



**HAL**  
open science

# Interactions de nano-objets luminescents (agrégats ou nano-films) avec leurs environnements: effets structuraux et diélectriques.

Vincent Le Bihan

## ► To cite this version:

Vincent Le Bihan. Interactions de nano-objets luminescents (agrégats ou nano-films) avec leurs environnements: effets structuraux et diélectriques.. Physique [physics]. Université Claude Bernard - Lyon I, 2008. Français. NNT: . tel-00332025

**HAL Id: tel-00332025**

**<https://theses.hal.science/tel-00332025>**

Submitted on 20 Oct 2008

**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.

**THESE**

présentée

**devant l'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1**

pour l'obtention

du **DIPLOME DE DOCTORAT**

Spécialité: spectroscopie du solide

(arrêté du 7 août 2006)

soutenue publiquement le 24 juin 2008

par

Vincent LE BIHAN

---

*Interactions de nano-objets luminescents  
(agrégats ou nano-films)  
avec leurs environnements :  
effets structuraux et diélectriques.*

---

Directeur de thèse: Christophe DUJARDIN

Co-Directeur de thèse: Patrice MELINON

Jury:

Président:	Thierry	GACOIN	<i>Directeur de recherche</i>
Rapporteurs:	Alain	IBANEZ	<i>Directeur de recherche</i>
	Richard	MELTZER	<i>Professeur</i>
Examineurs	Anne	PILLONNET	<i>Maître de conférences</i>
	Christophe	DUJARDIN	<i>Professeur</i>
	Patrice	MELINON	<i>Directeur de recherche</i>



*A ma mère,*

*à Jacques Mugnier.*

# Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents, en collaboration étroite avec le Laboratoire de Physique de la Matière Condensée et Nanostructures de l'université Claude Bernard - Lyon 1. Je tiens à remercier les anciens directeurs de ces deux laboratoires, respectivement Messieurs Christian PEDRINI et Alain PEREZ, qui m'ont accueilli avec sympathie. Je renouvelle mes remerciements aux nouveaux directeurs, Marie France JOUBERT et Jean-Louis BARRAT en leurs souhaitant d'excellent(s) mandat(s). Je remercie Madame le professeur Claudine GARAPON, du groupe Film Minces de m'avoir accueilli au sein de son équipe. Je lui souhaite par la même occasion une excellente retraite.

Je tiens tout d'abord, à saluer la mémoire de Monsieur Jacques MUGNIER. Je le remercie pour la confiance qu'il m'a témoigné, le temps qu'il m'a accordé pour m'initier aux techniques d'élaboration et d'analyses de films minces sol-gel durant mon stage de DEA. Durant ce temps trop court, il a su me communiquer sa joie et son enthousiasme tant dans la recherche que dans la vie quotidienne. Je garderai pour souvenir sa curiosité, sa gentillesse et son écoute. Je suis heureux d'avoir rencontré un chercheur humaniste, aux qualités appréciées par tous. J'espère que Monsieur Jacques MUGNIER aurait été heureux de ce travail car sa pensée a accompagné nos recherches.

Je remercie sincèrement Monsieur Christophe DUJARDIN pour avoir accepté de diriger ma thèse, suite à la disparition de Monsieur Jacques MUGNIER. Monsieur Christophe DUJARDIN m'a guidé dans mes travaux de recherche avec intelligence et anticipation, en particulier pour l'étude des durées de vie d'émission de nanocouches luminescentes en fonction de leurs environnements. Je tiens à le remercier pour sa patience, son écoute et la confiance qu'il m'a témoignée.

Je remercie également Monsieur Patrice MELINON d'avoir co-encadré ce travail de recherche. J'ai apprécié son enthousiasme pour la réalisation de film mince de structure pyrochlore et son aide pour les modélisations.

Je voudrais faire une mention particulière à Madame Anne PILLONNET, maître de conférences, pour m'avoir formé à la plupart des techniques employées dans ce travail et de m'avoir mis en relation avec les personnes compétentes. La qualité de ce travail de thèse n'aurait pas été la même sans son accompagnement engagé et éclairé durant ces trois années. Je suis extrêmement reconnaissant pour sa disponibilité, son aide, sa patience et sa bonne humeur inusable. Je la remercie pour le partage de ses connaissances scientifiques et de m'avoir donné l'opportunité d'enseigner durant ces trois années à l'Institut Universitaire Technologique A de Lyon 1. Puisse-t-elle recevoir maintenant l'expression de ma profonde gratitude.

Je remercie Monsieur Alain IBANEZ, directeur de recherche à l'institut Néel (Grenoble, FRANCE) d'avoir accepté d'examiner ce travail avec enthousiasme et pour les remarques nécessaires à la correction de mon mémoire. Je le remercie également d'avoir participé à ce jury de thèse.

Je remercie vivement Monsieur Richard MELTZER, professeur au Department of Physics and Astronomy, University of Georgia, (Athens, USA) d'avoir bien voulu accepter de lire avec attention mon manuscrit en version originale et de le juger.

Je remercie Thierry GACOIN, directeur de recherche dans le groupe de chimie du solide au Laboratoire de Physique de la matière Condensée, Ecole Polytechnique (Palaiseau, FRANCE) d'avoir participé au jury et d'être intervenu en tant que Président.

Je voudrais témoigner ma reconnaissance à Monsieur Gilles Ledoux, chargé de recherche CNRS (LPCML), pour sa disponibilité et sa patience à répondre à mes questions. Je le remercie pour sa disponibilité et ses conseils.

Je remercie également Monsieur David AMANS, maître de conférences à l'université Lyon 1, pour les explications sur les différentes théories reliant la durée de vie d'émission d'un émetteur à l'indice de réfraction de son environnement.

Je voudrais témoigner ma reconnaissance à Monsieur Stephan GUY, maître de conférences à l'université Lyon 1, qui a su m'expliquer avec pédagogie, patience et humour les subtilités de la spectroscopie résolue dans le temps. Il a également été la référence pour résoudre ce qui ne l'était pas concernant le logiciel de traitement de texte L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X. Puissiez-vous trouver, Monsieur, l'expression de ma profonde gratitude.

Je souhaite adresser de chaleureux remerciements à Monsieur Bruno MASENELLI, maître de conférences à l'université Lyon 1 (LPCML), pour son aide à réaliser des dépôts d'agrégats de façon quasi-industrielle, toujours avec le sourire. Je le remercie pour sa patience et ses conseils.

Je tiens à remercier Monsieur Olivier MARTY, maître de conférences à l'université Lyon 1 (INL), pour m'avoir aidé et initié à l'étude par Microscopie Electronique à Transmission.

Je remercie Ruben VERA du Centre de Diffractométrie Henri Longchambon, pour la réalisation des clichés de diffraction de rayons X.

Une partie de mon travail de thèse a été réalisé au sein du Laboratoire de Physique de la Matière Condensée et Nanostructures pour la réalisation de films minces par voie sol-gel, je remercie Messieurs Jean Claude PLENET, Joël BELLESSA et Madame Clémentine SYMONDS pour leurs disponibilités et leurs aides.

Je remercie Messieurs David NICOLAS et Dimitri TAINOFF, doctorants au Laboratoire de Physique de la Matière Condensée et Nanostructures (Lyon 1), pour leurs aides et convivialités lors des séances de dépôt d'agrégats au centre agrégats communs Lyonnais.

---

Durant ces trois années de recherche, j'ai eu l'occasion de rencontrer et apprécier nombre de gens au LPCML que je tiens à citer et à remercier :

Cécile LELUYER pour ses explications sur la chimie du sol-gel ;

Christine MARTINET pour son initiation à la spectroscopie infrarouge ;

Yu Chun WU et Nicolas BONARDI anciens collègues de bureau pour les moments passés ;

Théophile VAUTEY, actuel collègue de bureau et futur docteur à qui je souhaite du courage pour sa dernière année, le meilleur pour sa thèse et la suite. Je le remercie pour les moments complices et les rires partagés ;

Gérald BRETON pour les discussions matinales à qui je souhaite une bonne fin de travaux pour sa maison ;

Hervé HUGUENEY pour son aide en informatique et son humour ;

Jean-Yves RIVOIRE pour sa science à réparer ce qui ne peut plus être ;

Bernard VARREL pour nos discussions philosophique le matin dans l'ascenseur ;

A la dream team (Bernard et Jean-Yves) pour m'avoir initié au plaisir du tennis-gueuleton le vendredi. J'ai beaucoup apprécié ces moments de convivialité et je les en remercie ;

Amina Bensalah-Ledoux pour son écoute ;

Philippe ANFRE pour ses visites amicales et toujours appréciées dans notre bureau ;

Guillaume BURATO pour nos conversations enrichissantes et son aide en informatique ;

Romain PERETTI pour les moments partagés au laboratoire ;

Aux doctorants actuels ou passés avec qui j'ai eu le bonheur de partager nos espoirs et déceptions, dans le désordre : Antoine AL CHOUEIRY, Arnaud CEREYON, Nayla ELKORK, Bruno STEPHANIDIS, Camille COUSSA...

