sépare en deux parties. Premièrement, il s'agit de caractériser la synthèse du précipité aux temps courts. En effet, dès lors que l'on ajoute les deux solutions de précurseurs, un précipité blanc apparaît. Quel est le temps caractéristique de formation ? De quoi est-il formé ? Ces questions seront discutées dans la première partie. Deuxièmement, l'étude de la synthèse aux temps plus longs sera réalisée. Dans cette seconde partie, la caractérisation consistera à suivre la formation des cristallites d' YVO_4 ainsi que celle des nanoparticules hiérarchiques par diffusion SAXS/WAXS et fluorescence. Le capillaire utilisé au cours des deux types de mesure est en verre borosilicate et mesure 3 mm de diamètre interne (paroi de 10 μm).

III.4.a Temps courts : caractérisation du précipité initial

Au cours de cette étude, il s'agit de suivre la formation du précipité initial par mesure de fluorescence et de diffusion des rayons X aux petits et grands angles. Afin de pouvoir effectuer des mesures aux temps très courts, plusieurs problèmes se posent. Pour commencer, il faut que les instruments de mesure aient une résolution temporelle suffisamment grande. C'est le cas pour les mesures de diffusion des rayons X (10 ms pour le SAXS et 100 ms pour le WAXS). Ce qui est limitant est la mesure de fluorescence. Pour celle-ci, 500 ms de comptage sont nécessaires. Pour pallier cette faible résolution, la solution utilisée est de réaliser la mesure en flux à perte. De cette façon, la solution est constamment renouvelée ; la synthèse n'évolue pas dans le capillaire. Le temps d'intégration maximal est donc désormais limité par la quantité de solution de précurseurs ainsi que leurs débits. Le montage utilisé est le suivant : un pousse-seringue permet un ajout stœchiométrique maîtrisé des précurseurs. Ceux-ci sont poussés dans un mélangeur puis injectés dans le capillaire de mesure. Le temps nécessaire à conduire les

précurseurs entre l'entrée du mélangeur et la sortie du capillaire de mesure impose une borne inférieure sur les temps de mesure accessibles. En effet, il n'est pas instantané de mélanger les deux solutions et de remplir le capillaire. Le temps mort minimal est celui correspondant à la vitesse de poussée la plus importante ; il vaut ~400 ms. C'est la limite basse des temps accessibles.

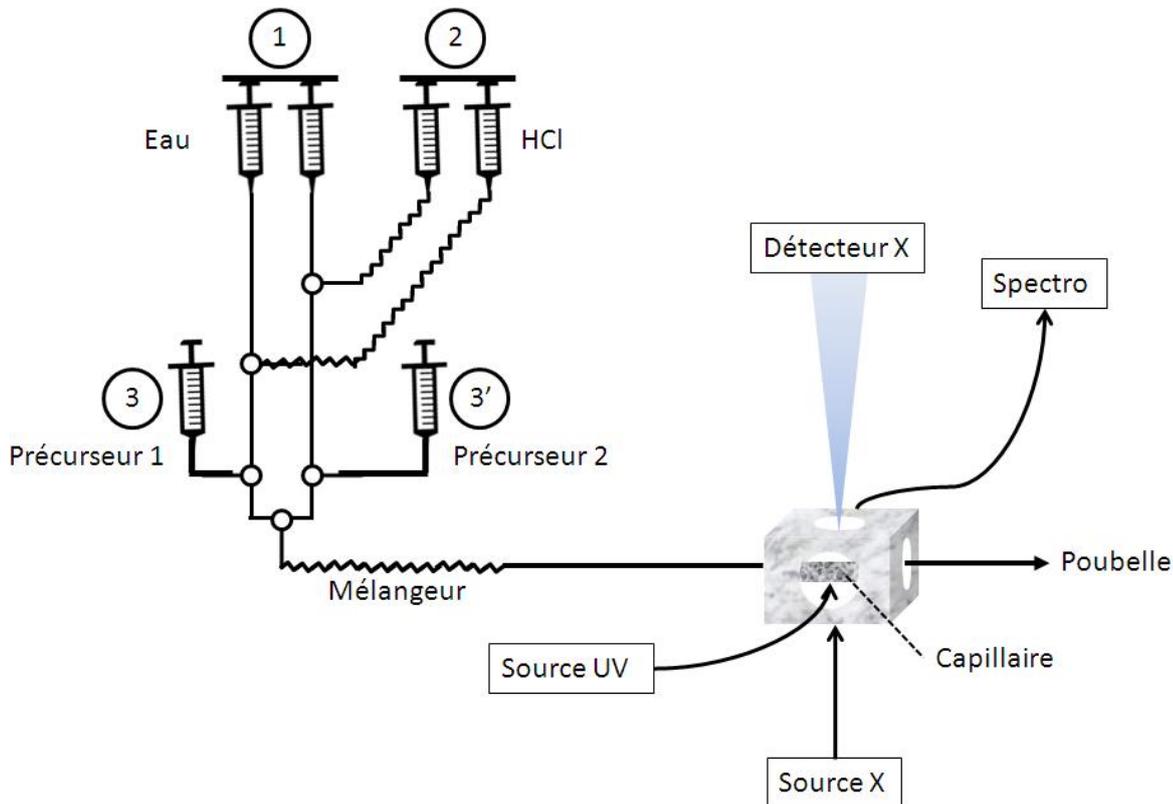


Figure 48 : Schéma montage expérience SWING temps courts. A gauche, un dispositif avec trois poussoirs permet d'injecter simultanément les précurseurs (3 et 3') dans le mélangeur puis dans le capillaire de mesure (à droite). Les poussoirs 1 et 2 servent à rincer le dispositif. Les tuyaux crénelés offrent plus de résistance et servent soit de mélangeur soit de dispositif anti-retour.

Le schéma de l'expérience est dessiné en Figure 48. Sur celle-ci sont représentées trois paires de seringues. La paire numéro 3 permet d'ajouter les deux solutions de précurseurs et de les injecter dans le mélangeur.⁵⁸ Puis, la solution passe dans le capillaire de mesure avant d'être rejetée à la poubelle. Au niveau du capillaire, deux faisceaux X et UV arrivent dans le plan perpendiculaire à l'écoulement. Ceux-ci sont orthogonaux entre eux. Ensuite, entre chaque mesure, le circuit est rincé successivement, à l'eau (1), à l'acide (2) (HCl à 10^{-2} M) puis à nouveau à l'eau. Au cours de ces étapes, la solution est tout d'abord chassée par l'eau. Puis, l'acide dissout les objets restés collés aux parois. Finalement, la seconde vague d'eau élimine l'acide. Il a été vu expérimentalement que de l'acide était présent dans le système après le lavage. Ceci résulte d'une part de la diffusion depuis la solution et d'autre part d'un appel dû à

⁵⁸ Le mélangeur est réalisé par écrasement d'un tube PTFE à l'aide d'une pince à bec

une dépression dans les tuyaux HCl lors de la poussée sur les seringues de la paire 1. Pour remédier à ce problème, il suffit d'augmenter la résistance à l'écoulement dans les tuyaux HCl en les écrasant de la même façon que le mélangeur. C'est pour cela que ces trois tuyaux apparaissent crénelés sur le schéma de la Figure 48.

La première mesure réalisée correspond au suivi de formation du précipité pour la cinétique standard C300. Les courbes représentatives pour des temps allant de 400 millisecondes à 4 secondes sont tracées en Figure 49 après soustraction du signal de l'eau. Le résultat est plutôt clair : la résolution temporelle n'est pas suffisante. En effet, le précipité est déjà majoritairement formé avant 400 ms. Ensuite, celui-ci n'évolue que très peu dans les 4 premières secondes. Seule une remontée aux petits Q et un léger décalage de l'inflexion autour de $4 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ indiquant une quantité légèrement plus importante de matériau formé et dans des objets un peu plus gros sont discernables.

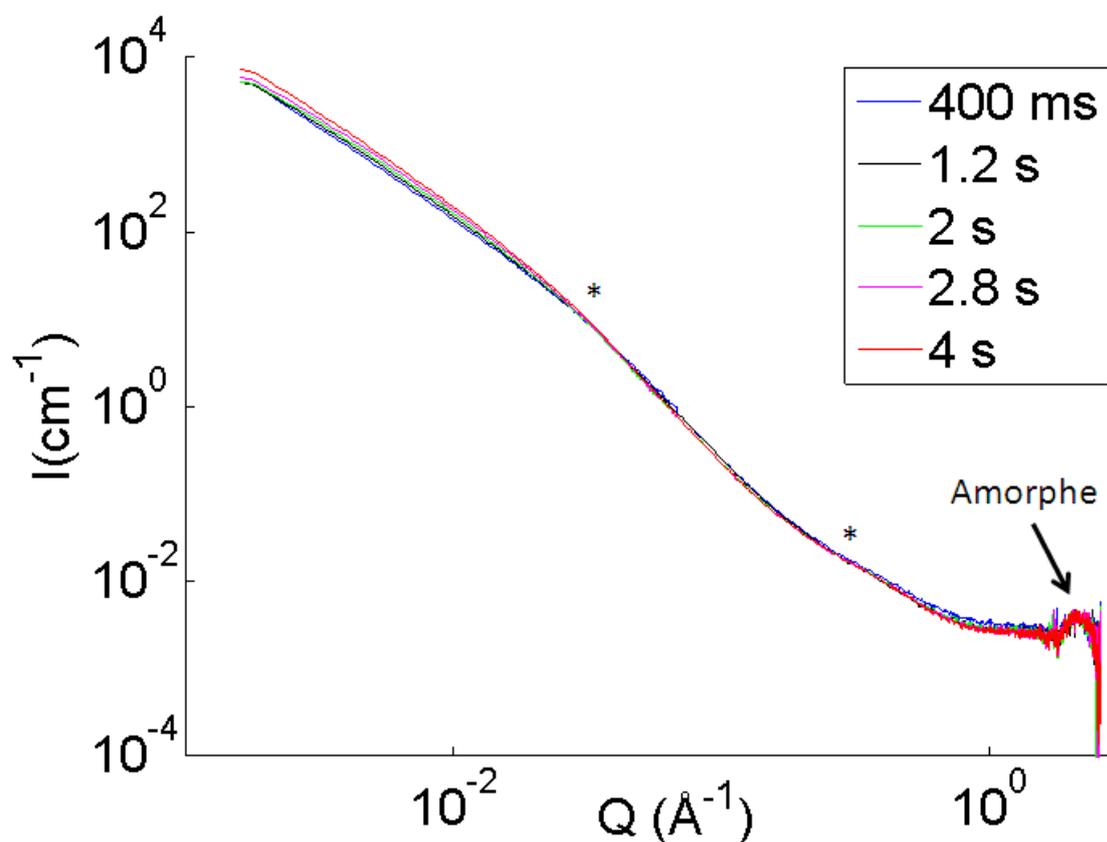


Figure 49 : Diagrammes de diffusion du précipité initial caractéristique des temps courts pour la C300 à différents temps (Bleu 400 ms ; noir 1.2 s ; vert 2 s ; rose 2.8 s ; rouge 4 s).

Nous nous intéressons maintenant à caractériser au mieux ce précipité initial. La bosse au-delà de 1 \AA^{-1} est caractéristique du caractère amorphe des objets présents en solution. Plusieurs changements de pente autour de $4 \cdot 10^{-1}$ et $4 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ indiquent deux tailles caractéristiques d'une structuration de cet amorphe (*). L'une est autour de 1.5 nm et l'autre de 15 nm. Aucun

plateau de Porod n'est obtenu sur la gamme de Q mesurée. On peut en conclure que ces objets n'ont pas d'interfaces bien formées ; celles-ci sont diffuses. Il ne s'agit pas de sphéroïdes. Encore une fois, toutes les tailles caractéristiques de ceux-ci ne sont pas observables puisque le régime de Guinier n'est pas atteint à petits Q. Aucune information sur la structure au-delà de ~100 nm n'est disponible.

Cette même étude a été réalisée pour les autres cinétiques ralenties (C400, C500 et C600) ainsi que pour l'hydroxyde d'yttrium et d'europium seul (Figure 50). Au premier ordre, les synthèses ralenties (CX00) sont comparables entre elles. Toutefois, les plus ralenties semblent moins structurées : les courbes de diffusion sont plus plates (le creux autour de 0.1 Å⁻¹ est moins important et l'intensité diffusée à très petits angles est inférieure). En revanche, la courbe caractéristique de l'hydroxyde seul présente des différences importantes. C'est une nouvelle preuve que le précipité initial n'est pas de ce type.

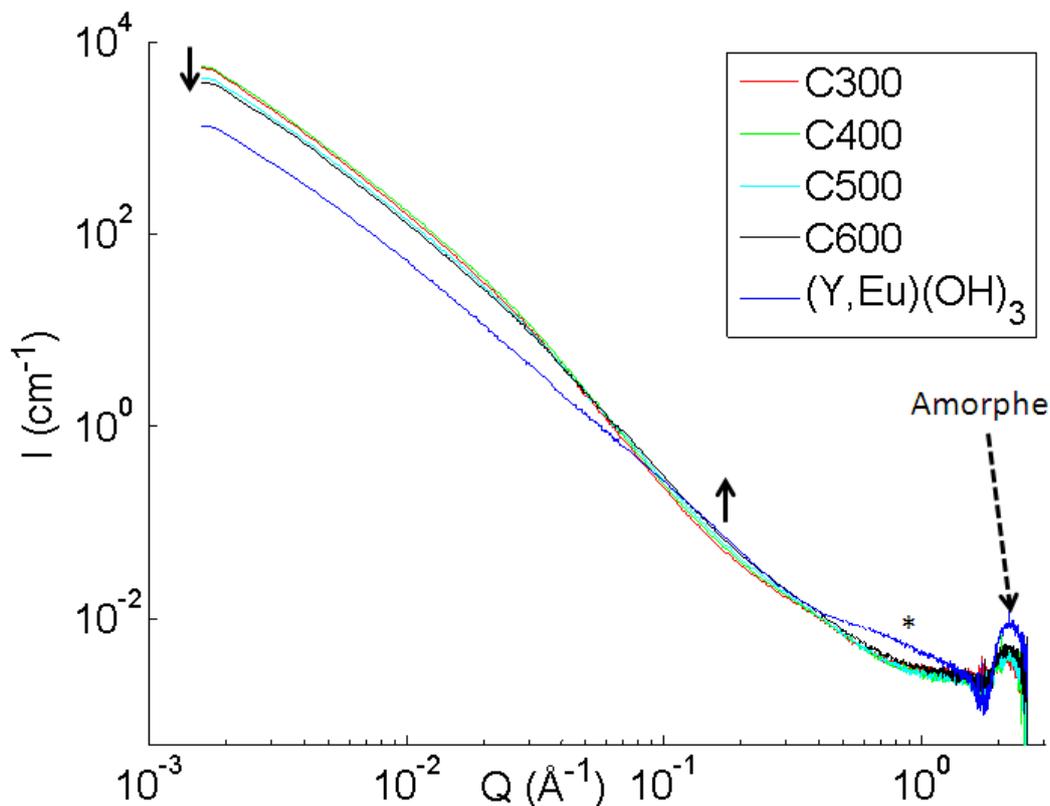


Figure 50 : Mesures SAXS/WAXS caractéristiques des temps courts (2 secondes) pour les C300, C400, C500 et C600 et 800 ms pour l'hydroxyde.

Puisque dans les solutions (CX00) il n'y a que de l'orthovanadate en plus, il est forcément intimement lié au précipité amorphe initial. En effet, la solution de précurseurs d'orthovanadate de sodium ne diffusant que très peu aux petits angles (environ deux fois l'eau seule), un changement de structure est obligatoire pour atteindre ces intensités de diffusion. La solution contient donc un précipité d'hydroxyde d'yttrium, d'europim et de vanadium. La vitesse de cette première étape de précipitation ne semble pas dépendre du pH de la solution puisqu'il est formé

avant 400 ms pour les quatre cinétiques. Cela peut correspondre à une formation d'hydroxyde par olation.⁵⁹ Cette réaction de substitution (type SN1) met en jeu un intermédiaire à coordinence réduite (6-→5) auquel une molécule d'eau s'est détachée. Comme la configuration électronique de Y^{3+} est [Kr], le passage dans cette nouvelle symétrie, n'induit pas de changement de l'énergie de stabilisation du champ cristallin (ESCC). La formation de cet intermédiaire à coordinence réduite n'est donc pas coûteuse en énergie. C'est pour cela que la précipitation de cet hydroxyde est très rapide. Il en est de même pour le V^{5+} tétraédrique de configuration électronique [Ar].

Pour aller plus loin dans l'étude de ce précipité d'hydroxyde seul, son domaine fractal a été caractérisé. Il s'étend de $1.5 \cdot 10^{-2}$ à $1.7 \cdot 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$ et a une pente de -2.34 calculée par régression linéaire dans cette gamme. C'est un amorphe fractal en masse moins dense que les précipités initiaux des différentes synthèses CX00 (la pente est plus faible). De plus, une oscillation supplémentaire importante correspondant à une organisation à petite échelle d'objets bien définis est présente sur cette courbe (représentée par * sur la Figure 50). La taille extraite de ce signal est de $\sim 6 \text{ \AA}$. Elle peut correspondre aux produits polynucléaires de l'hydrolyse/condensation de l'yttrium indiqués en Figure 51.^{60,61} Ceux-ci n'étant pas stables à ce pH, leur existence n'est possible qu'hors équilibre.

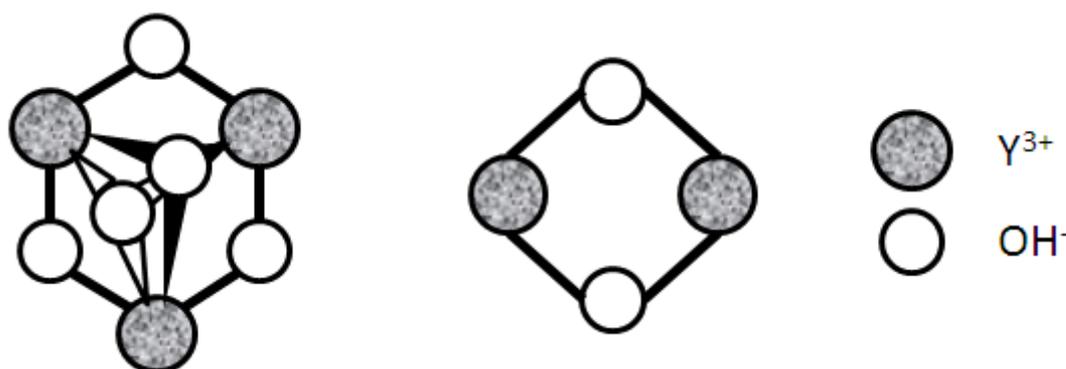


Figure 51 : Structure probable des polycations $Y_3(OH)_5^{4+}$ (gauche) et $Y_2(OH)_2^{4+}$ (droite). Adapté depuis [60].

En parallèle, des mesures de fluorescence ont été réalisées. Une mesure typique de luminescence de ces solutions aux temps courts est donnée pour la C300 en Figure 52. Un signal est observable dès 400 ms de mélange : il y a bien une proximité entre Eu^{3+} et les groupements VO_4^{3-} . Cependant, seul le pic principal d'émission de l'euporium à 615 nm est présent et il ne présente pas de structure fine. L'euporium n'est donc pas sur son site final dans YVO_4 . Cela confirme que le matériau n'est pas bien cristallisé. Le second pic à 656 nm est une raie parasite de l'excitation (transition H α de l'hydrogène). La ligne rouge indique à la fois la ligne de base prise pour intégrer la fluorescence mais aussi la gamme sur laquelle celle-ci est intégrée.

⁵⁹ Le facteur limitant dans l'olation est le départ d' H_2O de la sphère interne, sa vitesse est indépendante du pH.

⁶⁰ C.F.J. Baes and R.E. Mesner, *The Hydrolysis of cations*. Wiley, New York. (1976)

⁶¹ T. Tsukada, S. Venigalla, A. A. Morrone, J. H. Adair *J. Am. Ceram. Soc.* 82, 5 1169-74 (1999)

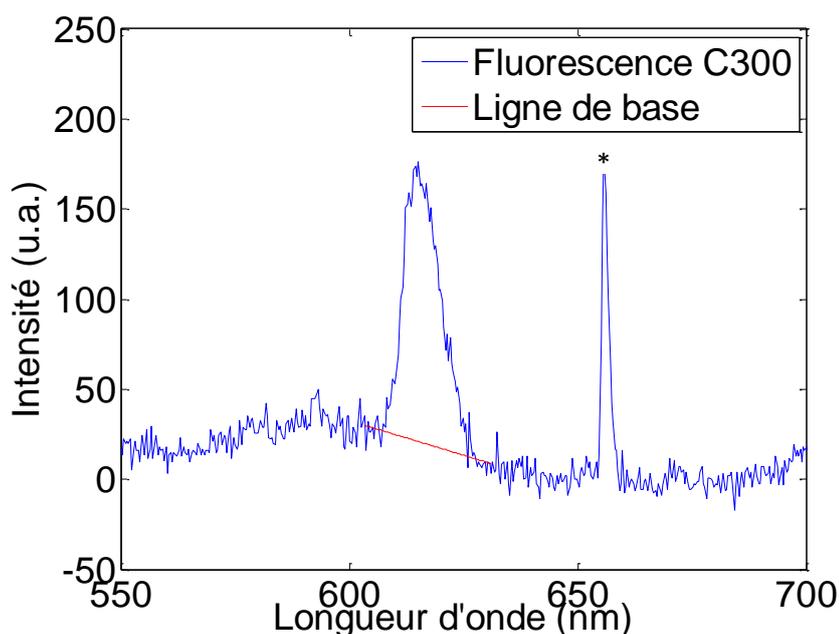


Figure 52 : Mesure de fluorescence sous excitation UV aux temps courts sur C300 (bleu). La ligne de base pour le calcul d'intensité intégrée est indiquée en rouge. (*) Pic parasite de la lampe.

L'intensité de fluorescence n'évolue pas dans les quatre premières secondes et ne semble pas varier franchement selon les différentes cinétiques de synthèses ralenties. C'est donc bien le précipité initial qui émet et non pas une faible fraction d'YVO₄ cristallin qui aurait pu se former aux temps courts pour la synthèse non ralentie. En revanche, la fluorescence du précipité d'hydroxyde d'yttrium et d'euporium dans des conditions identiques est strictement nulle. Cela implique forcément que la luminescence des autres composés passe par le vanadate et donc qu'il existe une proximité entre les vanadates et les ions europium au sein de ce précipité amorphe.

Pour conclure cette partie sur la cinétique aux temps courts, la gamme de temps caractéristique de la formation du précipité initial n'a pas été atteinte : tout se passe avant 400 millisecondes. En revanche, il est apparu clairement que la première étape conduit à un amorphe faiblement structuré d'yttrium, d'euporium et de vanadates. Celui-ci ne semble pas dépendre du pH de la solution initiale. Seule une faible différence d'organisation dans sa structure avec la quantité de base a été relevée. Le ralentissement de la cinétique par ajout de KOH ne semble donc pas important à ce stade. Cette absence d'effet avec le pH et la vitesse élevée de la cinétique sont en accord avec une formation d'hydroxyde par olation. A ce pH, seul l'yttrium peut précipiter en hydroxyde. Néanmoins, les anions stables en solution HVO_4^{2-} ont un OH dans leur sphère interne et peuvent donc former des pont μ_2 -OH entre un V^{5+} et un Y^{3+} . Les résultats de fluorescence confirment cette thèse puisque, contrairement au précipité initial, l'hydroxyde d'Y, Eu seul ne luminesce pas sous excitation UV. Il semblerait donc que la première phase de la formation d'YVO₄ soit une coprécipitation d'un amorphe d'hydroxyde d'yttrium, d'euporium et de vanadium au cours de laquelle des liaisons Y-(OH)-V sont formées. La suite de la réaction chimique serait donc une condensation hydroxo \rightarrow oxo.

III.4.b Temps longs : réarrangement de l'amorphe en phase cristalline

Pour poursuivre cette étude, un second protocole a été mis en place. De façon analogue à la partie de suivi de cinétique ralentie C600, il s'agit de suivre la formation des nanoparticules sur des temps plus longs (de 15 secondes à 1 heure). Grâce à la sensibilité accrue du système, il est désormais possible de suivre la synthèse standard C300. Encore une fois, le signal de diffusion des rayons X et celui de fluorescence sont mesurés en même temps. Une évolution supplémentaire a dû être faite pour pouvoir commencer suffisamment tôt la mesure. En effet, la cabine d'expérience doit être fermée pour pouvoir ouvrir l'obturateur des rayons X ; cette étape dure environ une minute. Il a donc fallu réaliser un dispositif permettant l'ajout des solutions de précurseurs automatiquement et dans un temps court afin d'obtenir des mesures avant la minute. Pour cela, deux pousse-seringues réglés à la vitesse maximale ont permis d'effectuer l'injection des deux volumes de 20 mL de solution de précurseurs en un temps de 6 secondes. Le schéma du dispositif complet est montré sur la Figure 53.

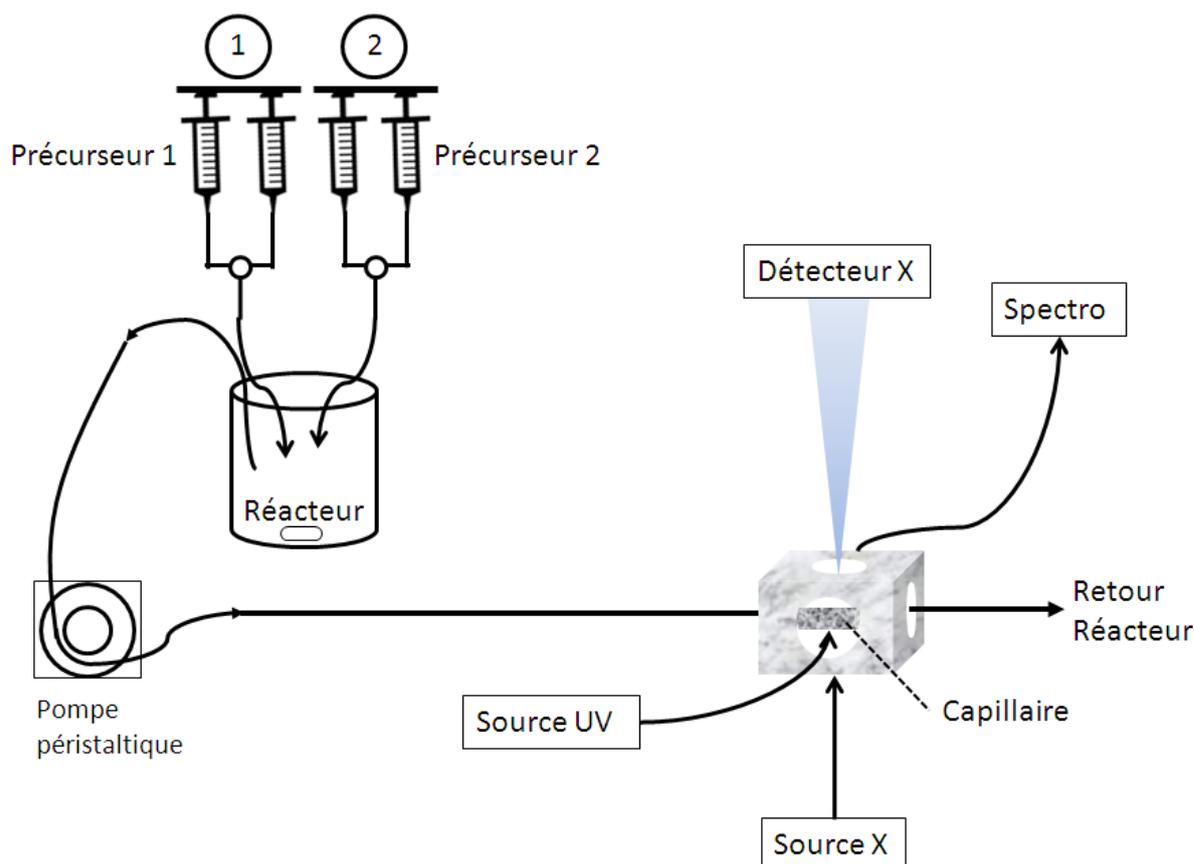


Figure 53 : Schéma du dispositif expérimental aux temps longs. Deux pousse-seringues sont utilisés à vitesse maximale pour effectuer le mélange des précurseurs, puis une pompe péristaltique permet de réaliser les mesures de diffusion X et de fluorescence en circuit fermé.

Étude de la formation des nanoparticules suivant le protocole standard C300

Le suivi a été réalisé sur une heure de réaction. Chacune des mesures prises a une résolution temporelle de 10 ms pour le SAXS, 2 s pour le WAXS et 500 ms pour la fluorescence. Elles sont toutes espacées de ~15 secondes. Le premier signal exploitable correspond au système 15 secondes après le début de l'ajout. Il se superpose parfaitement à la courbe des temps courts pour le signal WAXS et est légèrement au-dessus dans la partie SAXS. Aucun pic de Bragg n'est discernable : l'échantillon est toujours amorphe. Les objets en solution n'évoluent pas entre 4 et 15 secondes.

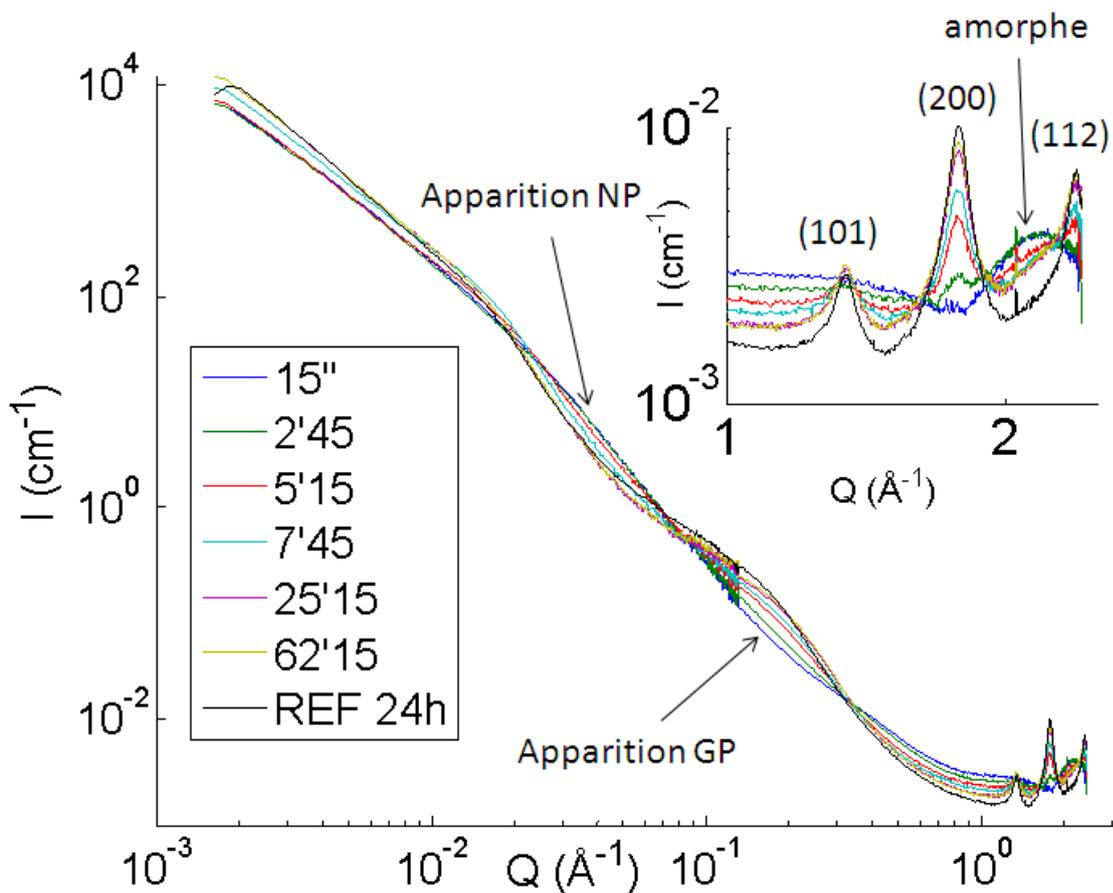


Figure 54 : Évolution des courbes de diffusion des rayons X au cours de la synthèse C300 ainsi qu'une référence de plus de 24 heures. Un zoom des pics de Bragg est mis en insert.

Ensuite, le signal évolue avec l'avancement de la réaction pour finalement se confondre avec celui des objets finaux. Certaines des mesures obtenues ont été tracées sur la Figure 54. Au cours du temps, les oscillations caractéristiques des nanoparticules et des grains primaires se forment vers 2.10^{-2} et $2.10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$ (indiquées par les flèches apparition GP et NP). Le début de formation de ces objets est observé lorsque la courbe de diffusion ne se superpose plus au signal de l'amorphe (courbe bleue). Cet événement a lieu plus tôt pour les petits objets (grains primaires) que pour les gros (nanoparticules). La courbe verte représentant les objets présents en solution après 2 minutes et 45 secondes se superpose toujours à la courbe bleue (référence

amorphe) au niveau des nanoparticules mais plus au niveau des grains primaires. De plus, le pic de Bragg (200) est déjà visible au bout de 2 min 45 (courbe verte en insert). Nous observons donc une apparition concomitante des pics de diffraction et du signal des grains primaires avant la formation des nanoparticules. Les grains primaires sont les cristallites d' YVO_4 . Puis, au bout de 5 minutes et 15 secondes, la courbe rouge commence à s'écarter du signal amorphe (courbe bleue) pour de plus faibles valeurs de Q , indiquant ainsi que des nanoparticules sont détectées. Cette expérience permet donc de suivre in situ la formation des grains primaires et des nanoparticules ainsi que leur cristallisation. Dans l'insert de la Figure 54, la transformation amorphe vers particules cristallines peut être suivie au cours du temps. La bosse caractéristique de l'amorphe diminue au profit de trois pics de Bragg.

L'apparition des régimes de Porod au cours du temps est facilement visible lorsque les courbes représentatives de IQ^4 en fonction de Q sont tracées. Avec l'avancement de la synthèse, ces tracés présentent deux plateaux caractéristiques des grains primaires et des nanoparticules visibles sur la Figure 55.

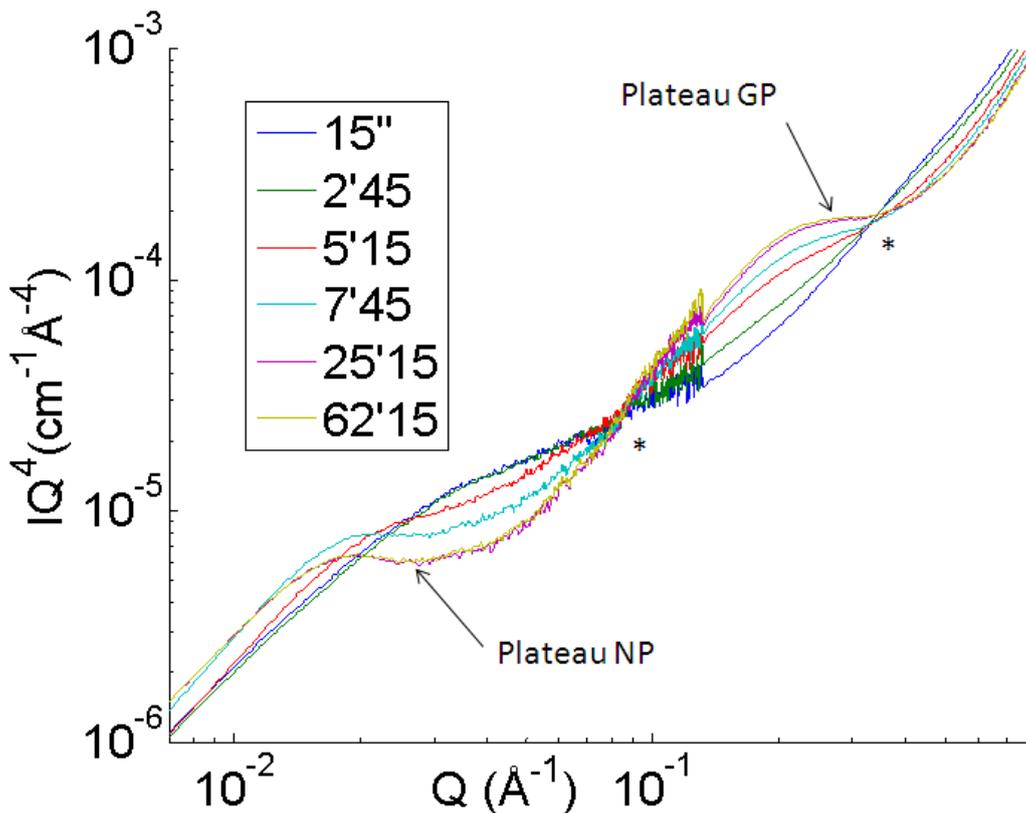


Figure 55 : Tracés de IQ^4 de la synthèse C300 pour différents temps. Les plateaux de Porod des nanoparticules (NP) et des grains primaires (GP) apparaissent au fur et à mesure.

Deux points similaires à des isobestiques (*) sont visibles sur la Figure 55. C'était déjà le cas sur les courbes de la Figure 54. Il semblerait que l'on ait uniquement un mélange de deux populations différentes : des grains primaires bien définis par une taille et des nanoparticules définies par une autre taille. Il ne semble donc pas qu'il y ait de phase de grossissement progressif des nanoparticules.

L'application des théorèmes généraux sur ces courbes permet d'obtenir des informations sur la structure des objets présents en solution aux différents temps. La quantité d'interface diffusante permet d'obtenir le rapport surface sur volume pour les grains primaires et les nanoparticules. A partir de celui-ci, le rayon des sphères équivalentes peut être obtenu. De plus, le calcul de l'invariant permet d'estimer la porosité des nanoparticules. Ces résultats sont regroupés dans le **Tableau 8**. Les calculs sur les temps plus courts (avant 7 minutes) n'ont pas été réalisés puisque les plateaux de Porod des deux tailles caractéristiques ne sont pas présents.

Temps	Sv GP (cm ⁻¹)	Sv NP (cm ⁻¹)	R GP	R NP	Porosité NP
7'45	2.6.10 ⁻⁷	2.7.10 ⁻⁶	1.2 nm	11 nm	57 %
25'15	2.6.10 ⁻⁷	2.2.10 ⁻⁶	1.2 nm	13.6 nm	61 %
62'15	2.6.10 ⁻⁷	2.2.10 ⁻⁶	1.1 nm	13.5 nm	62 %
REF 24h	2.2.10 ⁻⁷	2.2.10 ⁻⁶	1.4 nm	13.6 nm	63 %

Tableau 8 : Surfaces spécifiques et rayons des sphères équivalentes des grains primaires (GP) et des nanoparticules (NP) ainsi que la fraction volumique d'échantillon et une mesure de la porosité des nanoparticules obtenus par application des théorèmes généraux.

*Dans l'ensemble, les valeurs présentées dans le **Tableau 8** sont constantes. Les tailles des grains primaires et des nanoparticules n'évoluent pas au cours du temps entre 7 min 45 et 1 heure. La seule évolution notable des courbes de diffusion rend compte d'une augmentation de la quantité de grains et de nanoparticules. En revanche, il a été montré que les grains primaires apparaissent avant les nanoparticules. Ils correspondent aux cristallites élémentaires du matériau. Leur nucléation ne peut avoir lieu que dans un environnement de faible densité de longueur de diffusion sinon le contraste d'indice ne serait pas suffisant et les tailles extraites du plateau de Porod des grains divergeraient. Dans ces conditions, il est possible de penser soit au cas simple dans lequel la formation se fait dans du solvant (type dissolution/reprécipitation), soit à celui où des domaines denses d'amorphe de tailles comparables aux grains primaires cristallisent en YVO₄:Eu. En tout cas, la surface de ces cristaux doit être en contact direct avec le solvant immédiatement après leur formation.*

Avec ce degré d'analyse, tout semble indiquer que les processus de formation sont tellement rapides que l'on ne voit que les deux types d'objets sans jamais voir d'intermédiaires. Ni les grains primaires, ni les nanoparticules ne semblent grossir. Il faut donc chercher les informations dans les mesures aux temps plus courts (<7 minutes). Cependant, ces données sont noyées dans le signal de diffusion de l'amorphe. Afin d'extraire les informations souhaitées, il est nécessaire de nettoyer ces signaux. Pour cela, nous allons dans un premier temps calculer l'avancement de cristallisation à partir de l'évolution au cours du temps du signal WAXS et étudier sa dynamique. Puis, un retour sur la partie SAXS soustraite de l'amorphe permettra de conclure sur le processus d'organisation en structure hiérarchique des nanoparticules d'YVO₄:Eu au cours de leur formation.

Mesure de la fraction d'YVO₄:Eu cristallisée en fonction du temps

Dans cette première partie, les mesures WAXS au cours du temps sont analysées afin d'obtenir la courbe d'avancement de cristallisation d'YVO₄:Eu utile pour continuer l'étude de structuration des nanoparticules. Tout d'abord, il est possible de visualiser qualitativement la transformation amorphe/cristalline en suivant la formation des pics de diffraction (voir Figure 56). Encore une fois, la bosse amorphe disparaît au profit des pics de Bragg. Seuls les deux premiers pics (101) et (200) sont complètement résolus et seront utilisés par la suite. La transformation de la phase amorphe en phase cristallisée est rapide ; la majorité du matériau est déjà cristallin au bout de 10 minutes. Au-delà, il n'y a que peu de changement : un plateau est atteint.

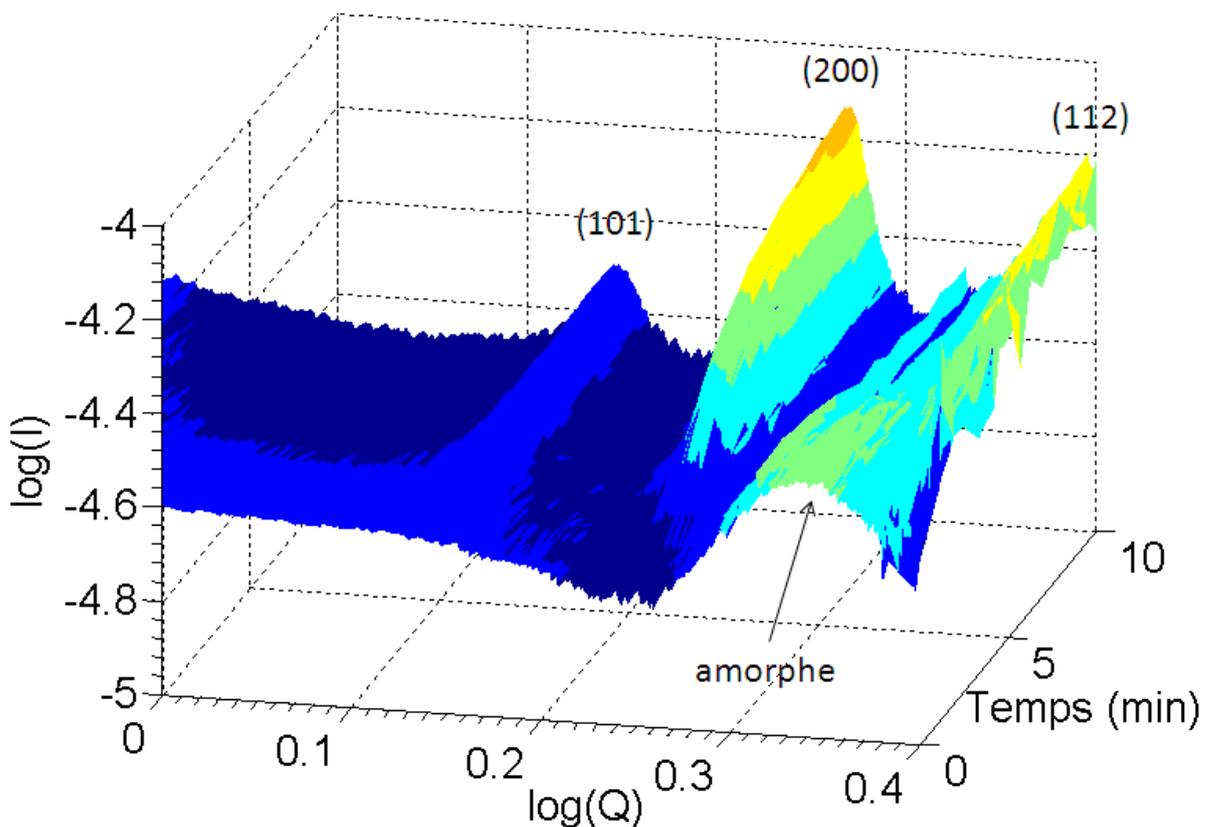


Figure 56 : Apparition des pics de Bragg sur le signal WAXS d'une cinétique C300.

En faisant l'hypothèse d'une transformation d'amorphe en cristallites sans évolution ultérieure de leur taille, il est possible d'extraire un avancement de réaction. Cette méthode est en tout point similaire à celle utilisée sur les diagrammes de diffraction X sur poudres lors de l'étude sur la cinétique C600 par prélèvements (page 52). L'équation (10) devient dans ce cas l'équation (14).

$$I_i(Q) = \alpha_i \beta I_{REF_{Crist_{pur}}}(Q) + (1 - \alpha_i \beta) I_{REF_{Amorphe}}(Q) \quad (14)$$

Avec α_i la fraction volumique cristallisée relative

Avec β la fraction volumique de cristaux dans notre référence

Avec $I_i(Q)$ les i mesures au cours du temps, $I_{REF_{Amorphe}}(Q)$ la mesure à $t = 15$ s. L'ajustement de ces courbes est réalisé sur les points correspondants aux valeurs de Q supérieures à 1 \AA^{-1} . En effet, la combinaison linéaire des signaux des cristaux et de l'amorphe peut être vraie au niveau du WAXS mais elle ne l'est probablement pas au niveau du SAXS. La référence cristalline utilisée est celle mesurée au bout de 62 minutes et 15 secondes. Malgré un taux de cristallisation plus faible, ce choix a été fait puisque le signal obtenu avec la référence de plus de 24h est sensiblement différent au niveau du SAXS des grains primaires. Ils mûrissent entre une heure et un jour de réaction.

Sans faire d'hypothèses sur la fraction cristalline de notre référence, un avancement relatif peut être tracé de différentes façons. La Figure 57 regroupe des courbes d'avancements basées sur la mesure d'apparition fluorescence (en noir), la hauteur du second pic de diffraction autour de 1.77 \AA^{-1} (en cyan) et le résultat α_i de l'ajustement précédent (en rouge).

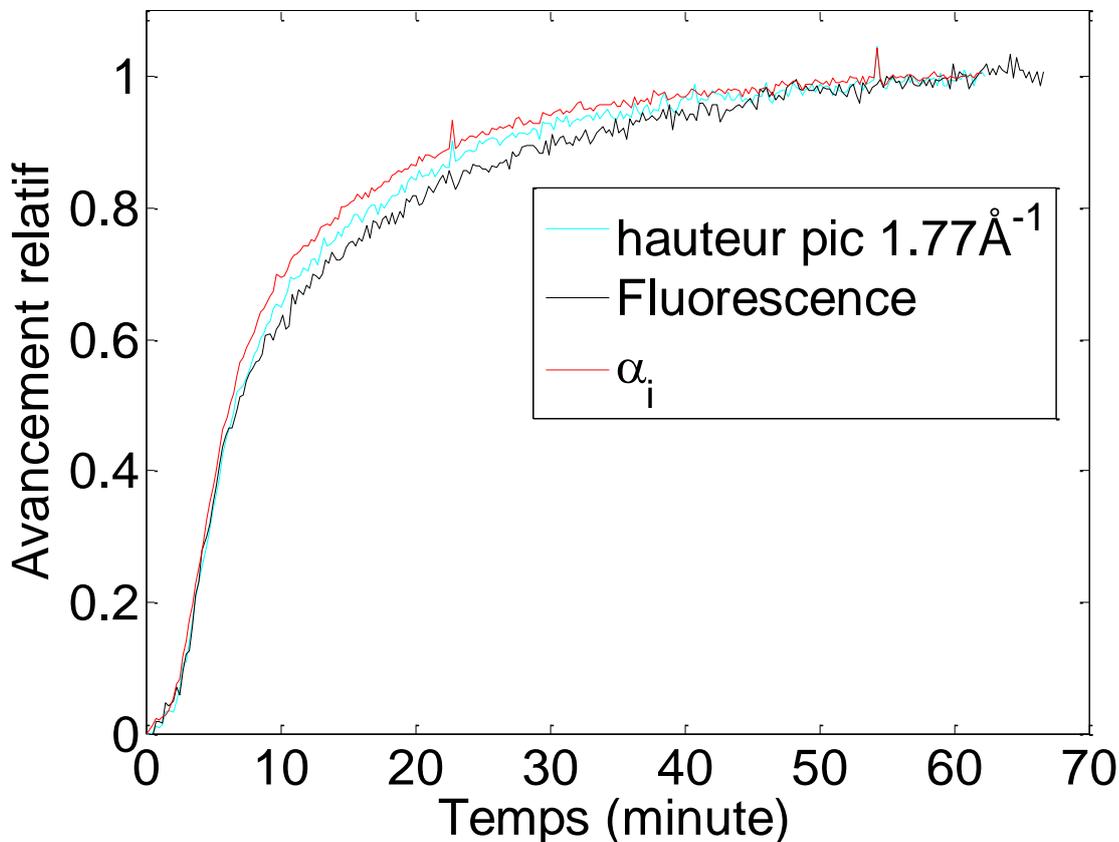


Figure 57 : Avancement relatif pour la cinétique C300 par suivi de fluorescence (cyan), ajustement selon l'équation (14) (rouge) et hauteur de pic de diffraction (noir)

Les trois courbes de la Figure 57 sont en bon accord entre elles. Le temps d'induction de quelques minutes est identique pour chacune des mesures. Il en est de même pour la pente initiale. Ensuite, un écart entre la fluorescence et la quantité de cristaux est perceptible. Celui-ci peut être dû à un effet d'augmentation de rendement de fluorescence par structuration des grains les uns par rapport aux autres. Cet aspect a déjà été discuté lors de la caractérisation des cinétiques ralenties.

Ici, lors de la renormalisation au bout de 62 minutes et 15 secondes, l'accord est forcé entre les deux courbes à ce temps. Cela ne devrait pas être le cas si la fluorescence ne rend pas compte exactement de la quantité d'amorphe cristallisée. Dans certains cas, elle peut évoluer avec la taille des objets. Pour ce qui est de la mesure du maximum d'un pic de Bragg, elle impose une non-évolution des profils et donc de la taille des cristaux et de leur dispersion. Dans une moindre mesure, la dernière technique d'ajustement en dépend aussi. Néanmoins, il en a été conclu que cette dernière restait la plus fiable.

Dans cette partie, différentes méthodes de calcul donnant l'avancement de la réaction de transformation amorphe/cristal ont été comparées. Les résultats obtenus à partir de l'apparition de fluorescence, de la croissance du pic (200) de diffraction et de l'ajustement de tout le diagramme WAXS sont cohérents entre eux. Le calcul de l'avancement α_i étant la mesure la plus directe de la fraction cristallisée, c'est cette technique qui sera utilisée dans la suite du travail.

Dynamique de la cristallisation d'YVO₄:Eu

Comme précédemment, le mode de déroulement de la formation des cristaux d'YVO₄:Eu peut être décrit à l'aide du modèle d'Avrami.⁵¹ La Figure 58 regroupe les ajustements réalisés à partir de l'avancement α_i de la cinétique C300 et des équations suivantes.

$$\phi = 1 - e^{(-Kt^n)} \quad (12)$$

et
$$\ln(-\ln(1 - \phi)) = \ln(K) + n \ln(t) \quad (13)$$

Sur la Figure 58a, deux jeux de paramètres permettent de caractériser deux étapes dans la formation de cristaux dans notre échantillon. Le premier correspond à la phase la plus rapide, de 0 à 5 minutes (courbe noire ; $K_1 = 7.10^{-3}$ et $n_1 = 2.6$). A partir de 10 minutes, la réaction passe par un mode différent (courbe rouge ; $K_2 = 0.2$ et $n_2 = 0.76$). Pour ces ajustements de l'équation (12), la courbe de référence est l'avancement C300 relatif, maximal au bout de 62 minutes et 15 secondes.⁶² Pour le tracé de la Figure 58b, une troisième zone peut être identifiée. Elle correspond aux temps les plus courts ; ses paramètres sont $K_0 = 0.21$ et $n_0 = 0.5$.