De manière générale, j'adresse à tous les gens du laboratoire mes remerciements amicaux.

Merci à tous ceux qui sont venus me soutenir le 24 juin 2008.

Je remercie mes amis, dans le désordre : Fredo, Thomas, Jiv, Cox, Aurélie, Berni, Guillaume, Nicolas, Cyrile, Jeff et Jeff, Joséphine, Pierre, Katia, Cédric, Magalie, Florian et ceux que j'ai oublié...

Je remercie plus spécialement Alexandra pour m'avoir soutenu, aidé et supporté durant ces derniers mois et qui continue à le faire, pour encore longtemps je l'espère. Merci pour ta patience.

Je tiens à remercier finalement avec la plus grande affection les membres de ma famille, mon père et ma mère, qui m'ont permis d'aller jusqu'au bout. Ce travaille est un peu le leur...







# Table des matières

<b>Table des matières</b>	<b>iv</b>
<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>1 Méthodes d'élaboration et de caractérisation de nos échantillons</b>	<b>5</b>
1.1 Choix des matériaux	6
1.1.1 L'oxyde de titane	6
1.1.2 L'oxyde de gadolinium	7
1.1.3 Dopage de l'oxyde de gadolinium par l'ion $Eu^{3+}$	7
1.1.3.1 Les sites de structure cubique	8
1.1.3.2 Les sites de structure monoclinique	8
1.1.4 L'ion Europium, une sonde structurale luminescente	9
1.2 Méthodes d'élaboration	11
1.2.1 La technique d'évaporation laser assistée par un jet d'hélium	11
1.2.2 La voie sol-gel	14
1.2.2.1 Choix et préparation du substrat	15
1.2.2.2 Elaboration des sols de $TiO_2$ et de $Gd_2O_3$	16
1.2.2.3 Tirage des films par la méthode du dip-coating	17
1.2.2.4 Traitements thermiques	18
1.2.2.5 Propriétés des films sol-gel de $Gd_2O_3$ et de $TiO_2$	19
1.3 Techniques de caractérisation utilisées	20
1.3.1 La spectroscopie de fluorescence	20
1.3.1.1 Laser à colorant	21
1.3.1.2 Lampe Xénon	21
1.3.1.3 Laser U.V.	22
1.3.1.4 Laser O.P.O.	22
1.3.2 Mesure des paramètres optogéométriques des films minces guidants : épaisseur et indice de réfraction	22
1.3.2.1 Propagation de la lumière dans un guide d'onde	23
1.3.2.2 Détermination de l'indice et de l'épaisseur d'une couche mince à partir des indices effectifs	24
1.3.2.3 Détermination des indices effectifs : le coupleur à prisme	26
1.3.2.4 Mesure des angles de synchronisme $i_m$ par la technique de spectroscopie des lignes noires	27
1.3.3 Mesure du coefficient d'atténuation	27
1.3.4 La diffraction par rayons X	28
1.3.5 La microscopie électronique en transmission (TEM)	28
Bibliographie	29

<b>2</b>	<b>Influence de l'environnement sur les propriétés structurales d'une nano-couche</b>	<b>33</b>
2.1	Protocole d'élaboration des échantillons . . . . .	35
2.2	Propriétés de luminescence de l'ion europium dans les matrices de $Gd_2O_3$ et de $TiO_2$ . . . . .	36
2.2.1	Luminescence de l'ion europium dans la matrice de $Gd_2O_3$ . . . . .	36
2.2.2	Luminescence de l'ion europium dans la matrice de $TiO_2$ . . . . .	38
2.3	Influence de l'environnement sol-gel sur les propriétés luminescentes des agrégats . . . . .	40
2.3.1	Luminescence des agrégats après dépôt . . . . .	40
2.3.2	Agrégats au contact d'une matrice de $Gd_2O_3$ . . . . .	42
2.3.3	Agrégats au contact d'une matrice de $TiO_2$ . . . . .	45
2.3.4	Discussion . . . . .	50
2.4	Agrégats de $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$ sur ou dans des guides d'onde de $TiO_2$ . . . . .	52
2.4.1	Influence du dépôt d'agrégats sur les pertes à la propagation . . . . .	52
2.4.1.1	Guide d'onde de $TiO_2$ . . . . .	52
2.4.1.2	Etude en configuration guidée des agrégats non recouverts au contact d'une matrice de $TiO_2$ . . . . .	53
2.4.1.3	Etude en configuration guidée des agrégats recouverts au centre d'une matrice de $TiO_2$ . . . . .	54
2.4.2	Spectroscopie en configuration guidée . . . . .	54
2.4.2.1	Signal Raman . . . . .	54
2.4.2.2	Spectre d'émission . . . . .	55
2.4.3	Avantages et inconvénients de la configuration guidée . . . . .	55
2.5	Conclusion . . . . .	57
	Bibliographie . . . . .	59
<b>3</b>	<b>Elaboration du composé <math>Gd_2Ti_2O_7</math> sous forme de film mince cristallisé en phase pyrochlore</b>	<b>65</b>
3.1	Etat de l'art de la phase pyrochlore . . . . .	67
3.1.1	Historique . . . . .	67
3.1.2	Structure . . . . .	68
3.1.3	Propriétés et utilisations . . . . .	72
3.1.3.1	Propriétés magnétiques . . . . .	72
3.1.3.2	Stockage de déchets nucléaires . . . . .	73
3.1.3.3	Propriétés électriques et catalytiques . . . . .	74
3.1.3.4	Propriétés luminescentes . . . . .	74
3.1.4	Méthodes d'élaboration . . . . .	76
3.1.4.1	Réaction à l'état solide . . . . .	76
3.1.4.2	Réaction à l'état liquide . . . . .	78
3.1.4.3	Discussion . . . . .	79
3.2	Comparaison de trois méthodes d'élaborations pour obtenir un film mince de structure pyrochlore . . . . .	79
3.2.1	La voie sol-gel couplée à la technique d'évaporation laser assistée par un jet d'hélium . . . . .	79
3.2.2	Superposition de couches sol-gel par la technique du dip-coating . . . . .	80
3.2.3	Mélange des solutions de $TiO_2$ et de $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$ . . . . .	80
3.3	Résultats . . . . .	81
3.3.1	Traitements thermiques . . . . .	81
3.3.2	Méthodes d'analyses . . . . .	81

3.3.3	Echantillon GA . . . . .	83
3.3.3.1	Analyse des données expérimentales . . . . .	83
3.3.3.2	Influence du traitement thermique sur les propriétés luminescentes et structurales de l'échantillon . . . . .	84
3.3.4	Echantillon GC . . . . .	88
3.3.4.1	Analyse des données expérimentales . . . . .	88
3.3.4.2	Influence du traitement thermique sur les propriétés luminescentes et structurales de l'échantillon . . . . .	89
3.3.5	Echantillon MS . . . . .	89
3.3.5.1	Analyses des données expérimentales . . . . .	89
3.3.5.2	Influence du traitement thermique sur les propriétés luminescentes et structurales de l'échantillon . . . . .	92
3.4	Discussion . . . . .	92
3.4.1	Elaboration du composé $Gd_2Ti_2O_7 : Eu^{3+}$ par inter diffusion de couches : $Gd_2O_3 : Eu^{3+} / TiO_2$ . . . . .	95
3.4.2	Paramètres importants pour abaisser la température de cris- tallisation du composé $Gd_2Ti_2O_7 : Eu^{3+}$ . . . . .	96
3.4.3	Importance de la forme des précurseurs . . . . .	97
3.4.4	Protocole le plus adapté pour la cristallisation de la phase pyrochlore . . . . .	98
3.5	Conclusions . . . . .	101
	Bibliographie . . . . .	103
<b>4</b>	<b>Etude de l'influence de l'environnement sur les propriétés diélec- triques d'une nano-couche luminescente</b> . . . . .	<b>107</b>
4.1	Définition de l'indice de réfraction à l'échelle microscopique . . . . .	109
4.1.1	Règle d'or de Fermi . . . . .	109
4.1.2	Distance théorique de $R$ . . . . .	110
4.1.3	Principe de mesure de $R$ . . . . .	111
4.2	Protocole d'élaboration . . . . .	112
4.2.1	Choix de la matrice luminescente . . . . .	112
4.2.1.1	Choix de la matrice hôte de l'ion $Eu^{3+}$ . . . . .	112
4.2.2	Choix de la technique d'élaboration de la nano couche lumi- nescente de $Gd_2O_3$ dopée $Eu^{3+}$ : LECBD ou voie sol-gel? . . . . .	112
4.2.2.1	Couche d'agrégats luminescents . . . . .	113
4.2.2.2	Couche sol-gel luminescente . . . . .	115
4.2.3	Choix de la matrice recouvrant la couche luminescente . . . . .	115
4.2.4	Choix des températures de recuit des couches sol-gel . . . . .	115
4.2.4.1	Choix de la température de recuit de la couche lu- minescente . . . . .	115
4.2.4.2	Choix de la température de recuit de la couche de $TiO_2$ . . . . .	117
4.3	Résultats expérimentaux . . . . .	117
4.3.1	Caractérisation de l'échantillon . . . . .	118
4.3.1.1	Mesures M-lines . . . . .	118
4.3.1.2	Analyse par Microscopie Electronique à Transmission (TEM) . . . . .	119
4.3.2	Mesure de la durée de vie . . . . .	121
4.3.2.1	Montage expérimental . . . . .	121

4.3.2.2	Mesure des spectres d'émission et d'excitation de la couche luminescente . . . . .	121
4.3.2.3	Mesure des déclins . . . . .	122
4.3.3	Ajustement des mesures . . . . .	122
4.4	Discussion . . . . .	125
4.4.1	Observation d'un phénomène d'oscillation . . . . .	126
4.4.2	Les différents modèles reliant l'indice de réfraction à la durée de vie d'un émetteur . . . . .	127
4.4.2.1	Le modèle de la sphère virtuelle : Virtual Cavity(VC)	127
4.4.2.2	Le modèle de la sphère vide : Empty Cavity(EC) . .	127
4.4.2.3	Le modèle entièrement microscopique : Fully Microscopic (FM) . . . . .	128
4.4.3	Quel modèle pour relier les durées de vie mesurées à l'indice de réfraction local ? . . . . .	128
4.4.3.1	Calcul de $\tau_{vide}$ à partir des modèles VC, EC et FM .	129
4.4.3.2	Calcul de l'indice moyen de réfraction de l'environnement de la couche luminescente à partir des données optogéométriques de notre système . . . . .	129
4.5	Conclusion . . . . .	132
	Bibliographie . . . . .	133
	<b>Table des figures</b>	<b>139</b>

# Introduction

L'étude de la matière à l'échelle nanométrique est le sujet d'un nombre croissant d'études depuis la seconde moitié du 20ème siècle, en raison des avancées technologiques dans l'élaboration et la caractérisation des nano-matériaux. Les nano-objets sont de plus en plus utilisés dans le cadre de nouvelles applications et occupent une place de plus en plus importante dans notre vie. Ils sont la base d'une nouvelle révolution scientifique et technologique.

Bhargava et al.<sup>1</sup>, furent parmi les premiers à observer une augmentation du rendement quantique de luminescence ainsi qu'une diminution importante de la durée de vie d'émission lorsque la matière devient nanométrique. On parle d'effet de taille. Même, si cet effet a largement été controversé dans le cas des isolants, ces travaux ont eu le mérite de stimuler la communauté scientifique. L'effet de taille fait l'objet de recherches fondamentales et appliquées dans de nombreux domaines comme la médecine, l'informatique, la physique. . . Les modifications des propriétés des matériaux à l'échelle nanométrique sont dans certains cas controversées car ces changements dépendent fortement de la méthode d'élaboration. En effet, les procédés de synthèse et les conditions expérimentales influent sur l'état structural et l'état de surface des nanoparticules. Afin d'optimiser les propriétés de ces systèmes et de contrôler les risques éventuels lors de leurs utilisations, il est essentiel de connaître le comportement de ces nouveaux matériaux dans leurs milieux, pour pouvoir identifier avec certitudes les propriétés liées à l'effet de taille de celles dues aux interactions entre les agrégats et leur environnement.

Cette problématique est le sujet de ce travail de thèse. Nous avons choisi d'étudier les interactions de nano-objets luminescents (élaborés sous forme de nano-film d'agrégats ou sol-gel) avec leurs proches environnements. L'étude des interactions structurales et diélectriques de ces systèmes nanométriques dans différents milieux, sont présentées à travers quatre chapitres.

Dans le premier chapitre, les techniques d'élaboration employées pour réaliser et analyser les échantillons sont décrites. La première technique d'élaboration est l'évaporation laser assistée par un jet d'hélium permettant la synthèse et le dépôt d'agrégats de  $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$ . La seconde, la voie sol-gel, permet le dépôt de couches d'épaisseur nanométrique de  $TiO_2$  et de  $Gd_2O_3$ , pures ou dopées par des ions  $Eu^{3+}$ . La luminescence de l'ion  $Eu^{3+}$  évolue en fonction de son environnement, il est donc utilisé comme sonde locale luminescente pour suivre le comportement structural et diélectrique de systèmes nanométriques au contact de différentes matrices. Sa luminescence est étudiée à travers différents montages spectroscopiques présentés dans ce chapitre. L'étude des échantillons est complétée par l'utilisation de la Microscopie Electronique à Transmission (TEM) et de la diffraction de rayons X. Par ailleurs, certains films sont étudiés par la spectroscopie des lignes noires et leurs propriétés de guidage optique sont exploitées pour des analyses spectroscopiques en configuration guidée.

Dans le second chapitre, les interactions entre des agrégats luminescents au contact de matrices sol-gel d'états et de compositions différents ( $Gd_2O_3$ ,  $TiO_2$ ) sont étudiées. L'évolution structurale des nanoparticules est analysée en fonction : du trai-

---

<sup>1</sup>R.N. BHARGAVA, D. GALLAGHER et T. WELKER, « Doped nanocrystals of semiconductors - a new class of luminescent materials », *Journal of Luminescence*, vol. 60-61, p. 275-280, 1994.

tement thermique, de l'état structural et de la composition chimique de la matrice. Cette étude se base sur la luminescence de l'ion  $Eu^{3+}$  pour observer les interactions entre un dépôt d'agrégats de  $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$  et son environnement. Nous pensons que les agrégats se comporteraient comme des centres de nucléation dans les matrices sol-gel : les ions de surface devenant des ions de volume. Or, les agrégats diffusent dans leurs environnements. Nous observons ainsi la formation d'une phase ternaire cristallisée de structure pyrochlore, pour des agrégats de  $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$  en contact avec une matrice de  $TiO_2$ .

Dans le troisième chapitre, nous exploitons les propriétés de fusion et de diffusion des nanomatériaux pour élaborer un composé ternaire (structure pyrochlore) par superposition de multi-couches nanométriques de composition binaire. Nous comparons trois protocoles d'élaboration basés sur le phénomène d'interdiffusion afin de déterminer le plus efficace pour obtenir le composé pyrochlore  $Gd_2Ti_2O_7$  sous forme de film mince, à une température de cristallisation la plus basse possible. Les trois méthodes d'élaboration sont : l'incorporation d'agrégats au centre d'une couche sol-gel, un système mixte multicouche sol-gel et une couche sol-gel créées à partir du mélange des sols de  $TiO_2$  et  $Gd_2O_3$ .

Dans le quatrième chapitre, nous nous intéressons aux propriétés diélectriques d'un nano-objet et plus particulièrement à la distance limite d'influence de l'indice de réfraction du milieu dans lequel il se trouve. Pour cela, nous employons une sonde structurale locale luminescente, élaborée sous forme de nano-film, dont la durée de vie d'émission est dépendante de l'indice de réfraction. En nous appuyant sur notre connaissance des systèmes multicouches, nous étudions l'évolution de la durée de vie d'émission de cette nano-couche luminescente, en fonction de son recouvrement à l'échelle nanométrique par des couches passives de haut indice. Ainsi pour la première fois, nous avons mesuré le rayon  $R$  de la sphère d'influence de l'indice de réfraction de l'environnement sur la durée de vie d'émission d'un nano-émetteur.





# Chapitre 1

## Méthodes d'élaboration et de caractérisation de nos échantillons

Notre travail de recherche porte sur l'étude du comportement de systèmes nanométriques dans différents environnements. Dans le cadre de cette étude, les matériaux employés sont l'oxyde de gadolinium ( $Gd_2O_3$ ) et l'oxyde de titane ( $TiO_2$ ). Ces matériaux sont élaborés sous forme d'agrégats par la technique d'évaporation laser assistée par un jet d'hélium et sous formes de couches minces par voie sol-gel. Afin de suivre l'évolution des nano-couches dans différents environnements, nous les dopons avec un ion luminescent : l'euporium. L'ion  $Eu^{3+}$  est connu et employé pour ses propriétés luminescentes particulières qui en font une excellente sonde structurale. Les méthodes employées pour analyser l'ion luminescent sont principalement : la spectroscopie luminescente et l'optique guidée. L'étude de nos échantillons pourra être, par ailleurs, corrélée à des analyses par Microscopie à Transmission Electronique (TEM) et diffraction de rayons X.

Dans ce chapitre, nous justifions dans une première partie le choix des matériaux utilisés suivi d'un rappel des caractéristiques de l'ion luminescent  $Eu^{3+}$ . Dans la partie suivante, nous présentons les deux procédés employés pour élaborer nos matériaux, ainsi que les propriétés optogéométriques et structurales des matrices réalisées ( $Gd_2O_3$  et  $TiO_2$ ). Dans une troisième partie, nous reportons les différents dispositifs utilisés pour l'analyse qui sont la spectroscopie de fluorescence et l'optique guidée. Un rappel sur les guides d'onde optiques conclut ce chapitre.