⁶² Le signal a été lissé avec un filtre passe-bas

Cette cinétique est comparable à la C600 caractérisée dans la partie précédente ($K \sim 10^{-7}$ et $n = 2.5$). Avec une même valeur de n , le mode de transformation dans la zone 1 est similaire. Évidemment, la valeur de K , reflétant indirectement la vitesse de la réaction, est très différente entre ces cinétiques standard et ralentie. De plus, la dernière phase (zone 2) indiquent un mode de croissance différent. Pressentie pour la C600, elle est visible dans le cas présent. Quant à la première pente de la Figure 58b (zone 0), caractéristique des tout premiers points, elle rend compte de ce qu'il se passe durant le temps d'induction (~ 1 minute).

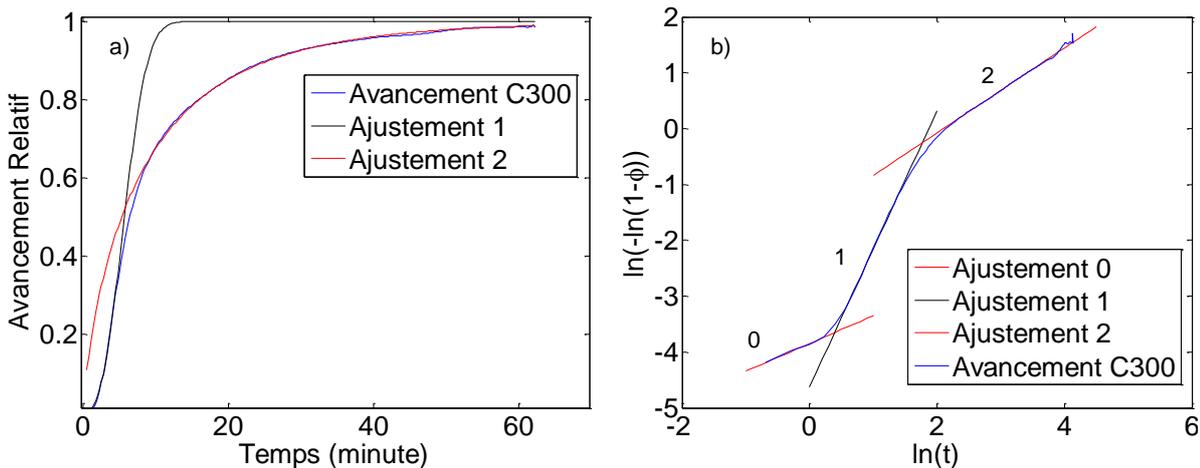


Figure 58 : a) Ajustements par le modèle d'Avrami (courbe noire avec $K_1 = 7.2 \cdot 10^{-3}$; $n_1 = 2.6$ et courbe rouge avec $K_2 = 0.2$; $n_2 = 0.76$) de l'avancement relatif expérimental C300 obtenu à partir des α_i (bleu). b) Tracé de $\ln(-\ln(1-\text{avancement}))$ en fonction de $\ln(t)$ en bleu ainsi que les ajustements par des fonctions affines ($K_0 = 0.2$; $n_0 = 0.5$ | $K_1 = 10 \cdot 10^{-3}$; $n_1 = 2.5$ | $K_2 = 0.2$; $n_2 = 0.76$)

Ces résultats confirment que le mode de formation de la phase cristalline est similaire entre les différentes cinétiques ralenties ou non (mêmes valeurs de n pour la zone 1). Un exposant d'Avrami $n = 2.5$ est le signe d'une croissance des germes à 3 dimensions et limitée par la diffusion et d'un taux de nucléation constant. Des grains primaires sphériques se forment très rapidement puisque la concentration en précurseur autour des germes est maximale. Avec la déplétion en réactif de la zone environnante, de forts gradients de concentration se mettent en place. La croissance peut donc être à la fois limitée par la diffusion et rapide. Dans le deuxième régime, la nucléation est épuisée, tous les germes ont été faits. Néanmoins, une légère croissance des grains subsiste tout de même. Celle-ci est lente puisque la concentration en précurseurs en solution est faible ; les gradients sont donc faibles. Elle est caractérisée par un exposant d'Avrami $n = 0.76$. Cette valeur, non discutée dans la littérature, semble tout de même significative puisqu'elle s'étend sur deux décades. Cet exposant peut donc représenter un mélange de croissance de dimension 2 (type cylindre) et de dimension 1 (type plan). Le processus réel de croissance peut correspondre à un mûrissement anisotrope des grains. Cela peut être la mesure de la croissance privilégiée des grains dans la direction (101), observée précédemment. Celle-ci, de dimension 1, donnerait un exposant $n = 0.5$. A faible concentration de précurseurs à l'interface, la partie thermodynamique entre en jeu et des facettes peuvent se construire peu à peu. Les germes initiaux évoluent vers le cristal stable représenté en Figure 59.

Bien entendu, cela est idéalisé et les grains obtenus ressemblent plus à des ballons de rugby qu'à ce cristal parfait.

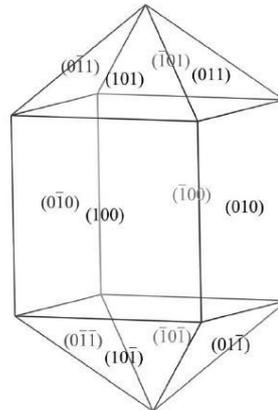


Figure 59 : Morphologie théorique du cristal d'YVO₄. Extrait de Cong *et. al* J. Appl. Cryst. 43, 308-319 (2010)

En parallèle, l'allongement apparent des grains peut aussi être la signature d'une agrégation orientée (affinement des pics de diffraction). Le schéma de la Figure 60 reprend les deux hypothèses d'évolution des grains primaires pouvant correspondre à la phase 2 de l'étude d'Avrami (Figure 58). Pour ces deux hypothèses, il n'y a peu ou pas de croissance des grains au cours de cette seconde phase. Nous pouvons donc extraire le taux de nucléation expérimental à partir de la mesure d'avancement et des tailles de domaines cristallins obtenues par diffraction. Pour cela, nous supposons que les grains sont sphériques, que leur taille est constante au cours du temps ($R \sim 2.5$ nm) et que chaque augmentation de quantité de matière cristallisée se fait par production de grains. Cette quantité, nécessaire pour effectuer des études de cristallisation par simulations, est difficilement prévisible.⁶³ Le taux initial calculé est $\sim 1.10^{17}$ grains formés par seconde, il atteint son maximum $1.6.10^{18} \text{ s}^{-1}$ un peu avant 4 minutes de réaction. Ces valeurs de taux de nucléation sont calculées pour une mole à la concentration inchangée de 0.05 M en prenant des grains sphériques de 2.5 nm de rayon. Il faut considérer cette mesure de taux de nucléation en ordres de grandeur : la production de grains primaires se fait à des taux de l'ordre de 10^{17} à 10^{18} s^{-1} .



Figure 60 : Évolution des grains primaires dans la phase dite de mûrissement : agrégation orientée ou allongement.

L'étude de la courbe d'avancement de cristallisation a permis d'obtenir plusieurs informations sur la dynamique de production de grains. Dans un premier temps, elle est caractérisée par un taux de nucléation constant, de l'ordre de 10^{17} à 10^{18} s^{-1} , et une croissance 3D limitée par la diffusion. Cette phase est rapide, elle ne dure que quelques minutes. Puis, la nucléation étant épuisée, seule la croissance et/ou orientation des grains persiste. Ces deux phénomènes sont privilégiés dans la direction (101).

⁶³ S. Auer, D. Frenkel *Nature* 409, 1020 (2001)

Évolution en taille des cristallites

Nous venons de voir que les cristaux d'YVO₄:Eu pouvaient évoluer dans un second temps (mûrissement). Or cela est contraire à notre hypothèse de travail principale si le mûrissement n'est pas bien séparé de la formation des nanoparticules. Afin de pouvoir confirmer la justesse de nos résultats précédents et ainsi de continuer l'étude, il est conseillé de vérifier que la croissance des grains reste limitée.

Pour cela, les $I_{REF_{crist}}(Q)$ obtenus d'après l'équation (14) pour les différents points de mesures sont tracés en Figure 61. Ces courbes correspondent aux signaux de diffusion des objets en solution renormalisés par rapport à la quantité de grains α_i . Elles rendent donc compte de la modification de l'aspect des grains au cours du temps. Les largeurs à mi-hauteur des pics cristallographiques n'évoluent pas entre ces différentes courbes. La méthode utilisée est donc validée. Il est intéressant de souligner que, bien que l'ajustement ait été réalisé uniquement sur le WAXS, les reconstructions des $I_{REF_{crist}}(Q)$ se superposent bien au niveau de l'oscillation SAXS des grains primaires. Il ne semble donc pas que leur taille évolue vraiment avec le temps mais plutôt que la vitesse de croissance jusqu'à cette taille caractéristique soit plus rapide que la nucléation. Bien que le signal SAXS ne soit pas uniquement une combinaison linéaire de l'amorphe et du cristallisé à cause de possibles interférences à l'interface amorphe/cristal, il est tout de même envisageable, au vu de ces résultats, d'effectuer une correction de ces signaux en soustrayant une fraction d'amorphe sur toute la gamme de Q . C'est ce qui sera fait dans la partie suivante.

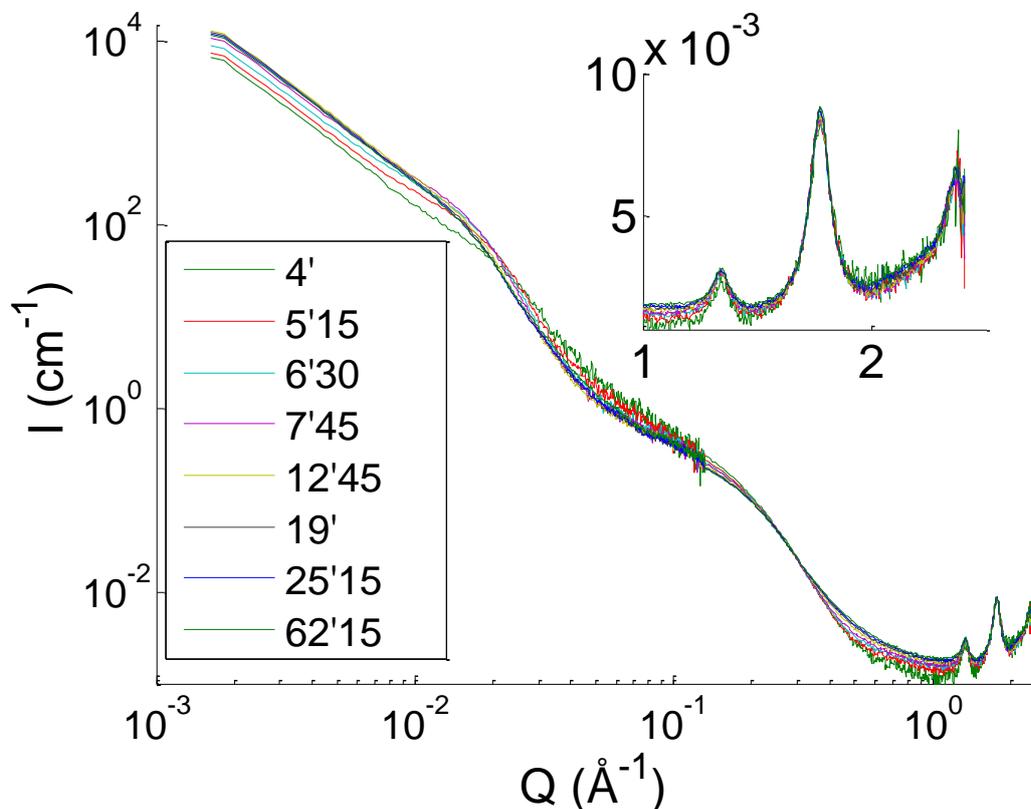


Figure 61 : Intensités diffusées obtenues après ajustement des courbes selon l'équation (14)

Les tailles des domaines cristallins ont été calculées à partir des pics WAXS des courbes de la Figure 61. Les données des tailles des domaines de cohérence sont regroupées dans le Tableau 9. Comme attendu, l'évolution de ces tailles au cours du temps est très faible. Une première taille ~5 nm est atteinte très rapidement. Ensuite, elle augmente lentement et faiblement. Le facteur d'anisotropie atteint au bout d'une heure est de 1.25. Cette valeur est légèrement inférieure à celle obtenue au bout de 24h de synthèse. Il en est de même pour les tailles des grains à ce même temps. La phase de mûrissement des grains est donc très lente et se poursuit de nombreuses heures après la synthèse.

Direction	(101)	(200)
2'45	N.D.	N.D.
4'	6.1 nm	4.7 nm
4'45	6.5 nm	4.8 nm
5'15	6.5 nm	4.9 nm
6'30	6.0 nm	4.9 nm
7'45	6.0 nm	5.0 nm
12'45	6.0 nm	5.2 nm
19'	6.1 nm	5.4 nm
25'15	6.4 nm	5.5 nm
REF 62'15	6.9 nm	5.6 nm

Tableau 9 : Taille des domaines cristallins en fonction du temps.

Les grains primaires atteignent très rapidement la taille de ~5 nm, un peu à la manière des popcorns. Ensuite, leur taille n'augmente plus beaucoup. La méthode de traitement utilisant le WAXS pour corriger le SAXS est donc validée. Nous pouvons donc continuer l'étude de l'organisation en structure hiérarchique des particules à partir des courbes de diffusion corrigées.

Organisation en structure hiérarchique : étude chronologique

L'avantage d'avoir les signaux de diffusion à la fois SAXS et WAXS pour une même synthèse est de pouvoir calculer l'avancement de réaction à partir des pics de Bragg et de l'utiliser pour filtrer les signaux SAXS. Dans cette partie, des ajustements des courbes de diffusion nettoyées de l'amorphe sont à nouveau réalisés en utilisant l'équation unifiée introduite par Beaucage.⁴⁵ L'objectif est de pouvoir suivre la structuration des nanoparticules pour les temps inférieurs à 7 minutes.

L'accroissement en taille des nanoparticules avec le temps se dessine sur la Figure 62. Sur celle-ci sont représentées, de façon décalée, les courbes de diffusion d'YVO₄:Eu (courbes colorées) et quatre ajustements à l'aide de l'équation unifiée (croix rouges). La courbe la plus basse, en bleu, correspond au signal des cristaux après 2 minutes et 45 secondes. La dernière, en jaune et correspondant à la référence au bout de 62 minutes et 15 secondes, est tout en haut. En passant continument d'une courbe à l'autre, la bosse caractéristique des nanoparticules, autour de $Q = 2.10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$, apparaît puis se décale vers la gauche : c'est le signe d'un grossissement. A l'opposé, l'oscillation autour de $Q = 2.10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$ ne varie pas en position au cours de la transformation. Les grains sont similaires à tous temps.

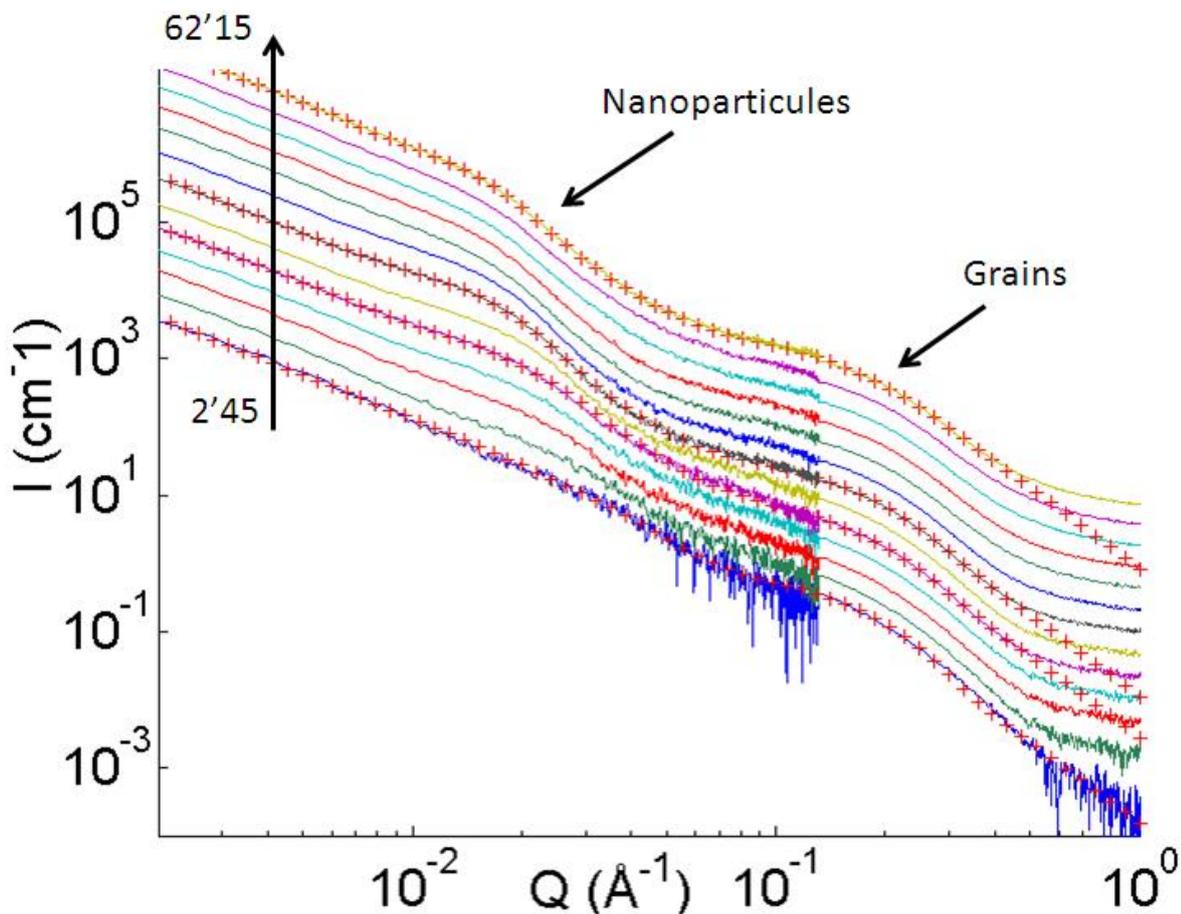


Figure 62 : Signaux nettoyés de l'amorphe des cristaux dans la solution au cours du temps. Le temps augmente de haut en bas et correspond aux valeurs du Tableau 10. Les croix rouges correspondent à des ajustements à l'aide de l'équation unifiée.

Chacune des courbes de la Figure 62 a été ajustée à l'aide de l'équation unifiée. Les résultats de cette analyse sont regroupés dans le Tableau 10. Les rayons de giration des grains primaires et des particules ainsi que les indices de polydispersité correspondants sont extraits. La partie droite de ce tableau peut sembler compliquée au premier abord mais elle permet de dégager des tendances simples sur la formation des objets.

Temps	Rg_GP	PDI_GP	Rg_NP	PDI_NP	G_NP $\times 10^5$	B_NP $\times 10^{-3}$	G_GP $\times 10^2$	B_GP $\times 10^{-1}$
2'45	12 Å	2.42	xxx	xxx	0	0	7.9	1.5
3'30	12 Å	2.83	7.2 nm	2.65	0.5	8	7.0	1.6
4'	11.6 Å	3.17	10.0 nm	4.12	1.5	10	6.0	1.7
4'15	11.5 Å	3.06	10.3 nm	4.09	1.7	10	6.0	1.7
4'45	11.7 Å	3.39	10.7 nm	3.85	2.1	10	5.8	1.7
5'15	11.5 Å	3.14	12.0 nm	2.91	3.3	7.5	5.5	1.6
6'30	11.5 Å	3.34	13.1 nm	2.28	4.6	5.8	5.5	1.7
7'45	12 Å	3.84	14.0 nm	2.78	5.5	6.4	6.0	1.8
12'45	11.8 Å	4.21	15.0 nm	2.86	6.3	5.7	5.4	1.9
19'	12 Å	4.98	15.0 nm	2.72	5.9	5.1	5.4	2.1
25'15	12 Å	4.49	15.4 nm	3.15	6.0	5.4	5.7	2
REF 62'15	12 Å	4.65	15.0 nm	2.71	5.9	5.1	5.5	2

Tableau 10 : (gauche) Rayons de giration (Rg) et indices de polydispersité (PDI) des grains primaires (GP) et des nanoparticules (NP). (droite) Préfacteurs des régimes de Guinier (G) et Porod (B) pour les grains primaires (GP) et les nanoparticules (NP).

Pour commencer, il faut se rappeler que les courbes analysées sont renormalisées par rapport au nombre de grains contenus dans l'échantillon. Par conséquent, toutes les évolutions observées se font à quantité de grains primaires constante.

Les rayons de giration caractéristiques des grains ne changent pas au cours de la synthèse : ils semblent apparaître directement à leur taille finale (« pop-corns »). Cela confirme que leur croissance est trop rapide pour être détectée. Toutefois, l'augmentation de l'indice de polydispersité (PDI) indique un changement de forme : les grains s'allongent au cours de la réaction. La quatrième colonne de ce tableau confirme l'augmentation en taille des nanoparticules au fur et à mesure de la synthèse. Ce grossissement a lieu essentiellement dans les dix premières minutes. La dispersion en taille des nanoparticules évolue de manière intéressante : le PDI passe par un maximum (vers 4 minutes) puis il décroît. Lorsque les

nanoparticules grossissent, la dispersion est large. Ensuite, elle se resserre. Il semblerait donc que la taille finale des nanoparticules soit calibrée d'une façon ou d'une autre. Ce phénomène peut s'expliquer par un mécanisme de croissance par agrégation de grains primaires mais pas uniquement. Imaginons que les positions des sites de nucléation soient prédéfinis à la manière d'un damier (croix rouges sur la Figure 63). Pour les premiers germes, la probabilité de nucléer à coté d'un autre est très faible. Avec l'avancement de la réaction, le nombre de sites disponibles diminue ; il est donc plus fréquent de nucléer à coté de voisins. Finalement, ce que l'on mesure, est l'apparition successive de petits objets qui forment des agrégats de plus en plus gros.

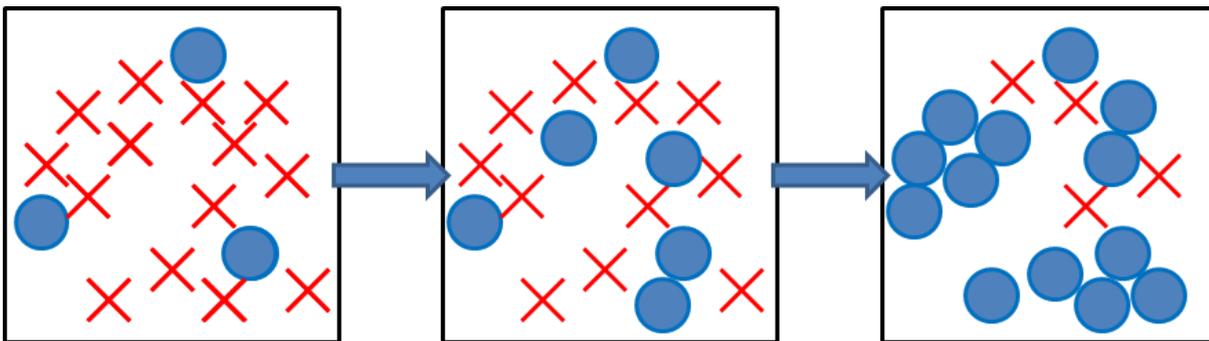


Figure 63 : Formation des grains primaires (disques bleus) sur des sites de nucléation prédéfinis (croix rouges).

Dans l'ensemble, les facteurs de Guinier (G) et de Porod (B) regroupés dans la partie droite du **Tableau 10** confirment ces tendances. Ils permettent même une analyse plus fine du mécanisme de formation des nanoparticules. L'augmentation en taille d'un objet et donc de son volume se traduit par une augmentation de G au cours du temps. De son côté, le facteur B rend compte de l'interface totale cristaux/solvant. De façon simple, il est proportionnel à la somme des surfaces de tous les objets diffusants. Pour une quantité de matière donnée, plus les objets sont petits, plus B est important.

Grâce à la renormalisation, la quantité de grains est la même pour chacune des mesures; leur analyse en est simplifiée. L'évolution de B_{GP} indique donc une augmentation de surface des grains à nombre fixé. Les cristaux s'allongent au cours de la réaction. Globalement, la valeur de G_{GP} ne varie pas : le volume des grains primaires est conservé tout le long de la synthèse. Les deux premières valeurs, correspondant aux temps les plus courts, sont plus élevées car, à ce stade, les agrégats sont encore petits et se confondent avec le signal des grains primaires. Ces valeurs prennent donc en compte un volume moyen représentant un peu plus d'un grain.

Au cours du temps, la taille et le nombre de nanoparticules augmentent. Il y a donc un double effet d'augmentation de la surface développée totale des nanoparticules avec leur nombre (B_{NP} augmente) et une diminution du rapport S/V avec leur grossissement (B_{NP} diminue). De ce fait, deux régimes peuvent être distingués. Au début, l'augmentation de B_{NP} indique un processus de croissance grain par grain : de nouvelles nanoparticules sont formées. Globalement, l'intensité du Porod (B_{NP}) est en ϕ^*S/V . Pour ce premier régime, les

nanoparticules formées ont toutes le même volume V et la même surface S , ce qui change c'est la fraction volumique en particules ϕ : B_{NP} augmente. Puis, un second régime apparaît au cours duquel le volume total des nanoparticules ne change pas. Elles sont toutes formées et seul leur rayon augmente. Par conséquent, B_{NP} diminue (ϕ est constant ; S/V diminue). Ce type d'évolution est en accord avec une augmentation du volume des objets par fusion de deux nanoparticules ou plus. Au cours de la synthèse, ces deux mécanismes ont lieu. Le premier est majoritaire vers 3-4 minutes de synthèse. Assez vite, le second domine. Pour en finir avec ce tableau, l'augmentation de G_{NP} avec le temps est l'impact direct du grossissement des particules.

Grâce à cette étude, il est possible d'établir une chronologie de la structuration d' $YVO_4:Eu$. Premièrement, des grains primaires sont produits rapidement et en grande quantité. C'est ensuite que les premières nanoparticules sont détectées. La taille de ces dernières augmente au cours de 7 premières minutes pour atteindre un rayon de giration de 15 nm. Bien que ce soit une explication possible, nous ne pouvons pas dire avec certitude qu'il s'agit d'une réelle agrégation de grains libres en solution et de fusion de particules en agrégats plus gros. Les mêmes évolutions discutées peuvent être causées par un phénomène de formation d'agrégats par apparitions juxtaposées de nouveaux grains. Est-ce une seule cinétique (damier) ou deux cinétiques différentes qui se recouvrent (agrégation) ? Le suivi d'une cinétique ralentie sur synchrotron dans la section suivante va nous permettre de trancher entre ces deux hypothèses.

Impact sur le mécanisme du ralentissement de cinétique C500

Une étude similaire à la précédente a été réalisée pour la cinétique ralentie C500. Pour des contraintes de temps de faisceau, cette synthèse a été elle aussi suivie pendant 1 heure. Elle n'a donc pas été complète. L'avancement de cristallisation C500 a été calculé en réalisant un ajustement de la zone WAXS. Celui-ci a été comparé avec celui obtenu pour la C300. Un facteur de dilatation temporelle de 8.5 permet de faire correspondre les deux évolutions. La Figure 64 rend compte de ce résultat.

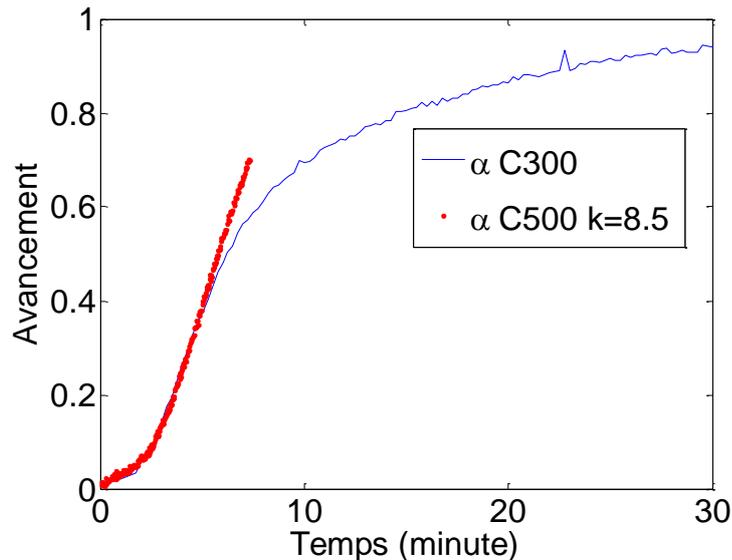


Figure 64 : Avancement relatif C500 par rapport à C300 compressé en temps (k=8.5).

Sur celle-ci, l'avancement maximal de la C500 est estimé par rapport à celui de la C300. Il semble donc que la première étape de ces synthèses, la production de grains, soit comparable dans le mécanisme mais plus ou moins rapide selon la quantité de KOH introduite. Ces courbes sont très similaires à celles obtenues lorsque les apparitions de fluorescence ont été comparées pour les différentes cinétiques ralenties (Figure 35).

En ce qui concerne la formation des nanoparticules, l'étude qualitative de la partie SAXS indique un facteur de ralentissement légèrement plus faible pour la formation des nanoparticules (k=6) que pour la production des grains primaires (k=8.5). Ces différences de vitesses mesurées font pencher du côté de l'agrégation de grains libres. En effet, pour l'hypothèse des sites de nucléation prédéterminés, il n'existe qu'un seul processus : la production de grains. Le facteur de ralentissement devrait donc être identique.

L'étude de cette cinétique ralentie par diffusion des rayons X a permis de mettre en évidence des facteurs de ralentissement différents pour la production de grains et de particules. Cela indique que la formation des nanoparticules se faisait plus probablement par agrégation de grains libres en solution que par production de grains au niveau de sites prédéterminés.

Étude de l'agrégation : passage d'une solution de grains libres à des nanoparticules

Nous venons de voir que les nanoparticules se formaient probablement par agrégation de grains libre en solution. Dans cette partie nous allons essayer de caractériser le passage de ces grains primaires d'un état libre en solution à l'état agrégé en nanoparticules. Pour cela, il faut commencer par estimer le nombre de grains par particule Z au cours du temps. Les deux équations proposées par Beaucage⁴⁶ ont été adaptées à nos échantillons. Elles prennent désormais en compte la possibilité qu'une partie des grains peut être libre en solution (voir annexe 1). La première équation est la suivante.

$$\frac{Z^2}{Z + \varepsilon} = \frac{G_{NP}}{G_{GP}} \quad (15)$$

Avec Z le nombre de grains primaires dans une nanoparticule

ε le nombre de grains primaires libres normalisé par le nombre de particules

G_{NP} et G_{GP} les facteurs de Guinier des deux objets

La seconde, basée sur le rapport des masses des objets, est plus directe.

$$Z = \left(\frac{R_{gNP}^2}{R_{gGP}^2} \right)^{\frac{3}{2}} \phi^* \quad (16)$$

Avec ϕ^* la fraction volumique de grains primaires dans la particule

R_{gNP} et R_{gGP} les rayons de giration des deux objets

Bien que l'estimation de Z par l'équation (16) donne un poids légèrement plus important aux grosses particules que celle par l'équation (15), nous faisons l'hypothèse que les Z donnés par ces deux équations sont égales. En injectant l'équation (16) dans l'équation (15), puis en remplaçant les valeurs des R_g et des G des grains et des nanoparticules par les résultats de la synthèse standard (Tableau 10), les valeurs $\phi^* = 61\%$ et $\varepsilon = 133$ sont obtenues. Grâce à ces valeurs, il est possible d'obtenir le nombre moyen de grains dans une particule Z au cours du temps. Les valeurs de Z obtenues sont tracées sur la Figure 65 et regroupées dans le Tableau 11.

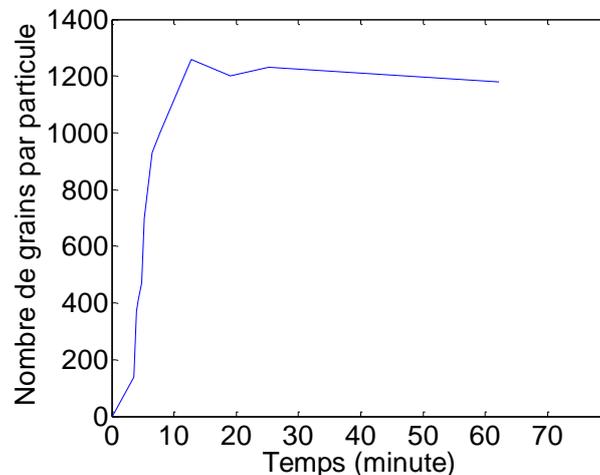


Figure 65 : Nombre de grains par particule Z en fonction du temps au cours de la synthèse standard.

Temps	3'30	4'	4'15	4'45	5'15	6'30	7'45	12'45	19'	25'15	62'15
Z	140	370	410	470	700	930	1000	1260	1200	1230	1180

Tableau 11 : Nombres de grains par nanoparticule calculés en prenant $\phi^* = 61\%$ et $\epsilon = 133$.

La valeur de ϕ^* utilisée (0.61) est très éloignée de celle obtenue précédemment avec les théorèmes généraux (0.4). Cet écart peut s'expliquer par la présence de grains libres en solution. En effet, le calcul de ϕ^* effectué précédemment à partir de l'invariant partiel fait l'hypothèse implicite que tous les grains primaires font partie intégrante de nanoparticules.

Pour aller plus loin, il est intéressant de raisonner plutôt avec la fraction de grains libres ξ par rapport au nombre de grains total plutôt que la fraction de grains libres par particule ϵ . Elle peut être calculée de la façon suivante.

$$\xi = \frac{\epsilon}{Z + \epsilon} \quad (17)$$

Avec Z le nombre de grains par particule et ϵ le nombre de grains libres par particule

Ce calcul a été effectué à partir des valeurs du **Tableau 11** et pour $\epsilon = 133$. Les résultats sont rassemblés dans le **Tableau 12**.

Temps	3'30	4'	4'15	4'45	5'15	6'30	7'45	12'45	19'	25'15	62'15
ξ	50%	27%	24%	22%	16%	13%	12%	9%	10%	10%	10%

Tableau 12 : Évolution au cours du temps de la fraction de grains libres ξ par rapport au nombre total de grain.

Les évolutions au cours du temps du nombre de grains par nanoparticule et de la fraction de grains libres sont tracées sur la **Figure 66**. Au début, une quantité importante de grains libres en solution est mesurée. Vers 3 minutes et 30 secondes, la moitié des grains sont libres tandis que les cinquante autres pourcents sont déjà agrégés. Assez vite, la quantité ξ décroît et tend vers une valeur de l'ordre de 10%. La précision de cette mesure ne permet pas de dire s'il reste vraiment autant de grains libres ou pas. Néanmoins, une quantité non négligeable de grains libres sont visible sur les clichés de microscopie du suivi de la synthèse ralentie (**Figure 42** droite).

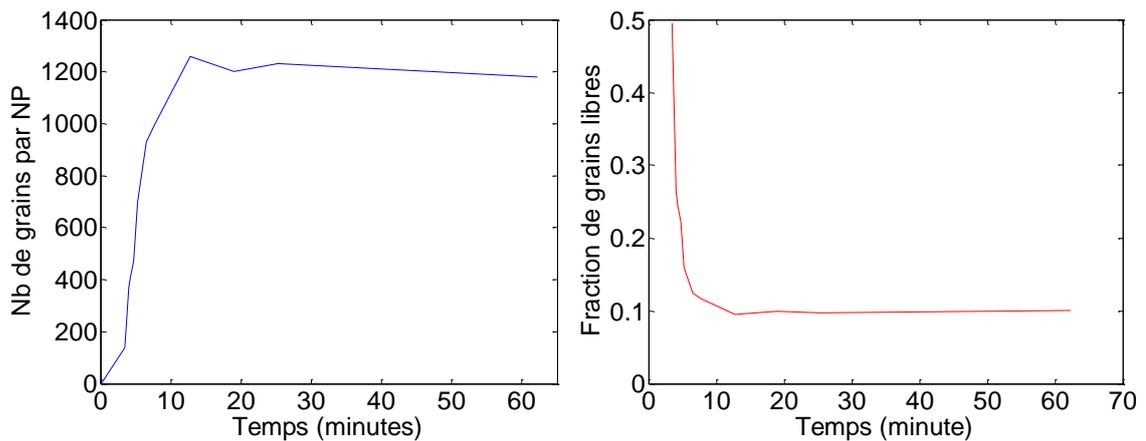


Figure 66 : Gauche : nombre moyen de grains dans une nanoparticule au cours du temps. Droite : fraction de grains libres en solutions ξ avec ϕ^* et ε fixés (rouge).

Nous avons réalisé ici un suivi au cours du temps de la fraction de grains libres en solution ξ et du nombre de grains par particule Z . Au début de la réaction, la fraction de grains libres est très forte. Puis, elle diminue au cours de la formation de nanoparticules par agrégation. Elle tend finalement vers une valeur non nulle. A cause de la polydispersité des objets, la fiabilité de cette mesure est limitée. Cependant, la présence de grains libres sur les clichés MEB pris au cours de la synthèse ralentie C600 ainsi qu'à l'état final tend à valider ces tendances.

Au cours de cette étude aux temps longs de la cinétique de formation standard, un grand nombre de résultats concernant les différentes étapes de cristallisation et de structuration de la phase $YVO_4:Eu$ ont été obtenus. Les courbes représentant l'évolution en taille des nanoparticules, en nombre des grains primaires et de la fraction de grains libres tracées sur la Figure 67 permettent de résumer la plupart des résultats : la production de grains est un processus lent qui continue à se dérouler en parallèle de la formation des nanoparticules par agrégation, qui elle est plus rapide. Il apparaît donc que la limitation en taille des particules n'est pas due à la déplétion en grains primaires.

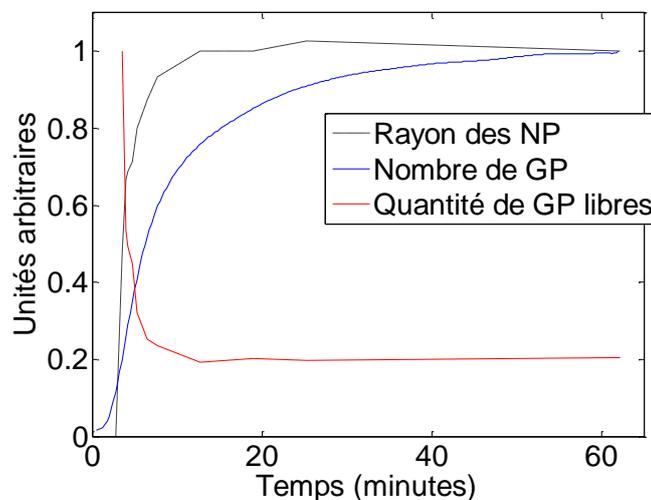


Figure 67 : Évolutions en taille des nanoparticules (tirets noirs), en nombre des grains primaires (trait plein bleu) et de la fraction de grains libres (trait plein rouge) au cours de la formation d' $YVO_4:Eu$. Toutes ces courbes sont normalisées à 1, elles montrent donc uniquement la cinétique d'évolution.

III.4.c Mécanisme de formation des nanoparticules d'YVO₄ dopé Eu

A ce stade, il est possible de proposer un mécanisme de formation des nanoparticules d'YVO₄ dopé europium basé sur l'étude cinétique précédente. Dans des temps très courts ($t < 400$ ms), un précipité d'hydroxyde d'yttrium, d'europium et de vanadate se forme par olation. Celui-ci présente probablement des liaisons (Y,Eu)-(OH)-V permettant une luminescence de l'europium sous excitation UV. Ce précipité est vu comme une sorte d'amorphe polymérique 3D présentant deux tailles caractéristiques de l'ordre de 15 et 1.5 nm (**Figure 68-1**). A ces échelles, la densité du précipité est comparable à celle des nanoparticules finales.

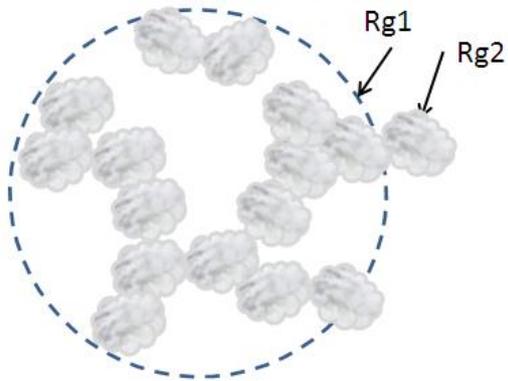
Ensuite, des grains primaires cristallins font leur apparition. Leur taille caractéristique initiale élevée, extraite des pics de diffraction, prouve que ces grains grossissent très rapidement dans un premier temps puis n'évolue quasiment plus ensuite. Ils apparaissent avec une taille de l'ordre de 5 nm de diamètre. La détection concomitante du signal SAXS des grains primaires et WAXS des cristallites impose que ces grains, une fois formés, sont entourés de solvant et pas d'amorphe. Sinon, ils seraient pas visibles au SAXS. Par conséquent, nous pouvons penser à deux scénarios : soit les grains primaires se forment à partir de précurseurs libres en solution dû à l'équilibre de précipitation, soit ils résultent de la cristallisation des objets amorphes de ~1.5 nm détectés dans le précipité initial (**Figure 68-2**). La nuance dans ce dernier point est que, localement, cet objet amorphe se densifie légèrement et adopte une forme relativement sphérique. Par conséquent, il est entouré de solvant et le contraste est suffisant pour qu'il soit détecté en SAXS. Ce qui ne serait pas le cas si une fraction interne d'un volume amorphe cristallisait.

Finalement, ces grains primaires s'agrègent en nanoparticules plus massives. Celles-ci grossissent au cours du temps à la fois par ajout de grains libres en solution et par fusion de petits agrégats de grains (**Figure 68-3**). Cette étape se déroule en parallèle de la production des grains primaires. Il y a donc de l'amorphe structuré, des grains libres et des nanoparticules agrégées en solution. Les clichés MET des échantillons finaux, présentant une probabilité importante d'avoir des grains au sein d'une même particule en axe de zone, tendent à dire que cette agrégation n'est pas purement aléatoire. Elle est partiellement orientée. De plus, la taille finale de ces nanoparticules semble être contrôlée par un processus non identifié d'interaction entre les grains. Une des pistes est qu'il existe un potentiel attractif entre les grains qui se transforme en potentiel répulsif au-delà de ~10 grains. De cette façon, l'agrégation limitée en particules d'environ 1000 grains peut être justifiée.

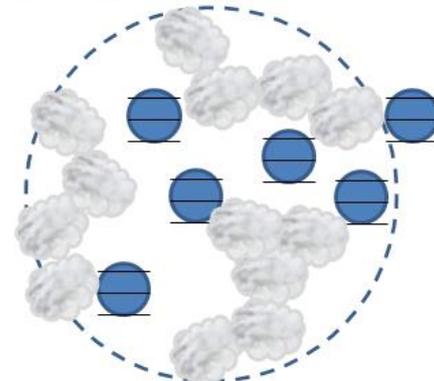
En parallèle, les grains primaires continuent de mûrir et de devenir de plus en plus anisotropes. Par conséquent, les nanoparticules obtiennent une forme sphéroïdale (**Figure 68-4**). Cette poussée, dans une direction préférentielle, peut être la raison de l'alignement des grains.

Le schéma bilan de la **Figure 68** s'efforce de résumer au mieux les résultats précédents.

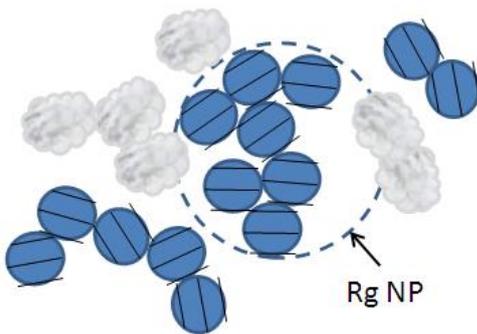
1-Précipitation d' un amorphe polymérique 3D $Y(OH)_xVO_3$



2-Formation des premiers grains sphériques



3-Début de l'agrégation et de l'allongement des grains



4-Formation de nanoparticules calibrées

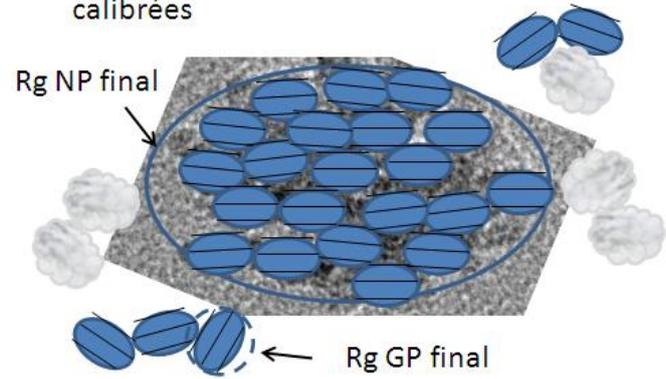


Figure 68 : Schéma bilan du mécanisme de formation des particules d' YVO_4 dopé europium.

Conclusions

Dans cette première partie, nous avons étudié la formation de nanoparticules d'YVO₄:Eu par suivi cinétique d'apparition de fluorescence et de signal de diffusion des rayons X. L'objectif était de résoudre leur mécanisme de formation en se basant sur ces différentes mesures au cours du temps. Pour cela, la structure des objets finaux issus de cette synthèse a été caractérisée finement par ces mêmes techniques. Les nanoparticules ont une structure à deux niveaux. Elles sont vues comme étant des agrégats de ~40 nm formés de grains primaires ~5 nm. Chacune de ces deux unités a une forme légèrement anisotrope et peut être résolue par des mesures de diffusion des rayons X.

En revanche, le temps d'acquisition nécessaire à ces mesures est trop important pour effectuer un suivi cinétique de formation de ces particules en laboratoire. Il a donc été réalisé un ralentissement de cinétique par ajout de base dans la solution de précurseurs en orthovanadate. Les objets obtenus en réalisant ces synthèses ralenties ont été caractérisés et comparés aux particules standards. Les structures sont comparables : les particules peuvent toutes être vues comme des agrégats de grains primaires. Bien que le ralentissement de cinétique tend à faire croître en taille les grains ainsi que les nanoparticules, le mécanisme de formation de ces objets ne nous a pas semblé sensiblement changé en ajoutant de la base. C'est pourquoi nous avons effectué un premier suivi par diffraction des rayons X et imagerie électronique par prélèvement d'une synthèse ralentie au cours du temps. Les résultats obtenus nous ont permis de proposer une hypothèse concernant la formation des grains primaires. Ils apparaissent et atteignent très rapidement une taille ~5 nm et ne grossissent pratiquement pas ensuite. En revanche, le suivi de formation par diffusion des rayons X de cette cinétique ralentie n'a pas été concluant. Le rapport signal sur bruit au laboratoire était encore trop faible.

Nous avons donc décidé de nous déplacer sur synchrotron afin de suivre la structuration de ces particules au cours de leur formation. L'avantage principal de ce grand instrument est que son flux de photons est très important. Il a donc été possible d'effectuer ce suivi sur la synthèse standard. Après une quantité importante de traitement de données, nous avons confirmé que les grains primaires n'évoluaient pratiquement pas en taille une fois qu'ils étaient détectés et que les nanoparticules grossissaient au cours du temps. Le mécanisme de formation de ces nanoparticules proposé est une agrégation limitée. De plus, l'analyse du précipité initial aux temps courts a permis d'identifier une structure polymérique présentant deux tailles caractéristiques et de proposer des hypothèses sur sa formule chimique. Un passage de cet amorphe structuré en cristallites d'YVO₄:Eu par déshydratation est envisagé. Toutefois, l'existence d'un lien direct entre la structure de l'amorphe et la taille des grains n'a pas pu être clairement montrée. C'est probablement dans cette direction qu'il faut chercher pour pouvoir modifier la synthèse pour obtenir des particules très poreuses ou très bien cristallisées.

Perspectives

Plusieurs pistes d'études ont été envisagées pour la suite de ce travail. Les deux principales sont présentées rapidement ci-dessous.

1-L'idée d'avoir un lien direct entre la structure de l'amorphe initial et les grains primaires finaux est intéressante. Elle pourrait par exemple expliquer les différences structurales constatées avec la marque du précurseur en orthovanadate. Ce qui a été remarqué pour le moment à ce sujet est que la taille finale des nanoparticules est identique mais les cristaux internes sont plus ou moins gros. La mesure de diffusion d'une synthèse réalisée avec un précurseur Aldrich, menant aux grains les plus gros, est tracée en Figure 69.

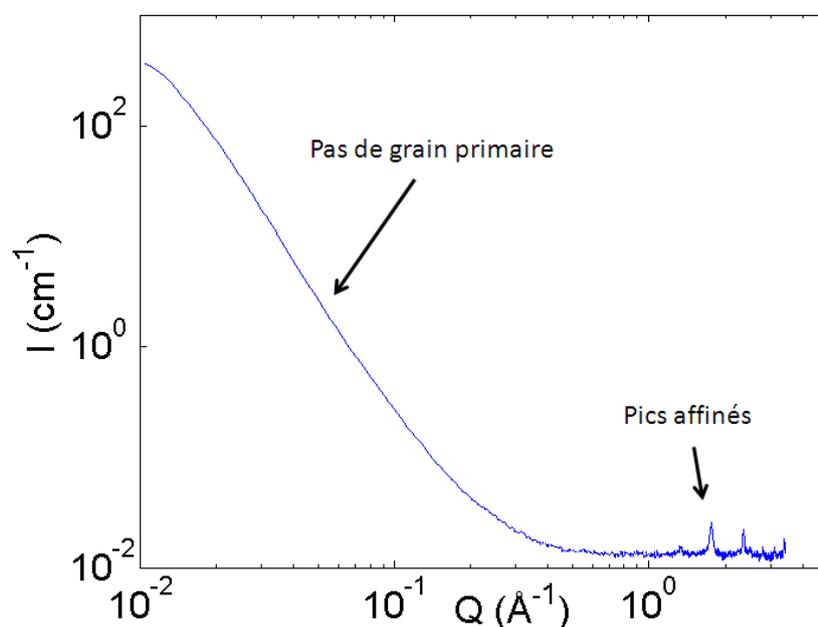


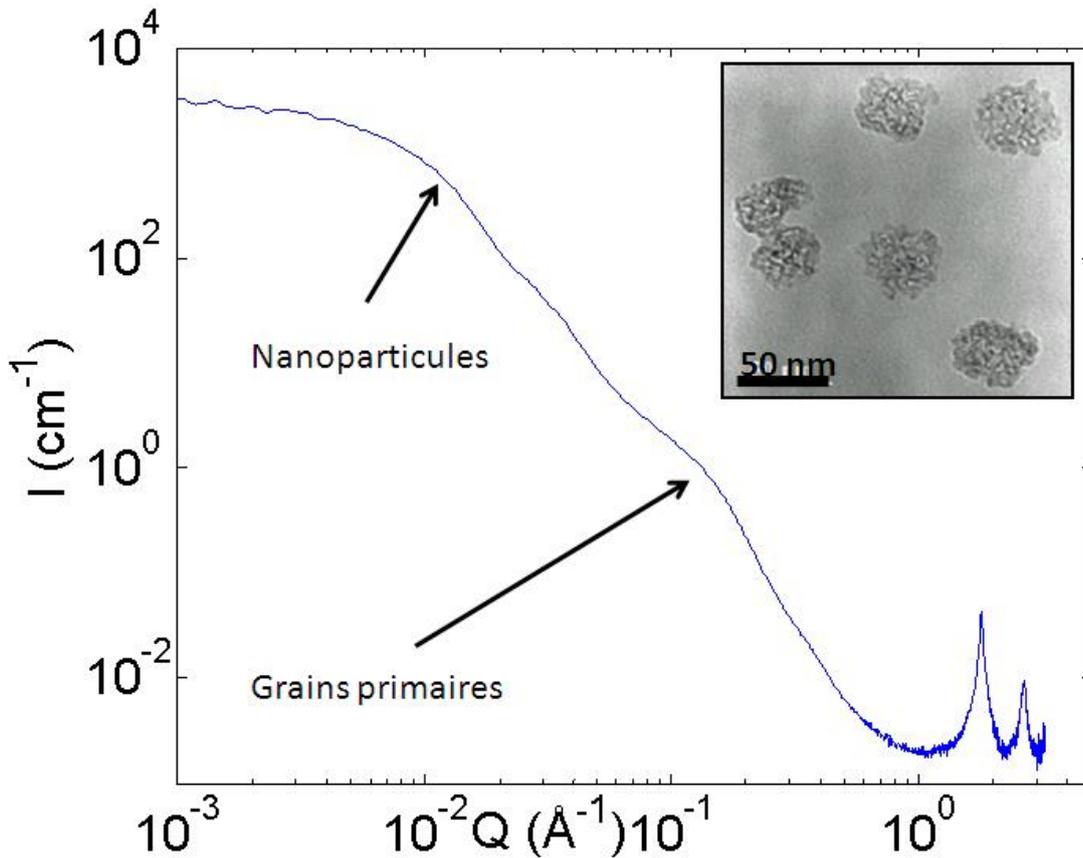
Figure 69 : Diagramme de diffusion de nanoparticules $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ fabriquées à partir de précurseurs Aldrich.