## 1.1 Choix des matériaux

Pour réaliser notre étude, nous avons choisi deux oxydes de composition binaire : l'oxyde de gadolinium ( $Gd_2O_3$ ) et l'oxyde de titane ( $TiO_2$ ). Les couches nanométriques d'agrégats de  $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$  sont déposées sur une matrice sol-gel de  $Gd_2O_3$  ou de  $TiO_2$ , puis exposées à l'air libre ou bien recouvertes d'une seconde couche sol-gel de nature identique à la matrice. Nous avons choisi deux matrices de natures différentes afin de comparer l'effet de chacune d'elles sur le comportement des couches nanométriques. La première, l'oxyde de gadolinium, est de composition identique à la nano-couche. Les interactions devraient donc être favorisées entre la nano-couche et son environnement. Le choix de la seconde matrice, l'oxyde de titane, est motivé pour les raisons inverses. En effet, le  $Gd_2O_3$  et le  $TiO_2$  sont des oxydes aux propriétés différentes qui ne cristallisent pas dans la même phase. On s'attend donc à observer un effet de confinement des couches nanométriques plus important dans la matrice de  $TiO_2$  et à observer avec plus de "contraste" les interactions entre les deux matériaux. Le choix de ces deux matrices est également motivé par le fait que nous maîtrisons leurs élaborations par dépôt d'agrégats et voie sol-gel. Ces deux techniques d'élaboration ont été le sujet de multiples études au Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents (LPCML) [1, 2, 3, 4, 5] et au Laboratoire de Physique de la Matière Condensée et Nanostructures (LPMCN) [6, 7, 8, 9].

### 1.1.1 L'oxyde de titane

L'oxyde de titane cristallise en trois structures distinctes : anatase, rutile et brookite (tableau 1.1). L'élaboration de ce composé, par voie sol-gel, sous forme de film mince a été le sujet de deux travaux de thèse [10, 11] et de plusieurs publications [1, 12, 13] au LPCML.

Nous utilisons le protocole développé au laboratoire issu de ces travaux pour élaborer le composé  $TiO_2$  sous forme de film mince. Dans le cadre de notre étude, les traitements thermiques n'excéderont pas 1 100°C. La matrice sol-gel d'oxyde de titane cristallise à partir de 400°C en phase anatase dans cet intervalle de température.

Phase	Anatase	Rutile	Brookite
Maille	Quadratique	Quadratique	Orthorhombique
Groupe d'espace	$D_{4h}^{19}$	$D_{4h}^{14}$ ( $P4_2/mnm$ )	$D_{4h}^{15}$ (Pbca)
Paramètres de maille (nm)	a = 0.3785 b = 0.3785 c = 0.9514	a = 0.4594 b = 0.4594 c = 0.2958	a = 0.9184 b = 0.5447 c = 0.5145

TAB. 1.1 – Structures cristallines de l'oxyde de titane.

### 1.1.2 L'oxyde de gadolinium

L'oxyde de gadolinium est un matériau dont nous maîtrisons l'élaboration sous forme de film mince au LPCML et sous forme de film d'agrégats au LPMCN. Les différentes structures adoptées par le  $Gd_2O_3$  sont présentées dans le tableau suivant :

Phase	Cubique	Monoclinique	Hexagonale
Groupe d'espace	$Ia\bar{3}$ (206)	$C2/m$ (12)	$P\bar{3}m1$ (164)
Paramètres de maille (nm)	a = 1.0809 b = 1.0809 c = 1.0809	a = 1.4082 b = 0.3570 c = 0.8752	a = 0.385 b = 0.385 c = 0.616

TAB. 1.2 – Structures cristallines de l'oxyde de gadolinium.

### 1.1.3 Dopage de l'oxyde de gadolinium par l'ion $Eu^{3+}$

Nous avons choisi le sesquioxyde  $Gd_2O_3$  pour ses propriétés physiques proches de celles de l'ion europium, car ce dernier est connu comme étant une excellente sonde structurale locale, employée tant dans la recherche que dans l'industrie. Dans le cadre de notre étude, l'europium est le dopant de l'oxyde de gadolinium. Ces deux oxydes de terres rares présentent les mêmes structures polymorphiques pour des gammes de températures similaires (tableau 1.3). Les ions de gadolinium et d'europium ont également des rayons ioniques proches ce qui limite les effets de déformations de la matrice de  $Gd_2O_3$  lors de son dopage en ion  $Eu^{3+}$  (tableau 1.4). Ainsi le dopage de la matrice de  $Gd_2O_3$  par les ions  $Eu^{3+}$  s'effectue aisément. La luminescence des ions europium sera donc étudiée pour connaître le comportement des couches nano-métriques dans des matrices différentes.

Sesquioxyde	Apparition de la structure cubique (°C)	Phase cubique (°C)	Phase monoclinique (°C)
$Eu_2O_3$	900	$T \leq 1\ 100$	$T \geq 1\ 100$
$Gd_2O_3$	900	$T \leq 1\ 400$	$T \geq 1\ 400$

TAB. 1.3 – Phases et températures de cristallisation des oxydes  $Eu_2O_3$  et  $Gd_2O_3$ .

Sesquioxyde	Paramètre de maille (nm)	Rayon ionique (nm)
$Eu_2O_3$	1.0866	0.098
$Gd_2O_3$	1.0809	0.097

TAB. 1.4 – Paramètres de mailles et rayons ioniques des ions terres rares en phase cubique pour les sesquioxydes  $Eu_2O_3$  et  $Gd_2O_3$ .

Carlo [14] a dénombré les différents sites possibles occupés par un dopant dans des structures d'oxyde de terres rares pour les phases cubiques et monocliniques.

### 1.1.3.1 Les sites de structure cubique

La structure cubique est une structure isotrope de type fluorine, elle est déficitaire en oxygène. Les cations sont entourés par 6 oxygènes (figure 1.1). Les terres rares se répartissent dans deux types de sites :  $\frac{3}{4}$  dans les sites de symétrie  $C_{2v}$  et  $\frac{1}{4}$  dans les sites de symétrie  $S_6$  [15]. Pour les sites de symétrie  $C_{2v}$ , les deux atomes d'oxygènes manquants se situent à deux sommets opposés d'une même face. Pour les sites de symétrie  $S_6$ , les lacunes en oxygène sont sur deux sommets opposés du cube.

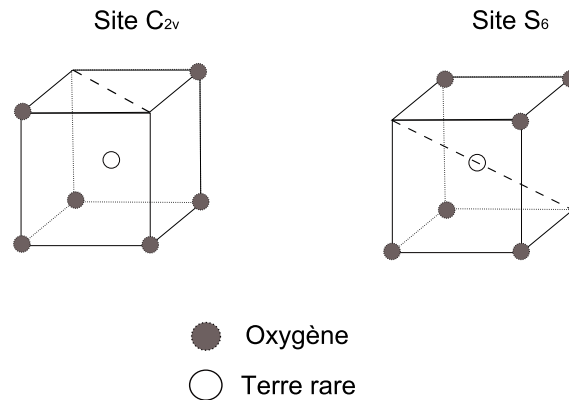


FIG. 1.1 – Sites occupés par l'ion terre rare dans une structure cubique :  $C_{2v}$  et  $S_6$ .

### 1.1.3.2 Les sites de structure monoclinique

La structure monoclinique est anisotrope, elle appartient au groupe spatial  $C_{2/m}$  avec 6 cations par maille. Les cations sont entourés de 7 oxygènes dans trois sites possibles :

Structure Monoclinique $C_{2/m}$ (12)			
Paramètres de maille (nm)	a = 1.4082, b = 0.357, c = 0.8752		
Site	A	B	C
1	0.1346	0.1899	0.4662
2	0.0	0.0	0.0
3	0.4900	0.1378	0.1879

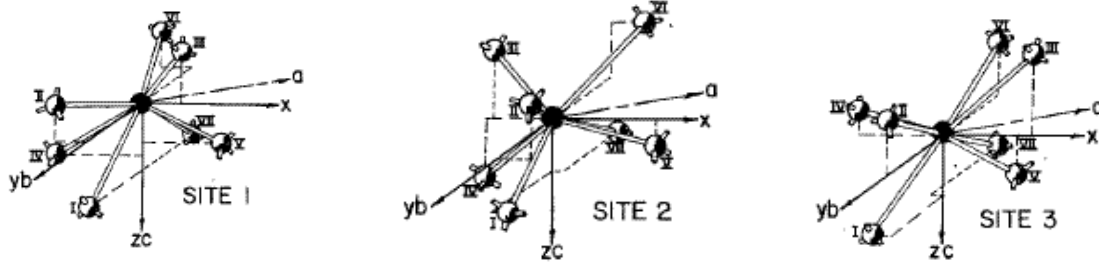


FIG. 1.2 – Les trois sites occupés par l'ion gadolinium dans  $Gd_2O_3$  [16, 17].

### 1.1.4 L'ion Europium, une sonde structurale luminescente

Afin d'étudier in situ et de façon non destructive le comportement de nano-couches sesquioxides de  $Gd_2O_3$  en fonction de leurs environnements, nous dopons les nano-couches avec des ions  $Eu^{3+}$ . L'ion europium est en effet connu pour ses propriétés luminescentes qui en font une excellente sonde locale pour l'étude structurale de matériaux [3, 17, 18, 19, 20, 21, 22].