Sur cette mesure, aucun grain primaire n'est visible et les domaines de cohérence extraits du WAXS sont proches de la taille de la nanoparticule. Expérimentalement, l'aspect visuel du précipité initial est différent. Il semble beaucoup plus floconneux que pour les synthèses utilisant le précurseur Acros, discutées dans le corps de la partie I. Les résultats actuels ne sont pas suffisants pour expliquer les raisons de ces différences structurales. Il serait intéressant de creuser dans cette direction liant le précipité initial et les grains finaux afin de pouvoir guider la synthèse vers une structure plus ou moins bien cristallisée.

2-D'un autre côté, le suivi cinétique par la technique de diffusion présentée dans la première partie de ce manuscrit peut être appliqué à d'autres particules à structures comparables comme par exemple des particules de ZrO_2 ⁶⁴ ou TiO_2 afin de pouvoir décrire leur mécanisme de

⁶⁴ D. Carriere, M. Moreau, P. Barboux, J. P. Boilot, O. Spalla *Langmuir* 20, 3449 (2004)

formation. Le diagramme de diffusion de particules de dioxyde de titane présentant une structure hiérarchique a été mesuré. Il est présenté ainsi qu'un cliché MET de ces particules en Figure 70.



Ces particules de TiO₂ présentent une structure hiérarchique comparable aux nanoparticules d'YVO₄:Eu étudiées. Elles seront utilisées en tant que matériau modèle dans la partie suivante traitant du dépôt par pulvérisation de couches minces de nanoparticules.

Partie II :
Application en
couches minces
déposées par
pulvérisation

Introduction

Les couches minces sont des revêtements dont l'épaisseur est comprise entre quelques atomes et une dizaine de microns. Elles permettent de conférer à un substrat de nouvelles propriétés. Parmi beaucoup d'autres, l'exemple du traitement antireflet des verres de lunettes en est une illustration. Ces couches optiquement actives sont intéressantes pour de multiples applications comme la photocatalyse,^{65,66} le photovoltaïque^{67,68,69} et l'éclairage.⁷⁰

Dans cette partie, nous nous intéresserons plus particulièrement à la fabrication et la caractérisation de couches minces luminescentes transparentes. Les applications visées sont diverses. Selon le type de luminophore utilisé, la conversion de lumière pourra se faire de l'UV au visible ou de l'infrarouge au visible par upconversion. Nous avons vu au début du manuscrit que l'efficacité de luminescence pouvait dépendre de la cristallinité des particules et de leur quantité. Les épaisseurs des couches visées pourront donc varier selon l'application souhaitée. Les enjeux de cette étude sont de réaliser des couches luminescentes épaisses et transparentes.

Pour réaliser des dépôts de films, plusieurs types de techniques peuvent être utilisés. Tout d'abord, il existe des procédés dits « physiques » tels que les dépôts PVD, CVD, ou bien encore l'épitaxie par jet moléculaire. Avec ces techniques, l'épaisseur des couches obtenues est très bien calibrée. En revanche, elles nécessitent des équipements lourds et il peut y avoir des problèmes de compatibilité avec certains substrats.

Un second type de technique largement employé est le dépôt par voie liquide. Dans ce cas, le matériau à déposer est en solution. Les techniques les plus utilisées en laboratoire sont le trempage (« dip-coating ») et l'enduction centrifuge (« spin-coating »). Grâce à elles, il est possible d'utiliser nos solutions colloïdales de nanoparticules et d'y ajouter simplement un précurseur polymérique qui condensera en matrice hôte (liant). Cependant, des épaisseurs supérieures à 1 μm ne sont que difficilement obtenues avec ces techniques.⁷¹ Une autre de leurs limites est que la majorité de la solution préparée est perdue. De plus, les gammes de taille et de forme des substrats employables sont réduites. Au contraire, le dépôt par spray (ou pulvérisation) permet de réaliser facilement des couches plus épaisses et sur tous types de substrats : différentes formes, différentes tailles et même sur des substrats flexibles. Un autre

⁶⁵ A. Mills, G. Hill, S. Bhopal, I. P. Parkin, S. A. O'Neill *J. Photochem. Photobiol.* 160, 185 (2003)

⁶⁶ E. Allain, S. Besson, C. Durand, M. Moreau, T. Gacoin, J. P. Boilot *Adv. Funct. Mater.* 17, 549 (2007)

⁶⁷ H. Lindström, A. Holmberg, E. Magnusson, L. Malmqvist, A. Hagfeldt *J. Photochem. Photobiol.* 145, 107 (2001)

⁶⁸ I. Gur, N. A. Fromer, M. L. Geier, A. P. Alivisatos *Science* 310, 462 (2005)

⁶⁹ A. Shalav, B. S. Richards, T. Trupke, K. W. Krämer, H. U. Güdel *Appl. Phys. Lett.* 86, 013505 (2005)

⁷⁰ T. Zhu, K. Shanmugasundaram, S. C. Price, J. Ruzyllo, F. Zhang, J. Xu, S. E. Mohney, Q. Zhang, A. Y. Wang *Appl. Phys. Lett.* 92, 023111 (2008)

⁷¹ P. Jiang, M. J. McFarland *J. Am. Chem. Soc.* 126, 13778 (2004)

avantage est que cette technique n'implique pas de perte de matière : la majorité de la matière pulvérisée se retrouve sur le substrat. Finalement, cette technique est facilement transposable à l'industrie. C'est pour toutes ces raisons que nous avons choisi de réaliser nos couches minces luminescentes par spray.

Afin d'obtenir des couches transparentes, de petites particules ainsi que des liants sont utilisés.⁷² Dans notre étude, nous ne préférons pas diluer nos particules dans une matrice. Par conséquent, nous nous sommes intéressés à réaliser des dépôts par pulvérisation des solutions colloïdales issues des synthèses exposées précédemment. Les références dans la littérature traitant de la technique de dépôt de couches minces transparentes par spray sont peu nombreuses.^{73, 74} Lorsque les épaisseurs déposées augmentent, un problème de fissuration apparaît assez vite. Celui-ci est associé à un effet de contraintes capillaires.⁷⁵ Des études récentes ont montré la possibilité de réaliser par spray des couches de TiO_2 utilisées comme électrodes dans des cellules solaires à colorants.⁷⁶ Des épaisseurs de couches sans fissure de $13.5 \mu\text{m}$ ont été obtenues.⁷⁷

Pour ces raisons, nous avons décidé de commencer ce travail en développant notre propre technique de dépôt par pulvérisation de couches minces à base de nanoparticules. Cette étude a été faite sur des nanoparticules de TiO_2 commerciales. Celles-ci sont très comparables en taille aux vanadates d'yttrium luminescents synthétisés au laboratoire et elles sont disponibles dans des quantités beaucoup plus importantes. Puis, nous appliquerons ces résultats pour réaliser des couches minces à base d' YVO_4 présentant des propriétés contrôlées de diffusion de la lumière et de luminescence.

⁷² G. Wicht, R. Ferrini, S. Schüttel, L. Zuppiroli *Macromol. Mater. Eng.* 295, 628–636 (2010)

⁷³ D. Vak, S. S. Kim, S. H. Oh, S. I. Na, J. Kim, D. Y. Kim *Applied Physics Letters* 91, 081102 (2007)

⁷⁴ H. Ogihara, J. Xie, J. Okagaki, T. Saji *Langmuir* 28, 4605 (2012)

⁷⁵ K. B. Singh, L. R. Bhosale, M. S. Tirumkudulu *Langmuir* 25, 4284 (2009)

⁷⁶ R. Rao, V. Dutta *Solar Energy Mater. Sol. Cells* 91, 1075 (2007)

⁷⁷ J. Halme, J. Saarinen, P. Lund *Solar Energy Mater. Sol. Cells* 90, 887 (2006)

IV-Réalisation de couches minces par pulvérisation de solutions colloïdales de nanoparticules de TiO₂

Dans la littérature, la technique de dépôt par pulvérisation de solution colloïdale de nanoparticules ne semble pas optimisée. Les effets de la température, de l'ajout de tensio-actif en tant que paramètres de dépôts ne sont pas clairs. Les protocoles indiqués ne permettent pas la réalisation de couches d'épaisseurs variables, transparentes et sans fissures. Par conséquent, il faut les déterminer. Pour cela, la base de la technique de spray a été reprise en étudiant le séchage des gouttes. Bien que l'objectif final soit de réaliser des couches luminescentes à base de particules d'YVO₄ dopé, l'étude a été menée sur des nanoparticules de TiO₂ dont les propriétés structurales sont comparables. Les résultats seront donc facilement transposables aux particules luminescentes au prochain chapitre.

IV.1 Optimisation de la technique de dépôt

IV.1.a Base de la pulvérisation par aérographe

Pour réaliser ces couches, un aérographe de maquettiste commercial a été utilisé (Talon Paasche). Semblable à un pistolet à peinture, il permet de déposer de façon relativement homogène une solution. Le schéma du principe d'utilisation est indiqué sur la **Figure 71**. Sur ce modèle, la solution est contenue dans un réservoir ; l'alimentation se fait par gravité. Un conduit interne d'air comprimé permet de vaporiser la solution au niveau de la buse de sortie. Les débits de solution et d'air sont réglables. Au cours de la pulvérisation, des gouttelettes de solution sont projetées vers l'avant. Lorsqu'elles atterrissent sur un substrat, plusieurs phénomènes peuvent se produire.

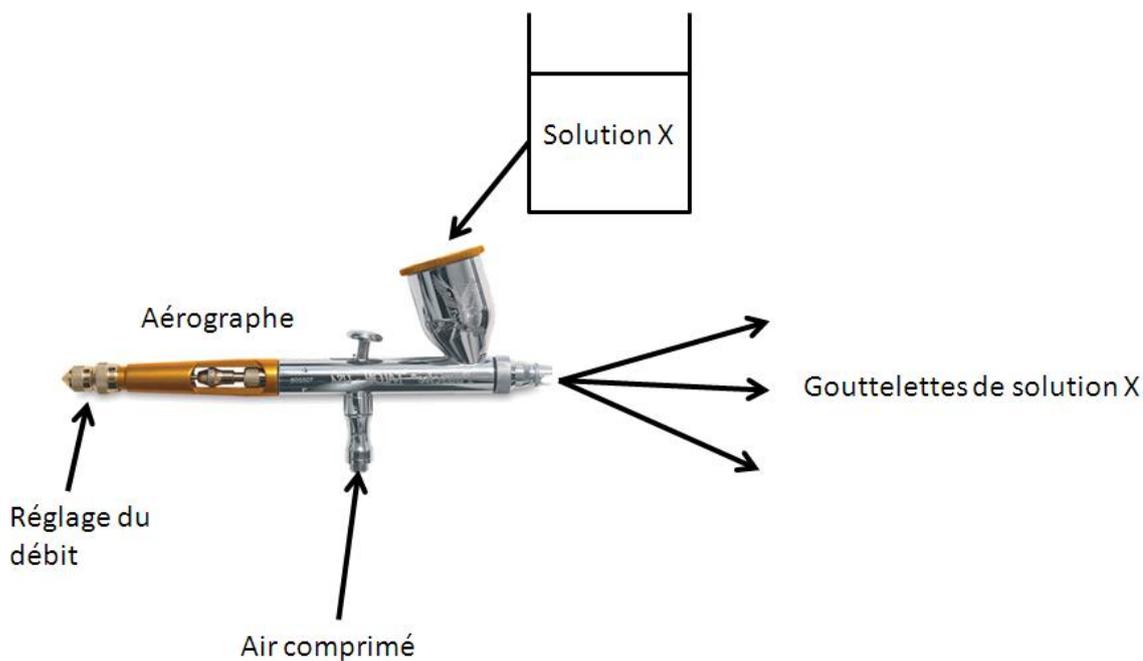


Figure 71 : Schéma de base du principe de l'aérographe.

Considérons une seule goutte. A son arrivée sur le substrat, elle peut soit couler sur le substrat et être déformée par la pression de l'air et la capillarité, soit s'évaporer de façon quasi instantanée. Lorsqu'une seconde goutte arrive, elle peut, dans le premier cas, coalescer ou bien faire un second impact dans le second cas. Par extrapolation, une multitude de gouttes produira un film liquide continu si les gouttes ne s'évaporent pas une à une. Celui-ci sera déformé par le flux d'air sortant du pistolet. Au final, les dépôts présenteront des marques de coulures indiquant des inhomogénéités d'épaisseurs dues au séchage. Un exemple est donné en **Figure 72**. Sur celle-ci, un film de nanoparticules présentant des traces de coulures est visible. Le dépôt a été réalisé sur un substrat de verre.

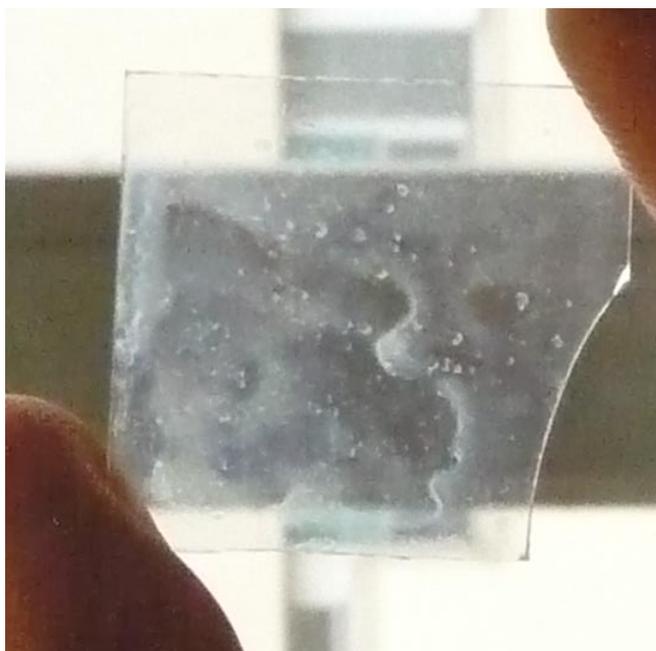


Figure 72 : Morceau de film présentant des coulures.

Si par contre, chaque goutte s'évapore au contact avec le substrat, alors aucune coulure ne sera visible. C'est dans ces conditions que les films minces ont été réalisés. Expérimentalement, il suffit de chauffer le substrat à une température proche de celle d'ébullition du solvant et de maintenir un débit de solution raisonnable (~ 0.1 mL/min).

Dans cette première approche de la pulvérisation par pistolet aérographe, nous avons vu que pour réaliser des dépôts homogènes, il fallait se placer dans des conditions telles que chacune des gouttes sèche rapidement à l'impact avec le substrat. De cette façon, les coulures intempestives peuvent être évitées. Finalement, le dépôt par aérographe est une question de séchage de goutte. C'est pourquoi, la suite de notre étude consiste en l'étude du séchage de gouttes de solutions colloïdales.

IV.1.b Séchage de gouttes

Afin d'optimiser la technique de dépôt par spray, il s'est avéré pertinent de s'intéresser à la dynamique de séchage de gouttes. Assez rapidement, nous avons été confrontés à l'effet de la tache de café. Ce phénomène empêche un dépôt homogène du soluté au cours du séchage d'une solution. Par conséquent, les couches déposées par pulvérisation seront inhomogènes. Cet aspect est assez bien documenté dans la littérature. Il sera résumé ci-dessous.

Effet tache de café : découverte

Ce qui est appelé l'effet tache de café est, par analogie, la forme que prend le dépôt de soluté après séchage d'une goutte de solution. Celui-ci a été découvert et étudié par Deegan *et al.* en 1997.⁷⁸ Plusieurs exemples des résultats de ce processus sont indiqués en Figure 73.

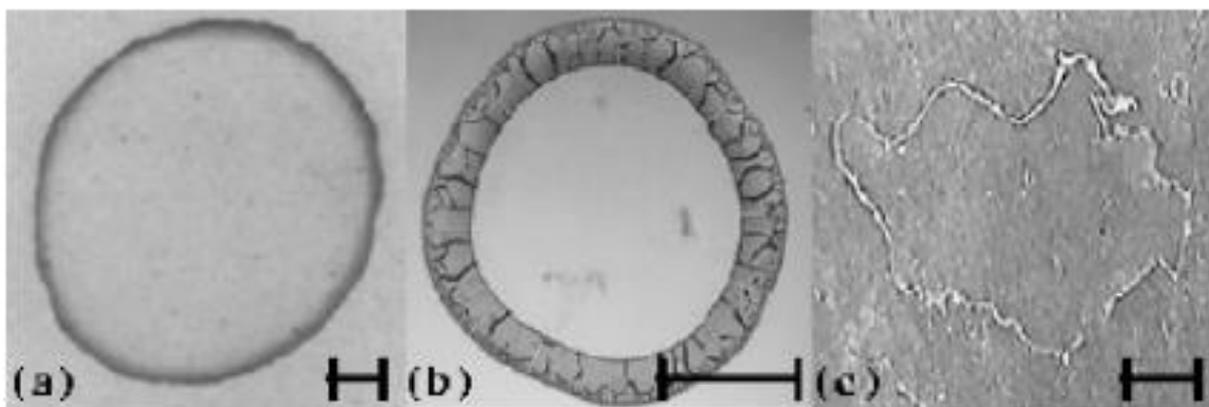


Figure 73 : Mise en évidence de l'effet tache de café par Deegan *et al.* pour des solutions de café (a), de microbilles de polystyrène (b) et pour une solution saline (c). La barre d'échelle mesure environ 1 cm.⁷⁹

Au cours de leur étude, ils se sont aperçus que des anneaux se formaient durant le séchage de différentes solutions. Une pléthore de substrats (métallique, verre, céramique...), de solvants (aqueux et organiques), de taille de solutés (moléculaire ou microniques) et de tailles de gouttes (1 mm à 15 cm) a été utilisée. De façon systématique, l'effet tache de café est présent au cours de ces séchages. De plus, les conditions de pression, d'humidité, de température, ni même la gravité ne semblent jouer de rôle...

Au cours du séchage de gouttes de solution, un effet incongru se manifeste. Celui-ci impose une organisation en forme d'anneau du soluté après dépôt d'une goutte et évaporation du solvant. Pour notre application en couches, il est clair que ces dépôts inhomogènes ne sont pas favorables. Cet effet « tache de café » semble ne pas dépendre des conditions de séchage, ni du solvant, ni du soluté. Il est donc nécessaire de comprendre ce phénomène afin de pouvoir le maîtriser.

⁷⁸ R. Deegan, O. Bakajin, T. F. Dupont, G. Huber, S. R. Nagel, T. A. Witten *Nature* 389, 827 (1997)

⁷⁹ R. Deegan, O. Bakajin, T. F. Dupont, G. Huber, S. R. Nagel, T. A. Witten *Physical Review E* 62, 1 (2000)

Effet tache de café : explication du phénomène

Afin d'expliquer ce phénomène, il suffit d'étudier l'évaporation du solvant au sein d'une goutte. Pour commencer, un cas idéal est considéré. Un schéma de coupe d'une goutte idéale de solvant pur est dessiné sur la Figure 74. La forme de la goutte est dictée par la tension de surface et le substrat est parfaitement plan. Durant le temps dt , une fraction de solvant s'évapore (zone bleue). Il a été montré que ce flux de solvant n'était pas identique en tout point sur la goutte. Celui-ci croît lorsque l'on se rapproche du point de contact triple entre le substrat, l'air et la goutte, pour lequel il diverge.⁷⁹ Les flèches bleues indiquent ce flux sortant. Par conséquent, le rayon de la goutte diminue (flèche rouge).

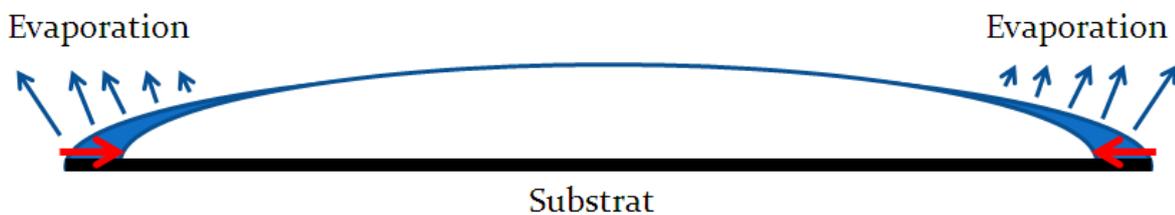


Figure 74 : Coupe d'une goutte idéale et processus de séchage. Durant le temps dt , la partie bleue de la goutte s'évapore. Par conséquent, le rayon de la goutte diminue (flèche rouge).

En prenant une goutte réelle de solution, le processus est différent. La forme de la goutte est toujours dictée par la tension de surface. Comme les essais expérimentaux ne semblent pas indiquer d'effet dû au substrat, il n'est pas pris en compte. Le flux d'évaporation est le même que précédemment. En revanche, le piégeage de la ligne de contact, au niveau du point triple sur la Figure 75, empêche le rayon de la goutte de diminuer. Au cours du séchage, la goutte s'aplatit. Ce point fixe peut être dû initialement à un défaut du substrat mais il est aussi lié à la présence de soluté qui agit comme un défaut à la surface en se déposant. Une goutte de solution a tendance à s'auto-piéger.

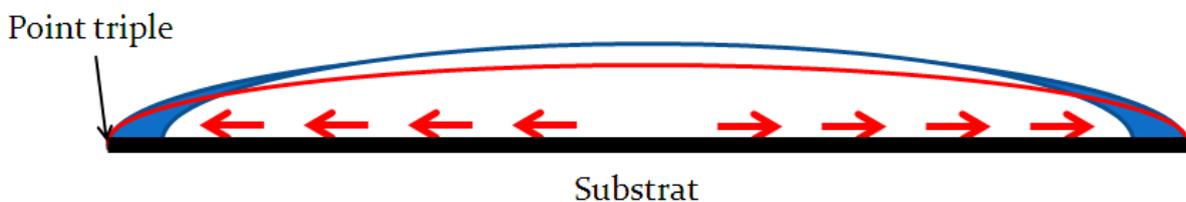


Figure 75 : Coupe d'une goutte réelle de solution et processus de séchage. Durant le temps dt , la partie bleue de la goutte s'évapore. Le point triple étant piégé, le rayon de la goutte reste fixe au cours du processus. Par conséquent, un flux de solvant (flèches rouges) se met en place.

Par conséquent, un flux net de solvant se met en place pour combler le déficit dû à l'évaporation. Il est indiqué par les flèches rouges de la Figure 75. C'est ce flux de solvant qui, entraînant les particules colloïdales au niveau des bords de la goutte, est responsable de l'effet tache de café. La Figure 76 en est la preuve. Sur celle-ci, il est possible de voir le mouvement radial de microbilles de polystyrène. Durant le séchage, poussées par le flux de solvant, elles

s'entassent en anneau. A la fin du processus, plus de 90% de la masse des objets est dans l'anneau.

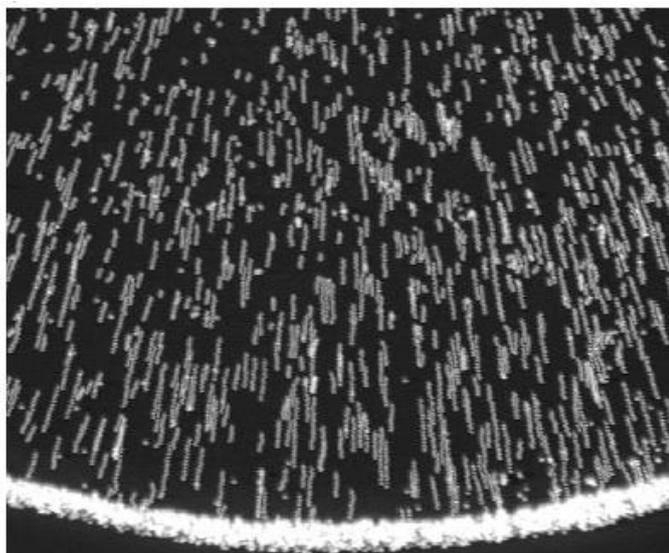


Figure 76 : Superposition de plusieurs photographies montrant le mouvement radial des microbilles au cours du séchage d'une goutte de solution. Elles vont du centre vers l'extérieur de la goutte où elles s'agglomèrent en anneau.⁷⁸

Le mystère de l'effet tache de café a été élucidé pour des particules micrométriques il y a une dizaine d'années par Deegan et al. Ils ont montré qu'il était causé par un flux de solvant induit par le piégeage de la ligne de contact. Ce piégeage est automatique dès que la goutte contient des particules. La forme de la goutte étant toujours dictée par la tension de surface, elle s'aplatit au cours du séchage. Dans la section suivante, nous allons vérifier si ce processus a lieu pour des gouttes contenant des nanoparticules déposées par spray.

Effet tache de café : mise en évidence pour les gouttes déposées par spray

La plupart des travaux sur l'effet tache de café ont été réalisés pour des objets micrométriques et des gouttes pipetées. Ici, nous allons vérifier sa présence pour des gouttes de nos solutions colloïdales aqueuses de nanoparticules de TiO_2 déposées par spray.

Les particules de TiO_2 utilisées sont celles étudiées dans les perspectives de l'étude mécanistique. Ces solutions commerciales très stables proviennent du fabricant Crystal Global, sous la référence S300a. Elles sont vraisemblablement stabilisées par répulsion électrostatique en milieu acide (pH~1, HNO_3). Ce sont des agrégats de ~50 nm formés de grains primaires de quelques nanomètres. Leur morphologie est rappelée sur le cliché MET de la Figure 77a. Après dépôt par spray de quelques gouttes de solution sur un substrat de silicium chauffé à 90°C. L'échantillon obtenu a été imagé à l'aide d'un microscope optique (Figure 77b). La présence d'arrangements en forme d'anneaux sur cette image confirme l'effet tache de café pour des gouttes de solutions colloïdales de nanoparticules déposées par spray. Chacune des gouttes

donne lieu à des dépôts inhomogènes : la grande majorité des nanoparticules sont concentrées dans ces anneaux. Le fait d'avoir une seconde goutte qui se dépose sur un premier anneau ne semble pas affecter la forme du dépôt : il y a superposition.

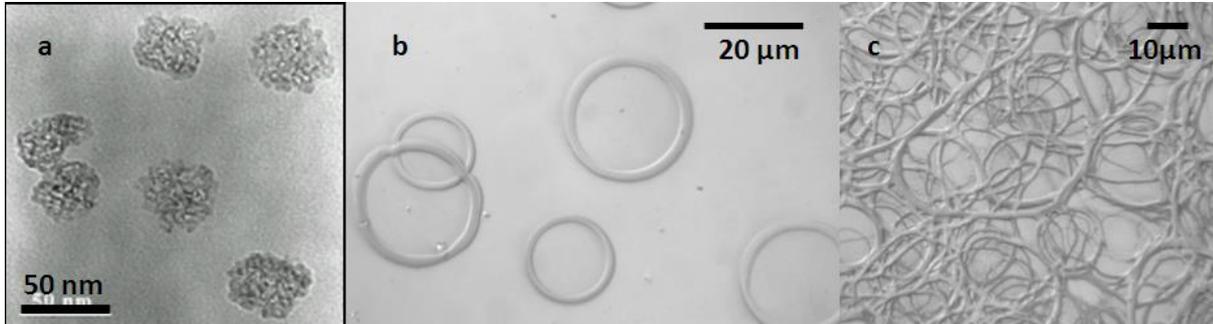


Figure 77 : (a) Cliché MET de nanoparticules de TiO_2 . (b) Image de microscopie optique d'anneaux de TiO_2 déposés par spray de quelques gouttes. (c) Image d'un échantillon du même type comportant un nombre plus important de gouttes.

Avec un nombre plus important de gouttes déposées, cette tendance se confirme (Figure 77c). Le dépôt obtenu n'est pas continu, il est très rugueux. A cause de l'effet tache de café, il est donc difficile de couvrir totalement le substrat et impossible d'avoir un recouvrement homogène. Au final, un film de $2 \mu\text{m}$ d'épaisseur déposé par cette technique est très diffusant. Une image l'attestant est donnée en Figure 78. Dans le but de réaliser des dépôts de couches minces homogènes en épaisseur, il apparaît de façon plutôt claire que ces anneaux sont néfastes.

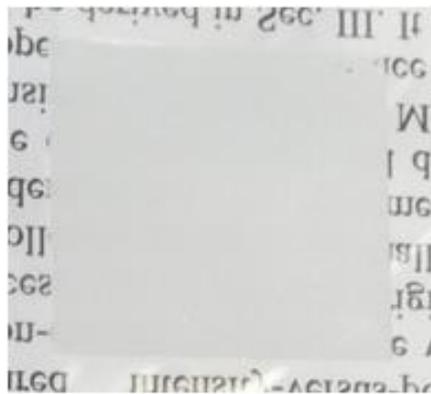


Figure 78 : Photo d'un film de nanoparticules de TiO_2 de $2 \mu\text{m}$ d'épaisseur indiquant une forte diffusion de la lumière.

Initialement, nous avons dit que la technique de dépôts par spray s'apparentait à un problème de séchage de goutte. Dans cette section, la preuve expérimentale que le processus de tache de café avait aussi lieu pour nos solutions de particules déposées par spray a été obtenue. Cette concentration de matière en des anneaux au cours du séchage semble néfaste pour nos applications en couches minces. Dans la suite, nous allons voir comment il est possible de supprimer ce processus.

IV.1.c Suppression de l'effet tache de café

Dans la littérature...

La problématique de suppression de cet effet au cours du séchage de solution est importante et peut avoir des retombées intéressantes dans la vie de tous les jours. Il est par exemple fréquent de voir cet effet lorsque l'on utilise un feutre ou un surligneur : les contours du trait sont plus marqués.

Très récemment, Yunker *et al.* se sont intéressés à ce problème (Figure 79).⁸⁰ Ils ont réussi à montrer que le rapport d'aspect α de particules micrométriques de polystyrène avait un effet sur la présence de l'anneau. Pour des particules sphériques ($\alpha=1$), l'aspect tache de café est présent, comme nous l'avons précédemment vu dans les expériences de Deegan (Figure 79a). Par contre, pour des particules ellipsoïdales ($\alpha=3.5$), la goutte séchée est homogène (Figure 79b). Plus particulièrement, dès que $\alpha \geq 1.2$, le dépôt obtenu est homogène. Les raisons invoquées sont qu'au cours du séchage, un agrégat lacunaire se forme à l'interface liquide/air dans le cas des ellipsoïdes. Par conséquent, le flux de solvant n'entraîne pas les particules vers l'extérieur ; le système est bloqué. Au final, un tapis de particules se dépose à la fin du séchage. Les images d et e obtenues par projection confocale confirment ces dires au sujet du positionnement des objets à l'interface ou dans la goutte.

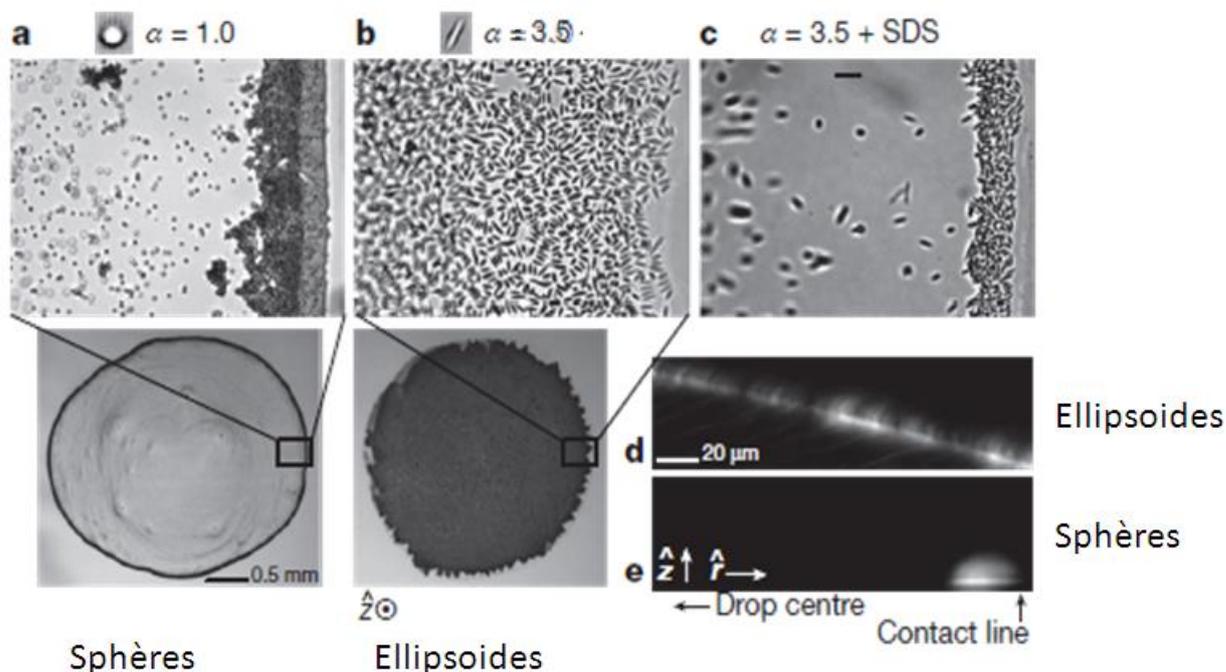


Figure 79 : Images des dépôts après séchage de gouttes de solution de microparticules de polystyrène sphériques (a) et ellipsoïdales (b et c). Pour l'image c, la présence de tensio-actif SDS dans la solution implique le retour de l'anneau. Les figures d et e sont des images de coupes de demi-gouttes au cours du séchage pour des particules ellipsoïdales (d) et sphériques (e). Les zones claires de d et e sont les particules.⁸⁰

⁸⁰ P. Yunker, T. Still, M. A. Lohr, A. G. Yodh *Nature* 476, 308 (2011)

En ajoutant des tensio-actifs (SDS) à la solution de particules anisotropes, cette suppression d'effet tache de café est annulée (Figure 79c). En stabilisant les interfaces, il n'y a plus de migration des particules vers la surface de la goutte. Il s'agit donc d'un effet capillaire.

Ce phénomène de piégeage de particules à des interfaces a été étudié par d'autres groupes. Il a été montré que selon la forme des objets, des interactions attractives entre particules pouvaient avoir lieu lorsqu'elles étaient à une interface. Par conséquent, certains objets ont tendance à former spontanément des monocouches saturées en particules aux interfaces.⁸¹

Lorsque les particules sont en solution, elles sont soumises à un potentiel répulsif de type dipôle-dipôle.⁸² A celui-ci s'ajoute un terme attractif à longue portée lorsqu'elles sont situées à une interface. Son origine est la courbure locale de l'interface au niveau des hétérogénéités de la particule.⁸³ Chaque ondulation va augmenter la surface totale et donc l'énergie qu'elle coûte. Les forces de Van der Waals ayant une portée limitée, elles sont négligées. Park *et al.* ont étudié le bilan de ces forces pour des particules sphériques et d'autres anisotropes dans différentes conditions.⁸⁴ Celui-ci est de la forme suivante :

$$F_{tot} = \frac{3a_2 k_B T}{r^4} - \frac{4a_3 k_B T}{r^5} \quad (18)$$

$$\text{Avec } a_3 = 12\pi\gamma a^4 H_2^2$$

H_2 la hauteur du ménisque ; a le rayon de la particule ; a_2 un coefficient
 r la distance entre 2 particules

Le second terme de cette expression, attractif, rend compte d'une interaction de type quadrupôle-quadrupôle entre les particules. Plusieurs travaux ont été dédiés à l'étude de ces interactions quadrupolaires, notamment pour des particules anisotropes.^{85,86,87} Plus largement, Danov *et al.* présentent une étude sur des multipôles.⁸⁸ Un profil possible de l'interface autour d'une particule ellipsoïdale est donné en Figure 80. Celui-ci a été calculé pour une particule lisse idéale : l'angle de contact est constant sur le contour de l'objet.

⁸¹ T. P. Bigioni, X. M. Lin, T. T. Nguyen, E. I. Corwin, T. A. Witten, H. M. Jaeger *Nature Materials* 5, 265 (2006)

⁸² P. Pieranski *Phys. Rev. Lett* 45, 569 (1980).

⁸³ D. Stamou, C. Duschl, D. Johannsmann *Phys. Rev. E* 62, 5263 (2000)

⁸⁴ B. J. Park, E. M. Furst *Soft Matter* 7, 7676 (2011)

⁸⁵ J. B. Fournier, P. Galatola *Phys. Rev. E* 65, 031601 (2002)

⁸⁶ J. C. Loudet, A. M. Alsayed, J. Zhang, A. G. Yodh *Phys. Rev. Lett.* 94, 018301 (2005)

⁸⁷ H. Lehle, E. Noruzifar, M. Oettel *Eur. Phys. J. E* 26, 151 (2008)

⁸⁸ K. D. Danov, P. A. Kralchevsky *Advances in Colloid and Interface Science* 154, 91 (2010)

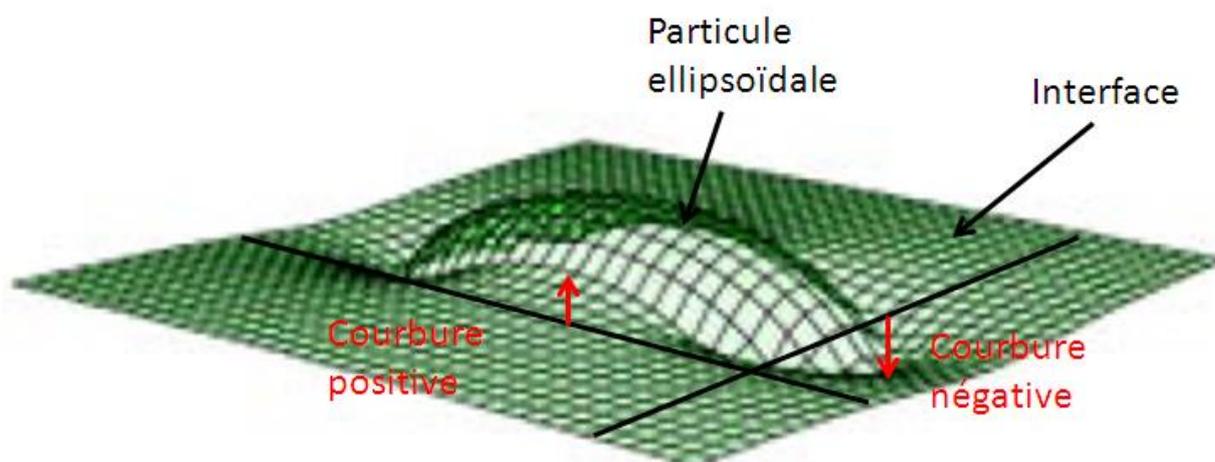


Figure 80 : Profil possible d'une interface autour d'un ellipsoïde prolata. Au niveau de la pointe, la courbure de l'interface est négative. Elle est positive sur les cotés des la particule. La symétrie de cette déformation est quadrupolaire.⁸⁶

Lorsque qu'un ellipsoïde prolata est à une interface fluide, celle-ci se retrouve déformée. Le profil calculé de la Figure 80 représente une déformation à symétrie quadrupolaire. Une courbure négative de l'interface est obtenue au niveau de la pointe de la particule, alors qu'une déformation opposée est obtenue sur son côté. C'est dans ces petits ménisques que toute la force attractive est concentrée.

Dans le cas de particules parfaitement sphériques et sous les mêmes hypothèses, le profil obtenu est plan. Il n'y a donc pas d'effet attractif. Dans la réalité, qu'ils soient sphériques ou anisotropes, les objets présentent des hétérogénéités. Par conséquent, des interactions attractives quadrupolaires du même type ont pu être mesurées pour des particules sphériques ou anisotropes.⁸⁴ En revanche, la force de ces interactions est beaucoup plus importante dans le cas des ellipsoïdes. Elle a été estimée par Loudet *et al.*⁸⁶ comme étant de l'ordre de 10^4 kT pour des ellipsoïdes micrométriques en polystyrène et supérieur à 10^5 kT après dépôts d'une coquille en silice d'environ 40-50 nm. Alors que pour les sphères, elle se situe plutôt autour de kT.

Une estimation théorique de l'énergie au contact entre deux sphères est aussi donnée par la même équipe. Elle est de l'ordre de 10^3 - 10^4 kT. Il est donc à noter que selon la forme des particules et les distances les séparant, le bilan de l'équation (18) peut être positif ou négatif.

Pour des ellipsoïdes, l'attraction est tellement forte qu'elle est majoritaire à courte comme à longue distance. Par conséquent, des agrégats métastables se forment et leur forme est dictée par ces potentiels.⁸⁵ Selon la chimie de surface des particules, des organisations tête/tête et côté/côté ont été observées. Elles sont montrées sur la Figure 81.

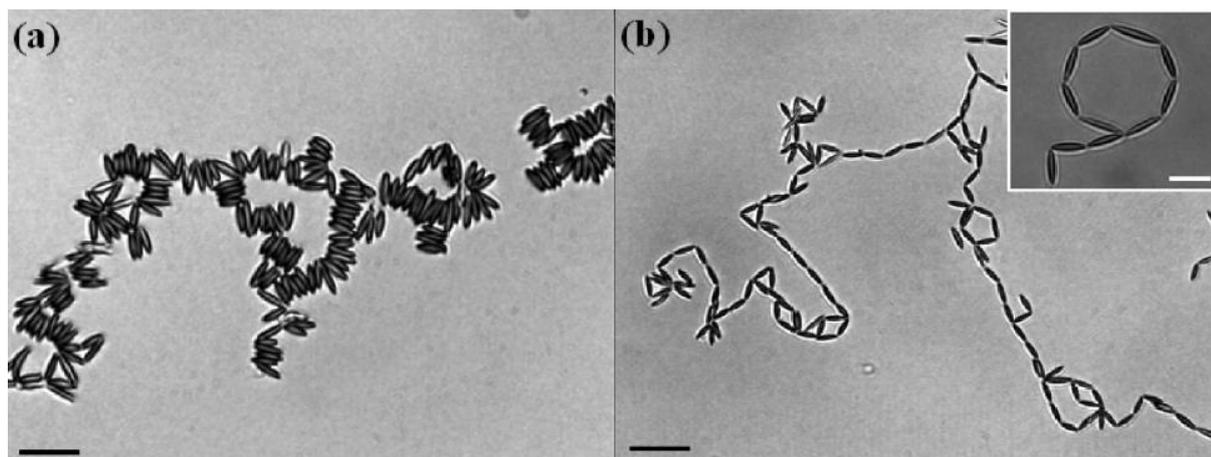


Figure 81 : Agrégats de particules ellipsoïdales micrométriques de polystyrène recouvertes de silice (a) ou nues (b) formés à une interface huile/eau.⁸⁶

Les interactions capillaires entre particules à une interface varient de façon très importante avec la forme des objets et leurs hétérogénéités. Tout dépend de la courbure de l'interface causée par l'objet. Des ondulations de quelques angströms suffisent à créer une interaction attractive de l'ordre de 10^4 kT. Au final, des agrégats plus ou moins bien orientés et lacunaires de particules se forment aux interfaces. Par conséquent, le flux de solvant au cours de l'évaporation ne permet plus leur mobilité et leur entassement en des anneaux : l'effet tache de café disparaît.

Au laboratoire...

L'étude bibliographique de l'effet tâche de café et de sa suppression a permis de voir que lorsque des potentiels attractifs suffisamment importants étaient présents, les dépôts de gouttes devenaient homogènes. Le point important de cette analyse est que les particules sont soumises à différentes interactions attractives et répulsives. Celles qui sont anisotropes sont piégées à l'interface car le bilan des forces est négatif. Dans notre cas, les particules de TiO_2 étudiées sont stables en solution et ne semblent pas migrer vers l'interface air/liquide. L'ajout de particules anisotropes d'un autre type peut éventuellement permettre la suppression des anneaux⁸⁰ mais cette technique ne nous intéresse pas puisqu'elle nécessite l'ajout de particules microniques.

La solution envisagée est de travailler autrement sur le bilan des forces d'interaction. Au final, il faut qu'il soit positif afin de créer des agrégats suffisamment massifs de telle sorte qu'ils restent immobiles durant le séchage. Pour cela, plusieurs approches ont été tentées.

La première consiste à écranter la charge des particules à l'aide d'ions chargés. De cette façon, le potentiel électrostatique répulsif diminue plus vite et les particules peuvent se rapprocher. La taille de la double couche électrique peut être estimée par la longueur de Debye :

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_d k_B T}{\sum_i q_i^2 c_i^0}} \quad (19)$$

Avec ϵ_d la permittivité diélectrique ; q_i la charge de l'ion i ; c_i^0 sa concentration à l'infini
 k_B la constante de Boltzmann et T la température

Il apparaît que si les ions que l'on ajoute sont multichargés, l'effet escompté sera atteint pour une concentration plus faible que s'ils étaient simplement chargés. En étant toujours dans l'optique de réaliser des films transparents, il a fallu trouver des ions polychargés ayant une forte solubilité en solution aqueuse et qui ne soit pas colorés. Parmi plusieurs possibilités, nous avons choisi le sulfate de zinc. Comme les autres sulfates métalliques, il a une bonne solubilité et les ions formés après dissolution sont doublement chargés. Son avantage est que le Zn(II) a une configuration électronique en d^{10} ; il ne sera donc pas coloré.

Avec un potentiel zeta de +62 mV, les particules de TiO₂ sont initialement très stables. La première couche d'ions formée des premiers voisins sera donc constituée de SO₄²⁻. La seconde couche contiendra des ions Zn²⁺. La floculation instantanée de la solution est atteinte pour une concentration en sel de 10 mM. Avec seulement 5mM de ZnSO₄, la floculation a lieu au bout d'une vingtaine d'heures. Des résultats comparables ont été obtenus en utilisant du Na₂SO₄, pour lesquels un ion Zn²⁺ est substitué par deux ions Na⁺. Il semble donc qu'une seule couche d'ions SO₄²⁻ est suffisante pour faire floculer les particules. En revanche, comme le NaCl se dissout en deux ions monochargés, une concentration beaucoup plus importante est nécessaire. Même avec 200 mM de NaCl, la solution reste stable. Il est donc très important d'utiliser des espèces plus chargées.

La seconde technique employée pour déstabiliser nos solutions est non pas d'écranter la charge de surface mais directement de la réduire. Pour cela, une dialyse poussée des solutions de particules a été effectuée contre de l'eau purifiée. Dans une première étape, les ions présents en solution sont retirés. Le pH augmente car l'acide est éliminé dans le bain de dialyse. La charge de surface des particules de TiO₂ est par conséquent réduite. Bien entendu, la valeur du point de charge nul doit être compatible avec le pH du bain de dialyse.

Expérimentalement, des résultats très similaires ont été obtenus avec les deux techniques. Dans la première technique, du sel est ajouté à la couche finale (~12% en volume). Ainsi, la seconde technique sera préférée.

Résultats de la déstabilisation des solutions

Les résultats présentés ici ont été obtenus après dialyse d'une solution de TiO₂ de concentration ~25 g/L contre de l'eau distillée. Au cours de cette étape de purification, plusieurs prélèvements ont été réalisés. En lien avec leurs conductivités (de 6 mS/cm à 19 μ S/cm), ils présentent

chacun des stabilités différentes. Plus la dialyse est poussée, moins la solution est stable. Au début, la solution est très stable. Puis, vers 50 $\mu\text{S}/\text{cm}$, la solution change d'aspect : elle diffuse plus la lumière. Ensuite, lorsque la conductivité diminue encore, elle floccule assez rapidement. Trois solutions témoins ont été photographiées après agitation (Figure 82). Celles-ci transmettent une fraction plus ou moins importante et de façon plus ou moins diffuse la lumière émise par une lampe située à l'arrière des flacons. La première permet d'identifier un objet vu au travers alors que la seconde ne le permet pas. Toutes deux présentent une dominante rouge indiquant une diffusion de type Rayleigh. Pour la dernière, l'aspect est blanc est caractéristique de la diffusion de Mie. Ce changement de régime est lié à l'évolution de la taille des objets en solution : ils s'agrègent.

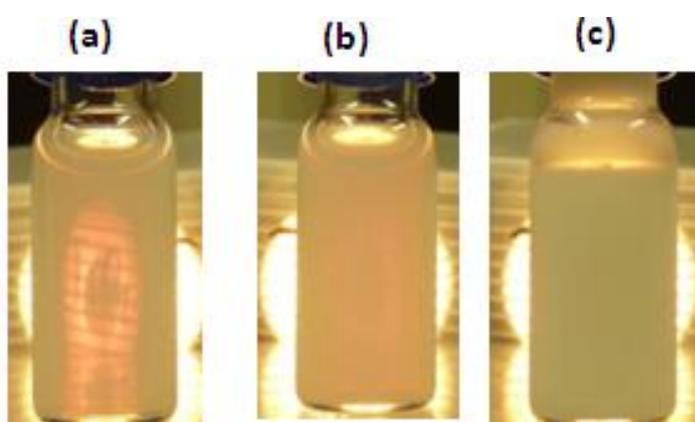


Figure 82 : Images de trois solutions témoins de TiO_2 de stabilité différente. Elles correspondent à des solutions de conductivités supérieure (a), égale (b) et inférieure (c) à 50 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

L'analyse qualitative de la transmission diffuse indique une augmentation en taille des objets en solution. Afin de le vérifier, une caractérisation plus fine de ces solutions a été réalisée. Les résultats sont regroupés dans le Tableau 13. Il a été observé qu'en poussant plus ou moins la dialyse, le potentiel ζ diminuait jusqu'à atteindre une valeur nulle. En parallèle, la formation d'agrégats de particules a été mesurée par DDL. Leur taille augmente inversement avec la stabilité.

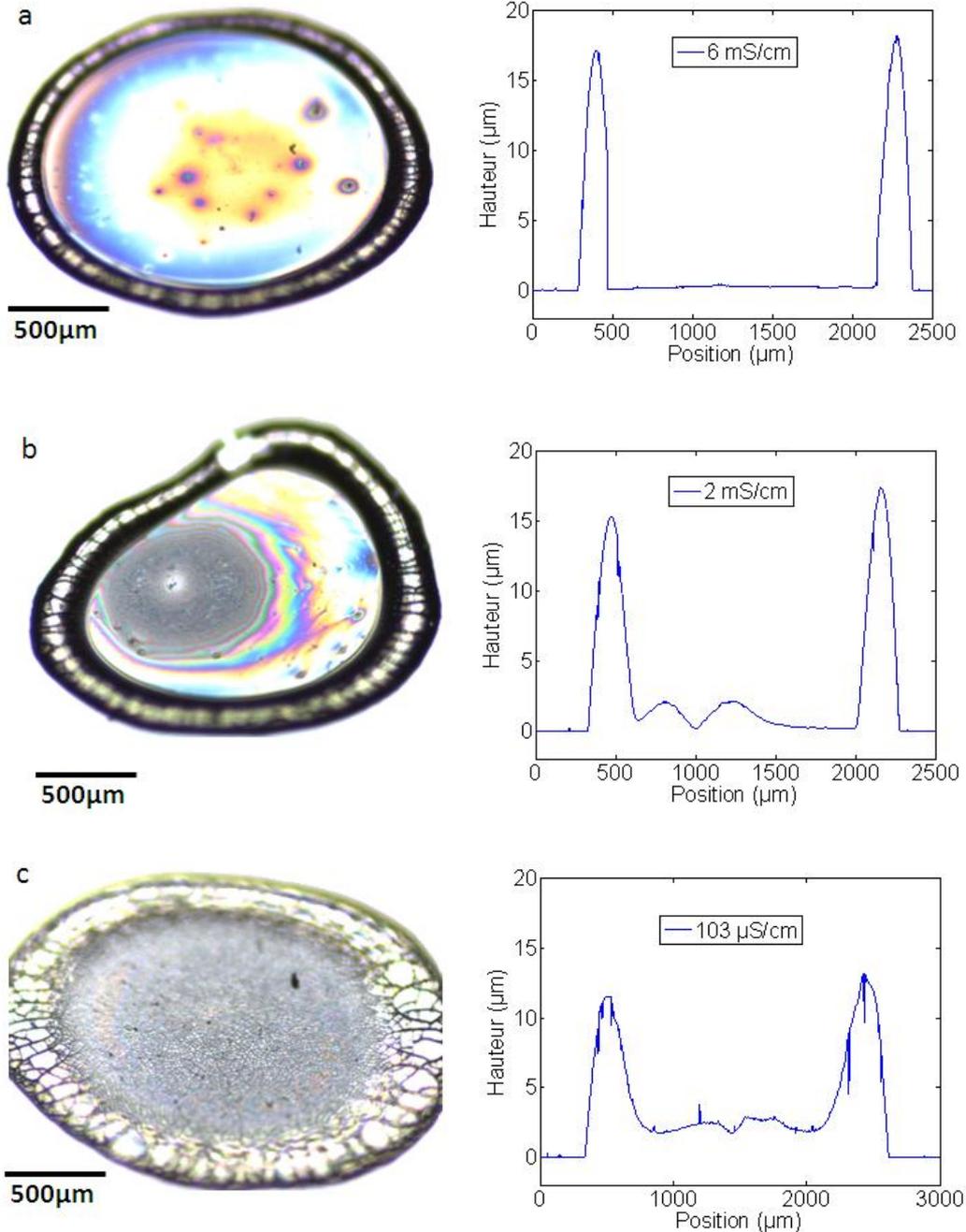
Solution	Potentiel ζ	Taille de l'agrégat	Conductivité
1 : Stable	+62 mV	50 nm	6 mS/cm
2 : Intermédiaire	+25 mV	500 nm	49 $\mu\text{S}/\text{cm}$
3 : Non-stable	~ 0 mV	$\sim 1 \mu\text{m}$	25 $\mu\text{S}/\text{cm}$

Tableau 13 : Propriétés des solutions témoins de TiO_2 1, 2 et 3 de stabilités différentes.