L'europium est un atome appartenant à la branche des Lanthanides dans la famille des terres rares. Sa configuration électronique est  $[Xe]4f^76s^2$ . Les électrons de la couche  $4f$  sont à l'origine des propriétés optiques de l'ion. Les différents niveaux d'énergie de l'ion europium trivalent libre sont déterminés à partir de son Hamiltonien  $H$  défini par la relation suivante :

$$H_0 = H_{conf.} + H_{elec.} + H_{so} \quad (1.1)$$

L'Hamiltonien de configuration,  $H_{conf.}$  :

$$H_{conf.} = \sum_i \left( -\frac{\hbar}{2m_e} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} \right) \quad (1.2)$$

avec  $\hbar$  la constante de Planck,  $m_e$  la masse de l'électron  $e$ ,  $Z$  le nombre de protons du noyau,  $r_i$  la distance entre le noyau et l'électron  $i$ . Le premier terme du membre de droite correspond à l'énergie cinétique des électrons, le second terme aux interactions coulombiennes électrons-noyau.

L'Hamiltonien d'interaction,  $H_{elec.}$  :

$$H_{elec.} = \sum_{ij} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (1.3)$$

avec  $r_{ij}$  la distance entre les électrons  $i$  et  $j$ .

Ce terme traduit la répulsion coulombienne entre les électrons. Il conduit à la levée de dégénérescence de la configuration et donne naissance aux termes spectroscopiques  $^{2s+1}L_J$ , avec  $L$  le moment orbital et  $S$  la résultante des moments cinétiques de spin. Le nombre  $2s+1$  est la multiplicité, il est égal au nombre de valeurs prises par  $J$ .

L'Hamiltonien de couplage spin-orbite,  $H_{so}$  :

$$H_{so} = \sum_i \xi(r_i) l_i s_i \quad (1.4)$$

$H_{so}$  traduit l'interaction magnétique entre le moment de spin  $s_i$  et le moment cinétique orbital  $l_i$ . Pour les terres rares, on applique le modèle de Russel-Saunders. Ce modèle entraîne la levée de dégénérescence de chaque terme  $^{2s+1}L$  en sous niveaux désignés par  $^{2s+1}L_J$  avec  $J = |L - s|, |L - s + 1|, \dots, |L + s|$ .

Les changements d'états du cortège électronique sont soumis à des règles de transitions de deux types :

- dipolaire électrique ;  
 $\Delta L = \pm 1$  ;  $\Delta S = 0$  ;  $\Delta J \leq 2l$  avec  $l = 3$  pour les terres rares. Pour des raisons de symétrie des fonctions d'onde, les transitions  $4d \rightarrow 4d$  et  $4f \rightarrow 4f$  sont en théorie interdites.
- dipolaire magnétique.  
 $\Delta L = 0$  ;  $\Delta S = 0$  ;  $\Delta J = 0$  ou  $\Delta J = \pm 1$  et  $0 \rightarrow 0$  interdite pour  $\Delta J$ .

Les transitions électroniques pour l'ion Europium trivalent se situent entre des niveaux discrets, entraînant des spectres d'absorption et d'émission de lumière à caractère fortement monochromatique entre le proche infrarouge et l'ultraviolet. Dans un solide, ces règles de sélection sont affaiblies du fait des mélanges des orbitales.

Lorsqu'on place l'ion  $Eu^{3+}$  dans une matrice, comme par exemple l'oxyde de gadolinium, le cortège électronique est soumis à des forces électrostatiques créées par le voisinage immédiat. Le modèle du champ des ligands développé par H. Bethe [23] en 1929, quantifie ce phénomène. Cela a pour effet d'ajouter un terme à l'Hamiltonien  $H_0$  :

$$H = H_0 + H_{cl} \quad (1.5)$$

L'Hamiltonien du potentiel du champ cristallin,  $H_{cl}$  :

$$H_{cl} = - \sum_{i=1}^N \sum_{l=1}^n \frac{Ze_l}{r_i^l} \quad (1.6)$$

$N$  est le nombre d'électrons porté par chaque ligand et  $n$  le nombre de ligands. L'influence du champ créée par les atomes en contact direct avec l'ion europium est faible :

$$H_{elec} \gg H_{so} \gg H_{cl} \quad (1.7)$$

Les règles de transitions sont respectées lorsque l'ion europium occupe un site possédant un centre d'inversion de symétrie. En revanche, pour un environnement n'en possédant pas, le champ cristallin mélange les états d'énergie des fonctions d'onde des niveaux  $4f$  et  $5d$ , les électrons sont alors délocalisés. Il se produit un transfert

d'énergie des transitions autorisées  $4f - 5d$  vers les transitions interdites  $4f - 4f$ . On parle alors d'effet néphélauxétique [24]. En fonction du rapport d'intensité des raies d'émission de l'ion  $Eu^{3+}$ , on peut par exemple caractériser la structure du site qu'il occupe [25]. L'ion luminescent permet donc de connaître l'état de cristallisation du matériau in situ et de façon non destructive. Cette technique est utilisée dans l'élaboration de matériau sol-gel [26, 27]. C'est l'une des méthodes que nous employerons pour l'étude de nos échantillons.

## 1.2 Méthodes d'élaboration

Les agrégats luminescents de  $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$  sont élaborés par la technique d'évaporation laser assistée par un jet d'hélium. Nous souhaitons étudier leurs comportements en fonction de leurs environnements, environnements élaborés par voie sol-gel. Les deux techniques d'élaboration sont présentées dans cette partie.

### 1.2.1 La technique d'évaporation laser assistée par un jet d'hélium

Il existe différentes méthodes d'élaboration de nanoparticules comme par exemple la déposition par évaporation chimique [28], la méthode de sol-lyophilisation [29, 30], la déposition par spray ultrasonique [31], la synthèse colloïdale [21]. Parmi ces différentes techniques, nous utilisons la technique d'évaporation laser assistée par un jet d'hélium développée au LPMCN [32]. Elle permet la synthèse d'agrégats cristallisés compris entre quelques atomes à quelques milliers d'atomes.

La source d'agrégats est composée d'une enceinte de nucléation et d'une enceinte de dépôt (figure 1.3). La pression est de l'ordre de  $10^{-6} Pa$  dans la première et de  $10^{-5} Pa$  dans la seconde.

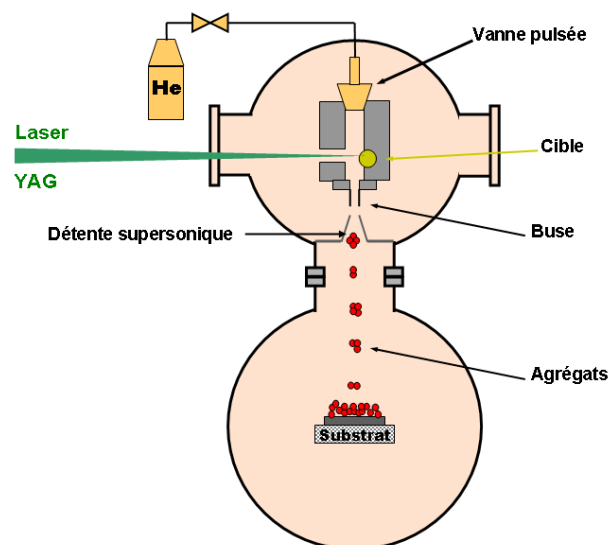


FIG. 1.3 – La technique d'évaporation laser assistée par un jet d'hélium.



Une poudre de  $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$  dopée à 10% synthétisée par la méthode de Pechini [33] obtenue auprès de la société REacton, est compressée sous forme de disque compact avant d'être placée dans la chambre de nucléation qui se situe dans la première enceinte (figure 1.4). Un faisceau laser Nd:YAG (15ns) doublé en fréquence (532 nm) et opérant à un taux de répétition de 10Hz, est focalisé sur la surface du disque de  $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$ . Il est animé d'un mouvement de translation et de rotation afin d'en répartir l'usure de manière uniforme. Le faisceau a une puissance de 0.25 W par tir de 10  $\mu s$ . Le plasma ainsi créé, est thermalisé dans une chambre de volume réglable par une bouffée de gaz inerte (hélium) sous haute pression délivrée au moment de l'impact laser. Cette thermalisation induit la nucléation et la croissance des agrégats. Ils cristallisent sous forme de nanocristaux de phase cubique de  $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$ , dopé à 10%. Ensuite, le mélange agrégats-gaz porteur subit une détente supersonique à travers une buse conique, figeant la croissance des agrégats. Le jet moléculaire directif propulsé dans l'enceinte de dépôt est focalisé sur l'échantillon. A la sortie