Toutes les solutions peuvent être regroupées en trois catégories. Les trois solutions témoins du Tableau 13 représentent chacune la leur. Celles du premier groupe sont stables tandis que les dernières flocculent assez vite. Quant à la classe intermédiaire, elle correspond à la limite entre les deux. Son agrégation est limitée cinétiquement. Au bout de quelques mois, elle floccule aussi.

Effet de la déstabilisation sur les dépôts de gouttes

En utilisant une propipette, un microlitre de chacune des solutions réalisées a été déposé sur des substrats de silicium. Après évaporation à l'ambiante, les dépôts obtenus ont été photographiés et leurs profils ont été mesurés à l'aide d'un profilomètre.



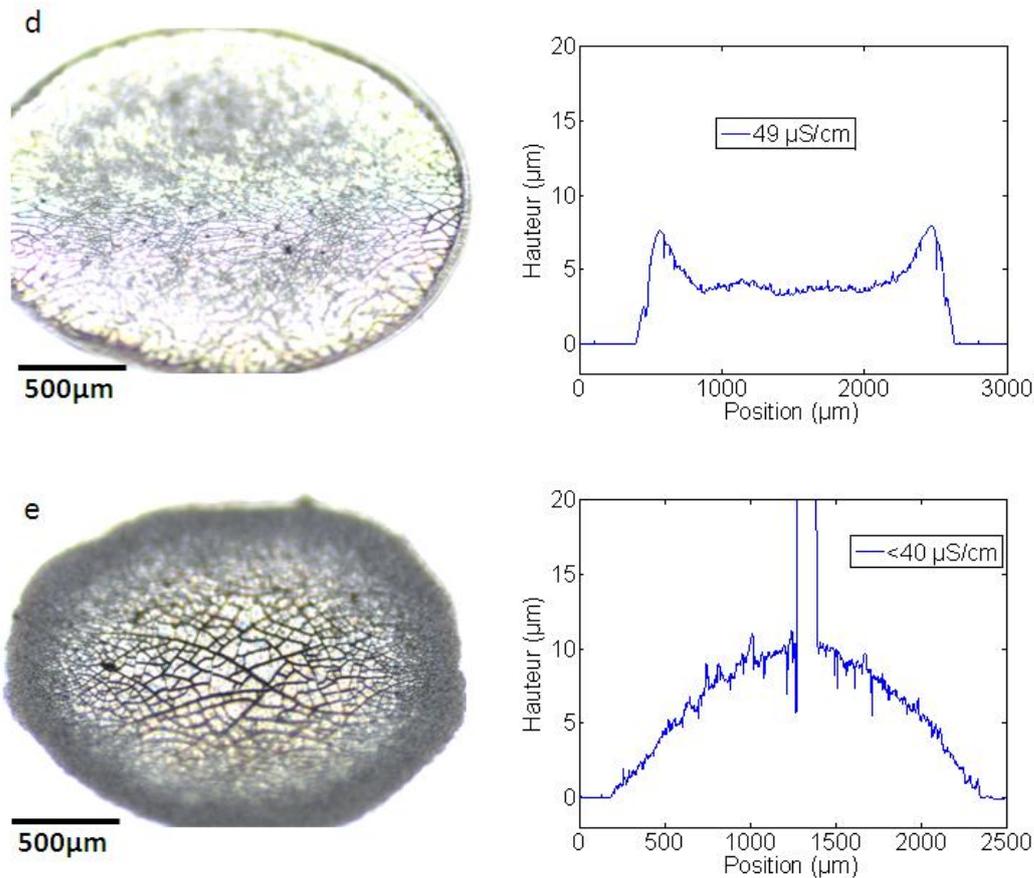


Figure 83 : Images de gouttes des solutions de TiO_2 prélevées au cours de la dialyse séchées ainsi que leurs profils (a : 6 mS/cm ; b : 2 mS/cm ; c : 103 $\mu\text{S}/\text{cm}$; d : 49 $\mu\text{S}/\text{cm}$; e : <40 $\mu\text{S}/\text{cm}$). Au vu de la Figure 82, les solutions a, b et c sont considérées comme stables, la solution d comme intermédiaire et la solution e comme non-stable.⁸⁹

Sur la Figure 83a, un dépôt en forme d'anneau peut être observé. En accord avec la couleur bleutée de ce dépôt, la mesure de profil indique une épaisseur de l'ordre de 200 nm dans l'anneau alors qu'elle est proche de 18 μm au niveau de celui-ci. La solution utilisée pour la Figure b est toujours très stable visuellement. Son dépôt forme un anneau comparable à la première. Une quantité légèrement plus importante de particules est présente à l'intérieur de l'anneau.

Ce n'est qu'à partir de la Figure c que des changements importants se font voir. La forme annulaire diminue de façon importante au profit du centre du dépôt. L'importance de l'effet tache de café diminue. Cet effet est encore plus important avec la solution intermédiaire de conductivité 49 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (Figure 83d). Pour la dernière mesure présentée sur cette figure, le dépôt a la forme de la goutte initiale. L'effet tache de café a été complètement supprimé. Ces dernières caractéristiques sont valables pour toutes les solutions non-stables étudiées, c'est-à-dire dont la conductivité est inférieure à 40 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

⁸⁹ Le décrochage au centre du profil de la goutte e est dû à un artefact de mesure : la pointe a arraché un morceau du dépôt.

Afin de mieux estimer la suppression progressive de l'anneau avec la dialyse, il est possible de calculer k , le rapport entre la hauteur de l'anneau et la valeur moyenne de la hauteur du dépôt à l'intérieur de l'anneau. Les valeurs de ce rapport sont regroupées et tracées dans la Figure 84.

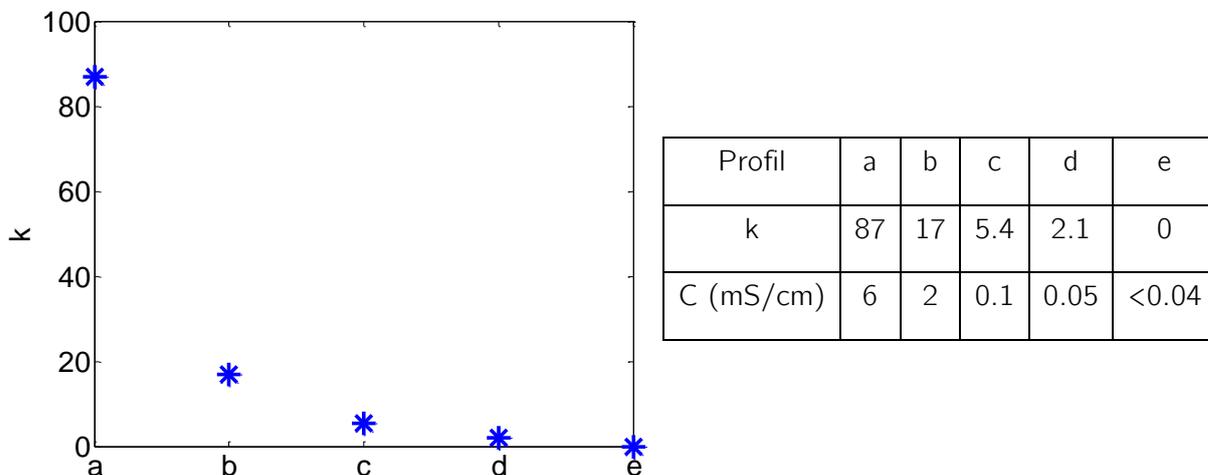


Figure 84 : Rapport k entre la hauteur de l'anneau et la valeur moyenne à l'intérieur de l'anneau pour les profils de la Figure 83. La valeur est nulle pour le profil e puisqu'il n'y a pas d'anneau. La conductivité des différentes solutions est rappelée dans le tableau à droite (C).

Au cours de cette étude, nous avons réussi à supprimer progressivement l'effet tache de café au cours du séchage de gouttes millimétriques. Cela a été possible en formant des agrégats de particules suffisamment massifs pour qu'ils ne soient plus entraînés par le flux de solvant présenté précédemment. Les deux techniques utilisées, l'adjonction de sel et la dialyse, mènent aux mêmes résultats. La seconde a été préférée puisqu'elle n'ajoute pas de composés aux dépôts. Maintenant que ce problème a été surmonté, nous pouvons passer à la réalisation de films minces de nanoparticules.

IV.1.d De la goutte unique aux films continus

Nous avons vu dans la section précédente qu'il était possible de supprimer progressivement l'effet tache de café pour nos solutions colloïdales de TiO_2 . Ici, nous allons étudier des dépôts allant de la goutte unique aux films continus déposés par spray. Lors de l'impact d'une goutte sur un substrat, elle va se déformer jusqu'à une taille maximale. Puis, elle va se rétracter pour atteindre sa taille d'équilibre (Figure 85).^{90,91} Dans l'application de dépôts par spray, les gouttes sont projetées avec une vitesse importante. Elles vont donc se déformer à l'impact avec le substrat ; elles s'aplatissent. Comme la température de dépôt est proche de la température d'évaporation du solvant, le séchage sera rapide. Il pourra avoir lieu au milieu de cette déformation. Alors, le dépôt peut se retrouver déformé par ce processus. Par conséquent, cette partie commencera par vérifier la suppression progressive de l'anneau pour des gouttes déposées par spray. Puis, elle continuera avec la réalisation et la caractérisation de films de nanoparticules de TiO_2 de plusieurs microns d'épaisseur.

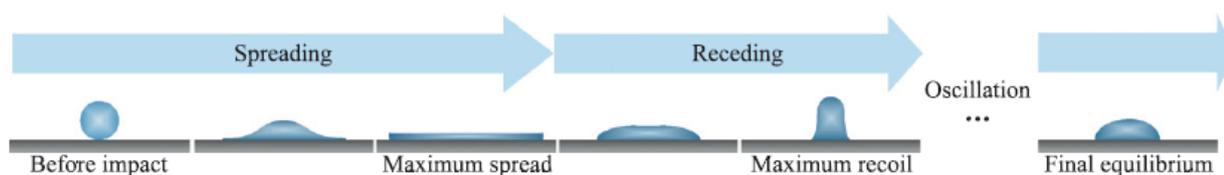


Figure 85 : Schéma descriptif du processus de déformation d'une goutte à l'impact sur un substrat rigide. Au début, la goutte s'étale (spreading). Puis, elle se contracte (receding) avant d'atteindre l'équilibre.⁹¹

Gouttes uniques à l'aérographe

Le dispositif utilisé est celui nécessaire à faire des dépôts sans coulures. Son schéma est dessiné en Figure 86. Le film est posé sur un rebord d'un bloc de dural usiné. L'angle qu'il fait avec la verticale est de 30° . Pour éviter que le substrat ne s'envole sous le flux d'air tout en réalisant un pont thermique efficace, il est scotché au double-face sur le bloc. L'utilisation de ce bloc massif permet d'avoir une inertie thermique importante et donc de réduire les variations rapides de température au cours du dépôt. Elle est fixée à 90°C pour des échantillons en solution aqueuse.

⁹⁰ M. Pasandideh-Fard, Y.M Qiao, S. Chandra, J. Moshitaghimi, *Phys. Fluids* 8, 3 (1996)

⁹¹ S.M. An, S.Y. Lee, *Experimental Thermal and Fluid Science* 37, 37 (2012)

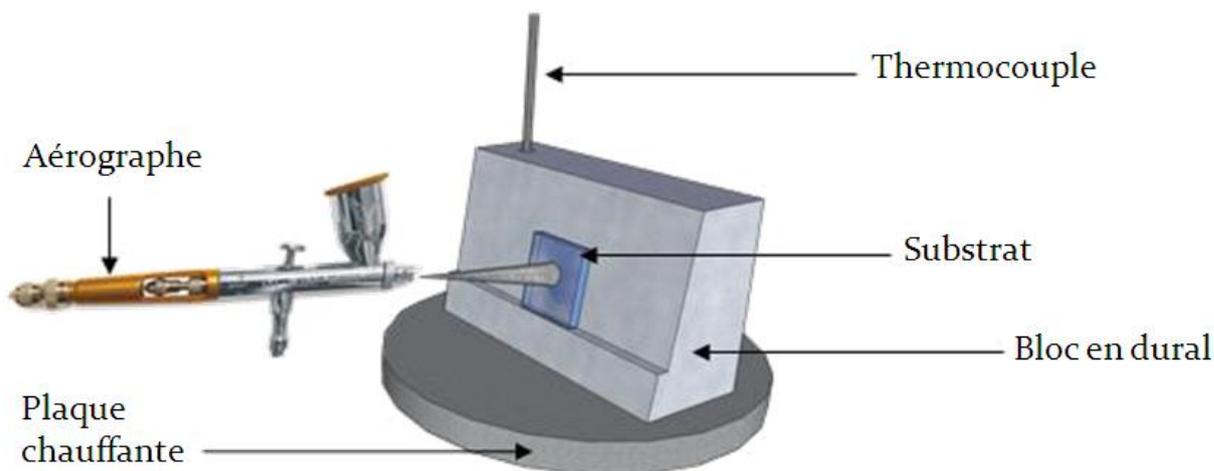


Figure 86 : Schéma de montage pour le dépôt de film par aérographe.

Des dépôts de quelques gouttes des trois solutions témoins de la Figure 82 ont été réalisés sur des substrats de silicium chauffés à $90^{\circ}C$. Pour réaliser de tels échantillons, le temps de pulvérisation est proche de la seconde. La Figure 87 regroupe les images réalisées au microscope optique de ces dépôts.

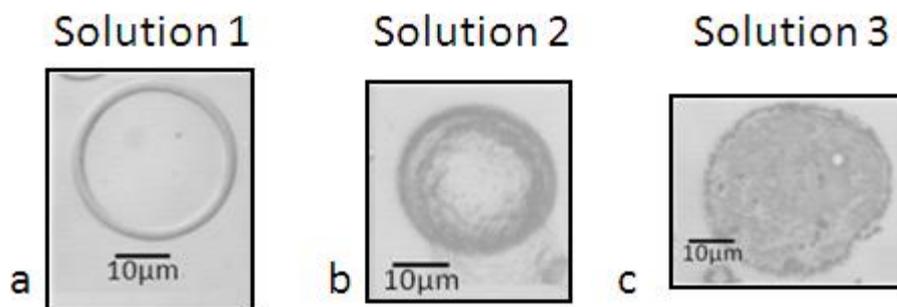


Figure 87 : Images de microscopie optique de gouttes uniques des trois solutions témoins déposées par spray sur un substrat de silicium.

Cette expérience confirme la suppression progressive de l'anneau avec la technique de dialyse de la solution colloïdale de nanoparticules de TiO_2 . Les images des gouttes déposées par spray pour les trois solutions témoins sont très proches de celles obtenues par dépôt à la pipette. Il semblerait tout de même que les gouttes sèchent avant d'atteindre leur forme stable sur le substrat. Les dépôts semblent donc étirés.

Il est fréquent de voir des gouttes séchées caractéristiques de la solution 3, qui est non-stable, non totalement remplies (Figure 88c). Elles présentent un trou au centre probablement dû au processus de déformation de la goutte lors de l'impact sur le substrat. Une concentration supérieure en nanoparticules est nécessaire à combler cet effet (Figure 88b et c). Pour les autres solutions témoins, cet effet n'a pas été vu. Des images des dépôts obtenus à partir des solutions témoins stable et non stable à différentes concentrations sont regroupées sur la Figure 88.

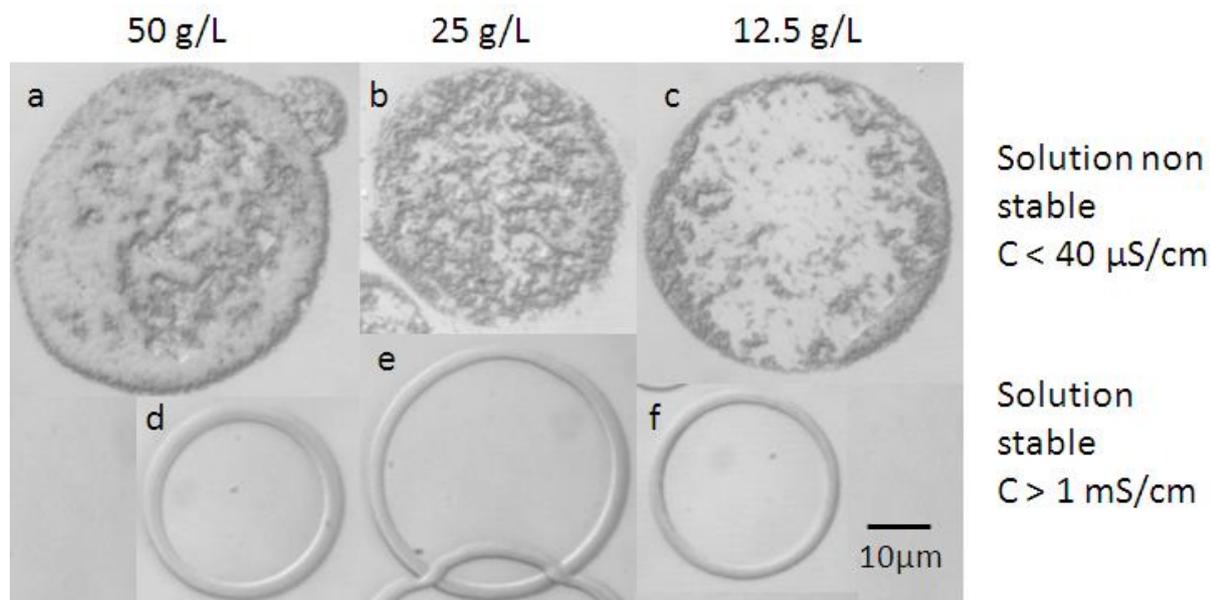


Figure 88 : Images au microscope optique des dépôts obtenus par spray à partir des solutions non-stables (a,b,c) et stables (d,e,f) à différentes concentrations (a et d : 50 g/L ; b et e : 25 g/L ; c et f : 12.5 g/L)

Pour une forme de dépôt donnée, et donc pour un type de solution, l'épaisseur minimale nécessaire pour obtenir des films continus dépend de l'épaisseur du dépôt des gouttes uniques. Dans le cas des solutions déstabilisées, la hauteur du dépôt a semble supérieure au b. Dans le premier, plusieurs agrégats se superposent. En revanche, les hauteurs des dépôts b et c semblent comparables. L'optimum sera donc compris entre ces deux concentrations (12.5 et 25 g/L).

L'analyse des dépôts obtenus par pulvérisation de gouttes uniques a confirmé la présence ainsi que la suppression progressive de l'effet « tache de café ». Une légère différence a été observée au sujet de la déformation des gouttes lors de l'impact avec le substrat. Pour un même volume de solution, le dépôt après séchage sera plus étalé lorsqu'il sera réalisé par spray. Par conséquent, la concentration en particules devra être augmentée pour optimiser le dépôt de films continus.

Films de nanoparticules de TiO₂ témoins

Lorsqu'un nombre suffisant de gouttes est déposé, des films continus de particules peuvent être obtenus. Au cours de cette étude, l'épaisseur des films visée est de ~2 μm. Pour cela, un volume de ~0.4 mL d'une solution de concentration ~15 g/L est suffisant pour couvrir un substrat de dimension 25.4 mm x 25.4 mm.

Des films ont été réalisés à partir des trois solutions témoins. Qualitativement, leur aspect est très différent. Leur propension à diffuser la lumière varie avec le type de solution utilisée. Plus la solution est stable, moins il est facile de voir au travers de l'échantillon. Des photographies de ces trois films ont été réalisées. Afin de justifier de leur transparence, il est fréquent de voir dans

la littérature des images de films directement posés sur un texte. Or, ce n'est pas une méthode suffisante pour en juger. En effet, la capacité à lire un texte au travers d'un élément diffusant dépend de la distance qui les sépare. Par exemple, le film de la colonne 1 sur la Figure 89 ne permet la lecture du texte que lorsqu'il est directement posé dessus.

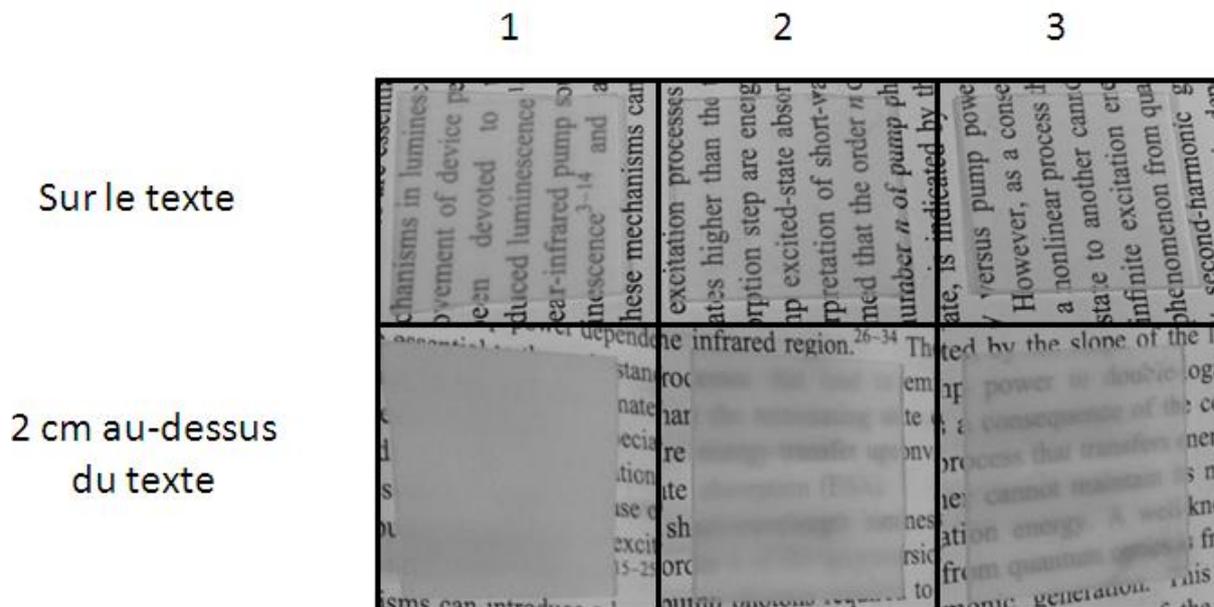


Figure 89 : Images des trois films de $2 \mu m$ d'épaisseurs réalisés par pulvérisation des trois solutions témoins : stable (1), intermédiaire (2) et non-stable (3). Ceux-ci sont soit posés directement sur un texte, soit maintenus 2 cm au-dessus.

La Figure 89 compare des images prises des trois films posés directement sur un texte et 2 cm au-dessus. Bien que l'épaisseur des trois films soit identique ($\sim 2 \mu m$), leurs propriétés optiques sont différentes. Le film issu de la solution colloïdale la moins stable est le plus transparent (film 3). Celui réalisé à partir de la solution la plus stable (film 1) est le plus diffusant. Dans une certaine mesure, nous avons réussi à fabriquer des films de nanoparticules épais et transparents. Entre les deux séries de photos, les mêmes films sont moins transparents lorsqu'ils sont placés à 2 cm au-dessus du texte. Il est possible de lire le texte au travers des trois films quand ils sont directement posés dessus alors qu'à 2 cm au-dessus, il n'est déchiffrable que pour le film 3. Il est assez facile de dire que ces films sont soit diffusants, soit transparents selon le groupe d'images que l'on montre.

Afin de mieux caractériser ces différences, des mesures de transmission UV-visible ont été réalisées. Les courbes sont tracées sur la Figure 90. Elles rendent compte de la quantité de lumière récupérée après le film pour une ouverture angulaire faible. L'écart à 100% est donc dû aux diverses réflexions aux interfaces, à l'absorption et à la transmission diffuse.

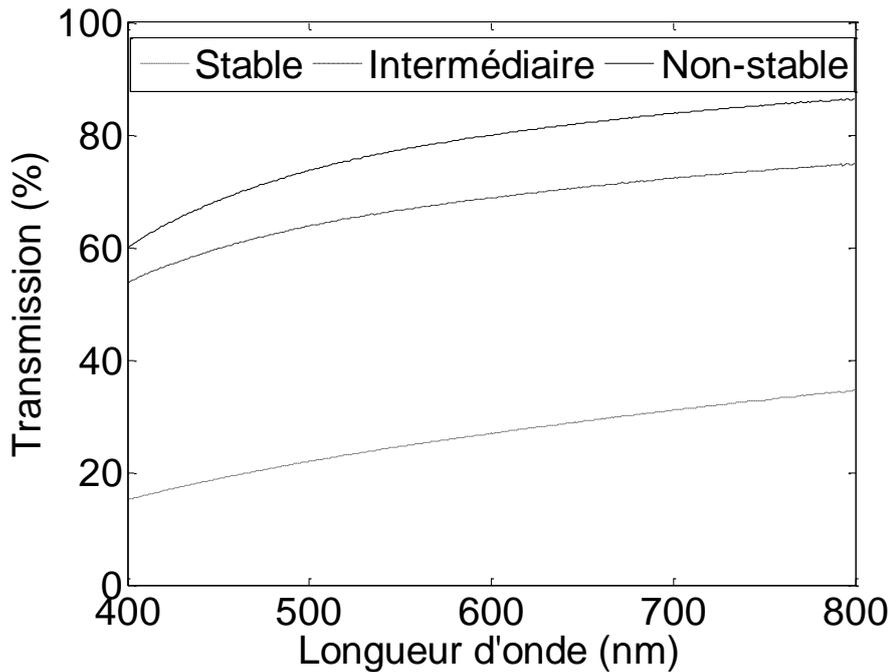


Figure 90 : Courbes de transmission des films de nanoparticules de TiO_2 de $2 \mu\text{m}$ d'épaisseur faits à partir des solutions témoins stable (trait pointillé), intermédiaire (tirets) et non-stable (trait plein).

Dans cette gamme de longueur d'onde, TiO_2 n'absorbe pas. Nous négligerons donc l'absorption. La référence étant faite sur un substrat brut, nous négligerons aussi la réflexion spéculaire. Par conséquent, l'évolution de la transmission avec la longueur d'onde est assimilée à un effet de diffusion. Ces courbes reflètent bien l'aspect des films et confirment que le film obtenu à partir de la solution colloïdale la moins stable est le plus transparent. De plus, la dépendance en λ de la diffusion est relativement faible. Il y a donc peu de diffusion de Rayleigh dans ces couches.

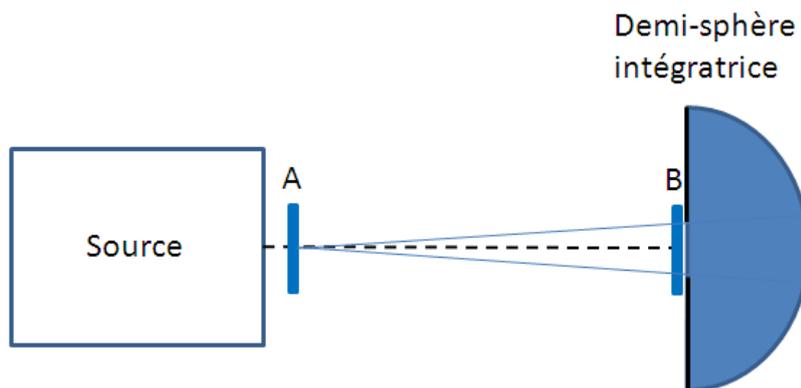


Figure 91 : Schéma de l'appareil de mesure de flou Hazegard Plus (Byk). L'échantillon est placé successivement à la position A pour mesurer la transmission directe et à la position B pour mesurer la transmission totale.

Un appareil est encore plus adapté pour caractériser les différences entre ces couches. Il s'agit du Hazegard Plus (schéma en Figure 91). Il permet de réaliser des mesures de flou en comparant la transmission totale et la transmission directe. Les résultats de cette caractérisation sont donnés dans le Tableau 14. Les mêmes tendances sont obtenues. A savoir : le film témoin numéro 3 est plus transparent que les autres. En plus de cela, ces mesures

permettent de confirmer les hypothèses précédentes. L'absorption est négligeable : la transmission totale du substrat brut est de 93% ; l'écart à cette valeur pour nos échantillons est expliquée par de la rétrodiffusion. Comparable pour les trois films, celle-ci est plus forte pour l'échantillon le plus diffusant. La différence majeure observée est le rapport entre les fractions transmises directe et diffuse. Grâce à cette technique, leur mesure directe est possible.

	1-Stable	2-Intermédiaire	3-Non-stable
Transmission totale	85.6%	91.1%	92.5%
Transmission directe	18.5%	56.6%	69.4%
Transmission diffuse	67.1%	34.5%	23.1%

Tableau 14 : Mesures de flou sur les films de TiO₂ témoins. Les transmissions totale, direct et diffuse sont indiquées.

Pour tous ces films, la quantité de matière déposée est la même, il n'y a eu aucun ajout dans la solution. Il est donc clair que le seul fait de jouer sur la stabilité des échantillons impacte sur les propriétés de diffusion du film final. Afin d'en expliquer les raisons, plusieurs images des couches obtenues ont été réalisées.

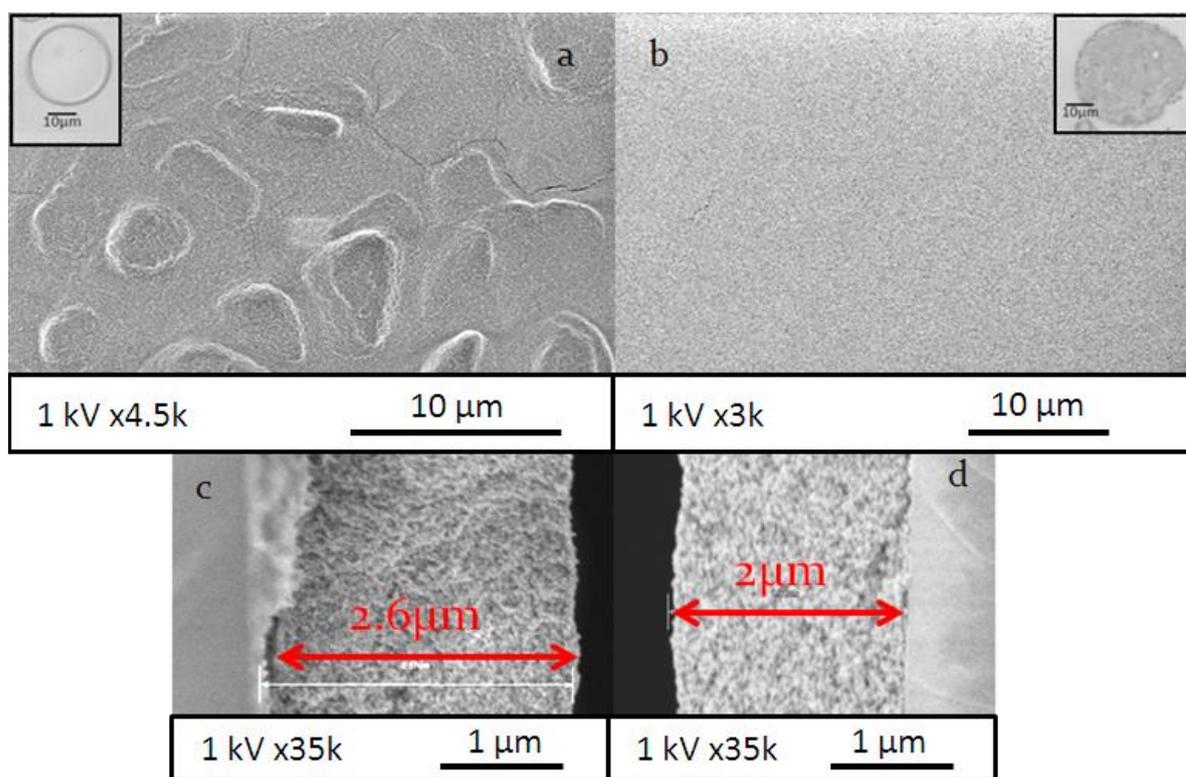


Figure 92 : Images MEB des surfaces des films témoins 1 (a) et 3 (b) et leurs tranches (c et d). Les inserts des figures a et b sont des rappels de la forme des dépôts de goutte unique des solutions correspondantes.

Les images de surfaces précédentes montrent qu'il existe une grande différence de rugosité entre ces deux échantillons. De plus, la Figure 92a présente plus de fissures que la Figure 92b. Pour faciliter la lecture et la compréhension, la forme des dépôts obtenus par pulvérisation de goutte unique (Figure 87) est rappelée en insert de ces images. Du côté des tranches, aucune différence

de compacité n'est discernable. Il semble donc que le volume de la couche soit comparable dans les deux cas. Bien que ces images indiquent des différences locales d'épaisseurs entre ces deux échantillons liées à leur rugosité, la valeur moyenne est bien autour de 2 μm .

Ces deux échantillons réalisés à partir de deux solutions de stabilités différentes diffusent plus ou moins fortement la lumière. D'après ces images, la différence principale entre ces deux films est l'aspect de la surface. Il semble donc que la présence ou l'absence d'anneaux ait un impact fort sur la surface des dépôts. Pour le comprendre, il faut faire un retour sur l'étude des gouttes.

Précédemment, nous avons vu comment se comportent les gouttes uniques. Lorsque plusieurs gouttes se superposent, des résultats différents sont obtenus. Dans les cas de solutions stables, des anneaux se forment pour chacune de ces gouttes. Il ne semble pas y avoir d'interaction entre les gouttes : il y a superposition (Figure 93b). En revanche, lorsque la solution est déstabilisée, les gouttes ne forment plus d'anneau. Dès lors que quelques gouttes sont déposées au contact les unes des autres, l'information de la forme du dépôt initial est perdue. Cet effet se voit particulièrement bien sur la Figure 93e. Au bout des quelques gouttes de solution non stable, il est impossible d'identifier ni leur nombre, ni leur position. Ce n'est pas le cas pour la Figure 93b.

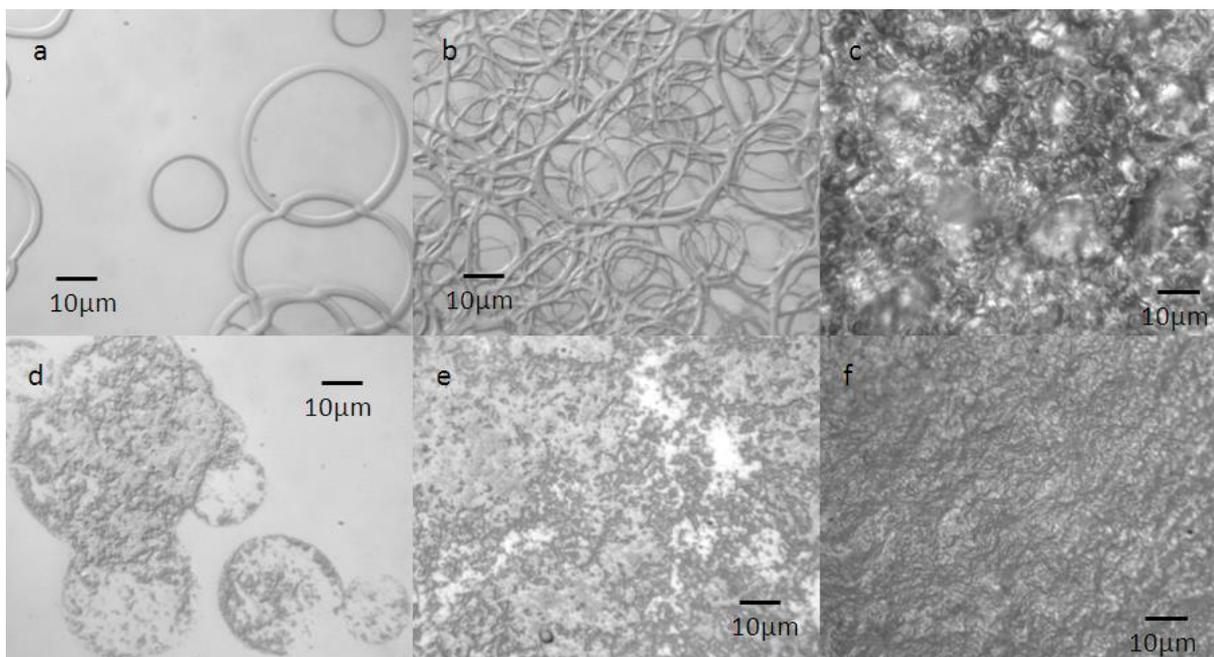


Figure 93 : De la goutte unique (a et d) au film continu de 2 μm (c et f). Images de microscopie optique réalisés au cours du dépôt par spray des solutions témoins stable (a, b et c) et non-stable (d, e et f).

Les images de microscopie optique des films finaux (Figure 93c et f) sont cohérentes avec les résultats de microscopie électronique : la surface est différente. Leur juxtaposition avec des dépôts de gouttes uniques (Figure 93a et b) et de nombreuses gouttes (Figure 93b et e) permet de comprendre les raisons de cette différence. Dans le cas de la solution non stable, les nouvelles gouttes se connectent avec les précédents dépôts. Assez vite, le dépôt s'homogénéise.

Cela ne se passe pas de la même façon pour l'autre solution témoin. Les gouttes se superposent mais ne se connectent pas. Au final, la surface du film est moins homogène, plus rugueuse.

De façon intuitive, chacune des gouttes contient la même quantité de matière puisque les mêmes paramètres de dépôts sont utilisés. Le flux d'air ainsi que la température sont identiques. Si les particules se concentrent en anneaux, la hauteur de chaque dépôt de goutte unique sera supérieure. Statistiquement, toutes choses égales par ailleurs, si la hauteur du dépôt unitaire est supérieure, la rugosité finale sera plus importante.

Afin d'optimiser la technique de dépôt par spray de couches minces de nanoparticules, nous avons étudié en détail les processus de séchage de gouttes. Nous avons rapidement dû faire face au phénomène de la tache de café. Celui-ci impose une déposition inhomogène des particules et conduit à une rugosité surfacique importante. Cela réduit fortement la transparence des films réalisés. Pour résoudre ce problème, nous avons étudié l'influence de la stabilité colloïdale de la solution initiale sur l'aspect de la goutte séchée. Cette stabilité colloïdale a été modifiée de deux façons différentes : par ajout d'un sel ou par dialyse de la solution. Mise à part la présence de cristaux de sel dans la couche finale, les résultats de ces techniques sont comparables. De cette façon, des dépôts plus ou moins homogènes peuvent être obtenus après séchage de gouttes. Par conséquent, il est désormais possible de fabriquer des couches minces de nanoparticules de $2 \mu\text{m}$ d'épaisseur sans fissure et dont les propriétés de diffusion de la lumière sont partiellement contrôlées. Finalement, il ressort de cette étude que plus la solution est stable, plus le film déposé diffuse la lumière (Figure 94). Le travail suivant consiste en la caractérisation précise de l'origine de cette diffusion.

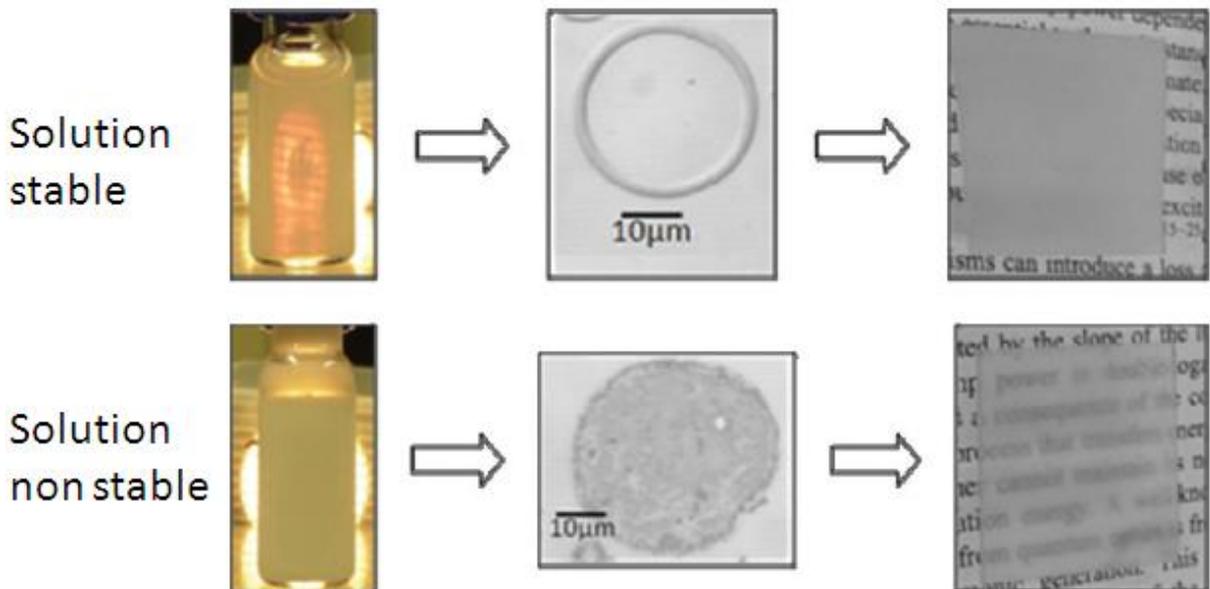


Figure 94 : Bilan de l'optimisation du dépôt de films. Plus la solution de particules est stable, plus le film sera diffusant.

IV.2 Origine et modélisation de la diffusion des films de nanoparticules

Au cours de l'optimisation de la technique de dépôts, nous avons vu que l'on pouvait obtenir des films présentant des propriétés de diffusion de la lumière différentes. La raison possible qui a été introduite est une différence de l'état de surface des films. Dans cette partie, il s'agit d'étudier plus précisément la diffusion de ces échantillons afin d'en prouver l'origine.

IV.2.a Régime de diffusion

Pour commencer, il faut étudier le type de diffusion qui a lieu. La conclusion de la partie précédente (Figure 94) nous dit que le régime de diffusion des particules en solution et dans le film est différent puisque le film le moins diffusant est obtenu avec la solution la plus diffusante. Cela se vérifie facilement sur la Figure 95. Sur celle-ci sont tracées en bleu les courbes de transmission d'un film de TiO_2 d'un micron d'épaisseur sec (trait plein), de ce même film rempli d'eau (tirets ; $n=1.33$) et rempli de Xylène (pointillés ; $n=1.5$). En remplissant la porosité du film, le contraste d'indice diminue. Par conséquent, les valeurs de transmission mesurées sont supérieures. Cette amélioration est due à la diminution de la diffusion de volume mais aussi de surface puisque l'interface supérieure devient plane. Ce point sera détaillé dans le chapitre suivant. Sur la Figure 95 est aussi tracée la caractéristique de transmission d'une solution aqueuse stable contenant la même quantité de nanoparticules sur le trajet optique (tirets rouges $c \sim 4$ g/L). Il apparaît clairement que la dépendance en longueur d'onde du film rempli d'eau (tirets bleus) et de la solution (tirets rouges) est différente.

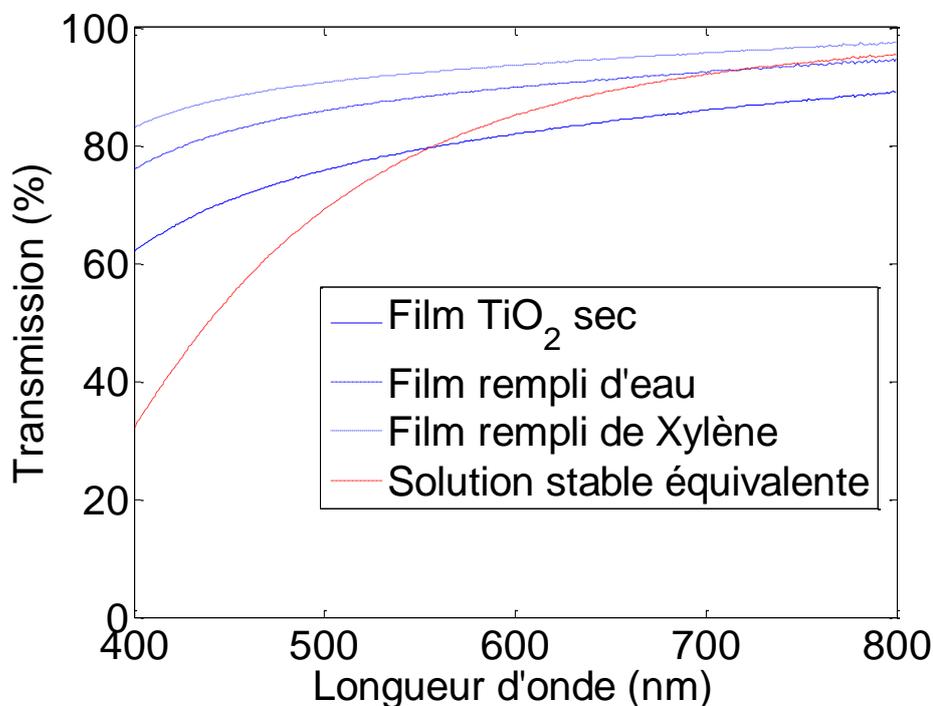


Figure 95 : Transmission d'un film de nanoparticules de TiO_2 sec (trait plein bleu), rempli d'eau (tirets bleus) et rempli de Xylène (pointillés bleus) ainsi que d'une solution stable présentant le même nombre de nanoparticule sur le trajet optique (tirets rouges).

Cette dernière différence indique des régimes de diffusion différents entre la solution et le film. Plus particulièrement, il semble que la diffusion de Rayleigh (en $1/\lambda^4$) est majoritaire pour la première alors qu'il s'agit plutôt de diffusion de Mie pour le second. Ceci est corroboré par l'observation des systèmes puisque les photographies de transmission des solutions stables sont rougeâtres alors que celles des films sont blanches (Figure 94 à gauche).

Lorsque la lumière traverse un milieu, les inhomogénéités d'indice de réfraction causent sa diffusion. Dans une solution stable de particules, la distance interparticulaire est plus grande que la longueur d'onde. L'échantillon est donc assimilé à une somme de petits diffuseurs indépendants. La taille caractéristique des objets diffusants est typique de la diffusion de Rayleigh. La force de la diffusion est liée au contraste d'indice Δn .

La diffusion dans les films denses s'exprime différemment. Chacune des particules a plusieurs voisines et la distance les séparant est petite devant la longueur d'onde de la lumière. Par conséquent, la lumière voit un milieu d'indice de réfraction moyen assez homogène dans le volume du film. Le contraste d'indice est lié aux fluctuations de l'empilement sur des distances comparables à λ ; il est donc très faible. Au niveau de la surface du film, comme elle n'est pas parfaitement lisse, chaque rugosité crée une alternance d'air et de particules. Le contraste d'indice sera donc plus élevé que dans le volume. Finalement, l'origine de la diffusion dans le film sera principalement les rugosités de surface.

Il existe une manière assez directe pour vérifier expérimentalement que la surface est la cause de la diffusion. Pour cela, il suffit de faire, à partir de la même solution et dans des conditions comparables, des films de différentes épaisseurs puis d'en mesurer la transmission. La technique de dépôt par spray de solutions colloïdales permet de réaliser des couches d'épaisseurs différentes en pulvérisant un volume supérieur. La relation entre l'épaisseur du dépôt et le volume de solution est linéaire (Figure 96).

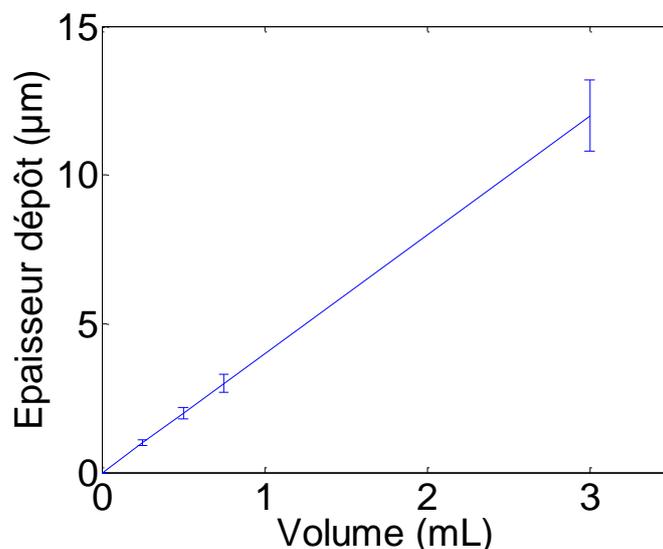


Figure 96 : Épaisseur de la couche en fonction du volume de solution pulvérisée.

Après avoir réalisé plusieurs échantillons de différentes épaisseurs à partir de la même solution colloïdale de nanoparticules de TiO_2 , les caractéristiques de transmission ont été mesurées. Les résultats obtenus sont tracés sur la Figure 97.

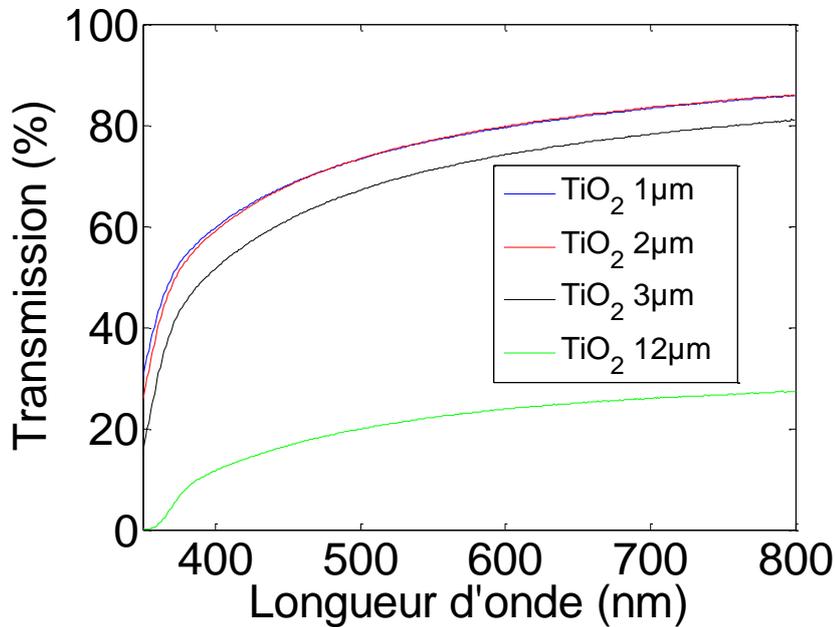


Figure 97 : Mesures de transmission de films de nanoparticules de TiO_2 d'épaisseurs différentes (trait bleu: $1\ \mu\text{m}$; trait rouge: $2\ \mu\text{m}$; trait noir: $3\ \mu\text{m}$; trait vert: $12\ \mu\text{m}$). La solution pulvérisée est du type non stable ($n^{\circ}3$)

Des caractéristiques de transmission identiques ont été mesurées pour des films de nanoparticules de TiO_2 de 1 et $2\ \mu\text{m}$ d'épaisseur. Cela prouve bien que la cause de la diffusion n'est pas les particules elles-mêmes (dans le volume) mais bien leur arrangement à la surface. L'écart entre les courbes bleue et rouge de la Figure 97 en-dessous de $400\ \text{nm}$ est dû à l'absorption de la lumière UV incidente par les particules de TiO_2 . Évidemment, le film de $2\ \mu\text{m}$ contenant deux fois plus de particules va absorber une fraction plus importante de ce rayonnement.