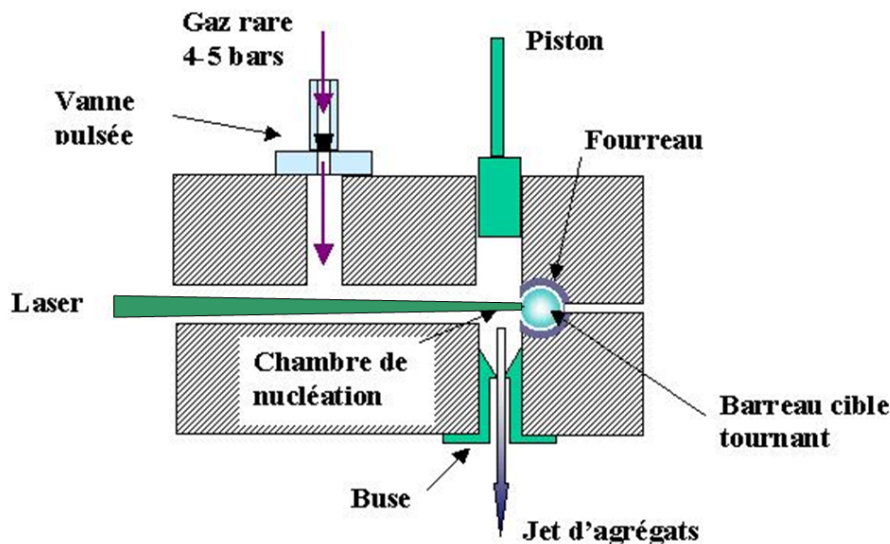


FIG. 1.4 – Chambre de nucléation.

de la chambre de nucléation, les agrégats libres chargés naturellement sont déposés sur l'échantillon avec une énergie inférieure à 1 eV, soit à une vitesse d'environ 600  $m.s^{-1}$ . Les agrégats sont conservés dans leurs formes primaires lors de leur dépôt sur l'échantillon. Les agrégats s'agglomèrent entre eux pour former des structures de forme dodécaèdre rhombique de haute pureté (figure 1.5) [6]. La distribution en taille est réduite, elle est centrée autour de 3 nm (figure 1.6).

L'épaisseur des dépôts dépend du taux de dépôt et de la durée d'exposition. Le taux de dépôt est donné par une balance à quartz. Cette mesure est effectuée en plaçant dans le faisceau d'agrégats la balance avant et après exposition de l'échantillon, afin d'obtenir une valeur moyenne du taux. Le taux de dépôt peut être modifié en jouant sur les paramètres suivants : pression du gaz et durée de son impulsion, intensité et focalisation du laser, volume de la chambre et géométrie de la buse. Le jet moléculaire a une focalisation limitée. Pour caractériser la quantité de matière déposée, on parle d'épaisseur théorique. Elle désigne le rapport entre le nombre

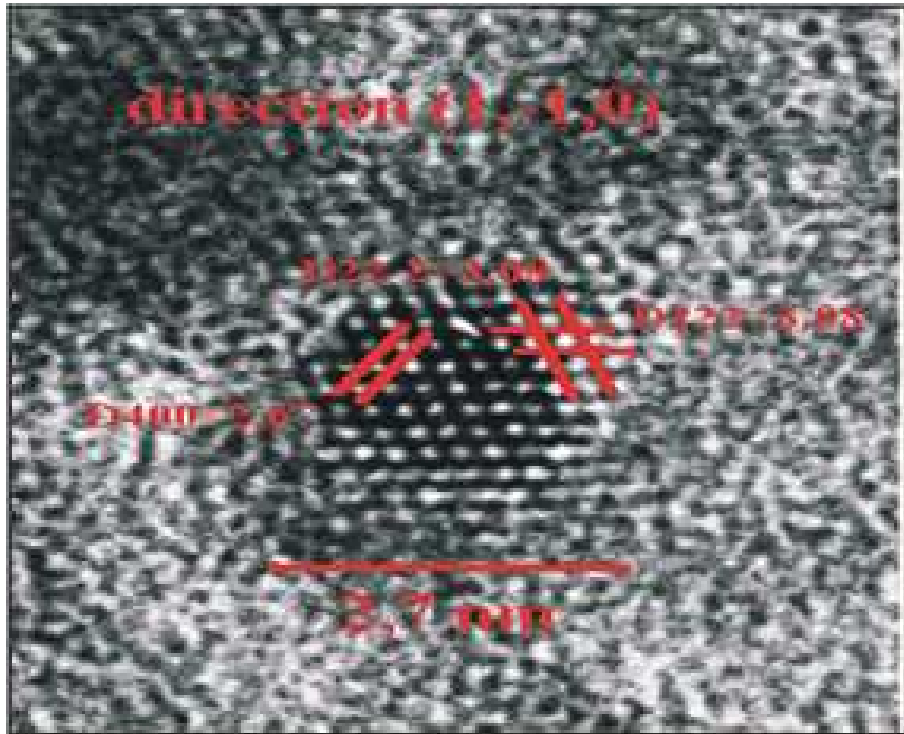


FIG. 1.5 – Image HRTEM d'un agrégat unique de  $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$ .

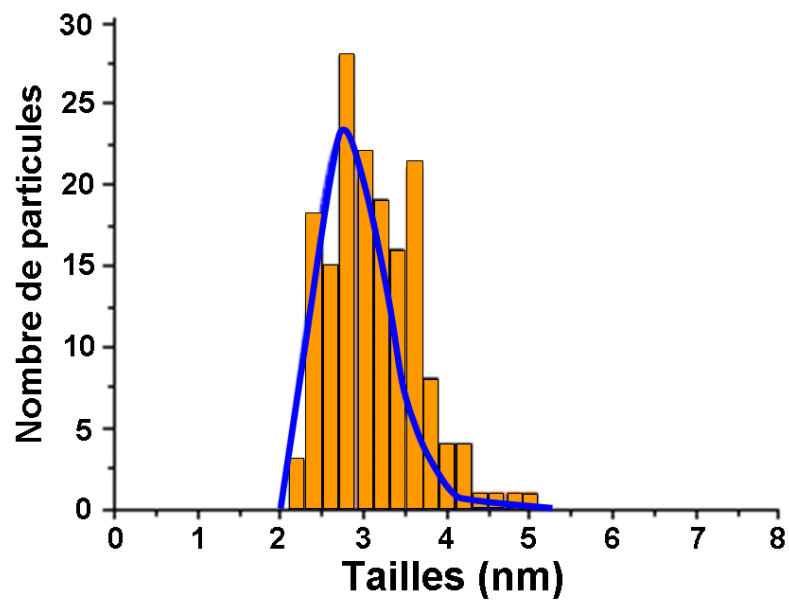


FIG. 1.6 – Distribution de taille d'un dépôt d'agrégats  $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$ .

de particules multiplié par la taille moyenne. L'épaisseur théorique correspond à l'épaisseur d'un film homogène et continu de même composition, de même phase et contenant autant d'atomes par unité de surface [34]. La répartition des agrégats à la surface de l'échantillon est inhomogène. Elle est circulaire avec une densité décroissante du centre vers la périphérie du dépôt, on le constate sur la figure 1.7 par la présence de cercles concentriques de teinte variant en fonction de l'épaisseur déposée.

Nous avons choisi cette technique d'élaboration car elle offre les avantages suivants :

- agrégats de faibles dimensions ;
- distribution de taille d'agrégats étroite ;
- agrégats cristallisés en phase cubique ;
- agrégats de grande pureté chimique ;
- agrégats dopés en ion  $Eu^{3+}$ .

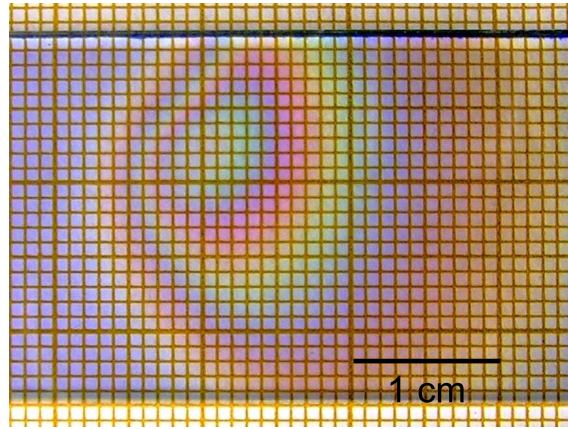
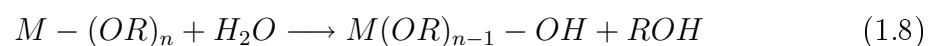


FIG. 1.7 – Photographie d'un dépôt d'agrégat de  $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$  de 125 nm d'épaisseur théorique.

## 1.2.2 La voie sol-gel

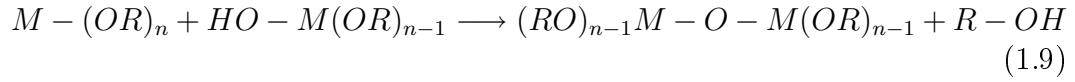
Le principe de la voie sol-gel est d'obtenir des matériaux inorganiques sous forme de films de haute qualité optique à partir d'une solution organique. L'obtention d'un film sol-gel s'effectue en trois étapes. La première est l'élaboration d'une solution d'alcoxyde métallique. La seconde est le dépôt de la solution, sous forme de couche fine, sur un substrat. La dernière étape est le traitement thermique de la couche gélifiée afin d'éliminer les composés organiques et densifier le film [35, 36, 37, 38].