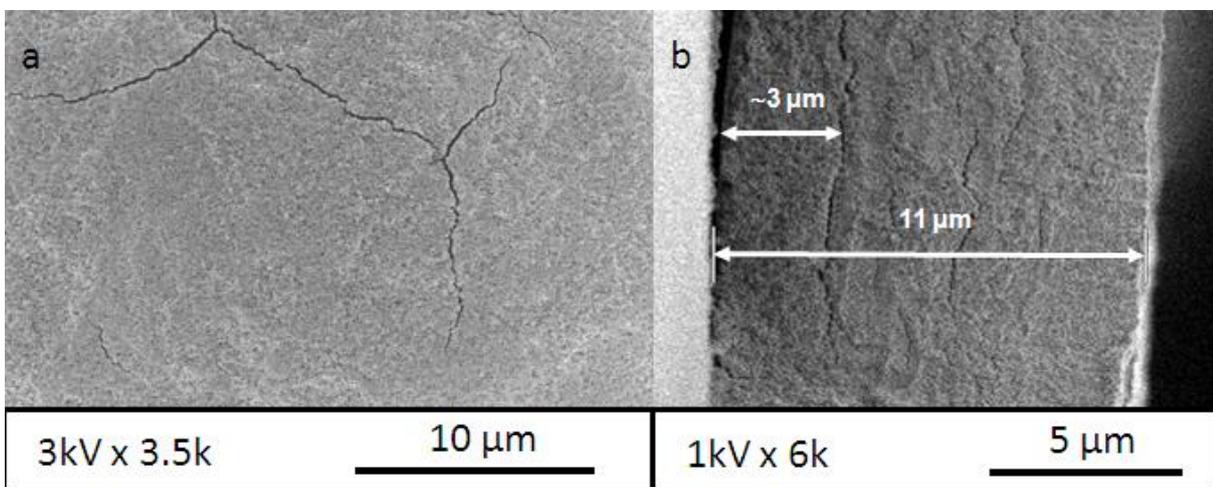


Figure 98 : Images MEB de la surface du film de TiO_2 de $3\ \mu\text{m}$ d'épaisseur (a) et de la tranche de celui de $12\ \mu\text{m}$ (b).

Pour le film de 3 μm d'épaisseur, une chute significative de la transmission est mesurée. Les clichés de microscopie électronique de ce film permettent d'expliquer cette différence par de la fissuration au niveau de la surface (Figure 98a). Cet effet s'amplifie pour le film le plus épais (trait vert). La Figure 98b indique que celui-ci présente aussi des fissures longitudinales espacées d'environ 3 μm .

Au cours de la formation du film, des contraintes capillaires induisent la formation de fissures.⁹² Les résultats obtenus ici indiquent que pour notre solution flocculée, elles apparaissent à partir de ~ 3 μm . De surcroît, l'espace entre les fissures dans le plan du film de 12 μm est lui aussi d'environ 3 μm (Figure 98b). Cette taille correspond à l'épaisseur critique en-dessous de laquelle le film ne contient pas de fissure. Expérimentalement, cette épaisseur critique dépend de la stabilité des solutions colloïdales. En effet, le film témoin n°1 mesurant ~ 2 μm contenait déjà quelques fissures. Ces résultats sont en accord avec les travaux de Singh *et al* sur le séchage de solutions flocculées.⁷⁵

De cette première approche, il est possible de déduire que les objets diffusants présents dans des échantillons « films » et dans des échantillons « liquides » sont différents. Dans le cas de la solution, les nanoparticules sont les centres diffusants. Dans le cas du film, la présence d'un régime de Mie indique que les diffuseurs sont plus gros. C'est finalement l'organisation des nanoparticules à la surface du film qui va générer la diffusion. A partir de la même solution, la réalisation de plusieurs films d'épaisseurs différentes par pulvérisation a permis de le confirmer jusqu'à une valeur critique de ~ 3 μm . Au-delà, la diffusion n'est plus majoritairement due à la rugosité de surface. La fissuration de l'empilement en surface et dans le volume contribue de façon non-négligeable à la diffusion de nos films. Dans la partie suivante nous allons utiliser un modèle surfacique pour étudier la diffusion dans nos films de nanoparticules de 2 μm d'épaisseur.

IV.2.b Modélisation de la diffusion de surface

Le raisonnement sur les origines de la diffusion dans le film, confirmé par l'expérience, nous conduit à faire l'hypothèse suivante : la diffusion n'est due qu'aux rugosités de surface. Avant de vérifier cette hypothèse, il faut modéliser la diffusion due à une interface rugueuse. Dans la littérature, ce type de modèle existe déjà. Avec des considérations de base, il est possible de retrouver les expressions des réflexions et transmissions diffuses mesurables dans l'espace.⁹³

Pour cela, la surface est tout d'abord discrétisée. La courbe bleue de la Figure 99 représente le profil réel du film. Dans la suite, c'est sa représentation en fonction en escalier, plus précisément son écart-type, qui sera utilisée. Les écarts entre chacune de ces marches vont

⁹² J. Ma, G. Jing *Phys. Rev. E* 86, 061406 (2012)

⁹³ C. Amra, *Collect. SFO* 8, 203–226 (2003)

engendrer des différences de trajet optique. Sur chacune des marches, des champs déphasés réfléchis et transmis seront pris en compte. La surface sera donc le siège d'interférences constructives et destructives.

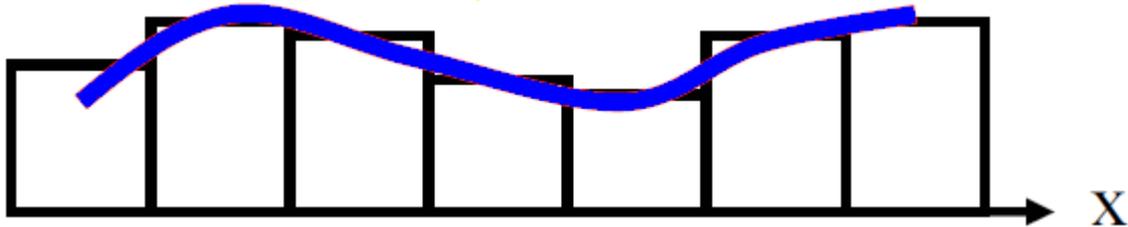


Figure 99 : Discretisation du profil du film.

Pour une surface faiblement rugueuse (δ/λ petit devant 1), l'expression de la transmission diffuse T_{Diff} prend la forme suivante.

$$T_{Diff} = T_0 (n_{film} \cos i_{film} - n_0 \cos i_0)^2 \left(\frac{2\pi\delta}{\lambda}\right)^2 \quad (20)$$

Avec T_0 la transmission du dioptré identique non rugueux ;

n_{film} et n_0 les indices de réfraction du film et de l'air ;

i_0 et i_{film} les angles d'incidence et de réfraction ; δ l'écart-type de la rugosité.

Afin de comparer directement les propriétés de diffusion de deux échantillons notés i et j, il est possible de définir le rapport de rugosité (RR) comme :

$$RR_{ij} = \frac{\delta_i}{\delta_j} = \sqrt{\frac{T_{Diff_i}}{T_{Diff_j}}} \quad (21)$$

Grâce à ce modèle de diffusion pour une interface faiblement rugueuse, il est possible d'analyser plus précisément les propriétés optiques des films de nanoparticules de TiO_2 . Ce modèle permet de comparer de façon relative la diffusion de deux films en ne prenant en compte que quelques paramètres accessibles par l'expérience. Un des plus importants est la mesure de la rugosité de surface et de son écart-type.

IV.2.c Mesure de la rugosité de surface

Les profils de hauteur des films témoins ont été mesurés au profilomètre Dektak. Des lignes d'un millimètre de long ont été enregistrées. Les résolutions instrumentales longitudinale et verticale sont respectivement de 8 nm et de 0.1 nm. Ces mesures sont tracées sur la Figure 100 pour les deux films témoins 1 et 3 réalisés à partir des solutions stables et non-stables. Les deux échantillons semblent très rugueux sur ces mesures. Néanmoins, nous voyons une réduction de l'amplitude de la rugosité avec la déstabilisation de la solution.

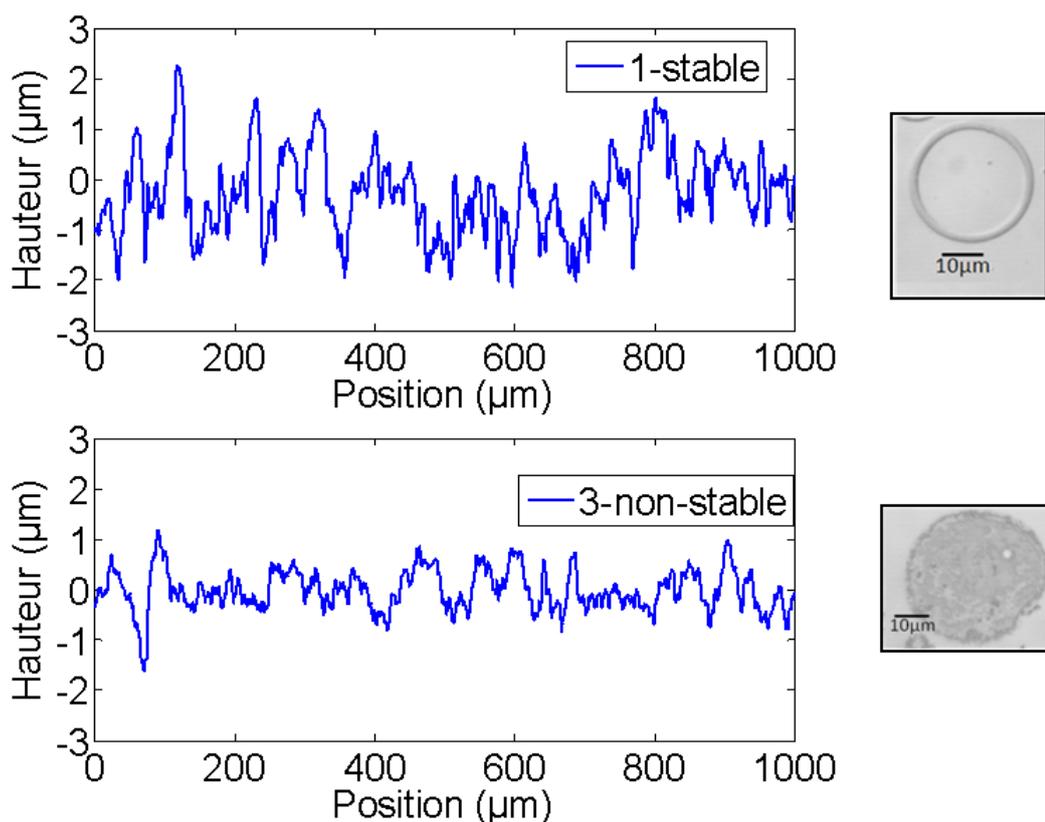


Figure 100: Profils des surfaces des films témoins 1 (haut) et 3 (bas). Pour rappel, les images des dépôts des gouttes correspondantes sont indiquées à droite.

En calculant l'écart-type de ces données, les valeurs obtenues sont ~ 800 nm pour le premier film témoin et ~ 400 nm pour le numéro 3. Ces valeurs sont trop élevées pour pouvoir utiliser le modèle précédent (car $\delta \sim \lambda$). De plus, elles donneraient lieu à une diffusion beaucoup plus importante que ce que nous observons.

Pour un échantillon donné, ces calculs d'écart-types donnent des valeurs différentes selon la longueur de la mesure prise en compte (sur une fenêtre glissante de $3 \mu\text{m}$, $\delta = 115$ et 60 nm pour ces deux mêmes films). Il existe donc des rugosités à plusieurs échelles. Afin de réaliser une approche globale de ces échelles, l'analyse par transformée de Fourier rapide (FFT) est de rigueur. Les transformées de Fourier discrètes des profils tracées sur la Figure 101 confirment que l'échantillon témoin n°1 est plus rugueux que le n°3. Pour les basse-fréquences, la différence

entre ces deux échantillons est faible. En revanche, l'écart est très important pour des fréquences supérieures à $\sim 1 \mu\text{m}^{-1}$, c'est-à-dire pour des distances inférieures au micron. Ce sont ces variations hautes fréquences du profil qui semblent intervenir majoritairement dans la différence de diffusion entre nos films. Cet écart peut être expliqué à partir des dépôts de gouttes uniques. A grande échelle, la statistique va induire une rugosité : pour chaque position, le nombre de gouttes tombées est différent. Celle-ci aura plutôt un effet de réfraction pour les deux films. A plus petite échelle, c'est la forme du dépôt des gouttes séchées qui va importer (anneau ou pas anneau). On parle de rugosités multi-gouttes (grandes distances) et intra-gouttes (courtes distances) (Figure 102).

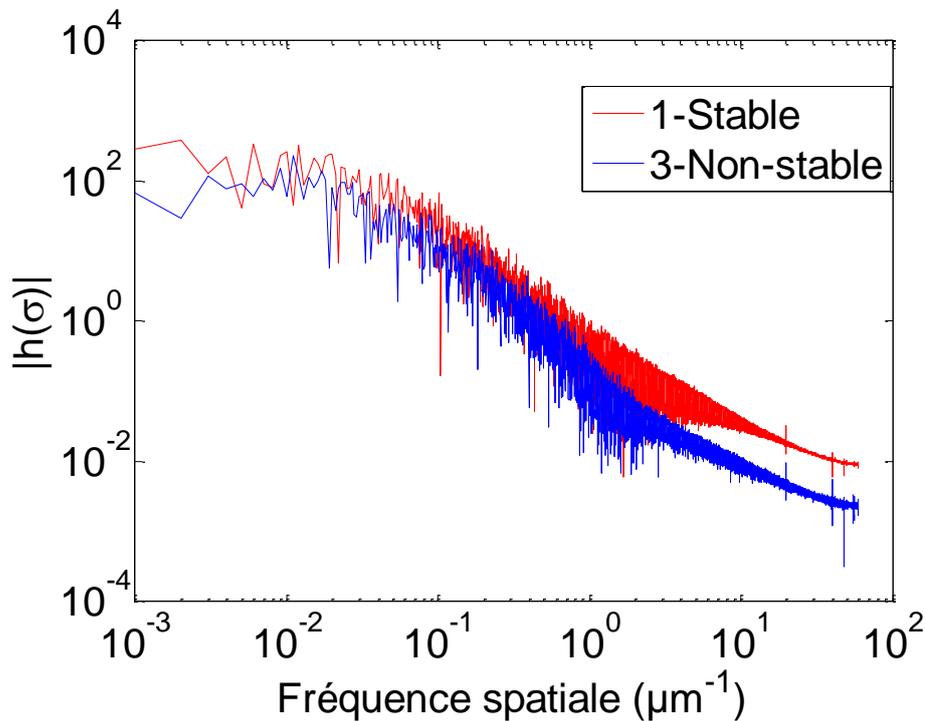


Figure 101 : Module de la FFT des profils de rugosité $|h(\sigma)|$ des deux films témoins.

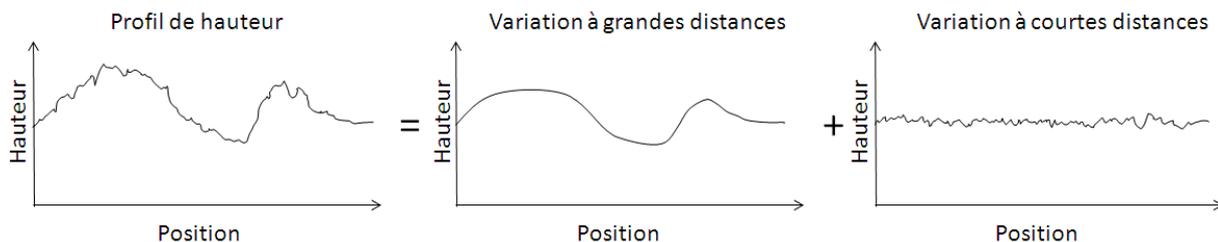


Figure 102 : Décomposition de la rugosité en composantes basses-fréquences (grandes distances) et hautes-fréquences (courtes distances).

Afin de séparer ces contributions de grande et petite périodes, un filtre fréquentiel passe-haut est utilisé (Figure 102). Celui-ci permet de récupérer uniquement les contributions variant à courtes distances. Ces dernières sont les seules que l'on peut analyser avec notre modèle. Il est réalisé dans l'espace direct en convoluant le signal par une fonction de moyenne nulle et de

largeur variable. Pour des largeurs allant de 1 à 5 μm , les nouveaux écart-types calculés sur les profils filtrés vont de 15 à 109 nm pour le film n°1 et de 8 à 58 nm pour le film n°3. L'origine des valeurs initiales élevées obtenues au début de l'étude est la rugosité basse fréquence. Il est possible de le vérifier en calculant l'écart-type du résidu du filtrage. Selon la largeur du filtre, celui-ci vaut entre 404 et 390 nm pour le film 3 et entre 782 et 811 nm pour le film 1. Ces valeurs sont bien comparables aux valeurs initiales calculées directement sur le signal brut (405 et 805 nm)

Selon le filtre utilisé, plusieurs valeurs de rugosité RMS (écart-type) sont obtenues. Il faut donc savoir comment choisir la bonne largeur de coupure. Pour modéliser la diffusion de cette interface rugueuse, nous utilisons une équation basée sur les déphasages à la réflexion et à la transmission (équation (20)). Celle-ci permet de relier la mesure de la rugosité et la mesure de transmission diffuse. Par conséquent, la gamme de taille utile sera directement limitée par la longueur de cohérence de la source utilisée lors des mesures optiques. Dans le cas d'une lampe xénon, elle est de l'ordre du micron.⁹⁴ Cette longueur critique définit la largeur du filtre à utiliser et limite la gamme sur laquelle la condition de faible pente, inhérente au modèle, doit être vérifiée (δ/λ petit devant 1).

L'analyse de la rugosité de surface des films nous a menés à séparer les contributions de larges échelles de celles de petites échelles. Celles-ci ont été attribuées respectivement à la statistique du dépôt de gouttes et à la forme du dépôt unique. Les premières vont vraisemblablement introduire un effet de réfraction. Or ce sont plutôt les secondes, de hautes fréquences spatiales, qui sont mises en cause dans la variabilité des propriétés de diffusion de nos films. Finalement, plus la rugosité au sein d'une même goutte est importante (i.e. plus les pentes sont importantes), plus le film va diffuser. C'est pour cela que, bien que le profil de la goutte intermédiaire soit en forme de plateau (Figure 83d), le dépôt de ce type de solution ne mène pas aux films les moins diffusants.

Après filtrage des mesures des profils, nous avons pu obtenir les valeurs de l'écart-type de rugosité pour chacun des dépôts. Dans le but de vérifier que la différence de diffusion entre ces films est due à la rugosité de surface, les mesures de transmission et les calculs d'écart-types de rugosité seront comparées par le biais du rapport de rugosité (RR) introduit précédemment (équation (21)).

IV.2.d Comparaison entre le modèle et la mesure de la diffusion

A partir de considérations physiques sur l'empilement des particules composant les films et les indices de réfraction, nous avons fait l'hypothèse que la diffusion de nos films était majoritairement due à leur rugosité de surface. Plus particulièrement, nous avons tenté d'expliquer la différence de diffusion entre nos films par leur rugosité à petite échelle (induite par

⁹⁴ P. Pavliček, O. Hýbl, *Applied Optics* 47, 16 (2008)

la forme des dépôts de gouttes uniques). Dans cette partie, nous allons vérifier expérimentalement ces propos. Pour cela, les mesures des profils de surface seront comparées aux mesures de lumière diffusée.

L'équation (21) définissant le rapport de rugosité (RR) permet de lier directement la transmission diffuse et l'écart-type de rugosité introduit précédemment. Trois valeurs expérimentales de RR seront comparées. La première, RR1, correspond au rapport entre les écarts-types des profils.⁹⁵ La seconde, RR2, est obtenue à partir des mesures directes de la transmission diffuse. Pour la dernière, RR3, les spectres de transmission de la Figure 90 sont utilisés. Pour ce dernier rapport, le calcul n'est pas direct. Nous estimons que ces mesures de transmission T ne reflètent que la transmission directe. Par conséquent, en négligeant l'absorption et la réflexion, l'écart à la référence du substrat représente la transmission diffuse. Finalement, $T_{Diff} = 100\% - \langle T \rangle$ où $\langle T \rangle$ représente la moyenne de transmission entre 400 et 800 nm.

Les valeurs de RR calculées à partir de ces trois types de mesures utilisent comme dénominateur les paramètres du film de référence réalisé avec la solution stable (n°1). Elles sont regroupées dans le Tableau 15.

Film	RR1	RR2	RR3
1	1	1	1
2	0.70	0.66	0.72
3	0.55	0.53	0.59

Tableau 15 : Rapports de rugosité calculés à partir des mesures au profilomètre (RR1), de transmission diffuse (RR2) et de transmission UV-Visible (RR3).

La cohérence de ces valeurs pour les différentes techniques confirme que l'origine de la différence de diffusion entre nos films peut être expliquée par la différence de rugosité de surface induite par la forme du dépôt (anneau ou pas anneau). La dernière formalité à vérifier est la validité de l'hypothèse de faible pente pour tous nos films. Il suffit que δ/λ soit petit devant 1. En prenant les valeurs de rugosité obtenues après filtrage, cette condition est globalement vérifiée. Pour le film le plus rugueux c'est un peu limite, la valeur de 60.1 nm est obtenue avec le filtre de 3 μm de large. Le rapport δ/λ devient donc inférieur à 10 pour des longueurs d'ondes inférieures à 600 nm. C'est une des raisons pour lesquelles le calcul de la diffusion absolue causée par la rugosité de nos films n'a pas été effectué.

La comparaison entre les mesures de transmission diffuse et de la rugosité de surface des films ont permis de confirmer l'origine surfacique de la diffusion dans nos couches pour des épaisseurs inférieures à une épaisseur critique $\sim 3 \mu\text{m}$. Au-delà, la présence de fissures compliquent le problème.

⁹⁵ La valeur utilisée est une moyenne entre les valeurs obtenues avec des largeurs de filtre de 2, 3 et 4 μm .

Dans ce chapitre, nous avons réussi à optimiser la technique de dépôt de couches minces de nanoparticules de TiO_2 par spray. Les films obtenus présentent une diffusion de la lumière contrôlée jusqu'à un certain point. Ces différences en transmission ont été attribuées à une différence de rugosité de surface. Dans l'absolu, les propriétés optiques de ces couches n'ont pas été complètement caractérisées puisque nous avons négligé les effets de réfraction qui peuvent jouer un rôle important. Toutefois, nous avons considéré que ces effets étaient comparables pour nos différents films. Afin de réaliser cette gamme de couches de nanoparticules, une préparation des solutions initiales a été nécessaire afin de travailler avec l'effet tache de café. Selon l'application visée, les couches souhaitées pourront être plus ou moins diffusantes. A partir d'une certaine épaisseur, la présence de fissures dans la couche limite l'obtention de couches épaisses transparentes. Pour réaliser des films sans fissures encore plus épais, il serait possible d'ajouter des liants ou des stabilisants réduisant les contraintes capillaires mais il ne faut pas qu'ils annulent la suppression de l'effet tache de café pour autant. Une autre technique possible est de mettre la couche sous pression.⁷⁷ L'essentiel de ce travail a été publié en 2012.⁹⁶ Ces résultats assez généraux pourront directement être appliqués pour former des couches minces à partir d'autres types de particules.

⁹⁶ B. Fleury, G. Dantelle, S. Darbe, J.P. Boilot, T. Gacoin *Langmuir* 28, 20 (2012)

V-Application aux couches minces luminescentes

Dans ce nouveau chapitre, nous allons étudier des couches minces luminescentes réalisées par pulvérisation de nanoparticules luminescentes d' YVO_4 de différents types. Selon le dopant utilisé, plusieurs couleurs peuvent être obtenues (rouge, jaune, vert). Nous étudierons plus particulièrement le dopage à l'euporium et la couleur rouge correspondante. En modifiant les synthèses et les traitements post-synthèses, nous savons que des efficacités de luminescence différentes peuvent être atteintes. Nous allons étudier ici leur influence sur la transparence des couches. Nous allons voir qu'il faut souvent faire un compromis entre efficacité de luminescence et transparence des couches. Il faudra donc composer de différentes façons selon l'application. Pour des vitrages colorés, des couches transparentes sont nécessaires. Au contraire, pour des lampes de couleur, une diffusion importante de la lumière permettra d'homogénéiser l'éclairage. Afin de réaliser une gamme de couches étendue, les résultats du chapitre précédent sur le TiO_2 seront directement appliqués aux vanadates d'yttrium.

V.1 Dépôts optimisés de couches luminescentes à base de particules d' $\text{YVO}_4:\text{Eu}$

L'étude réalisée sur les particules de TiO_2 a montré que la stabilité de la solution avait un fort impact sur la rugosité de surface du film final. Par conséquent, le pouvoir diffusant du dépôt pouvait varier fortement. Dans cette partie, nous allons voir si cet effet se confirme dans le cas des particules brutes d' $\text{YVO}_4:\text{Eu}$.

V.1.a Vérification des résultats TiO_2 : application aux particules d' $\text{YVO}_4:\text{Eu}$

A l'issue de la synthèse, l'étape de purification permet de supprimer les ions spectateurs et les réactifs restants. Lorsque celle-ci est réalisée par dialyse, plusieurs états de stabilité peuvent être obtenus. La solution passe par un optimum de stabilité autour de 75-100 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Puis, plus la dialyse est poussée, plus la solution est floculée. Afin d'améliorer la stabilité des solutions, l'ajout d'acide polyacrylique (PAA) peut être considéré. Des films déposés à partir de solutions stabilisées et d'autres flocuées ont été réalisés. Les mesures de transmission de la **Figure 103** confirment l'étendue des valeurs obtenables. La solution floculée est obtenue par dialyse poussée en fin de synthèse, sa conductivité est autour de 45 $\mu\text{S}/\text{cm}$. L'intermédiaire est obtenue après une dialyse standard. L'aspect de la solution est blanc mais elle ne flocule qu'au bout de quelques mois ($\sigma = 100 \mu\text{S}/\text{cm}$). Finalement, la solution stabilisée avec le PAA ($\sigma = 2.3 \text{ mS}/\text{cm}$) est très stable. Elle est translucide avec un aspect rougeâtre typique d'une diffusion Rayleigh. La taille des agrégats dans les différentes solutions ainsi que leur potentiel zêta a été mesurée par diffusion dynamique de la lumière. Les valeurs obtenues sont regroupées dans le **Tableau 16**.

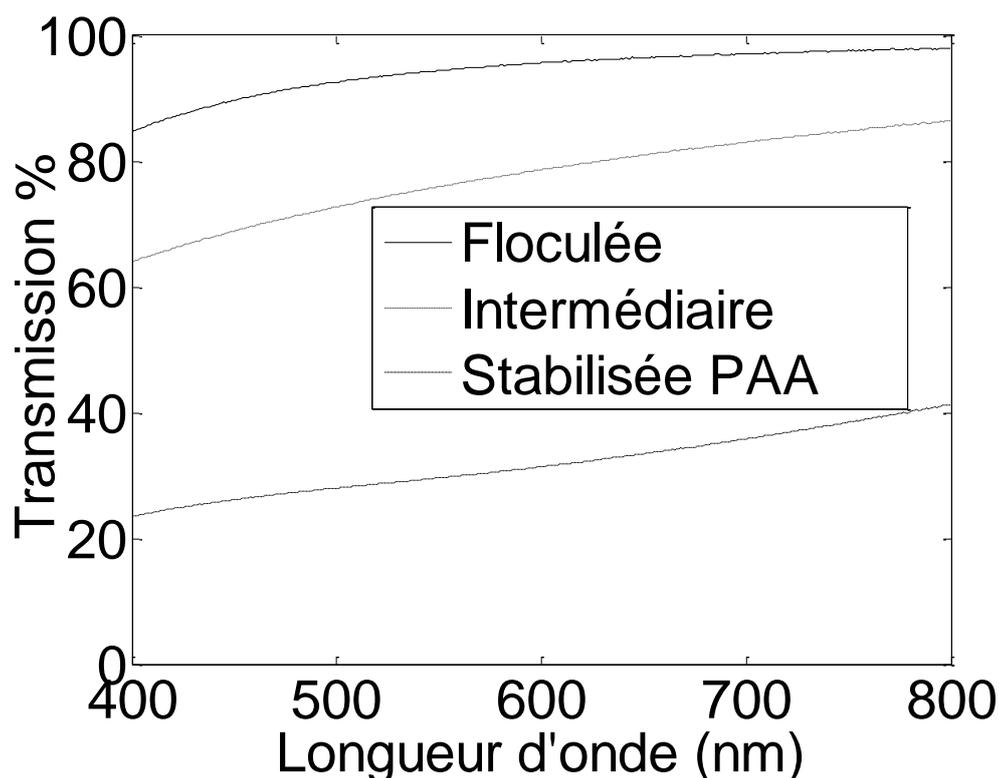


Figure 103 : Mesures de transmission de films de particules brutes d'YVO₄:Eu de 2 µm d'épaisseur. Les trois solutions colloïdales déposées présentent des stabilités différentes (floculée en trait plein, intermédiaire en pointillés et stable en tirets).

En lien avec la stabilité des solutions, des agrégats plus ou moins gros sont détectés. Leur taille est la grandeur déterminante pour déterminer le type de diffusion de la solution colloïdale. Les valeurs mesurées sont en accord avec les visuels des solutions.

	Potentiel ζ	Taille de l'agrégat	Conductivité
Floculée	+ 6 mV	~ 900 nm	45 µS/cm
Intermédiaire	+ 25 mV	~ 80 nm	100 µS/cm
Stabilisée PAA	- 50 mV	~ 70 nm	2.3 mS/cm

Tableau 16 : Mesures des propriétés des solutions Floculée, Intermédiaire et Stabilisée PAA. La valeur de la taille de l'agrégat dans la solution intermédiaire est plus faible que celle attendue à cause de la dilution qui dans ce cas précis induit une redispersion avant la mesure.

A l'instar de l'étude sur TiO₂, un lien direct existe entre la stabilité de la solution et les propriétés optiques de la couche déposée. De façon relative, les transmissions mesurées sont supérieures à celles des films de TiO₂ ($n_{TiO_2} \sim 2.4$). Cela est dû à un indice de réfraction plus faible dans le cas d'YVO₄ ($n_{YVO_4} \sim 2$). Par conséquent, le contraste d'indice avec l'air, moteur de la diffusion, sera plus faible. Les transmissions directes et diffuses de ces échantillons ont été mesurées. Les valeurs obtenues sont indiquées dans le Tableau 17.

	Stabilisée	Intermédiaire	Floculée
Transmission totale	89.9%	93.8%	93.6%
Transmission directe	24.0%	61.8%	83.4%
Transmission diffuse	65.9%	32.0%	10.2%

Tableau 17 : Transmissions totales, directes et diffuses des films de particules d'YVO₄:Eu.

Ces valeurs de transmission montrent des variations de fractions transmises diffuses et directes entre les trois films (Figure 103 et Tableau 17). En effet, les valeurs de transmissions totales étant comparables, elles confirment que l'absorption de la lumière visible par la couche est négligeable. Les différences entre les trois échantillons se font uniquement sur le partage entre la transmission directe et diffuse. Le film réalisé à partir de la solution stabilisée de nanoparticules d'YVO₄:Eu présente une transmission majoritairement diffuse. C'est l'inverse pour celui réalisé par dépôt de la solution floculée.

A l'aide d'un profilomètre, les profils de surface des films ont été mesurés. En utilisant la technique d'analyse du chapitre précédent, les écarts-types de rugosité ont été calculés. Les valeurs de rapports de rugosité déduites de ces mesures et de celles de transmission sont toutes comparables. Elles sont regroupées dans le Tableau 18. A nouveau, elles sont en accord avec une diffusion majoritairement due à la rugosité de surface des films.

Film	RR1	RR2	RR3
Stabilisé	1	1	1
Intermédiaire	0.62	0.68	0.57
Floculé	0.31	0.39	0.35

Tableau 18 : Rapports de rugosité obtenus à partir des mesures de hauteur (RR1), de flou (RR2) et de transmission (RR3).

Des clichés de microscopie électronique à balayage des surfaces et des tranches des différents films ont été réalisés. Des différences de surface entre les films floculé et stabilisé sont visibles sur la Figure 104. Le premier est bien moins rugueux que le second et ne présente pas de fissures. Ces résultats sont en accord avec l'affirmation précédente qui était que l'origine de la diffusion était due aux rugosités de surface.

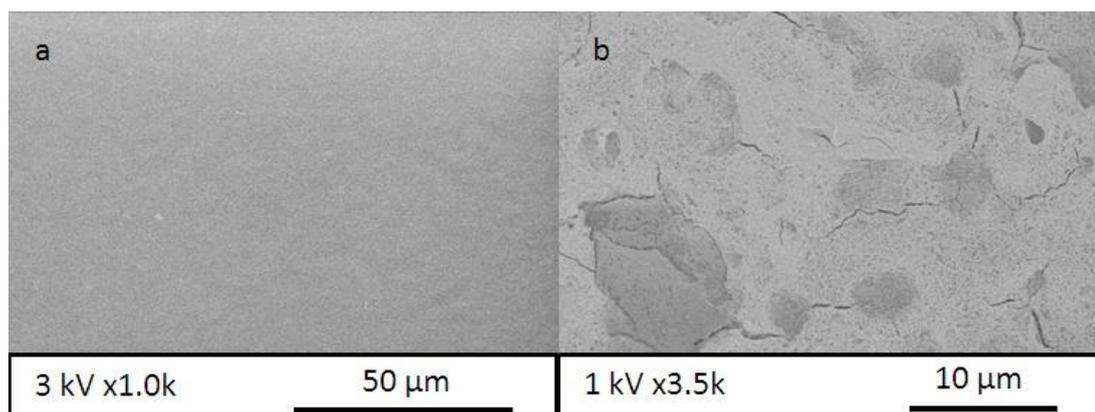


Figure 104 : Images MEB des surfaces des films issus de solutions d' YVO_4 floculées (a) et stabilisées (b).

Vus de la tranche, les deux films sont comparables. La Figure 105, caractéristique des deux échantillons précédents, représente une coupe d'un film de nanoparticule d' $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ imagée par MEB. Celui-ci apparaît très compact et non fissuré. Son décollement du substrat semble être dû à la préparation de l'échantillon, lors de la découpe. Cela indique une bonne adhésion entre les particules constituant le film. La résistance à l'abrasion de ces films de nanoparticules déposés par spray est limitée. Toutefois, il est possible de les manipuler à la main et de les mouiller sans arracher le dépôt.

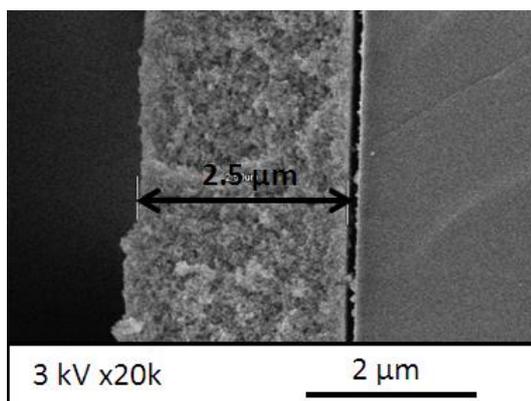


Figure 105 : Cliché MEB d'une vue de tranche d'un film de nanoparticule d' $\text{YVO}_4:\text{Eu}$.

En utilisant la technique de stabilisation des nanoparticules d' $\text{YVO}_4:\text{Eu}$, nous obtenons, après dépôt par spray, des films présentant des propriétés de diffusion importantes. Au contraire, en poussant la dialyse réalisée en fin de synthèse, conduisant à une déstabilisation de la solution, les films obtenus sont plus transparents. Ces résultats sont en accord avec l'étude d'optimisation de la technique de dépôt, réalisé au chapitre précédent sur TiO_2 . Pour ces particules fabriquées au laboratoire et selon leur degré d'agrégation, les processus de séchage induisent aussi des rugosités de surface différentes au niveau des films. Il est intéressant de souligner que, une fois stabilisées, les solutions peuvent toujours être déstabilisées par ajout de sulfate de zinc (ZnSO_4) ou en effectuant un changement de solvant pour $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$ (95/5). Après quoi, une amélioration notable des propriétés de diffusion des films déposés est obtenue. En revanche, la quantité de sel ZnSO_4 à ajouter est très importante. La couche finale sera composée à 40-50% en volume de cristaux de ce sel.

V.1.b Épaisseur critique

La technique de déstabilisation des solutions permet de réaliser des couches de nanoparticules de quelques microns d'épaisseur peu diffusantes et sans fissures. Cependant, cela n'est pas infini. A cause de contraintes capillaires se manifestant au cours du séchage durant le dépôt, l'épaisseur est limitée. Les courbes de transmission de la **Figure 106** donnent une indication de sa valeur. En dessous de 5 μm , les valeurs de transmission sont comparables, puis, au-dessus, un décrochage important est visible. Celui-ci est dû à la fissuration de la couche. Ces résultats, comparables à ceux sur TiO_2 (**Figure 97**), vont dans le sens d'une diffusion majoritairement due à la surface des films jusqu'à $\sim 5 \mu\text{m}$. Épaisseur à laquelle un autre régime présentant des fissures intervient.

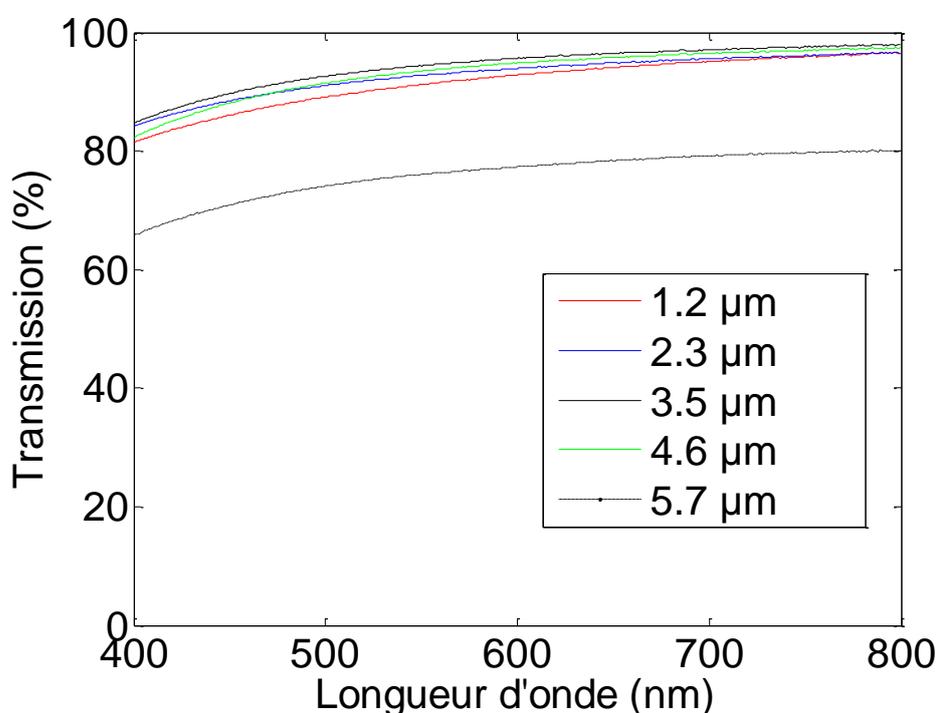


Figure 106 : Courbes de transmission des films de nanoparticules d' $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ de différentes épaisseurs (1.2 μm en rouge, 2.3 μm en bleu, 3.5 μm en noir, 4.6 μm en vert et 5.7 μm en tirets noirs).

La réalisation de couches de différentes épaisseurs à partir de la même solution permet de mettre en évidence la valeur de l'épaisseur critique en dessous de laquelle le dépôt ne présente pas de fissure. Celle-ci est de l'ordre de 5 μm pour les nanoparticules d' $\text{YVO}_4:\text{Eu}$.

Au cours de cette étude de l'optimisation de la technique de dépôts par spray de nanoparticules d' $\text{YVO}_4:\text{Eu}$, nous avons vérifié que les résultats sur TiO_2 s'appliquaient directement. En effet, ces deux types de particules présentant des caractéristiques structurales proches, leur comportement vis-à-vis de la fabrication de couches minces est identique. Les seules différences notables sont les suivantes. Premièrement, des valeurs de transmission directe supérieures ont été mesurées pour les particules luminescentes. Cela est dû au fait que leur indice de réfraction est inférieur à celui du TiO_2 . Deuxièmement, l'épaisseur critique de dépôt sans fissure estimée expérimentalement est aussi meilleure ($\sim 5 \mu\text{m}$ au lieu de $\sim 3 \mu\text{m}$). Finalement, en jouant sur la stabilité de la solution, des couches minces de nanoparticules luminescentes présentant des propriétés de transparence choisies peuvent être obtenues. La Figure 107 permet de visualiser l'extension possible entre un film transparent et un film diffusant. Dans la suite de travail, nous allons passer à l'étude de la luminescence de ces couches.

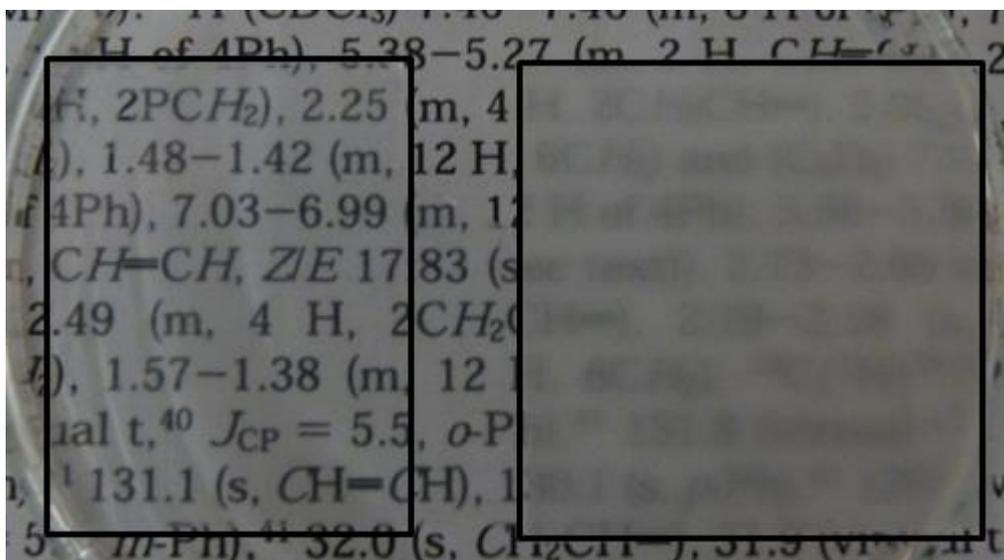


Figure 107 : Photographies des échantillons obtenus par pulvérisation des solutions floculée (gauche) et stabilisée (droite) maintenus à 1 cm au-dessus du texte.

V.2 Luminescence des films de nanoparticules d' $\text{YVO}_4:\text{Eu}$

Maintenant que la technique de dépôt est mieux maîtrisée, nous allons nous intéresser à la luminescence de ces films. Plusieurs aspects seront étudiés. Le but de ce travail est de pouvoir proposer une gamme de films luminescents dans laquelle les rendements et les propriétés de diffusion pourront être ajustés. Tout d'abord, nous allons commencer par les bases sur l'extraction de lumière dans des couches minces.

V.2.a Luminescence dans les couches minces : guidage, extraction et épaisseur optimale

La luminescence de couches minces est assez différente de celle en solution ou en poudre. Selon les indices de réfraction, les épaisseurs et les interfaces, des phénomènes de guidage et d'extraction sont à prendre en compte. A l'aide de modèles simples, il est possible d'estimer ces effets et de déterminer une épaisseur optimale.

Définition de l'épaisseur optimale d'absorption

Au cours du processus de luminescence, l'excitation ultraviolette est absorbée par la matrice vanadate. Puis l'énergie est transmise aux émetteurs, les ions europium. La capacité à absorber de groupements vanadates peut être quantifiée par leur section efficace d'absorption σ . Elle vaut 1.10^{-17} cm^2 à 280 nm.⁹⁷ A partir de cette valeur, il est possible de déterminer la valeur du coefficient d'absorption α du matériau.

$$\alpha = \sigma N \quad (22)$$

Avec N le nombre d'absorbeur par unité de volume
 σ la section efficace d'absorption

Lorsque l'excitation incidente traverse la couche luminescente, elle est en partie absorbée. Le profil de cette intensité dans la couche est une exponentielle décroissante de paramètre αx (avec α le coefficient d'absorption et x la profondeur dans la couche). Dans ce formalisme, une longueur caractéristique d'absorption peut être définie de la façon suivante.

$$l_c = \frac{1}{\alpha} \quad (23)$$

Avec α le coefficient d'absorption

⁹⁷ Valérie Buissette, Thèse de l'École Polytechnique (2004)

Cette longueur caractéristique correspond à l'épaisseur de couche nécessaire pour absorber 63% de l'intensité incidente. Elle vaut ~ 80 nm pour $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ à 280 nm. Afin d'absorber plus de 99% de l'excitation, il faut prendre une épaisseur cinq fois supérieure, soit ~ 400 nm. Cette valeur dépend fortement du matériau luminescent et du processus de luminescence. Elle est faible puisque dans ce cas, c'est la matrice qui absorbe. Par contre, pour une luminescence par excitation directe de l'euporium à 466 nm dans le matériau $\text{YVO}_4:\text{Eu}5\%$, $\sigma = 1.4 \cdot 10^{-21}$ cm^2 et $l_c = 1.1$ cm. Il faudra donc plus de 5 cm de matériau pour absorber la quasi-totalité de l'intensité incidente à 466 nm.

La notion d'épaisseur optimale d'absorption est importante dans les couches minces. En effet, à partir d'une certaine épaisseur, l'ajout de matériau luminescent n'a plus d'impact sur la quantité de lumière réémise. Il n'est par exemple pas utile de réaliser des dépôts de plus de 500 nm de particules d' $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ pour une application UV à 280 nm. Nous allons néanmoins continuer de travailler avec des couches de l'ordre du micron afin de pouvoir appliquer les résultats obtenus à d'autres matériaux luminescents moins absorbants ou lorsque $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ est excité à une longueur d'onde moins absorbée (par exemple 320 nm pour la matrice, ou 466 nm pour Eu^{3+}).

Principes de base sur le guidage et l'extraction dans des couches minces luminescentes

Lorsqu'une couche mince luminesce, une partie de la lumière émise n'est pas extraite et reste piégée dans l'échantillon. Le schéma idéalisé de la Figure 108 aide à en comprendre la raison. Celui-ci représente une couche mince luminescente non diffusante sur un substrat de verre. Sous irradiation UV, la couche émet de la lumière par un mécanisme de fluorescence. Pour des raisons d'indices de réfraction, la totalité de la lumière émise vers le haut n'est pas extraite. A partir d'un certain angle θ_c par rapport à la normale, la lumière est totalement réfléchi à l'interface couche luminescente/air. Après multiples réflexions, cette lumière guidée est finalement extraite par les bords de l'échantillon.

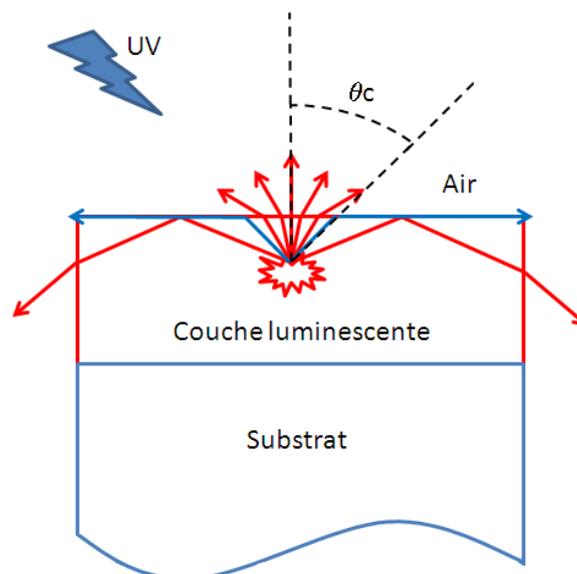


Figure 108 : Schéma de l'émission dans une couche mince d' $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ sous irradiation UV. L'émission de photon a lieu dans la couche (☀). Les conditions de réfraction dans l'empilement vont limiter l'extraction à un angle critique (θ_c).

Il en est autrement lorsque la surface de la couche est rugueuse. Un photon émis dans un angle supérieur à l'angle critique, défini comme précédemment, pourra être extrait. En effet, l'interface air/couche n'étant pas plane, des directions normales à la surface doivent être définies en chaque point. Par conséquent, plus de lumière pourra être extraite par la face supérieure. Cet effet se voit directement sur la **Figure 109**. La différence d'intensité lumineuse extraite entre le centre et le reste de la surface du film est due à une rugosité de surface supérieure. En toute rigueur, cet exemple est un cas particuliers puisqu'il s'agit de diffraction par un réseau périodique. En revanche, la différence entre la tranche et la face supérieure de l'échantillon n'est pas due à une meilleure extraction par le côté. En réalité, il faut prendre en compte la section par laquelle on voit la source. A intensité extraite par face égale, la tranche étant plus petite que la surface, sa luminance sera supérieure. Elle paraîtra donc plus lumineuse.

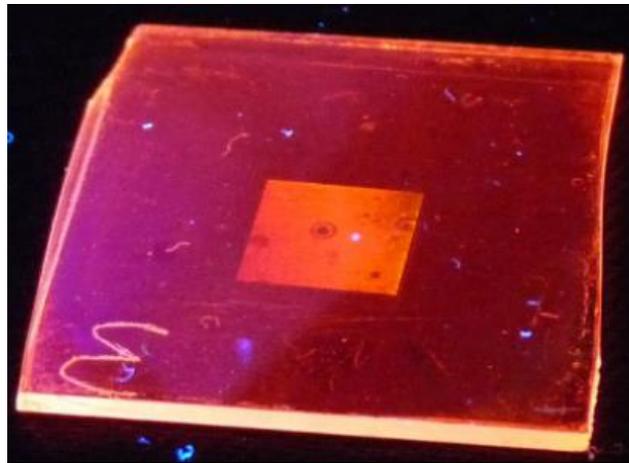


Figure 109 : Film luminescent dont le centre présente une rugosité accrue.¹⁶

Ce même raisonnement est plus compliqué à faire sur les films de la **Figure 107**. Comme le PAA contenu dans le film le plus rugueux absorbe l'excitation UV à 265 nm, l'effet d'extraction par la rugosité est masqué sur la **Figure 110**.

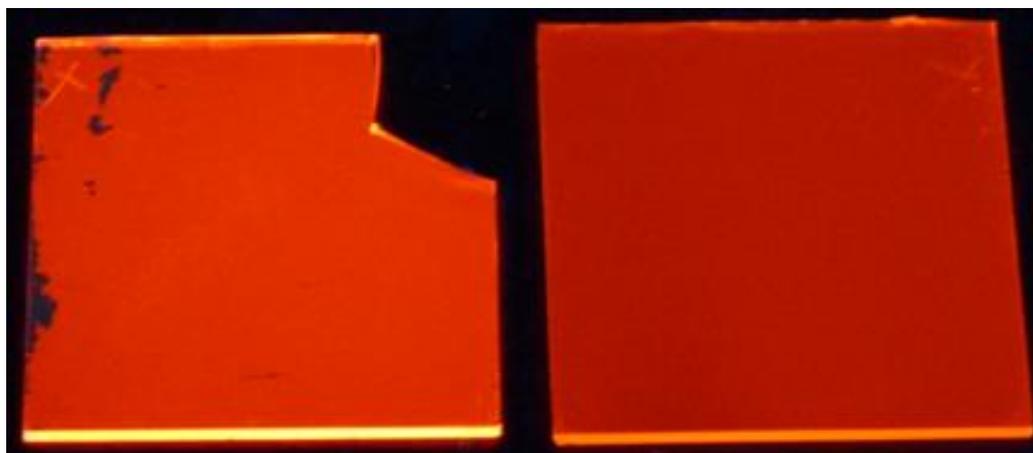


Figure 110 : Photographies des échantillons obtenus à par pulvérisation des solutions floculée (gauche) et stabilisée (droite) présentés Figure 107 et illuminés ici à 265 nm.

Au contraire, si l'on veut réduire la diffusion de la couche, il est possible d'introduire un liquide d'indice dans le film. De cette façon, l'air est remplacé par ce liquide et le contraste d'indice est réduit. Idéalement, il faudrait mettre un liquide d'indice proche de celui des nanoparticules (~ 2) et qui n'absorbe ni l'excitation UV, ni la fluorescence de la couche. Dans la pratique, il est possible de mettre de l'eau (indice ~ 1.33) ou du xylène (indice ~ 1.5) sans abîmer le dépôt de particules. Le schéma du dispositif est dessiné à sur la Figure 111 (gauche). L'ajout d'une lamelle permet de réduire la diffusion de surface en rendant l'interface supérieure du film plane (Figure 111 bas droite). L'extraction de la luminescence sera par conséquent réduite (Figure 111 haut droite).

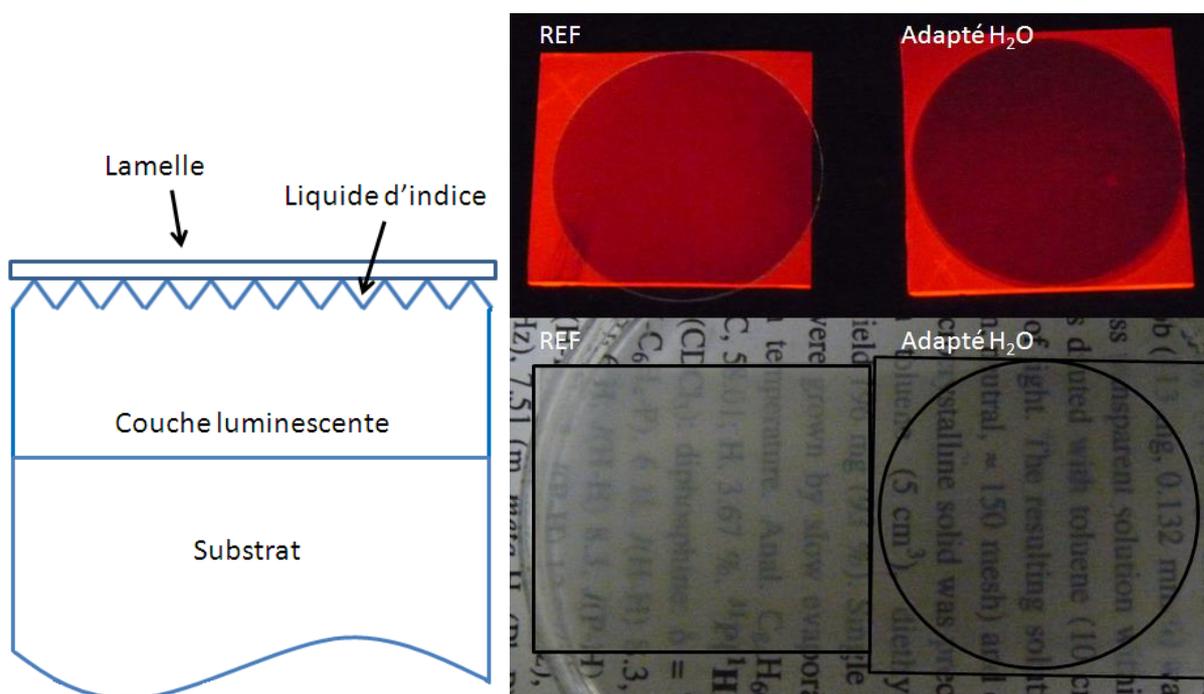


Figure 111 : Gauche : schéma de l'empilement pour adaptation d'indice. Droite : effet d'un liquide d'indice sur les propriétés d'extraction (haut) et de diffusion (bas) sur un film de nanoparticules luminescentes.

Cette première étude sur la luminescence en couche mince a permis d'identifier les problèmes d'extraction liés à la structure des échantillons. Lorsque les interfaces de l'empilement sont très planes, l'extraction par la face supérieure est minimale. Lorsqu'elles sont rugueuses et diffusantes, l'intensité extraite est supérieure. Du côté de la luminescence et en absence de PAA (absorption de l'UV), le second cas est plus intéressant. Cependant, nous avons vu précédemment que les films les plus rugueux étaient les moins transparents. Pour un type de particules donné, il faudra donc faire un compromis entre la quantité de lumière récupérée et la transparence des échantillons.

V.2.b Augmentation du rendement de luminescence des couches d' $\text{YVO}_4:\text{Eu}$

Afin d'augmenter la quantité de lumière récupérée, il est possible de travailler sur l'efficacité d'extraction des couches mais aussi d'améliorer les propriétés de conversion du luminophore déposé. C'est sur ce second point que le reste de l'étude sera focalisé. Du fait du processus de luminescence mettant en jeu un transfert d'excitation entre les groupements vanadates et les ions europium, la microstructure du matériau joue un rôle essentiel sur le rendement de luminescence (voir chapitre I). En particulier, l'augmentation de la qualité cristalline et la diminution de la surface spécifique du matériau sont en faveur d'une luminescence plus efficace. Cette partie s'intéresse à la réalisation de couches transparentes à base de telles nanoparticules.

Recuit sur film de nanoparticules brutes

Des films de nanoparticules brutes d' $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ ont été réalisés par pulvérisation de solution colloïdale floculée sur un substrat en quartz. Puis, ces échantillons ont été portés à des températures allant de 500°C à 1000°C pendant 2 heures (rampe de chauffe : 2h).

Les propriétés de luminescence et de transmission ont été mesurées. L'évolution de l'intensité intégrée de fluorescence en fonction de la température de recuit est tracée sur la **Figure 112**. Dès 500°C , le recuit permet une augmentation de luminescence d'un facteur deux par rapport au film de particules non recuit. C'est une déshydratation du matériau qui permet la diminution du taux de désexcitations non radiatives. Ensuite, les recuits à 600°C , 700°C et 800°C n'améliorent pas plus le rendement des couches. C'est à partir de 900°C que l'efficacité de luminescence augmente fortement. L'analyse par diffraction des rayons X montre qu'il y a un frittage des nanoparticules. La taille des domaines de cohérence passe de ~ 15 nm pour le film de référence à ~ 35 nm après recuit à 1000°C . La cristallinité augmente, le matériau se densifie. Par conséquent, le facteur d'augmentation de luminescence par rapport au film non recuit est respectivement de 5.6 et 8.1 pour les recuits à 900°C et 1000°C .

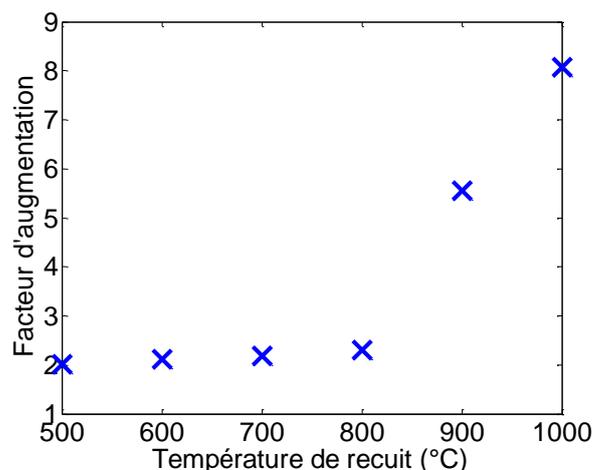


Figure 112 : Facteur d'augmentation de fluorescence calculé par rapport à un film de particules brutes d' $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ en fonction de la température de recuit du film.

Concernant les mesures de transmission, l'évolution est identique : les valeurs sont comparables jusqu'à 800°C, puis elles chutent fortement pour 900°C et 1000°C.

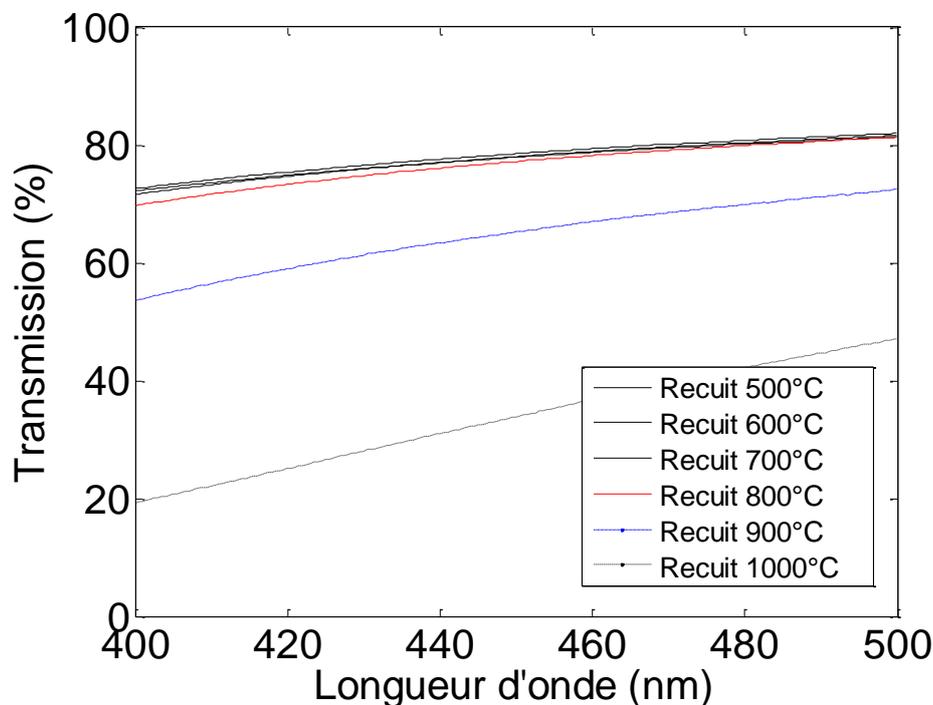


Figure 113 : Courbes de transmission des films de nanoparticules $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ à différentes températures (500°C, 600°C, 700°C traits pleins noirs, 800°C trait plein rouge, 900°C tirets bleus et 1000°C pointillés noirs).

En combinant ces deux résultats, l'augmentation de fluorescence extraite pour des recuits supérieurs à 900°C s'explique d'une part par une augmentation du rendement de luminescence par frittage du matériau et d'autre part par un effet d'extraction. Le changement des propriétés de transmission est imputé à une augmentation de la transmission diffuse. Celle-ci est due à la fissuration des couches. Les images de microscopie de la Figure 114 le confirment : à partir de 900°C, le film se fissure.

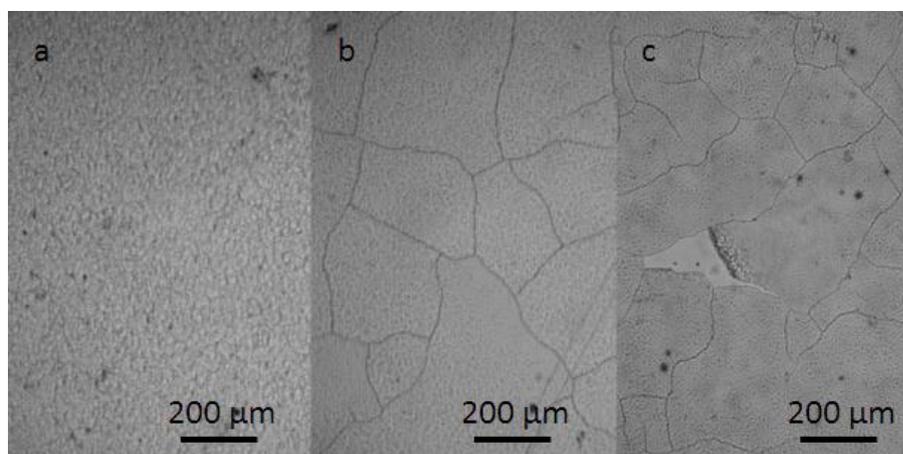


Figure 114 : Images de microscopie optique des surfaces des films brut (a), recuit à 900°C (b) et recuit à 1000°C (c).

La densification de la couche avec le recuit génère des contraintes importantes. Celles-ci induisent la fissuration de la couche ainsi que sa délamination. Le film recuit à 1000°C n'adhère plus au substrat et il se désagrège complètement.

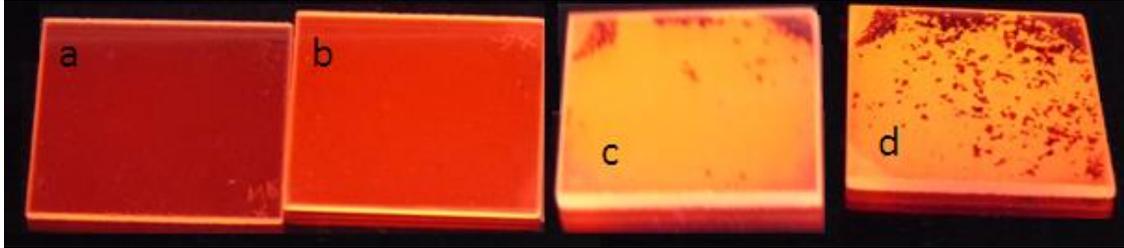


Figure 115 : Images des films brut (a), recuit à 800°C (b), 900°C (c) et 1000°C (d) sous UV.

La technique de recuit de film de nanoparticules brutes permet d'augmenter le rendement de luminescence de la couche d'un facteur 2 dès 500°C. A partir de 900°C, avec le frittage des particules, une forte augmentation de la luminescence a été mesurée. Celle-ci est due à l'augmentation du rendement de luminescence des objets avec le recuit ainsi qu'à une augmentation de l'efficacité d'extraction par fissuration de la couche. Cette évolution est visible clairement sur la Figure 115. Le changement de couleur vers l'orange est dû à une saturation de l'appareil. Afin de ne pas perdre la transparence des films, il faudra donc se limiter à des recuits à 800°C. Avec ces paramètres, un facteur d'amélioration de 2.3 a été obtenu sans changer la transmission.

Film de nanoparticules recuites

En effectuant un recuit du film de nanoparticules d' $\text{YVO}_4:\text{Eu}$, le rendement de luminescence a été nettement amélioré. Cependant, la délamination du film à l'issue du traitement thermique limite fortement son usage. Afin d'obtenir des couches robustes à fort rendement, nous avons donc étudié les films de nanoparticules recuites préalablement à leur dépôt.

La technique de recuit protégé introduite au début du manuscrit permet d'obtenir des particules d' $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ monocristallines. Au cours de ce recuit protégé, les particules se densifient. A l'issue, la majorité des objets présents en solution mesurent ~15-20 nm. Toutefois, une quantité plus ou moins importante de gros objets (de quelques centaines de nanomètres au micron) est présente. Ces derniers peuvent augmenter considérablement la diffusion dans les films. Ils peuvent être supprimés par décantation et/ou centrifugation sélective.

Des films de nanoparticules recuites d' $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ de 2 μm d'épaisseur ont été réalisés par spray. Par rapport aux films de particules brutes, les propriétés de transparence sont amoindries. Cela est l'effet d'une fraction transmise diffuse plus importante. La mesure de flou indique une transmission totale de 91.1% dont 49.6% est diffusé contre 93.6% et 10.2% pour les films de nanoparticules brutes. La Figure 116 permet de se faire une idée de cette différence avec et sans excitation UV. Le film de gauche correspond à chaque fois au film à base de particules brutes le

plus transparent de la Figure 107. Celui de droite est un échantillon de 2 μm d'épaisseur de nanoparticules recuites, il est plus lumineux et aussi plus diffusant. Néanmoins, il est toujours possible de déchiffrer le texte à une distance d'1 cm.

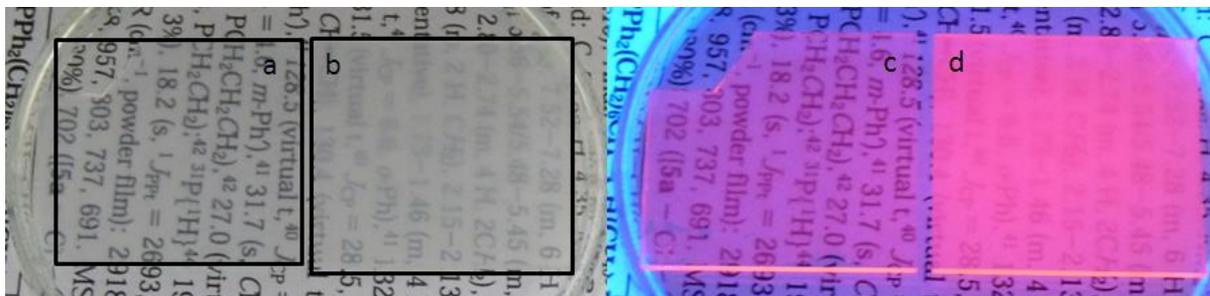


Figure 116 : Photographies des films de nanoparticules brutes (a et c) et recuites (b et d) maintenues 1 cm au-dessus d'un texte à la lumière ambiante (a et b) et sous irradiation UV à 265 nm (c et d).

Ce même échantillon de particules recuites a été découpé puis imagé au MEB. L'aspect de la surface n'est pas lisse. Il semble même que des formes de gouttes soient visibles sur la Figure 117a. L'image de coupe de ce film indique une densité beaucoup plus faible que pour les films de particules brutes (Figure 117b). Cette solution de nanoparticules recuites se comporte différemment au cours du séchage. L'empilement des particules dans le film n'est pas compact.

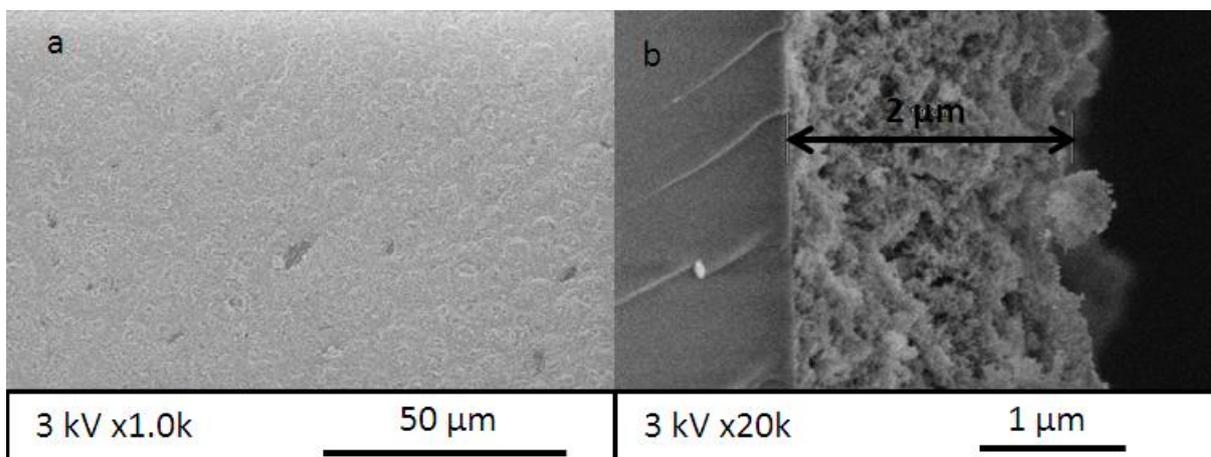


Figure 117 : Clichés MEB de surface (a) et de tranche (b) d'un film de nanoparticules d'YVO₄:Eu recuites.

Une analyse précise de la fluorescence extraite de la couche sous irradiation UV à 280 nm permet de dire qu'elle est 4 fois plus importante pour ce film de particules recuites que pour le film de nanoparticule brute. Selon les échantillons, des facteurs encore plus importants ont été obtenus (jusqu'à 6.4). Néanmoins, ce facteur est toujours inférieur à celui obtenu après recuit à 1000°C du film de nanoparticules brutes. Il y a donc une augmentation supérieure avec le recuit de ce dernier qu'en déposant directement des particules recuites. Cette différence peut être expliquée en partie par un effet d'extraction par les fissures des films recuits. Deuxièmement, un effet de taille des cristaux peut aussi jouer. En effet, le rendement de luminescence des

nanoparticules recuites est inférieur à celui du matériau massif pour des raisons d'indice effectif du milieu émetteur, donc de la taille des objets.²

Afin d'augmenter ce rendement, il est utile d'essayer de densifier cette couche. Pour cela, un recuit à différentes températures a été réalisé. Le protocole est identique à celui de la partie précédente pour les films de nanoparticules brutes. Pour chacune des températures, des mesures de transmission et de fluorescence des films ont été effectuées. Aucune amélioration notable de la luminescence avec le recuit n'a pu être mesurée. Les différentes courbes de transmission sont rassemblées sur la Figure 118. L'échantillon initial (tirets) présente la diffusion la plus importante. Au fil du recuit, la transmission de la couche s'améliore. Le profil de ces courbes de diffusion est différent des précédents. Ici, une part importante de la diffusion est due au volume. En effet, l'empilement n'étant pas compact, les distances entre les particules sont suffisamment grandes pour permettre de la diffusion. Une densification de la couche avec le recuit pourrait induire l'évolution des courbes de la Figure 118.

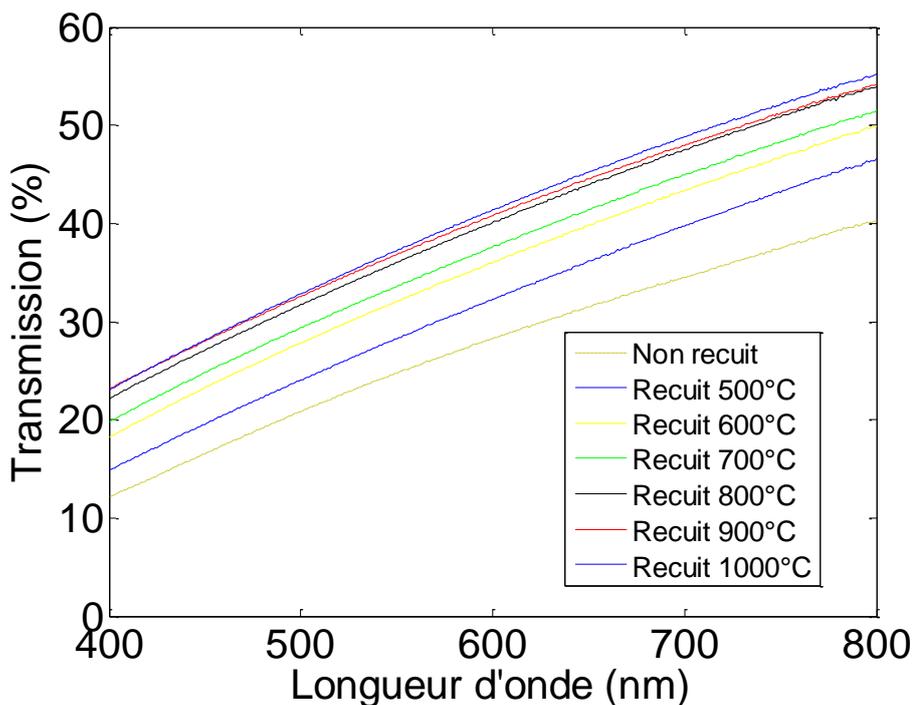


Figure 118 : Courbes de transmission des films de nanoparticules recuites d' $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ recuits à différentes températures.

L'aspect de surface des films non recuit et recuit à 1000°C est identique (Figure 119). Il est même difficile de voir la frontière entre les deux images. Le recuit de ces échantillons de particules recuites ne provoque pas de fissuration de la couche. D'une part, le retrait dû à un éventuel frittage est plus faible puisque les particules initiales ne sont pas poreuses. D'autre part la faible densité de la couche peut limiter l'apparition de fissures.

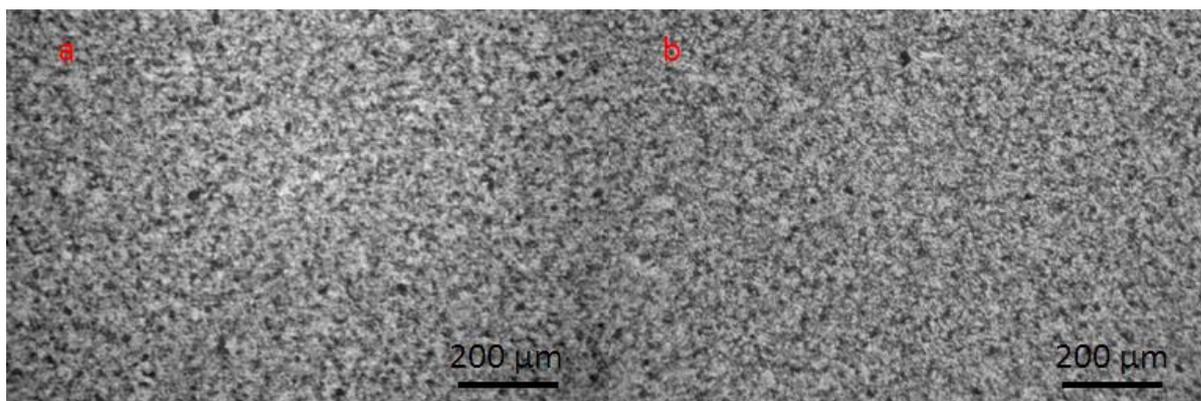


Figure 119 : Images de microscopie optiques des films brut (a) et recuit à 1000°C (b) de nanoparticules recuites.

L'étude des films de nanoparticules recuites nous a permis d'obtenir des couches minces luminescentes efficaces. La luminescence de ces films est supérieure d'un facteur 4 à 6 par rapport à une couche de nanoparticules brutes. En revanche, la faible compacité de ces couches induit une diffusion de la lumière importante des films. Un recuit post dépôt permet d'améliorer partiellement la transmission des couches par densification du matériau sans pour autant fissurer la couche. Du fait de la taille limitée des particules recuites, le rendement n'est pas encore maximal. Dans le but d'obtenir des couches encore plus luminescentes, il faut augmenter la taille des cristaux.

Film de massif broyé

Les films de particules recuites présentent un rendement de luminescence supérieur et une transmission inférieure aux films de nanoparticules brutes. Toutefois, leur fluorescence est toujours inférieure à celle du matériau massif. Afin d'obtenir des films aux rendements lumineux maximaux, il faut envisager de déposer des cristaux encore plus gros. Pour cela, la démarche utilisée est de faire un recuit non-protégé des particules brutes. De cette façon des cristallites microniques sont obtenues. Puis, il sera question de casser ces gros cristaux en nanoparticules d'environ 250 nm. Cette technique est à la fois bottom-up et top-down.

Une solution de nanoparticules brutes purifiée est séchée à l'étuve puis mise au recuit à 1000°C pendant 12h. Puis, la poudre obtenue est broyée dans un mortier. A ce stade, il est intéressant de voir que selon la qualité de la purification, des phases parasites peuvent être obtenues. Par exemple, il est facile d'obtenir une phase d'oxyde d'yttrium et d'euprium après purification incomplète par centrifugation. En effet, les ions yttrium et europium qui n'ont pas réagi étant sous une forme de précipité d'hydroxyde, ils ne sont pas toujours totalement retirés par lavage. En revanche, pour une purification par dialyse poussée, c'est une phase sous-stœchiométrique en vanadium $Y_{10}V_2O_{20}$ qui est identifiée après recuit à 1000°C. Les diagrammes de diffraction de ces deux types d'échantillons pollués sont tracés sur la Figure 120. Pour limiter la fraction de produit sous-stœchiométrique en vanadium, un excès de précurseur VO_4^{3-} (>15%) peut être introduit en début de réaction.

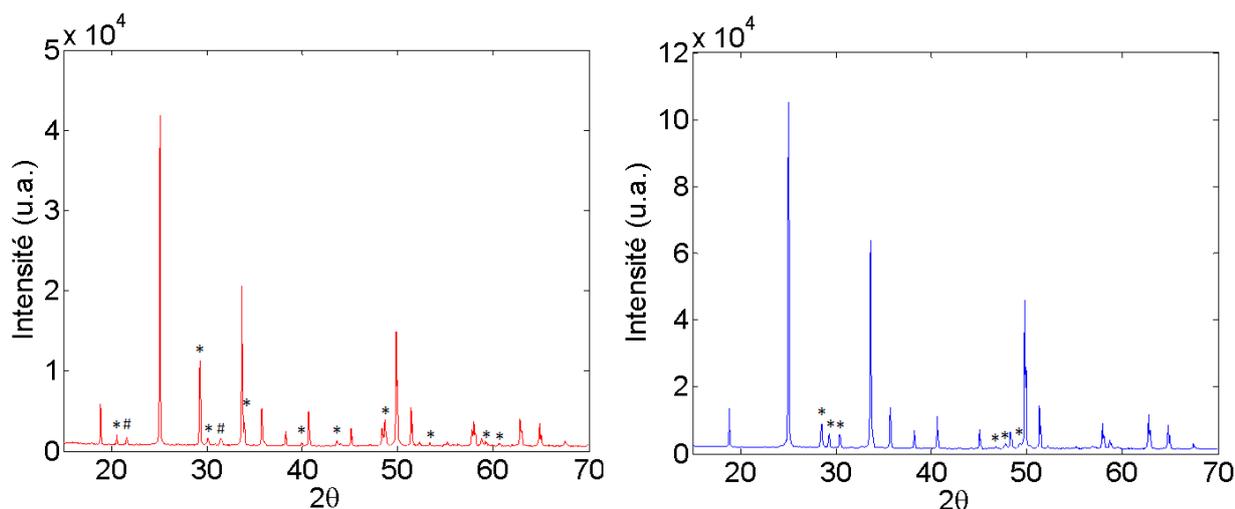


Figure 120 : Diagrammes de diffraction de poudres massives d' YVO_4 présentant différentes impuretés (gauche: oxyde d'yttrium ; droite $\text{Y}_{10}\text{V}_2\text{O}_{20}$). Les astérisques indiquent les pics de diffraction des phases parasites identifiées. Les deux pics de la courbe rouge vers 22° et 32° , notés avec des dièses, sont non-identifiés.

Ensuite, la poudre massive est broyée par des billes en zircon dans un broyeur planétaire pendant 7 cycles de 10 minutes à 450 tours par minutes intercalés de 5 minutes de pause entre chaque. Le solvant utilisé est le diéthylène glycol (30 mL). A l'issue du broyage, la solution est lavée avec de l'éthanol. Une solution alcoolique de concentration ~ 10 g/L est récupérée.⁹⁸

Plusieurs échantillons de différentes épaisseurs ont été réalisés par pulvérisation de cette solution sur un substrat de verre. En accord avec la température d'ébullition de l'éthanol, celui-ci est porté à une température de 60°C lors du dépôt. La surface du film d'un micron d'épaisseur est imagée au MEB après métallisation au platine (Figure 121). Sur ce cliché, il est possible de voir la forme et la taille des particules obtenues après le broyage planétaire. La taille moyenne des objets est de l'ordre de ~ 200 nm. En haut à droite de cette image, une zone sans particule est visible. Un peu plus bas, un gros objet qui n'a vraisemblablement pas été broyé est observable. La couche obtenue n'est pas totalement continue est semble relativement peu dense.

⁹⁸ La redispersion dans EtOH permet de réaliser des dépôts par pulvérisation plus rapidement car le débit de solution peut être nettement supérieur.

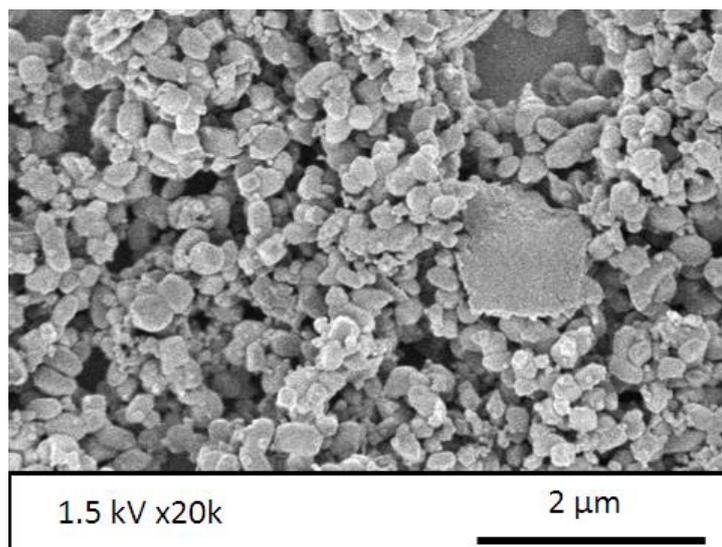


Figure 121 : Image MEB de surface d'un dépôt de massif broyé d' $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ d'épaisseur moyenne $\sim 1 \mu\text{m}$ métallisé au platine.

Selon la quantité de matière déposée, différentes épaisseurs peuvent être atteintes. La Figure 122 regroupe des images MEB de tranches de différents films de massif broyé ($2.5 \mu\text{m}$ et $12 \mu\text{m}$ d'épaisseur). Ces images indiquent que ces films, un peu plus épais, semblent plus compacts que celui de la Figure 121.

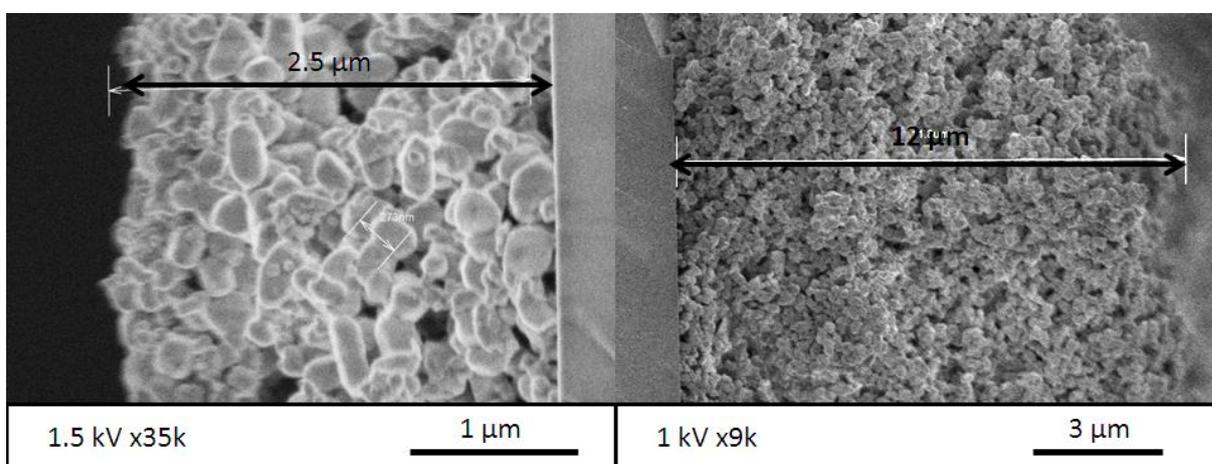


Figure 122 : Clichés MEB de tranche de deux films d'épaisseurs différentes (gauche : $\sim 2.5 \mu\text{m}$, droite : $\sim 12 \mu\text{m}$) déposés par pulvérisation d'une solution de massif $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ broyé.

Les valeurs de transmission sont faibles (Figure 123). Dès $\sim 1 \mu\text{m}$ d'épaisseur moyenne, les valeurs sont inférieures à 10% pour quasiment tout le visible. Ces échantillons sont très diffusants. Ils sont complètement blancs à la lumière du jour et très luminescents sous excitation UV à 265 nm (Figure 123 droite). Par rapport au film de nanoparticules recuites, un facteur d'augmentation de luminescence de ~ 3 est mesuré.

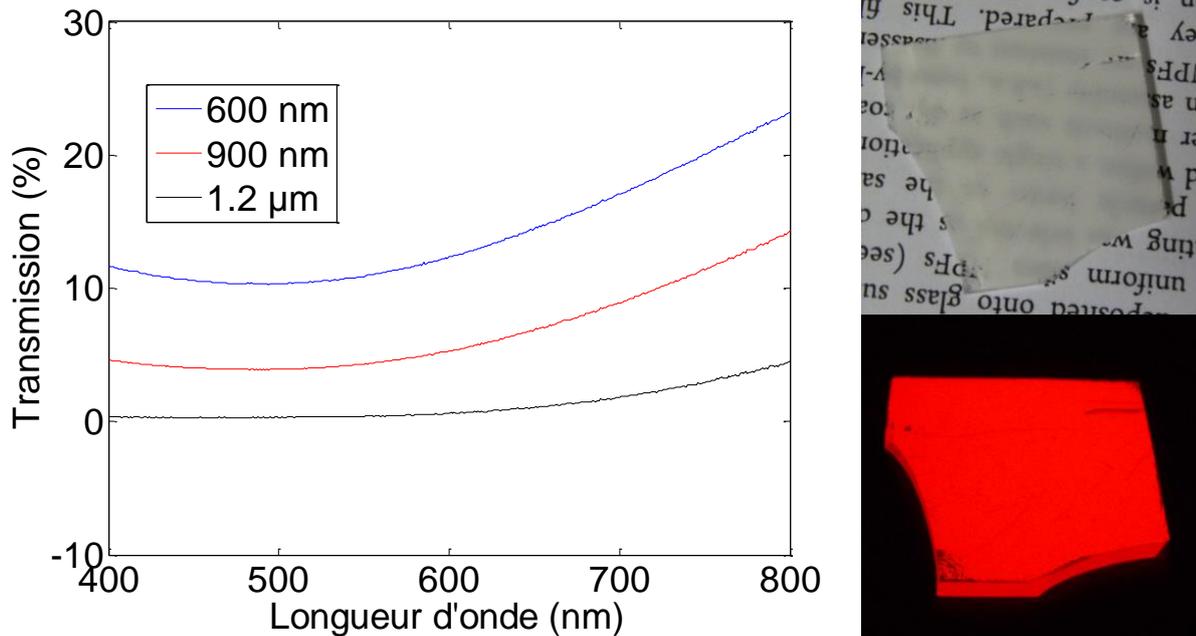


Figure 123 : Gauche : courbes de transmission de plusieurs films de massif broyé d'épaisseurs différentes. Droite : photographies d'un film d'environ $\sim 1 \mu\text{m}$ d'épaisseur posé sur un texte (haut) et sous excitation UV à 280 nm (bas).

Un inconvénient majeur de ces films est que leur adhésion au substrat est très faible. Le moindre frottement retire les particules déposées. Sur ce point, nous avons étudié l'ajout de liant à la couche. C'est une solution de TEOS (tetraethoxysilane) identique à celle utilisée pour réaliser la matrice hôte dans le protocole de recuit protégé de particules d' $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ qui est ajoutée à la solution colloïdale. La quantité de liant a été optimisée pour lier les particules sans trop les diluer (Figure 124). Après quoi, une légère augmentation de la transmission a été observée. Une quantité supérieure de liant peut être ajoutée pour diminuer fortement la diffusion du film (le contraste d'indice est plus faible en remplissant les pores du film avec de la silice - $n_{\text{Silice}} = 1.5$ -).

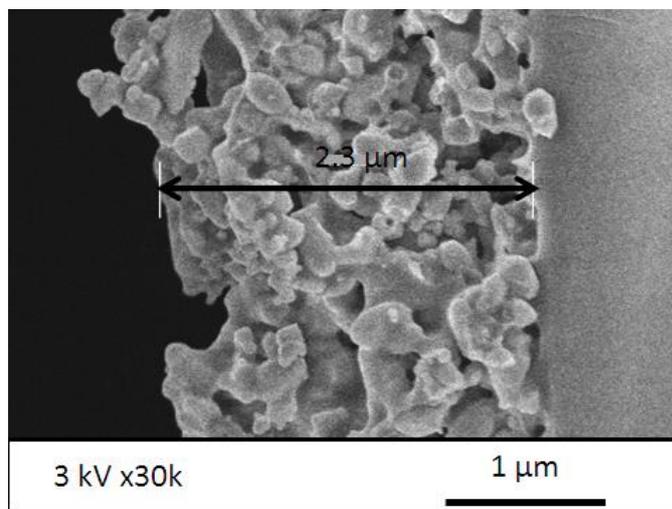


Figure 124 : Image MEB de la tranche d'un film déposé par pulvérisation d'1mL d'une solution de massif broyé et de 10 μL de solution de liant (TEOS).

L'image de la **Figure 124** montre un bon mouillage et une bonne adhésion de la matrice de silice aux particules broyées. Le film ainsi obtenu est robuste et risque moins l'abrasion au cours d'une utilisation. Néanmoins, l'ajout de cette matrice réduit l'efficacité d'extraction de la luminescence d' $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ puisque la diffusion dans le volume est plus faible. Une réduction d'un facteur 1.33 de l'intensité de fluorescence a été mesurée pour le film de la **Figure 124** par rapport à un film sans liant. En doublant la quantité de liant, un facteur de réduction de 1.66 a été mesuré.

L'objectif de cette partie était de réaliser des dépôts de nanoparticules luminescentes suffisamment grandes pour ne pas réduire leur rendement par un effet de taille et ainsi obtenir les films les plus efficaces possible. Pour cela, nous avons mis en œuvre une technique de broyage permettant de briser des cristaux microniques en objets de l'ordre de ~ 200 nm. Après redispersion dans l'éthanol et dépôts par pulvérisation, des couches fortement diffusantes, fortement luminescentes et peu adhérentes ont été obtenues. L'ajout d'un sol de silice en guise de liant a permis de s'affranchir du dernier point.

Au cours de cette étude d'augmentation du rendement de luminescence des couches d' $\text{YVO}_4:\text{Eu}$, nous avons été amenés à utiliser différentes techniques de recuit. Celles-ci étaient vouées à améliorer la cristallinité des particules luminescentes ainsi qu'à augmenter leur taille. Premièrement, les films de nanoparticules brutes ont directement été recuits entre 500°C et 1000°C . Une augmentation d'un facteur 2 à 8 de la luminescence récupérée a été mesurée. Celle-ci est imputée à un double effet sur le rendement et l'extraction avec le frittage. Le problème de fissuration et de délamination de la couche fluoescence nous a conduits à étudier des couches de particules recuites antérieurement à leur dépôt. En comparaison, ces films ont une efficacité de luminescence supérieure aux films de particules brutes d'un facteur 4 à 6. Ensuite, des particules plus grosses et très bien cristallisées ont été déposées. Les films obtenus présentent une luminescence bien plus forte (12 fois plus que le film de nanoparticules brutes) et sont très diffusants. Cette large gamme de couches d' $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ permet de couvrir un large choix d'applications selon leur cahier des charges en transparence et en efficacité de luminescence. Plus les particules sont grosses, meilleur est le rendement de luminescence. Par contre, la couche est de moins en moins transparente. Sur ce dernier point, si l'application le permet, il est toujours possible de réduire la diffusion d'une couche en ajoutant un liquide d'indice ou un liant organique/inorganique.

*Quelques perspectives sur d'autres matériaux luminescents ont été explorées. Premièrement, des films de nanoparticules d' $\text{YVO}_4:\text{Dy}$ ont été réalisés. La luminescence de cette couche est constituée de deux pics d'émission principaux à 483 nm et 573 nm. Un spectre typique d'émission sous irradiation à 280 nm ainsi qu'une photographie du film sont donnés en **Figure 125**. Afin d'obtenir d'autres couleurs, des mélanges des nanoparticules d' YVO_4 dopé Eu et Dy ont aussi été déposés.*

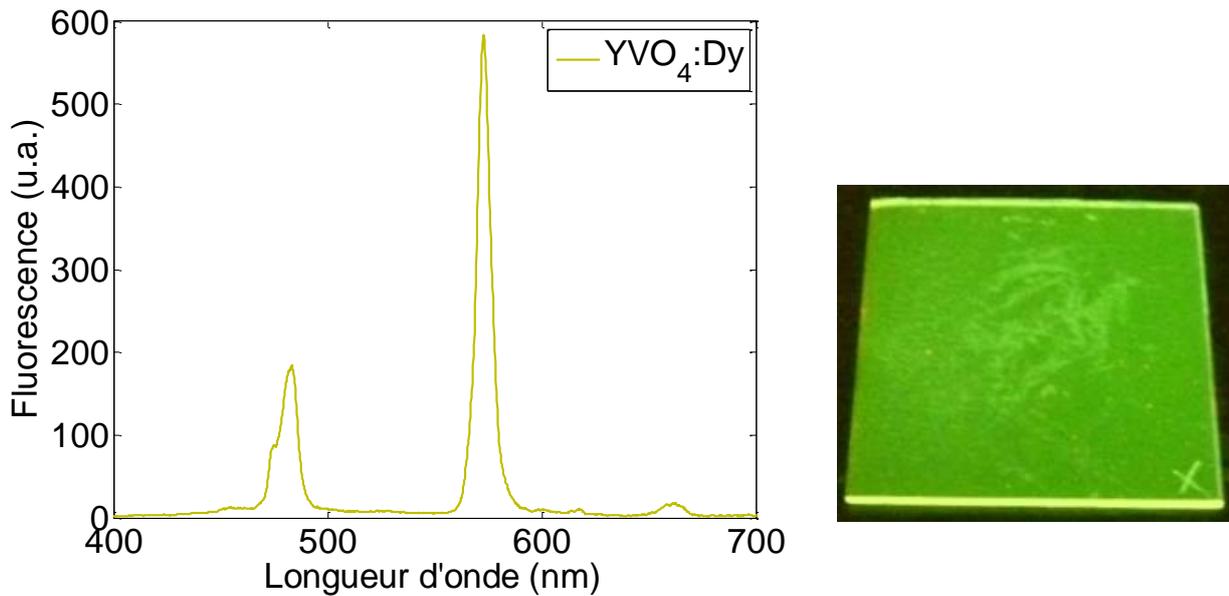


Figure 125 : Gauche: spectre d'excitation du film de nanoparticules d' $\text{YVO}_4:\text{Dy}$ sous excitation à 280 nm. Droite: photographie du film correspondant. Le rendu des couleurs de l'appareil est mauvais : ce film est jaune en réalité.

Deuxièmement, des films de nanoparticules de phosphate de Cérium et Terbium (CeTbPO_4) de ~ 10 nm ont été préparés.¹⁷ Sous UV, la fluorescence verte de ce matériau est caractéristique de l'émission de Tb (Figure 126). Le spectre d'excitation est composé de quatre pics principaux dans le visible (489 nm, 543 nm, 585 nm et 620 nm).

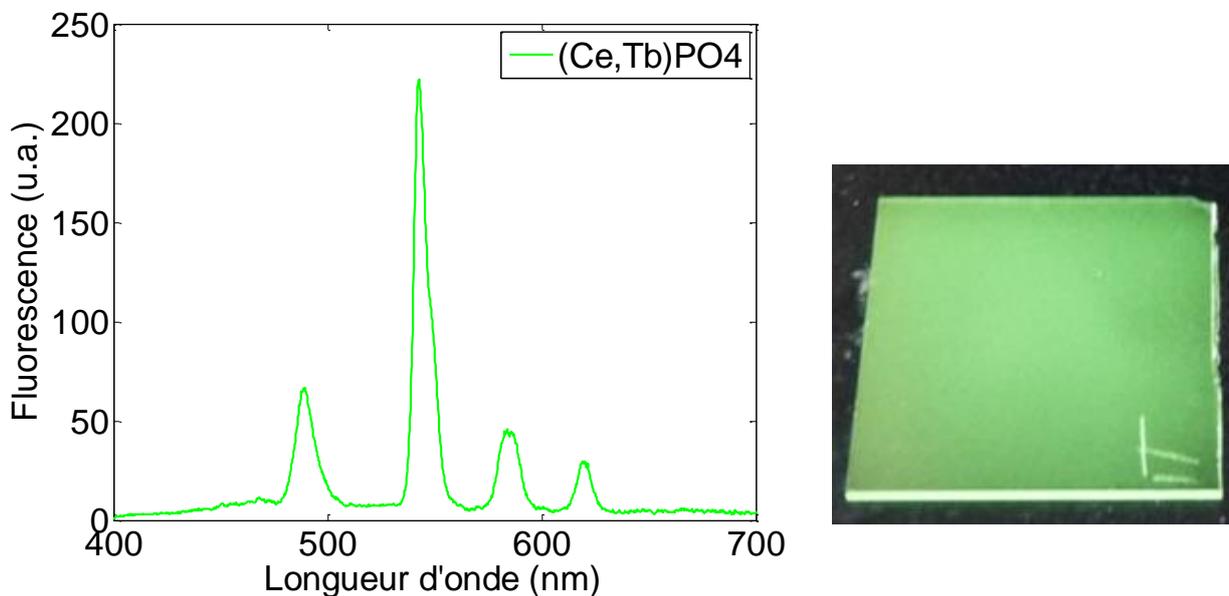


Figure 126 : Gauche: spectre d'excitation du film de nanoparticules de CeTbPO_4 sous excitation à 280 nm. Droite: photographie du film correspondant.

Ces petites particules de phosphates sont intéressantes puisqu'elles ont tendance à gélifier en se concentrant. Par conséquent, les dépôts de gouttes séchées ne présentent pas d'anneau. Il n'est donc pas nécessaire de déstabiliser la solution pour réaliser des dépôts homogènes.

V.3 Couches minces à upconversion

Dans cette dernière partie, nous avons appliqué les résultats précédemment obtenus à la réalisation de couches minces émettant par upconversion. L'application de couches à upconversion au niveau des panneaux photovoltaïques est largement discutée dans la littérature.^{99,100,101,102,103} Quelle que soit la technologie des cellules, le rendement de conversion ne peut pas être optimisé sur une large plage spectrale. Il est donc intéressant de pouvoir optimiser ces zones de moindre efficacité. Plus particulièrement, les photons de basses énergies ($E_{ph} < E_{gap}$) ne sont pas absorbés par la cellule (par exemple ceux au-delà d' $1 \mu\text{m}$ pour Si). L'utilisation d'une couche à upconversion permettrait de récupérer une partie du spectre infrarouge et de la convertir dans le visible où la cellule est efficace. Le schéma d'un dispositif envisageable est dessiné sur la **Figure 127**. Sur celle-ci, une cellule solaire est illuminée par le spectre solaire (AM 1.5G). Une partie de cette énergie est absorbée efficacement par la cellule tandis que l'infrarouge passe au travers (IR). Certains de ces photons infrarouges sont absorbés à leur tour par la couche à upconversion. Cette dernière émet dans le visible des photons qui pourront être absorbés par la cellule photovoltaïque.

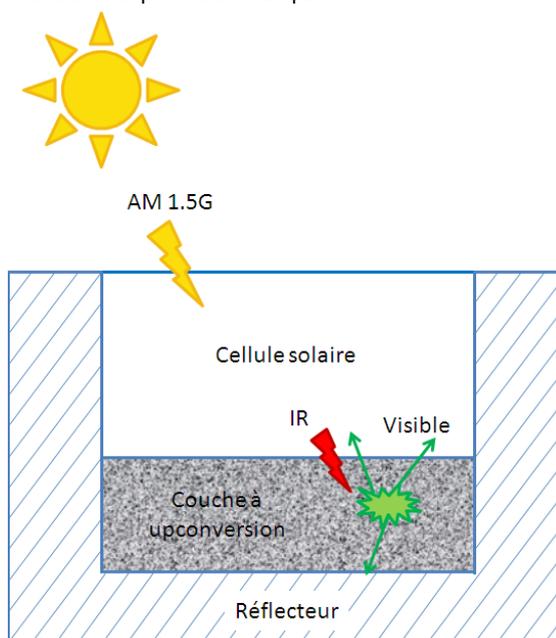


Figure 127 : Schéma d'un dispositif à upconversion pour application photovoltaïque.