Le sol est une solution contenant un alcoxyde métallique dispersé dans un solvant organique. L'alcoxyde métallique a pour formule :  $M(OR)_n$ . La lettre  $M$  désigne un atome métallique de valence  $n$ , la lettre  $R$  correspond à une chaîne alkyle ( $C_2H_{2n+1}$ ). La réaction de gélification du sol s'effectue en deux étapes. La première réaction est une réaction d'hydrolyse :

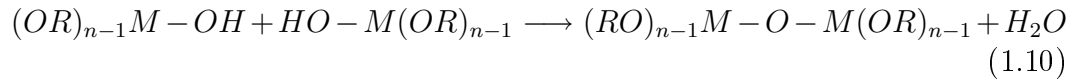


On a substitution du groupe alkoxyde (OR) par un groupement hydroxyle (OH) accompagnée de la libération d'une molécule d'alcool. La seconde réaction entraînant la formation du film est une réaction de condensation des alcoxydes métalliques sous forme d'oxopolymères s'effectuant en deux étapes :

1. désalcoolisation ;



2. déshydratation.



Nous avons employé cette méthode pour les raisons suivantes :

- c'est une technique simple à mettre en œuvre sur des substrats de nature, de forme et de taille diverses ;
- elle permet l'élaboration d'une couche à une température relativement basse ;
- on contrôle expérimentalement l'épaisseur, l'indice optique, la porosité, le taux de cristallisation et la composition de la couche ;
- des structures multi-couches de nature différentes ou identiques sont réalisables ;
- la phase liquide permet une répartition homogène des précurseurs et des ions dopants.

Cependant la voie sol-gel, comme toutes techniques d'élaboration, a également ses inconvénients. Le coût parfois élevé des précurseurs est un facteur limitant. Le problème lié aux forces capillaires dans les films lors de l'évaporation des solvants et de la densification du gel, limite l'obtention de films de bonne qualité à une épaisseur supérieure à quelques micromètres. Les traitements thermiques à basses températures n'éliminent pas totalement les groupements hydroxyles résiduels. Des compromis sont alors nécessaires entre la température du traitement thermique, la pureté de la couche et son état de cristallisation.

### 1.2.2.1 Choix et préparation du substrat

Le choix et la préparation des substrats sont essentiels pour permettre l'élaboration de guides d'onde homogènes et stables. En effet, le substrat doit respecter des critères précis afin de garantir un film optique de qualité.

La fabrication d'un film sol-gel nécessite un traitement thermique d'une centaine de degrés. Le substrat doit donc avoir un coefficient de dilatation thermique proche de celui du gel lors du recuit, afin de limiter les contraintes mécaniques et les tensions pouvant entraîner le craquement du film. Le choix du substrat dépend donc de la température de recuit de l'échantillon, sa température de ramollissement doit être supérieure au traitement thermique. Le tableau suivant permet de choisir le substrat le plus adapté à la température de recuit du film sol-gel. La préparation du substrat s'effectue selon le protocole suivant :

1. brossage et rinçage à l'eau ;
2. immersion dans un bain savonneux sous ultrasons pendant 10 minutes ;
3. rinçage à l'eau ;
4. immersion dans un bain de méthanol sous ultrasons pendant 10 minutes ;

Substrat	Température de ramollissement (°C)
Lame de Pyrex	650
Lame de Silice	1 200
Wafer de Silice sur Silicium	1 200

TAB. 1.5 – Températures de ramollissement pour les différents substrats employés.

5. rinçage au méthanol ;
6. nettoyage et séchage au papier optique.

De plus, dans le cas de l'élaboration de films minces sous forme de guides d'onde optiques plans, la surface du substrat doit être plane et avoir une rugosité très inférieure à l'épaisseur du film. Le substrat, doit également avoir un indice optique inférieur à celui de la couche sol-gel afin que la lumière reste confinée dans le guide (voir 1.3.2.)

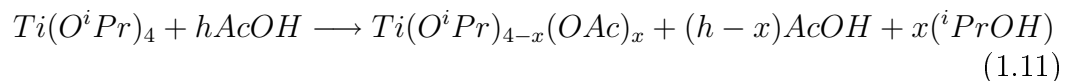
### 1.2.2.2 Elaboration des sols de $TiO_2$ et de $Gd_2O_3$

L'ensemble des préparations s'effectuent sous hotte aspirante en raison de la toxicité des précurseurs. Les sols sont obtenus en respectant les protocoles présentés ci-dessous.

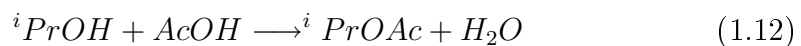
#### Sol de $TiO_2$

Le sol de  $TiO_2$  est élaboré à partir du précurseur d'isopropoxyde de titane. Le processus chimique de gélification d'un film sol-gel s'effectue en plusieurs étapes, pour l'élaboration d'un sol de  $TiO_2$  sept étapes sont nécessaires :

1. On verse dans un bêcher, sous agitation, de l'isopropoxyde de titane à 97% produit par ALDRICH :  $Ti(OCH(CH_3)_2)_4$  ; quantité : 4 cc.
2. On ajoute goutte à goutte l'isopropanol :  $CH_3CHOHCH_3$  ; quantité : 2 cc, afin de diluer le composé précédent.
3. On mélange durant dix minutes.
4. On ajoute de l'acide acétique goutte à goutte :  $CH_3COOH$  ; quantité : 0.42 cc pour stabiliser l'isopropoxyde de titane en le complexant. L'isopropoxyde de titane ( $Ti(OiPr)_4$ ) est alors hydrolysé par l'acide acétique (AcOH) de la façon suivante, rapport molaire 1/h :



L'acide acétique permet la libération de molécules d'eau par une réaction d'estérification avec l'isopropanol ( $^iPrOH$ ) de manière progressive et homogène :



Les molécules d'eau jouent un rôle essentiel dans la formation du film sol-gel. Elles conduisent à l'hydrolyse et à la condensation des molécules d'isopropoxyde de titane.

5. On mélange durant dix minutes.

6. On verse du méthanol dans la solution pour obtenir un sol moins visqueux :  $CH_3OH$  ; quantité : 6 cc. Le méthanol offre plusieurs avantages. Il permet une bonne mouillabilité des substrats et il s'élimine rapidement par évaporation.
7. On mélange durant deux heures.

La stabilité du sol dépend de la quantité d'acide acétique. Selon la valeur du rapport molaire  $h$ , on constate un changement de la durée de conservation. Il est délicat de trouver le rapport optimum car il doit être le compromis entre un sol stable et la formation rapide d'une couche homogène lors du tirage. Ajouté en faible quantité, il permet d'obtenir un sol se conservant pendant plusieurs mois ; en excès, il entraîne l'effet inverse par synthèse d'une trop grande quantité d'eau.

### Sol de $Gd_2O_3$

On simplifie les étapes d'élaboration en évitant la phase de stabilisation chimique des alcoxydes  $Gd(iOC_3H_7)_3$  par l'emploi d'agents complexant, en se procurant auprès de REacton une poudre déjà stabilisée par des molécules organiques dans un rapport de 1/3 :  $Gd(CH_3COCHCOCH_3)_3$ . La stabilisation permet de diminuer la vitesse de réaction d'hydrolyse et de condensation. Le sol est obtenu en respectant le protocole suivant :

1. On place dans un bêcher une poudre de  $Gd(CH_3COCHCOCH_3)_3$  ; quantité : 0,455 gr.
2. On ajoute goutte à goutte de l'éthanol :  $CH_3 - CH_2 - OH$  ; quantité : 4,65 cc.
3. On laisse l'ensemble sous agitation et chauffage à  $90^\circ C$  pendant 2 heures, jusqu'à ce que le sol soit homogène.
4. On laisse le sol refroidir sous agitation.

Les sols ainsi élaborés se conservent au froid sur une période supérieure à deux ans, ils sont donc stables ce qui garantit une bonne reproductibilité d'élaboration. Pour obtenir un sol dopé en ions  $Eu^{3+}$ , il suffit d'ajouter dans les proportions souhaitées du nitrate d'euporium  $Eu(NO_3)_3 - 6H_2O$  au cours de la première étape d'élaboration du sol.

#### 1.2.2.3 Tirage des films par la méthode du dip-coating

Le dépôt des couches sol-gel sur un substrat est une étape délicate et importante. Elle doit permettre d'obtenir l'épaisseur de film recherchée avec une qualité optimale. Plusieurs techniques peuvent être employées comme par exemple la déposition par aérosol-gel, le spin-coating, le meniscus-coating, le drain-coating, le dip-coating [39]. C'est cette dernière que nous employerons. Elle consiste à immerger puis retirer un substrat dans un sol. On utilise pour cela un dispositif de dip-coating de haute précision installé dans une boîte à gant, équipée de filtre. La solution est placée dans un récipient en téflon afin de limiter l'influence des effets de bords. L'échantillon est maintenu par un système de fixation constitué d'une pince solidaire à une potence qui est elle-même reliée à un moteur de haute précision par un câble et une poulie. Les qualités du moteur permettent d'avoir une gamme de vitesse de trempage-tirage comprise entre 20 et 200  $mm.min^{-1}$ . L'ensemble du dispositif est installé sous hotte compte tenu de la toxicité de certains précurseurs employés.