V.3.a Concepts de base de l'upconversion

L'upconversion est un phénomène non linéaire de luminescence au cours duquel il y a émission d'un photon suite à l'absorption de plusieurs photons d'énergies inférieures. Il s'agit d'un processus mettant en jeu des niveaux réels. Plusieurs mécanismes ont été mis en évidence. Les

⁹⁹ A. Shalav, B. S. Richards, M. A. Green *Solar Energy Materials & Solar Cells* 91, 829 (2007)

¹⁰⁰ S. Ivanova, F. Pellé, A. Tkachuk, M. F. Joubert, Y. Guyot, V. P. Gapontzev *J. of Lumi.* 128, 914 (2008)

¹⁰¹ S. Fischer, J. C. Goldschmidt, P. Löper, G. H. Bauer, R. Brüggemann, K. Krämer, D. Biner, M. Hermle, S. W. Glunz *Journal of Applied Physics* 108, 044912 (2010)

¹⁰² J. de Wild, J. K. Rath, A. Meijerink, W. G. van Sark, R. E. I. Schropp *Sol. En. Mat. & Solar Cells* 94, 2395 (2010)

¹⁰³ M. Liu, Y. Lu, Z. B. Xie, G. M. Chow *Solar Energy Material & Solar Cells* 95, 800 (2011)

plus fréquemment rencontrés sont l'absorption dans l'état excité (AEE) et l'addition de photons par transfert d'excitation (APTE), le premier étant en général moins efficace que le second.¹⁰⁴

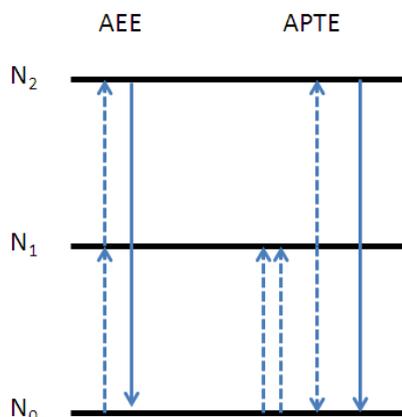


Figure 128 : Schéma de principe à trois niveaux des processus d'upconversion d'absorption à l'état excité (AEE) et addition de photons par transfert d'excitation (APTE). Gauche : AEE, deux photons sont successivement absorbés ($N_0 \rightarrow N_1$ puis $N_1 \rightarrow N_2$). Un seul photon d'énergie supérieure est réémis ($N_2 \rightarrow N_0$). Droite : APTE, deux photons sont absorbés par deux atomes différents ($2 \text{ fois } N_0 \rightarrow N_1$) puis un transfert d'excitations a lieu ($2 * N_1 \rightarrow N_2 + N_0$). Finalement, un photon d'énergie supérieure est réémis ($N_2 \rightarrow N_0$).

Ces deux processus peuvent être expliqués à l'aide d'un schéma à trois niveaux d'énergie N_0 , N_1 et N_2 (Figure 128). Le mécanisme d'upconversion par AEE se déroule de la manière suivante. Successivement, deux photons sont absorbés par un même ion sans qu'il ait le temps de se désexciter. Celui-ci passe du niveau N_0 au niveau N_1 puis de N_1 à N_2 . Ensuite un seul photon d'énergie supérieure est réémis au cours de la désexcitation radiative ($N_2 \rightarrow N_0$). Pour l'APTE, le processus est différent. Deux ions passent du niveau N_0 au niveau N_1 en absorbant chacun un photon. Puis, un transfert d'excitation a lieu entre ces deux ions. L'un se retrouve à nouveau dans son état fondamental (N_0) et l'autre dans un état plus excité (N_2). Finalement, ce dernier se désexcite en émettant un photon de plus haute énergie ($N_2 \rightarrow N_0$).¹⁰⁵

Pour que le processus d'upconversion soit efficace, il faut que l'état intermédiaire (N_1 sur la Figure 128) conserve son excitation suffisamment longtemps pour pouvoir passer dans un niveau plus excité (N_2). Par conséquent, l'efficacité d'upconversion est très sensible aux relaxations radiatives et non radiatives qui réduisent la durée de vie de cet état intermédiaire. Pour réduire de manière importante le taux de désexcitation non radiative, la matrice hôte idéale doit avoir une basse fréquence de phonons. Généralement, les matériaux tels que les halogénures présentent de très faibles énergies de phonons (inférieures à 300 cm^{-1}) et sont efficaces en upconversion (NaYF_4). Néanmoins, leur hygroscopicité limite leur usage. D'un autre côté, les oxydes sont très stables chimiquement mais leurs énergies de phonons sont supérieures à 500 cm^{-1} . Actuellement, la majorité des études réalisées autour de l'upconversion sont effectuées avec le matériau $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ qui présente le meilleur rendement à ce jour.^{104,106,107} Bien que

¹⁰⁴ F. Auzel *Chem. Rev.* 104, 139 (2004)

¹⁰⁵ M. Pollnau, D. R. Gamelin, S. R. Lüthi, H. U. Güdel, M. P. Hehlen *Phys. Rev. B* 61, 5 (2000)

¹⁰⁶ F. Wang, X. Liu *Chem. Soc. Rev.* 38, 976 (2009)

¹⁰⁷ M. Haase, H. Schäfer *Angew. Chem.* 50 5808 (2011)

l'énergie des phonons dans YVO_4 soit relativement élevé ($\sim 900 \text{ cm}^{-1}$), des résultats préliminaires encourageants ont été obtenus au laboratoire sur le potentiel d'upconversion pour ce matériau dopé Yb,Er. En effet, la fréquence maximale de phonons caractérise plutôt le potentiel du matériau massif. A l'échelle nanométrique, l'efficacité d'upconversion diminue à cause de recombinaisons non radiatives en surface (ex : groupements hydroxyles) et en volume (ex : densité de défauts cristallins supérieure). Pour les nanoparticules de $\text{YVO}_4:\text{Yb,Er}$ obtenues par la technique de recuit protégé, l'efficacité d'upconversion reste relativement élevée. La détection sous microscope de nanoparticule unique a donc été possible. Le signal d'upconversion a pu être caractérisé en excitant à 975 nm : une intensité de luminescence du même ordre que pour des nanoparticules de $\beta\text{-NaYF}_4$ a pu être mesurée.¹⁰⁸

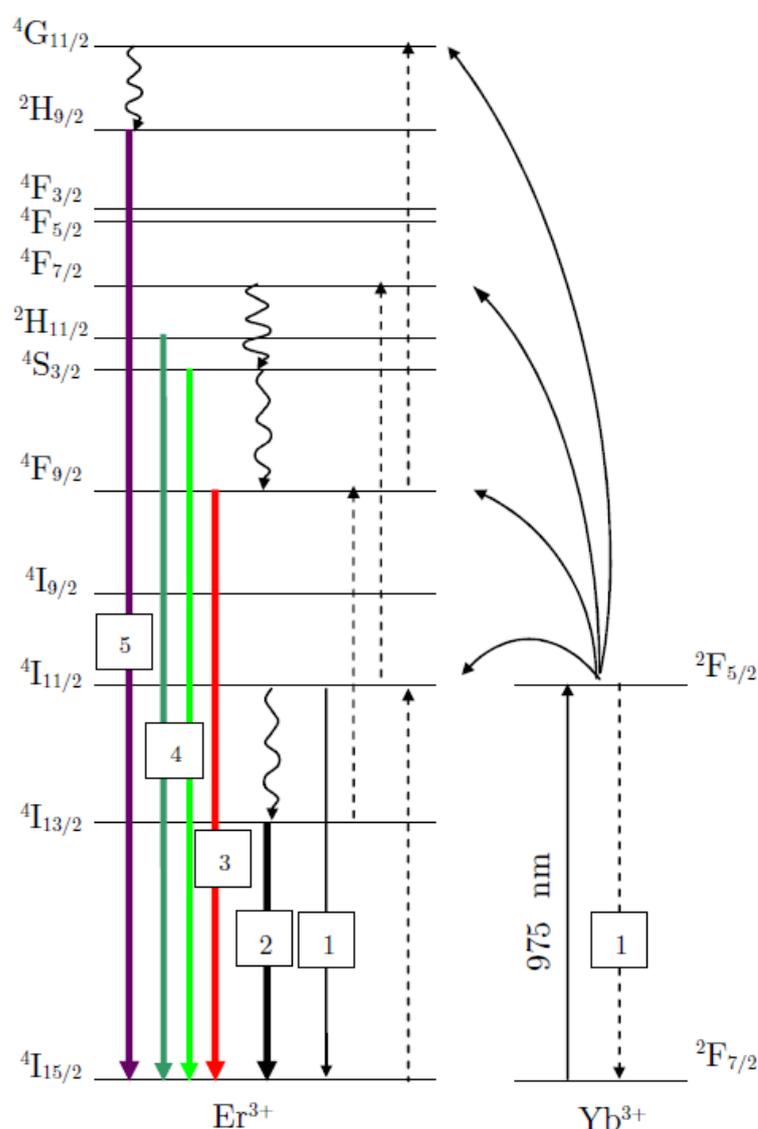


Figure 129 : Schéma du mécanisme d'émission dans l'infrarouge ($1.5 \mu\text{m}$; \blacksquare) et dans le visible (665 nm ; \blacksquare | 550 nm ; \blacksquare | 525 nm ; \blacksquare | 410 nm ; \blacksquare) d'un codage Yb/Er sous excitation à 975 nm (\sim : désexcitation non radiative).

¹⁰⁸ G. Mialon, S. Turkcan, G. Dantelle, D. P. Collins, M. Hadjipanayi, R. A. Taylor, T. Gacoin, A. Alexandrou, J-P. Boilot *J. Phys. Chem C* 114,22449 (2010)

La présence d'un plus grand nombre d'états excités dans un matériau codopé Yb/Er rend les processus d'upconversion plus compliqués que le schéma à trois niveaux de la **Figure 128**. Le schéma de la **Figure 129** se veut plus précis dans la caractérisation des émissions par upconversion d'un matériau codopé Yb/Er sous excitation à 975 nm. Le mécanisme majoritaire est de type APTE.² Le taux de dopage optimum pour ce matériau est de 20% en Yb et 2% en Er.²

La section efficace d'absorption à 975 nm étant plus forte d'un ordre de grandeur pour Yb³⁺ que pour Er³⁺, les photons infrarouges incidents seront majoritairement absorbés par l'ytterbium. Ensuite, cet ion peut soit transférer son excitation à un ion Er³⁺, soit se désexciter radiativement (voie 1).

Une fois l'ion erbium dans son état $^4I_{11/2}$, il peut lui aussi se désexciter radiativement en émettant un photon à 975 nm et retourner dans son état fondamental (voie 1). Une autre de ses options est de se désexciter non radiativement par relaxation multi-phonons vers le niveau $^4I_{13/2}$ puis d'émettre un photon autour de 1.5 μm (voie 2). Sa dernière option est de passer à un état excité supérieur ($^4F_{7/2}$) en récupérant l'excitation d'un ion Yb³⁺ environnant. A ce stade, plusieurs relaxations phononiques permettent une désexcitation partielle de l'erbium vers les niveaux émetteurs $^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2}$, $^4F_{9/2}$. Le retour au fondamental se fait par le biais des trois émissions correspondantes (vertes à 525 nm et 550 nm, voie 4 et rouge à 665 nm, voie 3).

Il est aussi possible d'obtenir une excitation à l'état $^4F_{9/2}$ à partir d'un erbium dans l'état $^4I_{13/2}$ par transfert d'excitation d'un voisin ytterbium excité. Nous avons vu précédemment qu'une désexcitation par émission d'un photon rouge était possible à partir de cet état ($^4F_{9/2}$), mais il est aussi envisageable de transiter vers l'état $^4G_{11/2}$ par le biais d'un second transfert d'énergie de la part d'un Yb³⁺. A partir de cet état très excité, une désexcitation non radiative permet de peupler le niveau émetteur $^2H_{9/2}$. Le retour à l'état fondamental de l'erbium se fait par émission d'un photon à 410 nm (voie 5).

Le manque de données concernant les nombreuses voies possibles de transferts d'excitations entre les nombreux états d'excitations rendent la modélisation des processus réels plus compliquée que ce qui est fait dans la littérature.¹⁰⁵ Ce qu'il faut retenir, c'est que plusieurs émissions allant de l'infrarouge au violet sont possibles sous excitation à 975 nm. Chacune d'entre elles nécessite un nombre de photons excitateurs différent. A faible puissance, c'est l'émission infrarouge, à un seul photon, qui sera favorisée. Puis, à plus forte puissance, ce sont les émissions vertes et rouge, à deux photons, qui seront majoritaires. Finalement, à très forte puissance, l'émission violette, à trois photons, devrait être majoritaire.

La présence d'équilibres entre différents états mettant en jeu des relaxations phononiques complique encore l'établissement de modèle. Il peut cependant en être déduit que la valeur des énergies de phonons de la matrice utilisée permet d'avoir une idée du rapport entre les émissions

vertes et rouge, toutes à deux photons. En effet, l'écart en énergie entre les niveaux $^4S_{3/2}$ et $^4F_{9/2}$ sera plus facile à combler lorsque ces énergies de phonons seront plus hautes. Les oxydes produiront donc plus de rouge que des matériaux comme les halogénures et les fluorures.

Comme l'upconversion est un processus non linéaire, l'épaisseur optimale pour les applications de couches minces n'est pas la même que pour les luminophores classiques. Le profil de l'intensité incidente est toujours une exponentielle décroissante de paramètres αx (courbe noire Figure 130). Pour YVO_4 codopé 20% Yb et 2% Er excité à 975 nm, c'est principalement les ions Yb qui vont absorber ($\sigma_{Yb}(980 \text{ nm}) = 8.10^{-20} \text{ cm}^2$).¹⁰⁹ Dans ces conditions, l'épaisseur critique d'absorption $1/\alpha$ est importante (50 μm). Toutefois, l'émission d'upconversion est en carré de l'excitation (pour une émission à deux photons). Elle suit donc le profil de la courbe verte de la Figure 130. Nous voyons que la part relative d'intensité émise par une tranche dx à une profondeur x décroît plus rapidement que l'intensité d'excitation et donc qu'un processus de luminescence standard ($YVO_4:Eu$ excité dans l'UV). Par conséquent, l'épaisseur critique d'émission, définie comme l'épaisseur nécessaire pour réémettre 63% de l'intensité maximale possible, est la grandeur pertinente. Elle vaut $1/2\alpha = 25 \mu\text{m}$ pour une couche transparente. Lorsque la couche est diffusante, l'épaisseur optimale diminue légèrement.

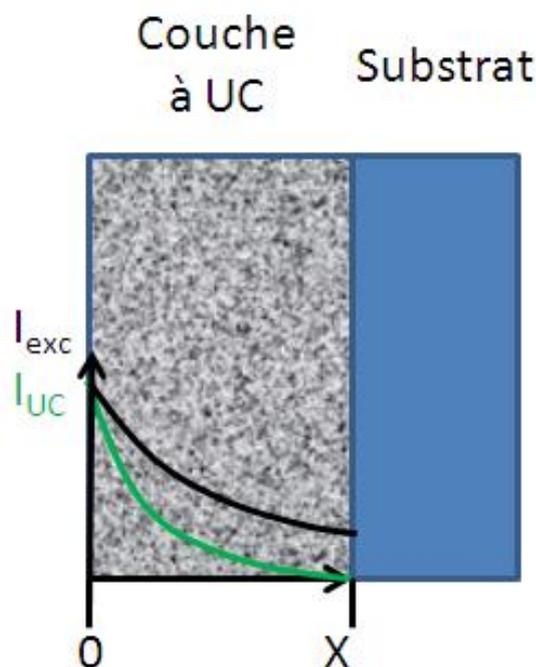


Figure 130 : Schéma de l'évolution de l'intensité incidente (courbe noire) et de l'émission dans une couche à upconversion (courbe verte) en fonction de la profondeur dans la couche.

Rapidement, les concepts de bases de l'upconversion ont été introduits. Dans ce type de processus, le rendement de luminescence n'est pas linéaire avec l'intensité absorbée. En régime non saturé, il est en puissance du nombre de photons nécessaire à l'excitation de l'état émetteur

¹⁰⁹ Bien que la valeur de la section efficace d'absorption de Yb soit donnée pour 980 nm, les mesures ont été effectuées à 975 nm puisque nous n'avions qu'une diode laser à 975 nm à disposition.

(Dans l'erbium : 2 pour le vert et le rouge et 3 pour le violet). Le nombre important de transferts nécessaires pour chacune des émissions implique un fort effet réducteur des défauts du matériau (cristallinité, etc.). De plus, la matrice hôte impacte directement l'efficacité d'upconversion par le biais de relaxations phononiques. L'effet de la microstructure est donc encore plus fort pour ce processus non linéaire que pour les luminophores classiques. Néanmoins, cet effet quadratique (ou cubique) fait décroître deux fois (trois fois) plus rapidement l'intensité réémise en fonction de la profondeur de la couche. Pour un coefficient d'absorption donné, l'épaisseur optimale de la couche sera donc réduite d'un facteur deux (trois) par rapport à un processus linéaire. En général, elle sera quand même élevée puisque ce sont les ions lanthanides, qui ont une faible section efficace d'absorption, qui sont directement pompés.

V.3.b Films émettant par upconversion

Nous avons vu précédemment que pour des applications en upconversion mettant en jeu des ions lanthanides, il fallait fabriquer des couches de plusieurs dizaines de microns d'épaisseur afin d'avoir suffisamment de matière pour absorber l'excitation. Dans cette partie nous nous intéressons à l'upconversion dans des couches épaisses de matériaux codopés Yb/Er ainsi que dans d'autres monodopés Er. Les premières seront excitées autour de 975 nm et pourront par exemple servir dans des cellules à semi-conducteur de type III-V. Les secondes, plus adaptées aux cellules silicium, seront excitées autour d'1.5 μm .¹¹⁰

Le phénomène d'upconversion étant très sensible aux groupements hydroxyles de surface ainsi qu'aux défauts cristallins, les nanoparticules brutes d' $\text{YVO}_4:\text{Yb,Er}$ ne sont pas suffisamment efficaces. Ces couches épaisses pourront donc être réalisées à partir de solutions de nanoparticules recuites ou de massif broyé. Comme les couches à upconversion visées ne doivent pas nécessairement être transparentes et que le protocole de recuit protégé est très coûteux en temps, le travail présenté ici est effectué sur des couches de poudres massives broyées.

Au cours de notre étude sur les poudres microniques d' YVO_4 , nous nous sommes aperçus que l'on formait dans certains cas une phase parasite d' Y_2O_3 . Cette dernière s'est avérée intéressante pour ses propriétés d'upconversion, notamment sous excitation à 1.5 μm . Nous avons donc décidé d'étudier en parallèle ces deux matériaux hôtes (YVO_4 et Y_2O_3) codopés Yb/Er et monodopés Er et de les comparer.

Codopage Yb,Er

Des couches épaisses ont été réalisées par pulvérisation de solutions de massifs broyés d' $\text{Y}_{0.78}\text{VO}_4:\text{Yb}_{0.2},\text{Er}_{0.02}$. Pour cause de diffusion importante, celles-ci sont complètement blanches. En les irradiant avec un faisceau laser à 975 nm, un signal d'upconversion vert est

¹¹⁰ Sources lasers : diode Thorlabs 1W @ 975 nm L975P1WJ et laser accordable 10 mW 1460-1580 nm ANDO AQ8201-13.

visible à l'œil. Le spectre de ce matériau a été enregistré, celui-ci est composé majoritairement des deux émissions vertes et plus faiblement de l'émission rouge (Figure 131). Une photographie du film correspondant est indiquée à droite de cette figure.

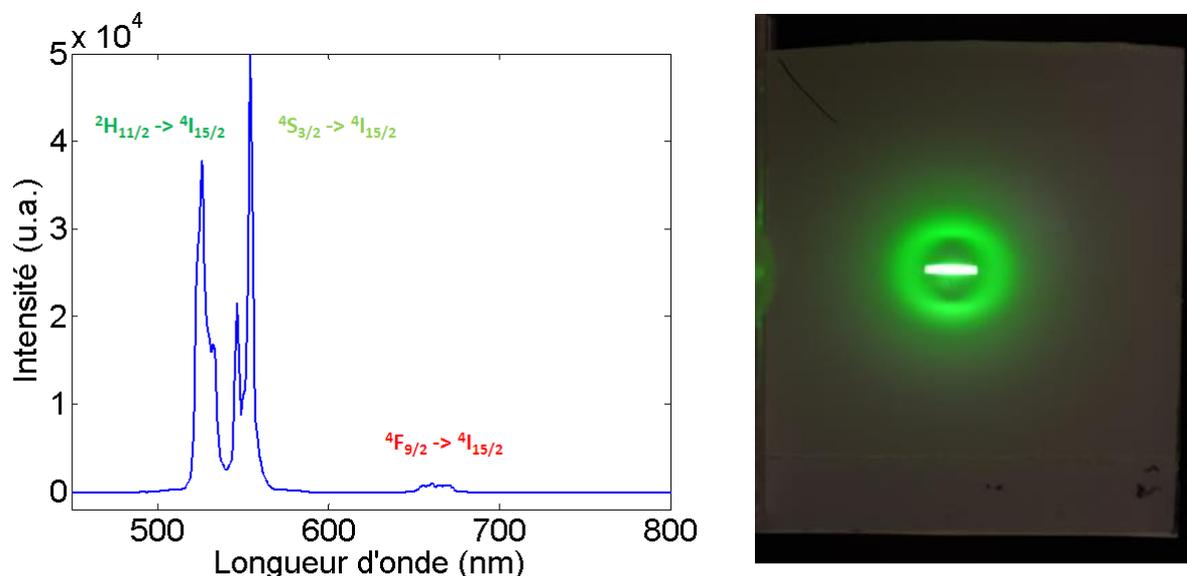


Figure 131 : Gauche : spectre d'émission de la poudre massive d'YVO₄:Yb,Er sous excitation à 975 nm. Droite : photo du film de massif broyé sous excitation à 975 nm.

Au cours de cette étude d'upconversion par codopage Yb/Er, nous nous sommes également intéressés à l'oxyde d'yttrium Y₂O₃ en tant que matrice hôte afin de comparer l'efficacité d'upconversion pour les deux matrices. Un film épais de massif broyé a été réalisé par pulvérisation.¹¹¹ Sous excitation à 975 nm, cet échantillon de Y₂O₃:Yb_{20%},Er_{2%} luminesce orange (Figure 133 droite). Le spectre d'émission correspondant est tracé à gauche sur la Figure 133. Il présente des bandes dans les mêmes zones que pour YVO₄ mais avec des intensités différentes. Au sein des différents multiplets, les pics sont positionnés différemment. Un pic d'émission supplémentaire entre les deux contributions vertes, à 540 nm, et d'autres à 565, 678 et 685 nm sont caractéristiques de l'émission de l'erbium dans l'oxyde d'yttrium.

Afin de ne pas être sujet à des différences d'absorption du faisceau incident à 975 nm entre les deux composés, les mesures comparatives ont été réalisées sur une épaisseur importante de poudre micronique sèche et tassée (~4 mm). L'évolution du rendement d'upconversion avec la puissance d'excitation rend la comparaison entre deux matériaux compliquée. Au cours de notre étude, nous avons observé la saturation du niveau ⁴I_{13/2} dans YVO₄:Yb,Er pour des puissances de l'ordre de 10-15 W/cm² (Figure 132). Nous avons donc choisi de comparer relativement nos échantillons avec les mêmes densités de puissance d'excitation, les mêmes ouvertures angulaires de collection et en dessous de la saturation.

¹¹¹ La poudre massive d'Y₂O₃ est fabriquée en deux étapes. Premièrement, un hydroxyde est obtenu par précipitation d'une solution de nitrate d'yttrium et de lanthanides par NH₄OH. Deuxièmement, la poudre séchée récupérée est recuite à 1000°C pendant 12h.

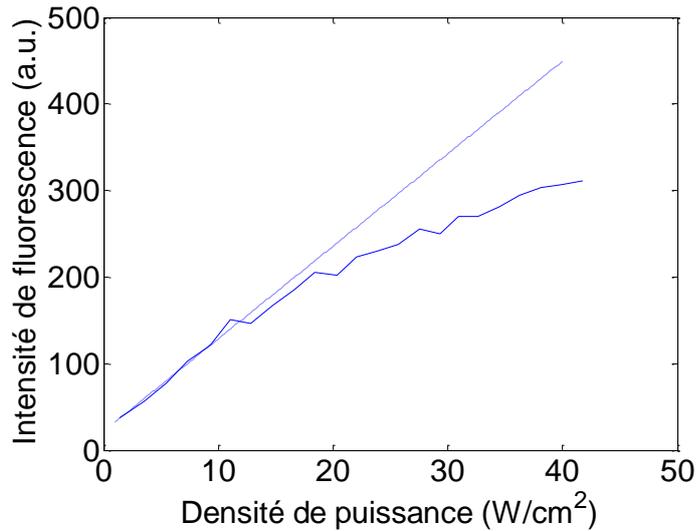


Figure 132 : Intensité intégrée de fluorescence de la poudre massive $\text{YVO}_4:\text{Yb,Er}$ autour de $1.5 \mu\text{m}$ sous excitation à 975 nm (trait plein). Le trait pointillé représente un prolongement linéaire des premiers points de mesure.

Les rapports d'intensités intégrées de luminescence verte et rouge (GRR) valent 37 (respectivement 0.17) pour la poudre massive de $\text{YVO}_4:\text{Yb,Er}$ (respectivement $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb,Er}$) pour une densité de puissance de 11 W/cm^2 . Cette différence de couleur peut s'expliquer par un nombre plus important de relaxations radiatives et/ou non radiatives dans l'oxyde d'yttrium que dans le vanadate. Cela peut aussi expliquer la différence d'efficacité d'upconversion d'un facteur $I_{\text{YVO}_4}/I_{\text{Y}_2\text{O}_3} = 7.5$ mesurée pour la même densité de puissance entre les deux matériaux massifs.

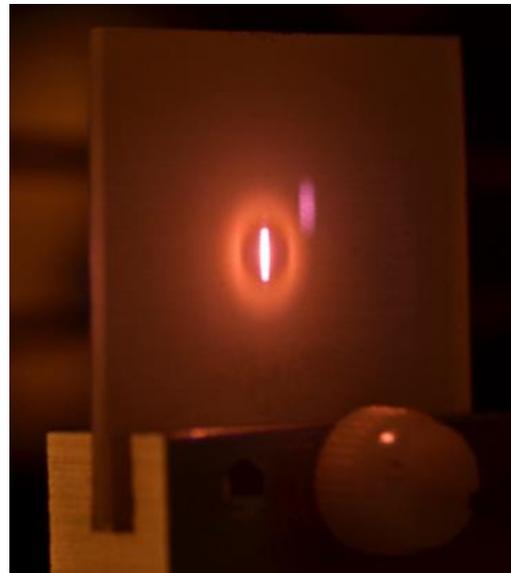
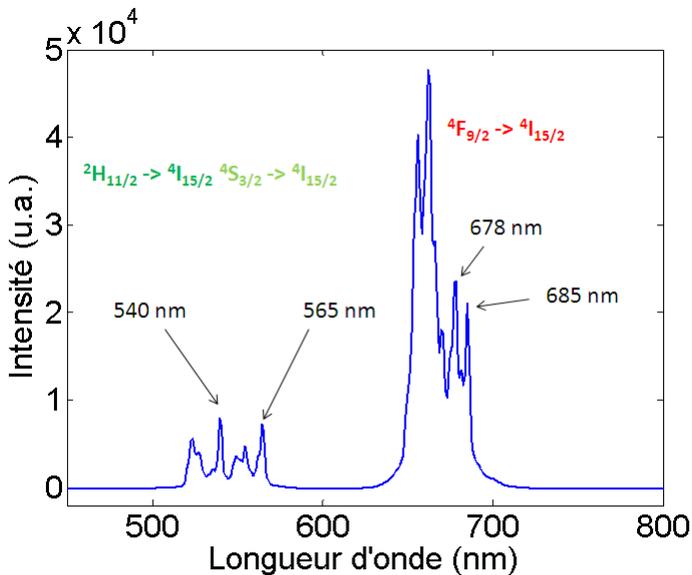


Figure 133 : Gauche : spectre d'émission de la poudre massive de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb,Er}$ sous excitation à 975 nm . Droite : photo du film de massif broyé sous excitation à 975 nm .

L'utilisation du codage Yb/Er permet d'obtenir des matériaux efficaces en upconversion. C'est la forte section efficace d'absorption de l'ion Yb^{3+} qui en est la raison première. En comparant l'efficacité des matériaux YVO_4 et Y_2O_3 , il a été possible de voir une forte différence d'efficacité. Des couches à upconversion ont pu être fabriquées. Toutefois, leur utilité sur les

panneaux photovoltaïques est limitée à certains types de cellules. En effet, la grande majorité des cellules solaires actuelles sont basées sur une technologie au silicium dont le gap est ~ 1 eV. La cellule au silicium est donc toujours efficace pour une excitation à 975 nm. Dans ce cadre, il est plus intéressant d'étudier des processus à upconversion pour lesquels la longueur d'onde d'excitation est plus lointaine dans l'infrarouge.

Dopage Er

Un autre mécanisme d'upconversion existe dans les matériaux dopés uniquement erbium. L'excitation se fait directement sur les ions erbium (autour de $1.5 \mu\text{m}$) et conduit aux mêmes émissions vertes et rouges. Comme l'excitation est inférieure en énergie au gap du silicium, elle ne peut pas être absorbée par une cellule de ce type. Ce processus d'upconversion est donc compatible avec une utilisation sur des systèmes photovoltaïques au silicium.

L'efficacité du matériau $\text{YVO}_4:\text{Er}$ en upconversion sous excitation à 1529 nm (densité de puissance $\sim 4 \text{ W/cm}^2$) a été testé pour des taux de dopages en erbium de 2% et 20%. Pour cette matrice, la quantité de lumière récupérée est supérieure d'un facteur 11.2 pour la plus haute concentration en dopant (20%). Avec des valeurs de GRR de 13 (2%) et 11.2 (20%), les spectres de luminescence sont proches de celui de la Figure 131. Cependant, une part nettement supérieure de l'émission verte est due à la transition $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$. Ceci indique qu'il y a plus de relaxation dans le cas du dopage simple d' YVO_4 par l'erbium que pour le codopage Yb/Er. Les valeurs d'intensités mesurées sont plus faibles pour $\text{YVO}_4:\text{Er}20\%$ excité à 1529 nm que pour $\text{YVO}_4:\text{Yb}20\%,\text{Er}2\%$ excité à 975 nm. Cela est dû principalement au fait que la puissance d'excitation du laser à $1.5 \mu\text{m}$ est nettement inférieure. Pour des densités de puissance proches (4 et 6 W/cm^2), un facteur 58 d'intensité d'upconversion a été obtenu pour un facteur 47 en puissance incidente. Sans pouvoir directement comparer ces valeurs, il est tout de même possible de dire que l'efficacité de ces matériaux est comparable.

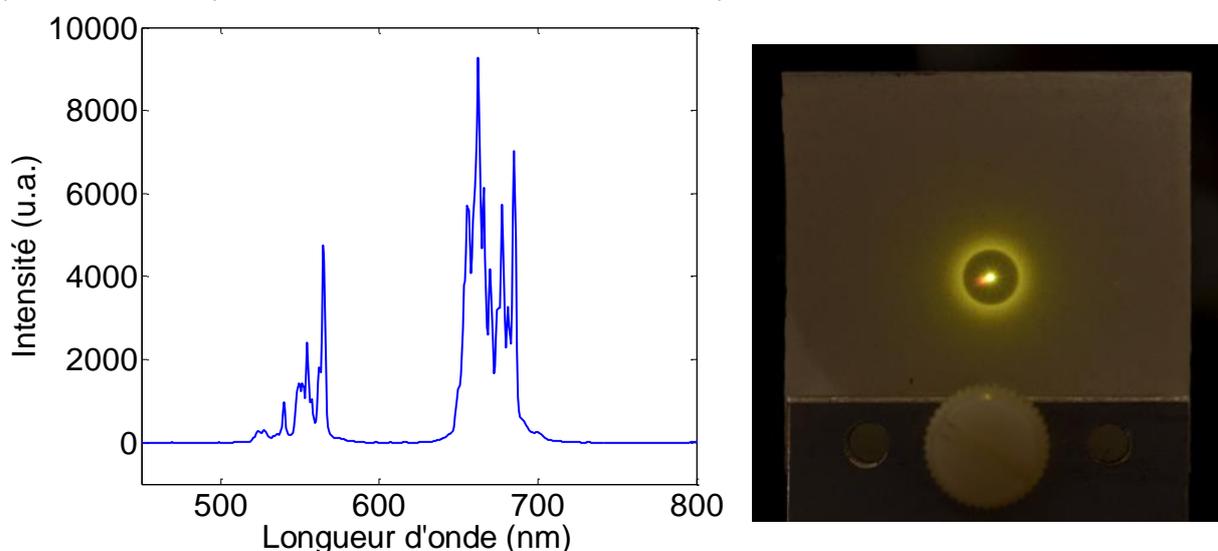


Figure 134 : Gauche : spectre d'émission de la poudre massive de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}10\%$ sous excitation à 1527 nm. Droite : photo du film de massif broyé sous excitation à 1535.7 nm.

Toujours dans l'idée d'obtenir un matériau efficace en upconversion sous excitation infrarouge autour de 1.5 μm , de l'oxyde d'yttrium Y_2O_3 dopé à différents taux en erbium a été synthétisé. Le spectre d'émission est tracé sur la Figure 134. Il est lui aussi comparable à celui de son homologue codopé (Figure 133). Le rapport GRR augmente faiblement, il est de 0.25. La luminescence est de couleur jaune-verte (Figure 134 droite). Le signal mesuré est supérieur d'un facteur 9.4 pour $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}10\%$ que pour $\text{YVO}_4:\text{Er}20\%$. Pour le dopage simple à l'erbium et une excitation autour de 1.5 μm , l'oxyde d'yttrium permet donc une meilleure upconversion que le vanadate d'yttrium.

La source laser à disposition permet un balayage de longueur d'onde entre 1460 et 1580 nm. Afin de pouvoir maintenir une densité de puissance comparable sur toute cette gamme, l'intensité a été modulée à l'aide d'atténuateurs. Le spectre d'excitation d' $\text{YVO}_4:\text{Er}$ montré sur la Figure 135 est moyenné entre 500 et 600 nm sous une excitation de longueur d'onde variable autour de 1.5 μm et de densité de puissance de $\sim 4 \text{ W/cm}^2$.

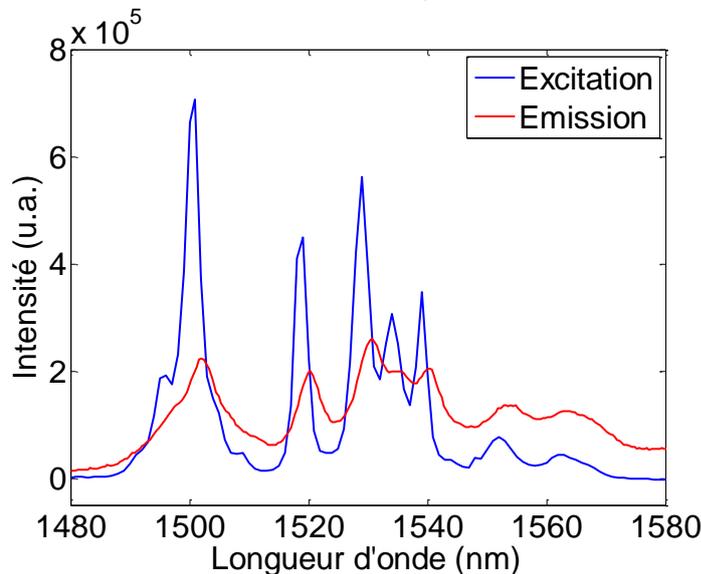


Figure 135 : Intensité intégrée d'upconversion équivalent à un spectre d'excitation (bleu) et spectre d'émission sous excitation à 975 nm (rouge).

L'amélioration de l'efficacité avec l'augmentation du dopage en erbium (2% \rightarrow 20%) indique un effet de transfert d'excitation. Les voisins Er^{3+} étant plus proches les uns des autres dans l'échantillon dopé à 20%, la probabilité de transfert est supérieure. De plus, la correspondance entre l'intensité d'upconversion (courbe bleue Figure 135) et le spectre d'émission dans la même gamme de longueur d'onde sous excitation à 975 nm (Figure 135 trait plein rouge) montre que le processus mis en jeu dépend uniquement de la première excitation $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$. Si la longueur d'onde d'excitation est légèrement décalée par rapport à l'énergie de transition entre deux de ces états de basse énergie, l'efficacité chute fortement. Cela signifie donc que nous sommes en présence d'upconversion par transfert d'excitation (APTE).

En revanche, le spectre d'excitation de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}$ entre 1460 nm et 1580 nm est fondamentalement différent. Celui-ci présente un fond continu assez faible et deux bandes très

finies vers 1535.7 nm et 1547.8 nm pour lesquelles une intensité d'upconversion plus forte d'un facteur 5 et 3 par rapport au maximum hors résonance (1527 nm) a été mesurée (Figure 136). Ces deux pics très intenses sont plus fins que les transitions intraconfigurationnelles f vues jusqu'ici. La largeur à mi-hauteur du pic à 1547.8 nm est inférieure au nm.

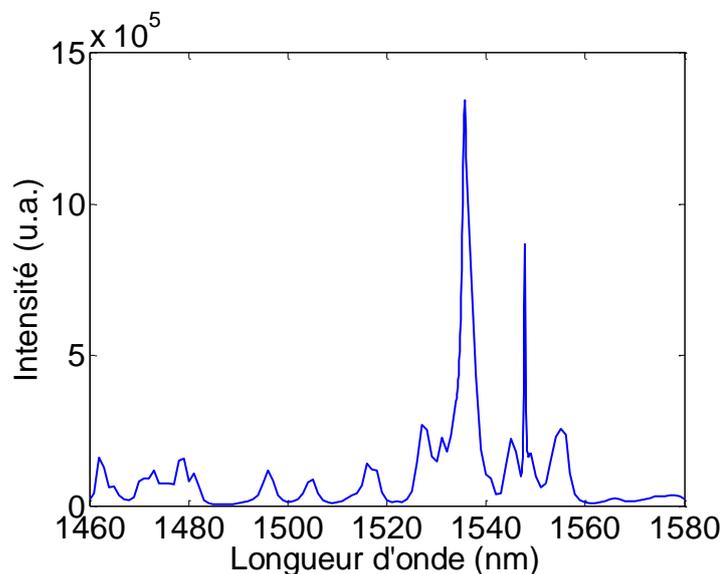


Figure 136 : Intensité intégrée d'upconversion pour $Y_2O_3:Er10\%$ massif.

La finesse de ces pics indique qu'il s'agit probablement de résonances atomiques entre deux états excités de l'erbium. Elles sont dans ce cas la preuve d'un mécanisme d'upconversion par absorption à l'état excité (AEE). Le facteur d'amélioration observé est sans doute directement lié à la différence d'efficacité de peuplement des niveaux émetteurs par APTE et AEE résonnante. L'excitation directe d'un erbium vers un état plus excité (AEE) permet d'éviter les probables désexcitations non radiatives au cours d'un transfert d'excitation entre deux ions erbium. En ce sens, la section efficace d'absorption pour cette transition résonante doit être particulièrement forte. Si tel est le cas, des couches minces à épaisseurs réduites permettraient d'obtenir un signal d'upconversion important pour ces longueurs d'ondes précises pour lesquelles l'efficacité d'upconversion est estimée à 30-50 fois meilleure que pour $YVO_4:Yb,Er$ massif excité à 975 nm. Un premier essai de couche mince transparente ($\sim 2 \mu m$) a été réalisé par pulvérisation de solution d' $Y_2O_3:Er$ et de liant. Sous excitation résonante, une émission d'upconversion est visible à l'œil.

Les résultats de cette étude comparative des matrices YVO_4 et Y_2O_3 codopées Yb/Er et monodopées Er excitées à 975 nm et autour d' $1.5 \mu m$ sont résumés dans le Tableau 19.

Matériau \ Excitation	Excitation		
	975 nm	1.5 μm (hors résonance)	1.5 μm résonance
YVO_4	1	0.5-1	Pas de résonance
Y_2O_3	0.13	9.4	30-50

Tableau 19 : Tableau résumant les efficacités relatives d'upconversion De Y_2O_3 et YVO_4 codopés Yb,Er (excitation : 6 W/cm^2 à 975 nm) et monodopés Er (excitation : 4 W/cm^2 à 1.5 μm) par rapport à $YVO_4:Yb,Er$ excité à 975 nm.

Au cours de cette étude sur l'upconversion, nous avons mis en évidence la faisabilité de couches épaisses d' YVO_4 et Y_2O_3 dopés Er et codopés Yb/Er présentant une forte luminescence dans le visible sous excitation à 975 nm et autour de 1.5 μm . La caractérisation de l'efficacité d'upconversion a été faite indépendamment de l'absorption puisqu'elle a été réalisée sur des épaisseurs importantes de poudre micronique. Néanmoins, le potentiel réel de l'upconversion à base de lanthanides pour le photovoltaïque est discutable.⁹⁹ En effet, même avec des rendements d'upconversion maximaux, la faible étendue spectrale d'absorption des lanthanides ne changerait pas grand-chose sur le rendement total de la cellule solaire. A ce sujet, une étude récente montre la possibilité d'étendre cette gamme en couplant des particules à upconversion avec des molécules organiques absorbant dans le proche infrarouge (cyanines).¹¹² D'un autre côté, des applications futures pouvant émerger, nos résultats permettent d'apporter plus largement des connaissances concernant l'optimisation de couches à upconversion. L'étude de ces deux matériaux a permis de mettre en évidence deux mécanismes différents (APTE et AEE) selon la longueur d'onde utilisée. Plus particulièrement, deux résonances à l'absorption ont été identifiées dans $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}$ pour lesquelles l'efficacité est bien meilleure. Cet effet résonant permet un peuplement plus important des niveaux émetteurs. Il est donc possible de réduire fortement l'épaisseur des couches, sans perdre d'intensité d'upconversion et ainsi obtenir des couches transparentes efficaces. Ces dernières pourraient être utilisées dans des systèmes d'écrans appelés head-up display (HUD). Pour ces applications, un spot laser est balayé sur un écran transparent comme par exemple un pare-brise de voiture, cockpit d'avion et pourquoi pas des verres de lunettes.

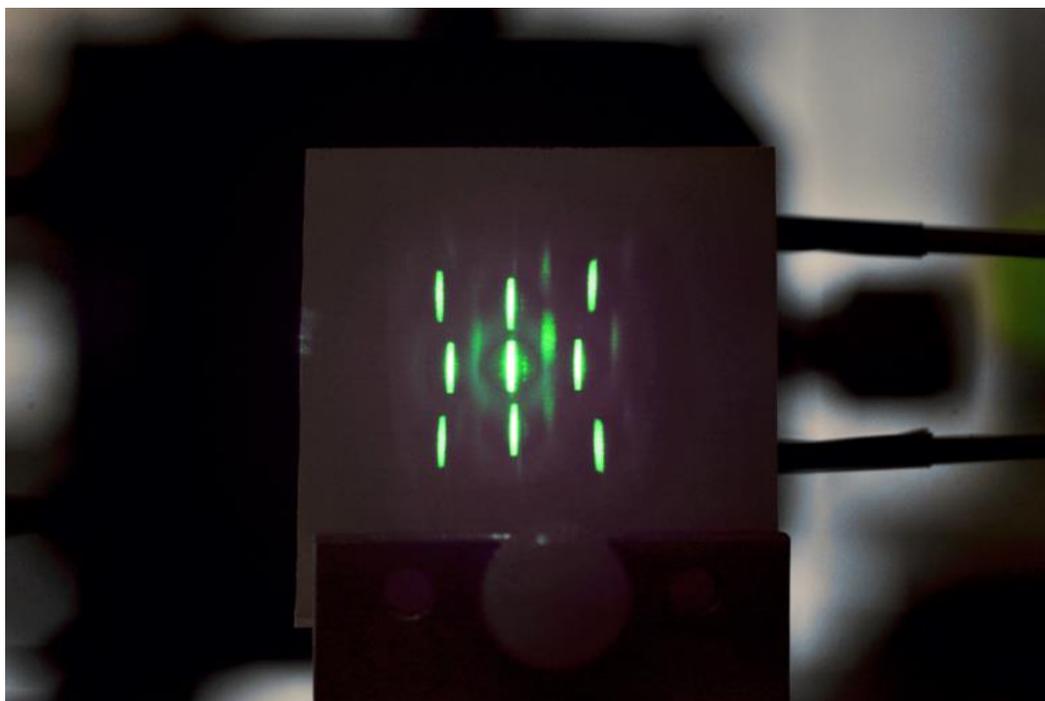


Figure 137 : Film à upconversion éclairé par un laser IR diffracté à l'aide d'un réseau de plots métalliques 2D.

¹¹² W. Zou, C. Visser, J. A. Maduro, M. S. Pshenichnikov, J. C. Hummelen *Nature Photonics* 6, 560 (2012)

Conclusions

Dans la seconde partie de ce manuscrit, nous avons étudié le dépôt de couches minces à base de nanoparticules par pulvérisation de solutions colloïdales. Dans un premier temps, nous avons optimisé la technique de dépôt par spray en travaillant sur la stabilité de solutions de nanoparticules de TiO_2 . Cette étude a permis de mettre en évidence que plus la solution est stable, plus le film est diffusant. L'origine de la diffusion dans ces films est la dynamique de séchage des gouttes de solution. Lorsque la solution est stable, les dépôts de gouttes séchées s'organisent en anneaux et les films sont diffusants. On appelle ce phénomène l'effet tache de café. Au contraire, lorsque la solution initiale n'est pas stable, les dépôts sont plus homogènes et transparents. L'étude précise de nos films nous a montré que leur diffusion est causée majoritairement par leur rugosité de surface tant qu'ils ne sont pas fissurés. Lorsqu'ils présentent des fissurations, une composante volumique vient s'ajouter à la diffusion. Nous avons pu estimer l'épaisseur critique ($\sim 3 \mu m$), en dessous de laquelle le film de nanoparticules de TiO_2 ne présente pas de fissure.

Ensuite, nous avons vérifié ces résultats pour des nanoparticules brutes d' $YVO_4:Eu$. Des conclusions similaires ont été obtenues lors de la réalisation de couches minces luminescentes et transparentes. De manière intrinsèque aux couches minces, l'efficacité d'extraction de ces films est limitée. Nous avons donc effectué des pulvérisations de différents types de particules ainsi que des recuits dans le but d'augmenter le rendement externe de ces couches. De cette façon, une amélioration d'un facteur 12 de l'intensité de luminescence récupérée a été obtenue. Assez directement, plus les films sont diffusants, meilleure est le rendement d'extraction. Il est donc apparu qu'il est impossible d'avoir à la fois des couches très luminescentes et très transparentes et qu'un compromis est nécessaire. Nous avons ensuite étudié les films à upconversion. D'un côté purement académique, nous avons mis en évidence deux processus différents menant tous deux à une émission d'upconversion. D'un côté plus appliqué, nous avons démontré la possibilité de réaliser par spray des couches épaisses et efficaces en upconversion, même pour une excitation à $1.5 \mu m$. De plus, la présence de résonance à l'absorption dans le spectre d'excitation de $Y_2O_3:Er$ ouvre des portes pour la réalisation de films à upconversion transparents car ils seront moins épais.

Conclusion générale

Les propriétés physiques d'un matériau sont souvent liées à sa microstructure et/ou à sa mise en forme. Au cours de cette thèse, nous nous sommes intéressés au matériau YVO_4 dopé par des ions lanthanides, bien connu pour ses propriétés de luminescence. A l'échelle nanométrique, les propriétés de luminescence et de photostabilité du matériau dépendent fortement de la microstructure des nanoparticules (porosité, cristallinité, etc.). Lorsque le matériau est déposé en couches minces de quelques microns d'épaisseur, la microstructure de la couche elle-même (porosité, rugosité de surface, présence de fissures, etc.) influe également sur les propriétés optiques (extraction de la photoluminescence, transparence). A travers cette thèse, nous avons voulu comprendre les mécanismes qui régissent cette microstructure, tant au niveau des nanoparticules qu'au niveau d'un dépôt en couches minces. Premièrement, nous nous sommes intéressés à comprendre le mécanisme de formation des nanoparticules d' $YVO_4:Eu$. Cette première étape est nécessaire pour définir les leviers utiles pour orienter la synthèse vers des particules bien cristallisées ou très poreuses. Deuxièmement, nous avons étudié la technique de dépôt par pulvérisation pour réaliser des couches minces à base de ces nanoparticules.

Les nanoparticules de vanadate d'yttrium dopé europium ($YVO_4:Eu$) ont été synthétisées par coprécipitation de sels d'orthovanadate, d'yttrium et d'europium. La cinétique de formation de ces nano-objets a été suivie à l'aide de plusieurs techniques de caractérisation. Le couplage entre les mesures de fluorescence et de diffusion des rayons X aux grands et petits angles a permis de proposer un mécanisme de formation. La première étape consiste en la formation d'un précipité amorphe structuré liant intimement l'yttrium, l'europium et le vanadium. Cet hydroxyde mixte faiblement luminescent apparaît dans des temps inférieurs à 400 ms. La transformation de ce précipité amorphe en cristallites nanométriques d' $YVO_4:Eu$ par déshydratation de l'hydroxyde constitue l'étape suivante. Celle-ci se déroule de manière progressive : la production de ces grains est calibrée, ils atteignent très vite une taille proche de leur état final dès qu'ils nucléent. A ce stade, nous avons vu qu'il était possible de jouer sur la vitesse de nucléation de ces cristaux en faisant varier le pH de la solution. Toutefois, l'impact sur la microstructure finale est resté faible. En parallèle à leur formation, ces grains primaires s'agrègent en nanoparticules. Cette structuration hiérarchique a pu être résolue en couplant les mesures de diffusion des rayons X aux petits et aux grands angles. La constance de la taille finale des nanoparticules, même pour les cinétiques les plus ralenties, nous fait penser que les paramètres qui fixent la structure de ces particules sont tout autres. Plus particulièrement, des particules d' $YVO_4:Eu$ ne présentant pas de grains primaires ont pu être synthétisées en changeant de précurseurs d'orthovanadate. Bien que la raison n'ait pas encore été complètement identifiée, un premier indice expérimental indiquant des différences concernant le précipité initial nous encourage à continuer dans cette direction. Il est probable que ce soit cet amorphe initial qui régisse la structure finale des nanoparticules d' $YVO_4:Eu$. Une seconde perspective est d'utiliser cette technique de résolution de mécanisme par diffusion pour d'autres particules présentant cette structure d'agrégats de cristallites (ex : TiO_2).

Afin d'optimiser la technique de dépôt par pulvérisation de couches minces de nanoparticules, nous avons travaillé avec des particules de TiO_2 commerciales. Les résultats obtenus nous ont montré que la stabilité de la solution avait un fort impact sur les propriétés de diffusion de nos films. De façon contre-intuitive, plus la solution à déposer est stable, moins le film est

transparent. Pour expliquer ce phénomène, nous avons dû étudier la dynamique de séchage de gouttes de solutions colloïdales. C'est un effet visible tous les jours qui cause la diffusion dans les films : l'effet tache de café. Au cours du séchage d'une goutte de solution stable, les particules sont entraînées vers l'extérieur et se déposent en anneaux. Au contraire, lorsque la solution est déstabilisée, les agrégats formés sont trop volumineux pour être déplacés par le flux de solvant. Le dépôt est par conséquent plus homogène. Finalement, les films déposés avec des solutions plus ou moins stables seront plus ou moins rugueux. L'analyse des propriétés optiques et des mesures de rugosité des films a montré que l'origine de la diffusion était la rugosité de surface tant que les couches n'étaient pas fissurées. Au-delà d'une épaisseur critique de l'ordre de 3 μm , les contraintes internes sont trop importantes pour maintenir le film sans fissure. Les craquelures engendrées ajoutant une composante volumique à la diffusion de l'échantillon, ce dernier devient nettement moins transparent. Ces résultats obtenus pour les nanoparticules de TiO_2 se vérifient sur les particules de $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ synthétisée au laboratoire et probablement sur beaucoup d'autres systèmes. Des couches denses et sans fissures de nanoparticules luminescentes ont pu être obtenues jusqu'à une épaisseur de $\sim 5 \mu\text{m}$. Toutefois, la transparence de ces couches limite la quantité de lumière extraite de l'échantillon. Sans réaliser de structuration spécifique, la rugosité de surface permet d'augmenter le rendement d'extraction. Par conséquent, il faudra donc faire un compromis entre la transparence et l'efficacité de luminescence de ces couches minces. Nous avons ensuite souhaité améliorer le rendement interne des particules en réalisant des recuits de films. A basse température, un doublement de la luminescence est observé sans changer la transparence des échantillons. A plus haute température, la densification de la couche par frittage des particules interne génère des fissures. Il y a à la fois une augmentation des rendements interne et externe. Au contraire, le recuit de films de nanoparticules parfaitement cristallisées ne provoque aucune fissuration et peu de variation au niveau de l'intensité de lumière extraite. La transparence de ces films est tout de même améliorée avec le recuit. Afin d'obtenir les meilleurs rendements internes de luminescence, il vaut mieux travailler sur les particules avant le dépôt des films. Nous avons donc fabriqué des particules un peu plus grosses et très bien cristallisées en broyant une poudre micronique. Les couches obtenues par pulvérisation sont très luminescentes et très diffusantes. Ce travail a permis de développer différents types de couches minces plus ou moins luminescentes et plus ou moins transparentes. En fin de chapitre, nous avons appliqué ces résultats pour réaliser des couches à upconversion efficaces à base des particules dopées Er et codopées Yb,Er. Celles-ci pourront être utilisées afin d'augmenter le rendement de cellules photovoltaïques surtout si une gamme d'absorption plus étendue peut être atteinte par exemple grâce à un transfert d'énergie avec des molécules organiques.¹¹²

Annexe 1: Diffusion des rayons X

Dans cette annexe, il ne sera question que d'interactions de diffusion élastique entre les rayons X et la matière. Il n'est pas question de réécrire les multiples livres décrivant ces modèles mais de donner les informations nécessaires à la compréhension du phénomène.

Diffusion d'un électron

Lorsqu'un objet diffusant est irradié par un faisceau X, les protons et les électrons le constituant vont commencer à osciller. D'après le modèle de Thomson, l'intensité diffusée est inversement proportionnelle au carré de la masse de la particule chargée. Par conséquent, la diffusion due aux protons est négligeable devant celle des électrons.

La section efficace différentielle de diffusion d'un électron pour une onde non polarisée est de la forme suivante :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{e^4}{m^2 c^4} \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right) = I_e = A_e^2$$

Avec c la vitesse de la lumière, m la masse de l'électron et e sa charge.

Cette équation se réécrit en introduisant la longueur de diffusion de Thomson r_0 de la façon suivante :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = r_0^2 \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right)$$

Diffusion d'un volume quelconque V

Lorsqu'un échantillon constitué d'objets quelconques est irradié par un faisceau X, une partie de l'intensité incidente est diffusée (Figure 138). L'analyse spécifique de cette intensité diffusée permet d'obtenir des informations sur la structure interne de cet échantillon et des objets le constituant.

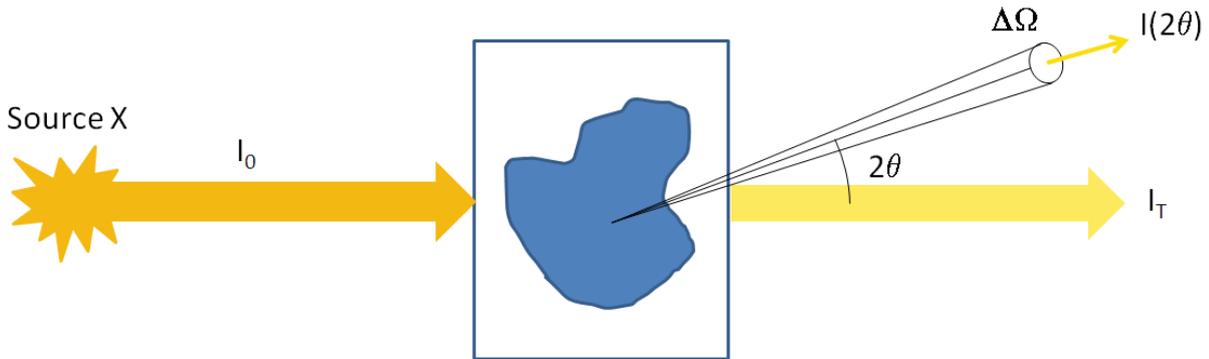


Figure 138 : Schéma de la diffusion d'un objet quelconque. Un faisceau incident I_0 est partiellement transmis (I_T) et diffusé dans la direction 2θ . L'intensité diffusée est collectée sur un angle solide $\Delta\Omega$.

La diffusion causée par un volume quelconque V peut être vue comme la superposition des contributions de tous les électrons de ce volume. L'amplitude de diffusion d'un volume V quelconque prend la forme suivante :

$$A(\vec{Q}) = A_e \int_V d(\vec{r}) \exp(-i\vec{Q} \cdot \vec{r}) dV$$

Avec $d(\vec{r})$ la densité électronique au point R et \vec{Q} le vecteur de diffusion ($Q = 4\pi \sin(\theta)/\lambda$)

Expérimentalement, la phase n'est pas accessible. Les mesures donnent uniquement accès à l'intensité diffusée par unité de volume, ou encore la section efficace différentielle de diffusion.

$$I(\vec{Q}) = \frac{1}{V} \frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{A(\vec{Q}) \cdot A^*(\vec{Q})}{V} = \frac{A_e^2}{V} \iint_V d(\vec{r}) d(\vec{r}') \exp(-i\vec{Q} \cdot (\vec{r} - \vec{r}')) dV dV'$$

A l'usage, le coefficient A_e est englobé dans la fonction $\rho(\vec{r})$ définie comme le produit de $d(\vec{r})$ par A_e . De façon analogue aux neutrons, cette fonction représente la densité de longueur de diffusion. En introduisant $\chi(\vec{x})$ qui est, à un facteur près, la fonction d'auto-corrélation de $\rho(\vec{r})$, l'équation précédente se réécrit :

$$I(\vec{Q}) = \int_V \chi(\vec{x}) \exp(-i\vec{Q} \cdot \vec{x}) dV$$

Avec $\chi(\vec{x}) = \frac{1}{V} \int_V \rho(\vec{r}') \rho(\vec{r}' + \vec{x}) dV'$ et $\vec{x} = \vec{r} - \vec{r}'$

Avec cette écriture, il apparaît clairement que le signal obtenu en diffusion est directement la transformée de Fourier des corrélations de ρ .

A ce stade, il est utile d'introduire la variation locale de densité de longueur de diffusion η

$$\eta(r) = \rho(\vec{r}) - \langle \rho \rangle$$

Dans l'expression de l'amplitude diffusée $A(\vec{Q})$ ainsi que dans celle de $\chi(\vec{r})$, il est possible de remplacer directement $\rho(\vec{r})$ par $\eta(r)$. Dans ce cas, on néglige le terme de Dirac centré à l'origine provenant de $\langle \rho \rangle$.

$$I(\vec{Q}) = \int_V \chi(\vec{r}) \exp(-i\vec{Q} \cdot \vec{r}) dV$$

$$\text{Avec } \chi(\vec{r}) = \frac{1}{V} \int_V \eta(\vec{r}') \eta(\vec{r}' + \vec{r}) dV$$

Ici, \vec{r} correspond aux distances vectorielles entre les atomes. Il est parfaitement défini lorsque l'objet diffusant est monocristallin : les orientations possibles entre \vec{r} et \vec{Q} sont fixées par le réseau.

Dans le cas des colloïdes, ces orientations sont aléatoires. Par conséquent, la figure d'interférence obtenue sera une moyenne de toutes les orientations possibles. $\chi(\vec{r})$ devient égale à sa moyenne sur les orientations $\chi(r) = \int \chi(\vec{r}) d\phi$ et le terme de phase devient $\frac{\sin Qr}{Qr}$.

Finalement,

$$I(Q) = \int_0^\infty 4\pi r^2 \chi(r) \frac{\sin Qr}{Qr} dr$$

Dans cette écriture, r n'est plus un vecteur mais une distance pure.

En utilisant les expressions précédentes, une dernière formulation plus pratique de l'intensité diffusée par unité de volume pour une particule de volume V_{part} peut être établie.

$$I(Q) = \frac{V_{\text{part}}^2}{V_{\text{total}}} P(Q)$$

$$\text{avec } P(Q) = \frac{\langle \eta^2 \rangle}{V_{\text{part}}} \int_0^\infty 4\pi r^2 \langle \gamma_{0_part}(r) \rangle \frac{\sin Qr}{Qr} dr$$

$$\text{et } \langle \eta^2 \rangle \gamma_{0_part}(r) = \frac{1}{V_{\text{part}}} \int_{V_{\text{part}}} \eta(\vec{r}') \eta(\vec{r}' + \vec{r}) dV$$

Toutes les informations structurales que l'on cherche à obtenir en faisant des mesures SAXS sont contenues dans $P(Q)$. Sa forme est analytique dans le cas de formes simples comme des boules. Pour N objets diffusants sans interaction, il suffit de multiplier $I(Q)$ par N.

Pour un système biphasique, il est possible de montrer que $\langle \eta^2 \rangle = (\Delta\rho)^2 \phi(1 - \phi)$ avec $\Delta\rho$ le contraste de densité de longueur de diffusion $\rho_1 - \rho_2$ et ϕ la fraction volumique d'une des deux phases. Ce qui importe dans la diffusion c'est le contraste de densité et pas les valeurs absolues.

Méthode de l'équation unifiée et quelques applications

L'expression de l'intensité diffusée par des objets en régime dilué peut être estimée par un régime de Guinier pour $Qr < 1$ et par un régime de Porod pour $Q \rightarrow \infty$. Le principe de la méthode de l'équation unifiée est de dire que l'intensité diffusée par unité de volume peut être estimée par une somme de termes dits de Guinier et de Porod.

$$\text{Porod } I(Q) = BQ^{-4} \text{ avec } B = 2\pi n(\Delta\rho)^2 S$$

$$\text{Guinier } I(Q) = G \exp\left(-\frac{Q^2 R_g^2}{3}\right) \text{ avec } G = n(\Delta\rho)^2 V^2$$

Où n est la densité de particules par unité de volume, V est le volume moyen d'une particule, S est la surface d'une particule, $\Delta\rho$ est le contraste de densité de longueur de diffusion entre la particule et le solvant et R_g est le rayon de giration d'une particule.

Pour prendre en compte la taille finie des objets, il faut ajouter une correction à la contribution de Porod. L'équation unifiée introduite par Beaucage prend la forme suivante.⁴⁵

$$I(Q) = B(Q^*)^{-4} + G \exp\left(\frac{-Q^2 R_g^2}{3}\right)$$

$$\text{Avec } Q^* = \frac{Q}{\left[\text{erf}\left(\frac{QR_g}{\sqrt{6}}\right)\right]^3}$$

Cette expression de l'intensité diffusée peut être ajustée à une mesure pour un échantillon de particules ayant pour rayon de giration moyen R_g . Elle ne nécessite pas de travailler en intensité absolue.

Dans certains cas particuliers comme le nôtre, plusieurs tailles caractéristiques sont présentes. Il est possible d'en rendre compte en ajoutant un étage à ce modèle de la façon suivante.

$$I(Q) = B1 \exp\left(\frac{-Q^2 R_{g2}^2}{3}\right) (Q_1^*)^{-4} + G1 \exp\left(\frac{-Q^2 R_{g1}^2}{3}\right) \\ + B2 (Q_2^*)^{-4} + G2 \exp\left(\frac{-Q^2 R_{g2}^2}{3}\right)$$

$$\text{Avec } Q_i^* = \frac{Q}{\left[\text{erf}\left(\frac{QR_{gi}}{\sqrt{6}}\right)\right]^3}$$

Pour cela, un terme de correction en exponentielle décroissante est introduit afin de supprimer la contribution du Porod des grands objets aux grands Q. Cette manipulation peut être effectuée n fois lorsque l'on a n tailles différentes. Cette expression est faite pour des objets à interfaces franches puisque la pente est en Q^{-4} . Cette valeur peut, bien entendu, être modifiée pour d'autres cas.

Lorsque l'on a affaire à des agrégats fractals, un autre terme peut être introduit. Il est similaire à un terme de Porod mais avec une pente différente. Dans cette thèse, la forme utilisée pour les ajustements est la suivante :

$$I(Q) = B0 \exp\left(\frac{-Q^2 4R_{g1}^2}{3}\right) (Q)^{-p_0} + B1 \exp\left(\frac{-Q^2 R_{g2}^2}{3}\right) (Q_1^*)^{-4} \\ + G1 \exp\left(\frac{-Q^2 R_{g1}^2}{3}\right) + B2 (Q_2^*)^{-4} + G2 \exp\left(\frac{-Q^2 R_{g2}^2}{3}\right)$$

La taille caractéristique de l'agrégat fractal de nanoparticules R_{g0} ne pouvant pas être définie, il n'était pas possible de corriger le terme de Porod avec un Q_0^* . Comme ce terme sert uniquement de coupure, nous avons donc décidé d'augmenter d'un facteur 4 le paramètre de la première exponentielle de l'équation précédente. De cette façon, son effet est comparable. Il apparait que cette équation prend en compte une multitude de paramètres et semble difficile à ajuster. Cependant, le fait que chacun de ces termes opèrent dans des gammes de Q différentes rend cela possible.

A partir de ces paramètres, plusieurs propriétés peuvent être estimées. Par exemple, l'asymétrie des particules ou bien leur polydispersité impactent différemment les facteurs B et G qui sont proportionnels à $\frac{\langle R^2 \rangle}{\langle R^3 \rangle}$ et $\frac{\langle R^6 \rangle}{\langle R^3 \rangle}$. De plus, la mesure du rayon de giration moyen est en $\frac{\langle R^8 \rangle}{\langle R^6 \rangle}$. Il en découle l'expression d'indice de polydispersité suivante.

$$PDI = \frac{BR_g^4}{1.62G}$$

Avec 1.62 le facteur de renormalisation obtenu pour des sphères monodisperses.

A partir des valeurs de rayons de giration et d'indices de polydispersité, des distributions en taille des objets peuvent être calculées selon des lois log-normales dont l'équation est la suivante.

$$F(x; \mu, \sigma) = \frac{1}{x\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(\ln x - \mu)^2}{2\sigma^2}} \quad (24)$$

$$\text{Avec } \mu = \ln\left(\sqrt{\frac{5R_g^2}{3e^{14\sigma^2}}}\right) \text{ et } \sigma = \sqrt{\frac{\ln(PDI)}{12}}$$

Cette expression liant le PDI à σ est valable pour des sphères polydisperses. Elle peut cependant être utilisée pour des particules anisotropes tant que leur rapport L/l est inférieur à 2.⁴⁶ Grâce à cette loi log-normale, il est possible de calculer facilement n'importe quel moment r d'une distribution à l'aide de l'équation suivante.¹¹³

$$\langle R^r \rangle = m^r e^{\left(\frac{r^2\sigma^2}{2}\right)} = e^{(r\mu + \frac{r^2\sigma^2}{2})} \quad (25)$$

Avec $\mu = \ln m$

Dans cette étude, des valeurs différentes pour les tailles des grains primaires ont été obtenues selon si le calcul était effectué à partir des Porod, du régime de Guinier ou de la formule de Scherrer. En utilisant l'équation (25), il est possible de vérifier si ces écarts sont dus à la dispersion.

En appliquant les théorèmes généraux, l'estimation de R est en $\langle R^3 \rangle / \langle R^2 \rangle$.⁴⁶ Pour les rayons de giration obtenus à partir des ajustements du Guinier, $R_g^2 = 3\langle R^8 \rangle / 5\langle R^6 \rangle$.⁴⁶ Avec ces moyennes, l'écart entre les estimations de R vaut $R_{\text{Guinier}} / R_{\text{Généraux}} = \exp(2\sigma^2)$. Pour les valeurs de PDI obtenues lors de l'étude cinétique sur synchrotron de la synthèse standard, la différence entre ces deux premières valeurs de rayon vaut théoriquement 15-30% selon les mesures. Expérimentalement, $R_{\text{Généraux}_{exp}} = R_{g_{\text{Guinier}_{exp}}} (= R_{\text{Guinier}} \sqrt{3/5} = 1.291 * R_{\text{Guinier}}$ pour une sphère). L'écart entre ces deux mesures expérimentales s'explique bien par l'effet de polydispersité. En revanche, l'écart obtenu avec les valeurs de tailles calculées à partir de la formule de Scherrer ne peut pas être expliqué par cet effet. Comme celles-ci suivent plutôt $\langle R^4 \rangle / \langle R^3 \rangle$,³⁵ l'écart entre les estimations de R vaut $R_{\text{Scherrer}} / R_{\text{Généraux}} = \exp(\sigma^2)$. Elle ne peut donc pas expliquer le facteur 2 obtenu. De plus, le rayon obtenu à partir du Guinier devrait être supérieur à celui des pics de Bragg d'un facteur $\exp(\sigma^2)$. Nous savons donc par cette technique que l'écart entre les valeurs de taille obtenues par l'analyse SAXS et WAXS n'est pas lié à un effet de la polydispersité.

¹¹³ M. Evans *et al.* Statistical Distributions, 2nd edition, John Wiley p102 (1993)

D'un autre côté, lorsque les objets caractérisés par R_{g1} correspondent à des agrégats d'objets plus petits caractérisés par R_{g2} , il est possible d'estimer le nombre Z de particule primaire par agrégat.⁴⁶ De façon assez directe, $G \propto NV^2$. Or $V_1 = ZV_2$ puisque les gros objets sont formés de Z petits objets. De plus, $N_2 = ZN_1$. Finalement, le rapport $\frac{G_1}{G_2}$ estime $\frac{\langle Z^2 \rangle}{\langle Z \rangle}$.

Une seconde estimation de Z peut être obtenue directement à partir des rayons de giration

$$Z = \left(\frac{R_{g1}^2}{R_{g2}^2} \right)^{\frac{df}{2}}$$

Avec df la dimension fractale de l'agrégat.

Lors de l'étude de la formation des nanoparticules standards par diffusion des rayons X, nous avons dû faire évoluer ces deux définitions du nombre de grains par particule. Pour la première, l'hypothèse implicite que tous les grains sont agrégés en nanoparticules n'est pas vérifiée. Il faut par conséquent modifier l'expression de la manière suivante.

$$\frac{\langle Z^2 \rangle}{\langle Z + \varepsilon \rangle} = \frac{G_1}{G_2} \quad (26)$$

Avec ε le nombre de grains primaires libres par particule

Z le nombre de grains par particule

La seconde estimation est basée sur le rapport massique des deux objets en supposant une organisation fractale des petits objets pour former les gros. Dans notre cas, l'agrégat n'est pas fractal. Il est possible d'estimer le nombre de grains par nanoparticule de la façon suivante.

$$Z = \phi \left(\frac{R_{g1}}{R_{g2}} \right)^3 \quad (27)$$

Avec ϕ la fraction volumique de grains primaires par particule

Cette estimation ne semble pas nécessiter l'hypothèse que tous les grains soient inclus dans des particules. Cependant, le calcul de la fraction volumique de grains primaires par particule ϕ à partir de l'invariant l'impose.

La méthode de l'équation unifiée fonctionne particulièrement bien pour nos échantillons de nanoparticules à structure hiérarchique. Après quelques adaptations, des distributions en taille des objets présents ainsi que le nombre de petites particules par agrégats ont pu être obtenus.

Annexe 2: Cinétiques ralenties : comparaison des objets finaux

Afin de vérifier que les particules finales issues des différents protocoles ralentis sont similaires à la référence, plusieurs caractérisations supplémentaires ont été réalisées. Tout d'abord, les propriétés de luminescence ainsi que les tailles des objets ont été mesurées après dialyse. De cette façon, tous les groupements vanadates susceptibles d'absorber l'excitation UV lors de la mesure sont dans les particules. Les mesures de fluorescence sont donc indépendantes de l'avancement de réaction, il n'y a que des effets de microstructure. Les résultats des mesures de luminescence et de tailles sont regroupés dans le Tableau 20. Des valeurs comparables ont été obtenues dans les deux cas. Au second ordre, une tendance semble indiquer que plus la cinétique est ralentie, plus la fluorescence mesurée est importante. Comme la fluorescence continue d'augmenter pendant l'étape de purification par un processus de mûrissement, la valeur plus faible obtenue pour la C600 peut être expliquée par une structuration possiblement incomplète. En ce qui concerne la taille des objets, les mesures de tailles par DDL du Tableau 20 n'indiquent aucune modification évidente. Les moyennes en nombre sont similaires.

	C300	C400	C500	C600
Intensité de fluorescence (u.a.)	57000	58000	68000	62000
Taille (Nb V I)	78 323 303	87 342 231	82 342 260	79 538 342

Tableau 20 : Mesures de l'intensité intégrée de fluorescence des solutions C300, C400, C500 et C600 sous excitation à 280 nm et les tailles moyennes en nombre (Nb), volume (V) et intensité (I) mesurées par DDL des objets en solutions.

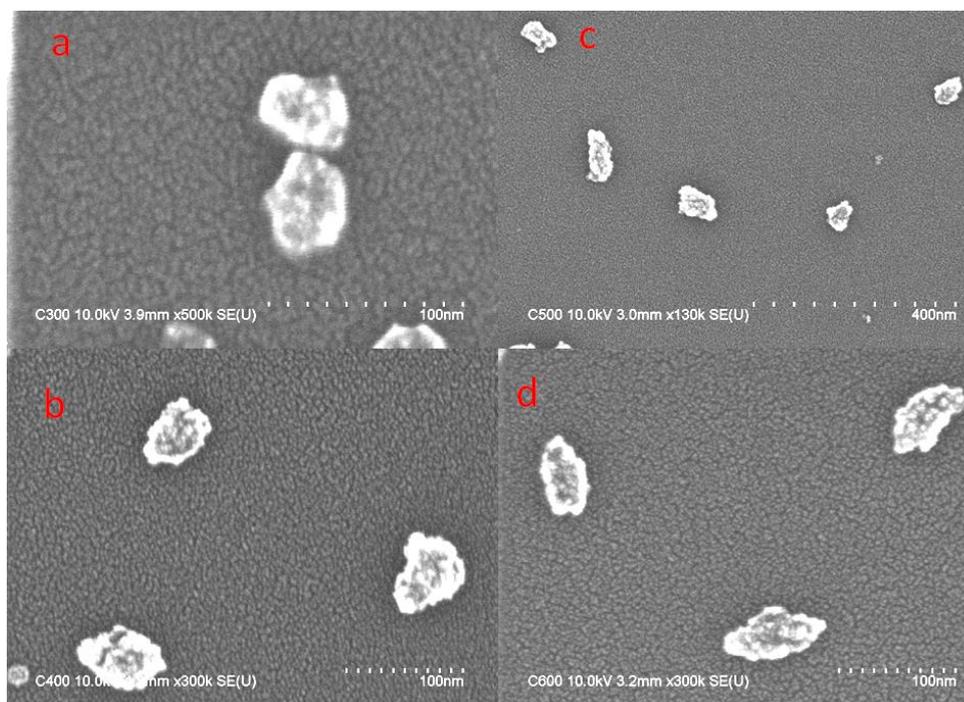


Figure 139 : Clichés MEB des nanoparticules issues des synthèses C300 (a), C400 (b), C500 (c) et C600 (d). La tension est de 10 kV et les grossissements sont 500k (a), 300k (b), 130k (c), 300k (d).

En revanche, l'étude par microscopie électronique des objets obtenus, confirme une légère différence entre les différentes cinétiques. Les clichés MEB de la **Figure 139** permettent de dire qu'en augmentant le pH de synthèse, les nanoparticules sont globalement plus grosses et plus allongées (de a à d). Toutefois, ces différences restent faibles, le principal étant que le caractère granulaire des nanoparticules ainsi que leur gamme de taille soient conservés.

Afin de compléter cette étude, une analyse comparative SAXS/WAXS de ces échantillons à 15 keV a aussi été réalisée. Les courbes de diffusion en intensité absolue pour ces solutions non purifiées sont données en **Figure 140**. Dans l'ensemble, ces courbes semblent très proches. Les positions des oscillations ne varient que très peu. Néanmoins quelques différences peuvent être soulignées.

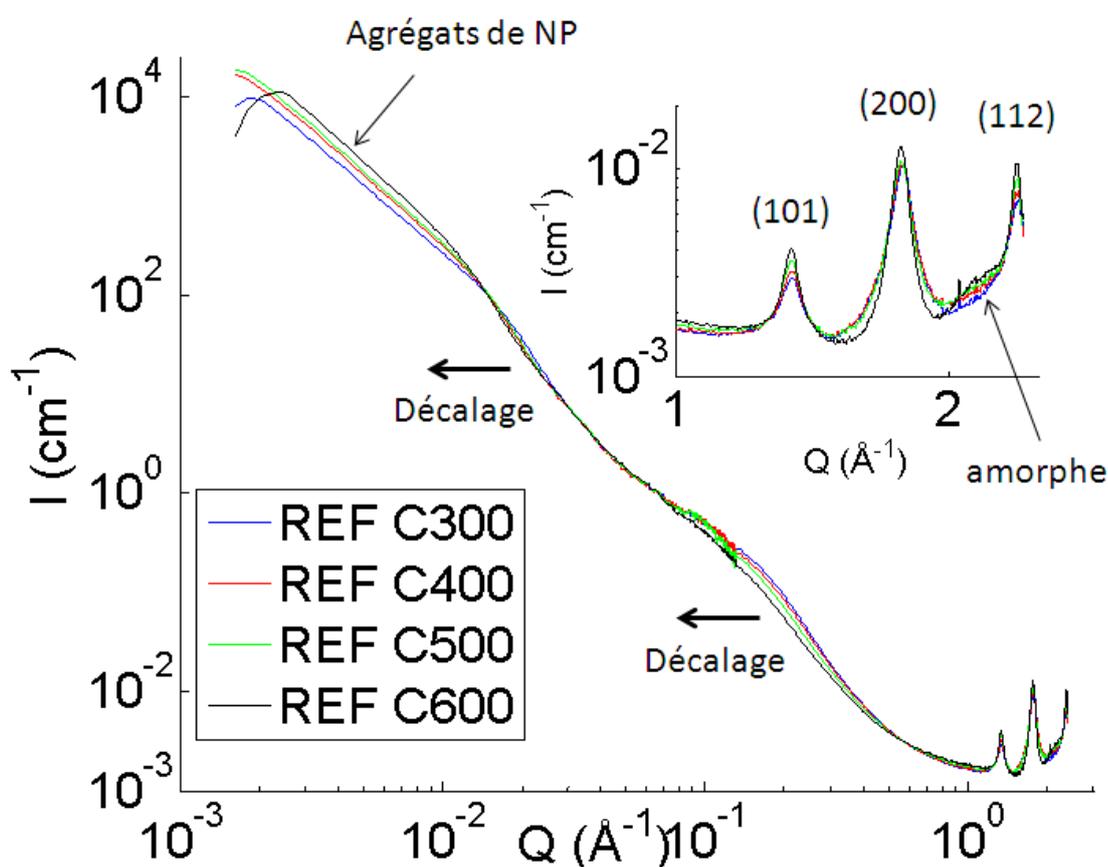


Figure 140 : Diagrammes de diffusion des références C300 (bleu), C400 (rouge), C500 (vert) et C600 (noir). Un zoom des pics de Bragg est mis en insert.

Pour commencer, il est possible de voir que les domaines de cohérence en diffraction sont plus fins pour la C600 : la largeur à mi-hauteur est plus faible. Cela indique que les grains primaires sont plus gros, notamment sur le pic (200) de la **Figure 140** (insert). De plus, il semble rester une partie amorphe, caractérisée par la bosse vers 2.1\AA^{-1} , plus ou moins présente selon les synthèses. Celle-ci tend à élargir la base des pics puisqu'elle leur ajoute une contribution.

Le décalage vers les plus petites valeurs de Q de l'oscillation des grains primaires au fur et à mesure que la cinétique est ralentie confirme cette augmentation en taille des grains primaires. Quant aux nanoparticules, un décalage similaire sur ces courbes indique qu'elles sont elles aussi plus grosses lorsque l'on ajoute de la base. La chute de l'intensité diffusée aux plus petites valeurs de Q, visible pour la C300 et la C600, est un artefact de mesure dû à la saturation du détecteur. Les particules étant agrégées entre elles, il n'a pas été possible de résoudre parfaitement la taille des objets les plus gros.

Les caractéristiques microstructurales obtenues après application des théorèmes généraux sont résumées dans le **Tableau 21**. Celles-ci confirment l'analyse qualitative des courbes de la **Figure 140**. Les grains primaires ainsi que les nanoparticules sont résolument plus gros lorsque la synthèse est ralentie. Les premiers passent de 1.4 à 1.8 nm et les seconds de 13.6 à 20.9 nm. Ce grossissement va de pair avec des surfaces développées plus faibles. La porosité des nanoparticules diminue avec l'ajout de KOH : les particules se densifient.

REF 24H	Sv GP (cm ⁻¹)	Sv NP (cm ⁻¹)	R GP	R NP	Porosité NP
C300	2.2.10 ⁻⁷	2.2.10 ⁻⁶	1.4 nm	13.6 nm	63 %
C400	2.0.10 ⁻⁷	1.8.10 ⁻⁶	1.5 nm	17 nm	60 %
C500	1.8.10 ⁻⁷	1.7.10 ⁻⁶	1.6 nm	17.4 nm	55 %
C600	1.6.10 ⁻⁷	1.4.10 ⁻⁶	1.8 nm	20.9 nm	50%

Tableau 21 : Propriétés structurales des particules CX00 obtenues par application des théorèmes généraux.

En prenant l'hypothèse que les grains primaires sont des monocristaux d'YVO₄:Eu5% de masse volumique $\rho = 4.31 \text{ g/cm}^3$, il est possible d'obtenir l'étendue de la surface développée par gramme équivalente à une mesure BET. Pour cela, il suffit de diviser Sv par ρ . De cette façon, on prend en compte toute la porosité. Il est aussi possible d'estimer uniquement la porosité externe. Pour cela, il faut prendre Sv NP et corriger la valeur de la densité par la porosité pour obtenir la surface développée par la coquille externe. Finalement, les valeurs obtenues sont regroupées dans le tableau de la **Figure 141**. L'effet du ralentissement de cinétique sur la surface spécifique apparaît assez clairement. Il diminue la surface spécifique totale et réduite à la fois.

REF 24H	S _{SP} (m ² /g)	S _{SP} réduite (m ² /g)
C300	510	82
C400	471	68
C500	425	73
C600	380	67

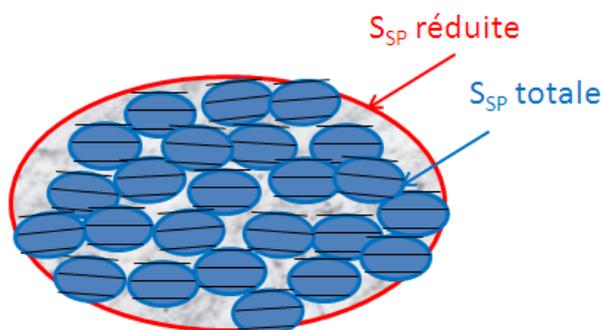


Figure 141 : Gauche : Surface spécifique totale S_{SP} et réduite à la coquille externe des particules finales S_{SP} réduite pour les objets issus des différentes cinétiques. Droite : Schéma explicatif.

Dans un second temps, les pics de Bragg de la zone WAXS ont été analysés à l'aide de la formule de Scherrer. Le profil de l'ajustement des pics est purement lorentzien, ce qui veut dire que la largeur intégrale est égale à la largeur à mi-hauteur ($k=1$). Les tailles des domaines cristallins dans les directions (101) et (200) ainsi que les facteurs d'anisotropie correspondants ont été calculés (voir **Tableau 22**). A nouveau, une augmentation des tailles moyennes, confirmant ainsi les résultats précédents, est observée. Le facteur d'anisotropie est globalement constant. Une légère tendance à la hausse avec le ralentissement se dessine.

REF 24H	(101)	(200)	Anisotropie
C300	7.7 nm	5.9 nm	1.3
C400	8.4 nm	6.1 nm	1.4
C500	9.3 nm	6.4 nm	1.5
C600	10.8 nm	7.9 nm	1.4

Tableau 22 : Taille des domaines cristallins pour les objets finaux des différentes cinétiques ralenties et les facteurs d'anisotropie correspondants.

Pour finir, des ajustements de la partie SAXS sur la base de l'équation unifiée ont été réalisés. Ceux-ci sont représentés sur la **Figure 142**.

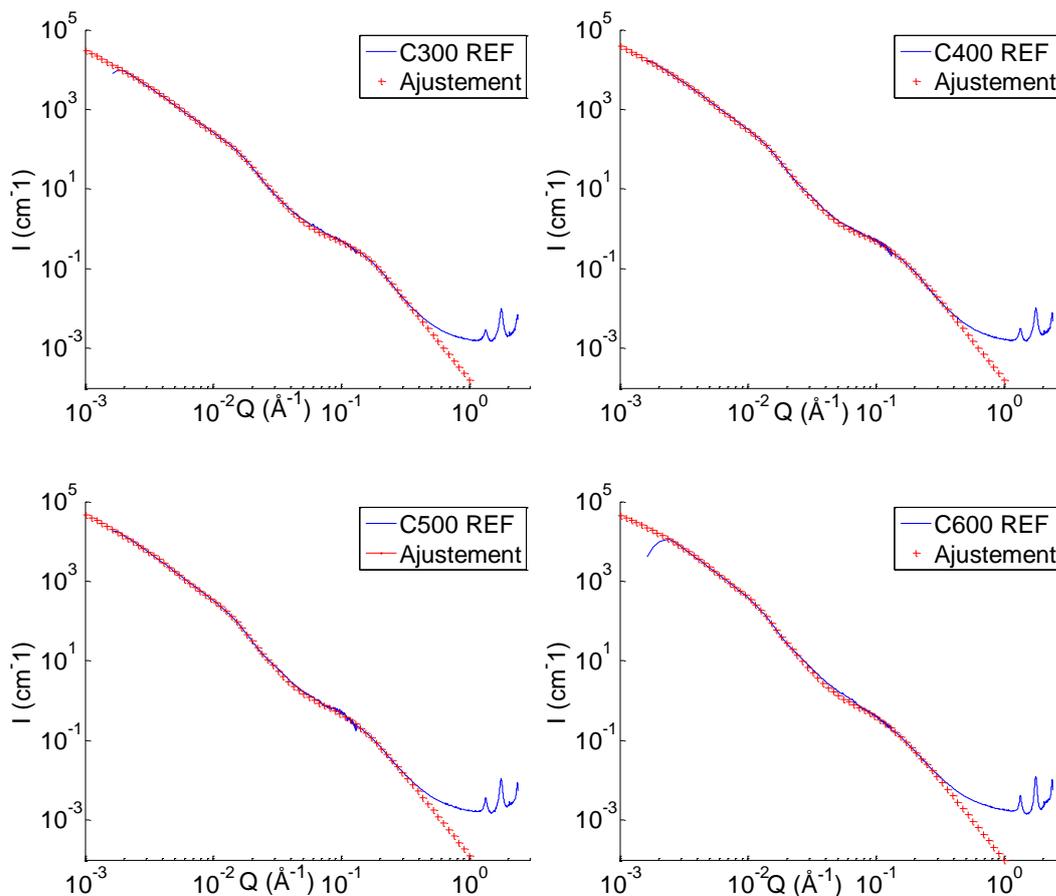


Figure 142 : Ajustements des signaux SAXS pour les références 24h C300 (haut gauche), C400 (haut droite), C500 (bas gauche) et C600 (bas droite).

Les paramètres importants de ces ajustements sont rassemblés dans le Tableau 23.

	B_NP	G_NP	Rg_NP	B_GP	G_GP	Rg_GP
REF C300	6.10^{-3}	$5.1.10^5$	15.5 nm	0.16	800	1.35 nm
REF C400	5.10^{-3}	$8.2.10^5$	18 nm	0.16	1000	1.55 nm
REF C500	$5.3.10^{-3}$	10.10^5	18.8 nm	0.13	1050	1.65 nm
REF C600	$4.5.10^{-3}$	$15.5.10^5$	21 nm	0.10	1050	1.8 nm

Tableau 23 : Paramètres de l'ajustement par l'équation unifiée des données SAXS des références C300, C400, C500 et C600. Les facteurs de Guinier (G), les facteurs de Porod (B) et les rayons de giration Rg sont donnés pour les nanoparticules (NP) et les grains primaires (GP).

Par ce biais, une seconde estimation des tailles des objets en solution est obtenue. Avec des rayons de giration allant de 15.5 à 22 nm pour les nanoparticules et de 1.35 à 1.8 nm pour les grains primaires, celle-ci est comparable à la première estimation (théorèmes de Porod). En prenant l'expression du rayon de giration pour une boule,¹¹⁴ des valeurs de diamètre allant de 3.5 nm pour la référence C300 à 4.6 nm pour la C600 sont obtenues. Ces valeurs sont inférieures à celles obtenues à partir des domaines de cohérence X et de la formule de Scherrer (Tableau 22). Bien que ces mesures donnent un poids différent aux gros objets, cela ne suffit pas pour expliquer un tel écart.

Des indices de polydispersité PDI pour ces deux types d'objets (grain primaire et particule) peuvent être calculés. Les valeurs de σ déduites pour des distributions en taille log-normales, ainsi que le nombre de grains par particule Z1 et Z2 sont donnés dans le Tableau 24.

	PDI (σ) NP	PDI (σ) GP	Z1/Z2
REF C300	4.2 (0.35)	4.1 (0.34)	640/340
REF C400	4.0 (0.34)	5.7 (0.38)	820/580
REF C500	4.1 (0.35)	5.7 (0.38)	950/580
REF C600	3.5 (0.32)	6.2 (0.39)	1480/780

Tableau 24 : Indices de polydispersité (PDI) et paramètres σ de la distribution log-normale des tailles des nanoparticules (NP) et des grains (GP) et nombre de grains par nanoparticule à partir des facteurs de Guinier (Z1) et des rayons de giration (Z2) pour les références 24h C300, C400, C500 et C600.

La polydispersité des nanoparticules ne semble pas évoluer entre les différentes cinétiques ralenties. En revanche, celle des grains primaires croît. Cet effet peut être dû à un accroissement de leur anisotropie lorsque la cinétique est ralentie. Cela est compréhensible, puisque la croissance des grains est plus lente.

En ce qui concerne les deux estimations des nombres de grains par nanoparticule Z1 et Z2, leur valeurs sont discutables. La première de ces estimations est basée sur le rapport des préfacteurs de Guinier G des petites et des grosses particules. Elle donne un poids supérieur aux gros

¹¹⁴ Le rayon de giration est défini comme étant le rayon de la sphère ayant le même moment d'inertie que l'objet étudié. Pour une boule : $Rg^2=5 \cdot R^2/3$.

objets.¹¹⁵ Pour Z2, il y a le même problème mais le poids de la dispersion est encore plus fort.¹¹⁶ Plus l'écart entre les PDI des deux tailles est important, plus l'écart entre Z1 et Z2 sera important. Toutefois, cet effet n'est pas suffisant pour justifier ce facteur 2. La correction sur les grains libres pourrait éventuellement le permettre mais elle ne peut pas être faite pour ces valeurs de Z (pas assez de points). Néanmoins, il est tout de même possible de dire que la tendance est à la hausse avec le ralentissement. Il semble donc que les nanoparticules de la C600 soient plus grosses à la fois parce que les grains sont plus gros mais aussi parce que le nombre de grains par particule est plus important.

Pour résumer, par cette technique combinée d'ajouts directs et de cinétiques ralenties, des temps de réaction plus longs ont pu être obtenus. Les propriétés structurales et de luminescence des objets ainsi réalisés sont comparables. Le ralentissement de la cinétique conduit à des particules un peu plus grosses constituées de cristallites un peu plus grosses mais leur structure hiérarchique n'est pas impactée. La variation de fluorescence mise en évidence au niveau du mûrissement de particules peut par exemple être simplement due à un effet de la taille des objets sur le rendement de luminescence. Ces modifications par rapport à la cinétique standard sont du deuxième ordre. Avant le mûrissement, le mécanisme de formation des nanoparticules est similaire. Nous allons donc pouvoir réaliser notre étude mécanistique de formation des particules d'YVO₄:Eu sur une cinétique ralentie.

¹¹⁵ G est proportionnel à $\langle R^6 \rangle / \langle R^3 \rangle = \exp(3\mu + \frac{27\sigma^2}{2})$ pour une dispersion log-normale

¹¹⁶ Rg^3 est proportionnel à $[\langle R^8 \rangle / \langle R^6 \rangle]^{3/2} = \exp(3\mu + \frac{42\sigma^2}{2})$ pour une dispersion log-normale

-
- [1] A. Huignard, Thèse de l'École Polytechnique (2000)
- [2] G. Mialon, Thèse de l'École Polytechnique (2009)
- [3] C. Hsu, R. C. Powell *J Lumin.* 10, 273-293 (1975)
- [4] G. Venikouas and R. C. Powell *J. Lumin.* 16, 29-45 (1978)
- [5] R.C. Powell and G. Blasse, *Structure and Bonding*, 42, 43-96 (1980)
- [6] M. Inokuti, F. Hirayama *J. Chem. Phys.*, 43, 1978 (1965)
- [7] M. Yokota, O. Tanimoto *J. Phys. Soc. Jap*, 22, 779 (1967)
- [8] R. Martin, V. D. Rodriguez, U. R. Rodrigues-Mendoza, V. Lavin, E. Montoya, D. Jaque *J. Chem. Phys.*, 111, 1191 (1999)
- [9] A. Huignard, T. Gacoin, J. P. Boilot *Chem. Mater.* 12, 1090 (2000)
- [10] Y. Haas, G. Stein *J. Phys. Chem.*, 76, 1093 (1972)
- [11] H. S. Bhatti, R. Sharma, N. K. Verma, N. Kumar, S. R. Vadera, K. Manzoor *J. Phys D* 39, 1754 (2006)
- [12] G. Mialon, M. Gohin, T. Gacoin, J. P. Boilot *ACS Nano* 2, 12 (2008)
- [13] G. Blasse *Journal of Chemical Physics* 46, 7 2583 (1967)
- [14] G. Stein, E. Würzberg *J. Chem. Phys.* 62, 208 (1975)
- [15] G. Mialon, S. Türkcan, A. Alexandrou, T. Gacoin, J. P. Boilot *J. Phys. Chem. C* 113, 43 (2009)
- [16] A. Revaux Thèse de l'École Polytechnique (2011)
- [17] V. Buissette Thèse de l'École Polytechnique (2004)
- [18] D. Giaume, M. Poggi, D. Casanova, G. Mialon, K. Lahlil, A. Alexandrou, T. Gacoin, J. P. Boilot *Langmuir* 24, 19 (2008)
- [19] S. Turkcan Thèse de l'École Polytechnique (2010)
- [20] S. G. Rhee *Science* 312, 1882 (2006)
- [21] K. Hensley, K. A. Robinson, S. P. Gabbita, S. Salsman, R. A. Floyd *Free Radical Biology & Medicine* 28, 10 pp1456-1462 (2000)
- [22] S. Cuzzocrea, D. P. Riley, A. P. Caputi, D. Salvemini *Pharmacol. Rev.* 53, 1 (2001)
- [23] D. Casanova Thèse de l'École Polytechnique (2008)
- [24] L. Nguyen Thèse de l'École Polytechnique (2009)
- [25] D. Casanova, C. Bouzigues, T. Nguyen, R. Ramodiharilafy, L. Bouzahir-Sima, T. Gacoin, J. P. Boilot, P. L. Tharaux, A. Alexandrou *Nature Nanotechnology* 4, 581 (2009)
- [26] A. Huignard, T. Gacoin, J. P. Boilot *Chem. Mater.* 12, 4, (2000)
- [27] A. Huignard, V. Buissette, G. Laurent, T. Gacoin, J. P. Boilot *Chem. Mater.* 14, 5 (2002)
- [29] C. F. Baes, *The hydrolysis of Cations*, p210, 411 et 413 (1976)

- [30] C. H. Yan, L. D. Sun, C. S. Liao, Y. X. Zhang, Y. Q. Lu, S. H. Huang, S. Z. Lu *Appl. Phys. Lett.*, 82, 3511, (2003)
- [31] K. Momma, F. Izumi *J. Appl. Crystallogr.* 44, 1272 (2011)
- [34] A. Guinier *Théorie et technique de la radiocristallographie* p 462-465, (1956)
- [35] J. I. Langford, D. Louër, P. Scardi *J. Appl. Cryst.* 33 964-974 (2000)
- [36] X. Meng, L. Zhu, H. Zhang, C. Wang, Y. T. Chow, M. Lu *J. Cryst. Growth* 200, 199-203, (1998)
- [37] H. Cong, H. Zhang, S. Sun, Y. Yu, W. Yu, H. Yu, J. Wang, R. I. Broughton *J. Appl. Cryst.*, 43, 308-319 (2010)
- [38] P. Hartman, W. G. Perdok *Acta. Cryst.* 8, 45 (1955)
- [39] G. K. Williamson, W. H. Hall *Acta Metalurgica*, 1 (1953)
- [40] J. I. Langford, D. Louër *Powder Diffraction*, 1, 211 (1986)
- [41] M. Schöffel, Thèse de l'École Polytechnique (2012)
- [42] W. Cai, H. Li, Y. Zhang *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 295, 185–192 (2007)
- [43] O. Metelkina, N. Hüsing, P. Pongrats, U. Schubert *Journal of non-crystalline solids*, 285, 64-70 (2001)
- [44] O. Spalla, *Neutrons, X-Rays and Light : Scattering Methods Applied to Soft Condensed Matter* Chapitre 3, editions North-Holland (2008)
- [45] G. Beaucage *J. Appl. Cryst.* 28, 717 (1995)
- [46] G. Beaucage, H. K. Kammler, S. E. Pratsinis *J. Appl. Cryst.* 37, 523 (2004)
- [48] R. Lee Penn *J. Phys. Chem. B* 108, 34 (2004)
- [51] P. Papon, J. Leblond, P. H.E.Meyer, *Physique des transitions de phases*, dunod, p50-54 (2002)
- [52] M. Avrami, *Journal of Chemical Physics*, 7 ,1103 (1939), *Journal of Chemical Physics*, 8 ,212 (1940), *Journal of Chemical Physics*, 9 ,177 (1941)
- [53] H. Tanaka, N. Koga, A. K. Galwey, *Journal of chemical education*, 72,3 (1995)
- [54] I.Maurin, P. Barboux, J.P. Boilot, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 453 (1997)
- [56] P. W. Schmidt *J. Appl. Cryst.* 24, 414-435 (1991)
- [57] K. Malekani, J. A. Rice, J. S. Lin *Clays and Clay Minerals*, 44, 5, 677-685 (1996)
- [60] C.F.J. Baes and R.E. Mesner, *The Hydrolysis of cations*. Wiley, New York. (1976)
- [61] T. Tsukada, S. Venigalla, A. A. Morrone, J. H. Adair *J. Am. Ceram. Soc.* 82, 5 1169-74 (1999)
- [63] S. Auer, D. Frenkel *Nature* 409, 1020 (2001)
- [64] D. Carriere, M. Moreau, P, Barboux, J. P. Boilot, O. Spalla *Langmuir* 20, 3449 (2004)
- [65] A. Mills, G. Hill, S. Bhopal, I. P. Parkin, S. A. O'Neill *J. Photochem. Photobiol.* 160, 185 (2003)
- [66] E. Allain, S. Besson, C. Durand, M. Moreau, T. Gacoin, J. P. Boilot *Adv. Funct. Mater.* 17, 549 (2007)

- [67] H. Lindström, A. Holmberg, E. Magnusson, L. Malmqvist, A. Hagfeldt *J. Photochem. Photobiol.* 145, 107 (2001)
- [68] I. Gur, N. A. Fromer, M. L. Geier, A. P. Alivisatos *Science* 310, 462 (2005)
- [69] A. Shalav, B. S. Richards, T. Trupke, K. W. Krämer, H. U. Güdel *Appl. Phys. Lett.* 86, 013505 (2005)
- [70] T. Zhu, K. Shanmugasundaram, S. C. Price, J. Ruzyllo, F. Zhang, J. Xu, S. E. Mohny, Q. Zhang, A. Y. Wang *Appl. Phys. Lett.* 92, 023111 (2008)
- [71] P. Jiang, M. J. McFarland *J. Am. Chem. Soc.* 126, 13778 (2004)
- [72] G. Wicht, R. Ferrini, S. Schüttel, L. Zuppiroli *Macromol. Mater. Eng.* 295, 628–636 (2010)
- [73] D. Vak, S. S. Kim, S. H. Oh, S. I. Na, J. Kim, D. Y. Kim *Applied Physics Letters* 91, 081102 (2007)
- [74] H. Ogihara, J. Xie, J. Okagaki, T. Saji *Langmuir* 28, 4605 (2012)
- [75] K. B. Singh, L. R. Bhosale, M. S. Tirumkudulu *Langmuir* 25, 4284 (2009)
- [76] R. Rao, V. Dutta *Solar Energy Mater. Sol. Cells* 91, 1075 (2007)
- [77] J. Halme, J. Saarinen, P. Lund *Solar Energy Mater. Sol. Cells* 90, 887 (2006)
- [78] R. Deegan, O. Bakajin, T. F. Dupont, G. Huber, S. R. Nagel, T. A. Witten *Nature* 389, 827 (1997)
- [79] R. Deegan, O. Bakajin, T. F. Dupont, G. Huber, S. R. Nagel, T. A. Witten *Physical Review E* 62, 1 (2000)
- [80] P. Yunker, T. Still, M. A. Lohr, A. G. Yodh *Nature* 476, 308 (2011)
- [81] T. P. Bigioni, X. M. Lin, T. T. Nguyen, E. I. Corwin, T. A. Witten, H. M. Jaeger *Nature Materials* 5, 265 (2006)
- [82] P. Pieranski *Phys. Rev. Lett* 45, 569 (1980).
- [83] D. Stamou, C. Duschl, D. Johannsmann *Phys. Rev. E* 62, 5263 (2000)
- [84] B. J. Park, E. M. Furst *Soft Matter* 7, 7676 (2011)
- [85] J. B. Fournier, P. Galatola *Phys. Rev. E* 65, 031601 (2002)
- [86] J. C. Loudet, A. M. Alsayed, J. Zhang, A. G. Yodh *Phys. Rev. Lett.* 94, 018301 (2005)
- [87] H. Lehle, E. Noruzifar, M. Oettel *Eur. Phys. J. E* 26, 151 (2008)
- [88] K. D. Danov, P. A. Kralchevsky *Advances in Colloid and Interface Science* 154, 91 (2010)
- [90] M. Pasandideh-Fard, Y.M Qiao, S. Chandra, J. Moshitaghimi, *Phys. Fluids* 8, 3 (1996)
- [91] S.M. An, S.Y. Lee, *Experimental Thermal and Fluid Science* 37, 37 (2012)
- [92] J. Ma, G. Jing *Phys. Rev. E* 86, 061406 (2012)
- [93] C. Amra, *Collect. SFO* 8, 203–226 (2003)
- [94] P. Pavliček, O. Hýbl, *Applied Optics* 47, 16 (2008)
- [96] B. Fleury, G. Dantelle, S. Darbe, J.P. Boilot, T. Gacoin *Langmuir* 28, 20 (2012)
- [97] Valérie Buissette, Thèse de l'École Polytechnique (2004)
- [99] A. Shalav, B. S. Richards, M. A. Green *Solar Energy Materials & Solar Cells* 91, 829 (2007)

- [100] S. Ivanova, F. Pellé, A. Tkachuk, M. F. Joubert, Y. Guyot, V. P. Gapontzev *J. of Lumi.* 128, 914 (2008)
- [101] S. Fischer, J. C. Goldschmidt, P. Löper, G. H. Bauer, R. Brüggemann, K. Krämer, D. Biner, M. Hermle, S. W. Glunz *Journal of Applied Physics* 108, 044912 (2010)
- [102] J. de Wild, J. K. Rath, A. Meijerink, W. G. van Sark, R. E. I. Schropp *Sol. En. Mat. & Solar Cells* 94, 2395 (2010)
- [103] M. Liu, Y. Lu, Z. B. Xie, G. M. Chow *Solar Energy Material & Solar Cells* 95, 800 (2011)
- [104] F. Auzel *Chem. Rev.* 104, 139 (2004)
- [105] M. Pollnau, D. R. Gamelin, S. R. Lüthi, H. U. Güdel, M. P. Hehlen *Phys. Rev. B* 61, 5 (2000)
- [106] F. Wang, X. Liu *Chem. Soc. Rev.* 38, 976 (2009)
- [107] M. Haase, H. Schäfer *Angew. Chem.* 50 5808 (2011)
- [108] G. Mialon, S. Turkcan, G. Dantelle, D. P. Collins, M. Hadjipanayi, R. A. Taylor, T. Gacoin, A. Alexandrou, J-P. Boilot *J. Phys. Chem C* 114,22449 (2010)
- [112] W. Zou, C. Visser, J. A. Maduro, M. S. Pshenichnikov, J. C. Hummelen *Nature Photonics* 6, 560 (2012)
- [113] M. Evans *et al.* *Statistical Distributions*, 2nd edition, John Wiley p102 (1993)