La couche se forme lors du tirage de l'échantillon, le substrat entraîne une partie du sol sous forme d'un film fluide qui se scinde en deux à l'approche du ménisque. La

partie située au voisinage du substrat suit l'ascension, l'autre partie retourne dans le sol. L'intersection du ménisque avec la surface séparant les deux parties définit une ligne de stagnation traduisant l'équilibre entre l'entraînement visqueux et la gravitation. La position de cette ligne détermine l'épaisseur du film déposée. Une relation théorique générale donnant l'épaisseur du dépôt a été établie par Landau et Levich [40] :

$$h = 0,94 \left( \frac{\eta v}{\sigma} \right)^{\frac{1}{6}} \left( \frac{\eta v}{\rho g} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.13)$$

avec  $v, \eta, \sigma, \rho$  désignant respectivement la vitesse de retrait du substrat, la viscosité, la tension superficielle et la masse volumique du sol.

Le film se forme par évaporation rapide des solvants lors de son retrait. L'évaporation densifie le sol, favorisant les interactions entre les précurseurs, ce qui déclenche les réactions chimiques de polymérisation du sol et entraîne sa gélification. A ce

### Dépôt du film par dip-coating

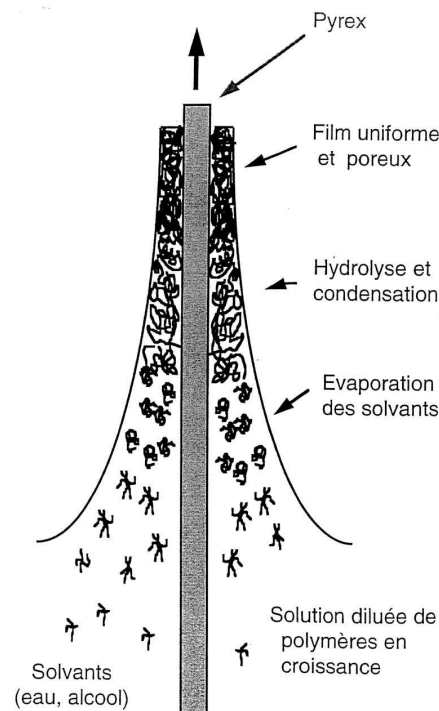


FIG. 1.8 – Formation d'un film mince sol-gel par la technique de dip-coating.

stade, la couche possède un fort taux de porosité et des constituants organiques résiduels. On procède alors à leurs éliminations par traitement thermique sous flux d'oxygène.

#### 1.2.2.4 Traitements thermiques

Cette étape finalise la couche par évaporation des composés organiques, densification du gel et fixation de l'état de cristallisation. Le traitement thermique s'effectue en deux étapes.

On évapore les solvants les plus volatils contenus dans les pores et les groupes carboxyles, en chauffant l'échantillon pendant une dizaine de minutes à 100°C dans un four primaire. Dans un deuxième temps, on place le guide d'onde dans un four tubulaire en silice capable de monter à des températures de plusieurs centaines de degrés. Le recuit sous oxygène est de 30 ou 60 minutes. Cette étape implique que l'épaisseur de la couche déposée par dip-coating soit suffisamment faible pour éviter la formation de craquelures. Ainsi, un film épais de qualité optique est obtenu en superposant plusieurs couches plus fines, chacune des couches étant déposées et traitées dans les mêmes conditions thermiques.

### 1.2.2.5 Propriétés des films sol-gel de $Gd_2O_3$ et de $TiO_2$

L'élaboration des films optiques comprend trois étapes : la préparation du sol, le tirage des films et le traitement thermique. Il est possible de faire varier le taux de porosité et l'épaisseur du film en jouant sur plusieurs paramètres, répartis sur ces trois étapes :

<i>Paramètres</i>	<i>Augmentation de l'épaisseur de la couche si :</i>
Concentration de la solution	↗
Viscosité de la solution	↗
Vitesse de dépôt	↗
Température et temps de recuit	↘

TAB. 1.6 – Paramètres influençant l'épaisseur de dépôt d'un film sol-gel.

La voie sol-gel permet d'élaborer à des températures "basses" des films optiques de haute qualité homogènes et de structure complexe dans le cas des multidépôts. Les films sont déposés sur des substrats de nature différentes et de larges surfaces. Les tableaux suivant résumant les paramètres d'élaboration des couches sol-gel par la technique du dip-coating ainsi que leurs propriétés.

#### Sol de $Gd_2O_3$

##### *Paramètres d'élaboration et optogéométriques*

Vitesse de tirage ( $cm/min$ )	Température de recuit ( $^{\circ}C$ )	Epaisseur par couche déposée (nm)	Indice de réfraction
4	600	20	1.78

##### *Propriétés structurales*

Température de recuit (T)	Phase
$T \leq 600^{\circ}C$	Amorphe
$T \geq 600^{\circ}C$	Cubique
$T \geq 800^{\circ}C$	Cubique et Monoclinique



## Remarques

Les organiques présents dans le sol sont éliminés en grande partie pour des recuits supérieurs à 450°C [2, 41].

La présence de cristallites de phase monoclinique à des températures de recuits inférieures à 1 000°C n'est pas observée lorsqu'on dope le sol de  $Gd_2O_3$  en ions  $Eu^{3+}$  [2, 42].

### Sol de $TiO_2$

#### *Paramètres d'élaboration et optogéométriques*

Vitesse de tirage ( <i>cm/min</i> )	Température de recuit (°C)	Épaisseur par couche déposée (nm)	Indice de réfraction
4	200	85	1.95
4	600	60	2.12

#### *Propriétés structurales*

Température de recuit (T)	Phase
$T \leq 400^\circ C$	Amorphe
$T \geq 400^\circ C$	Anatase

Les organiques sont évaporés en grande partie pour des recuits supérieurs à 100°C [10, 11].

## 1.3 Techniques de caractérisation utilisées

La présence de l'ion europium dans les couches d'épaisseur nanométrique est exploitée pour connaître leurs comportements en fonction de leur environnement à travers la luminescence de l'ion dopant. Cette étude est complétée par d'autres méthodes qui sont : la spectroscopie des lignes noires, la diffraction de rayons X et la microscopie électronique à transmission.

### 1.3.1 La spectroscopie de fluorescence

La spectroscopie de fluorescence consiste à étudier un échantillon à travers ses propriétés d'excitation et d'émission [24]. En excitant les atomes à une onde d'énergie suffisante, ils quittent leurs états fondamentaux pour des états excités. Lorsque les électrons retombent dans leurs états initiaux de manières directes ou indirectes, ils émettent des longueurs d'onde, signatures caractéristiques de leurs présences et de leurs environnements. C'est un outil d'investigation précis et efficace. De plus, la spectroscopie de fluorescence est une méthode d'analyse rapide et non destructive. Dans le cadre de notre étude, nous avons eu recours à plusieurs sources d'excitations et appareils de détection. Les montages expérimentaux sont dans le principe tous similaires. Ils sont composés des éléments suivant :

- une source d'excitation (continue ou pulsée);

- de lentilles et miroirs pour focaliser le signal d'excitation sur l'échantillon et envoyer le signal d'émission vers le détecteur ;
- de filtres afin de s'affranchir du signal de la source d'excitation ;
- d'un monochromateur à réseau(x) pour sélectionner la longueur d'onde d'émission ;
- d'un détecteur couplé à un ordinateur pour visualiser et enregistrer le signal.

Trois montages différents ont été employés. Leurs noms se rapportent à la nature de la source d'excitation. Une description plus précise des éléments du montage sera présentée dans les parties suivantes.

#### 1.3.1.1 Laser à colorant

Comme on peut le constater sur la figure 1.9, la source d'excitation est composée de deux éléments : d'un laser Lumonics 527 et d'un laser Hyper DYE-300. Le premier est un laser à excimer XeCl excité par décharges électriques, il émet un faisceau à 308 nm sur une durée de 100ns. La fréquence d'excitation utilisée est de 10Hz. Ce laser pompe un laser à colorant (Hyper DYE-300 de Lumonics). Il permet de changer la longueur d'onde incidente par absorption et réémission à travers un colorant. Nous avons utilisé le colorant Rhodamine 590. Une cavité laser comprise entre un réseau en réflexion et un miroir semi-réfléchissant offre une résolution spectrale de 0.003 nm. La puissance utilisée lors de nos expériences est de 0.5 mJ. C'est une source d'excitation pulsée employée principalement pour l'étude des durées de vie. Le signal d'excitation est focalisé sous forme d'une ligne verticale sur l'échantillon ((1× 0.1) cm) à l'aide d'une lentille, avec un angle d'incidence de  $(20 \pm 1)^\circ$ . Le signal d'émission est détecté avec un angle de  $(70 \pm 1)^\circ$  à travers deux lentilles, avant d'être envoyé sur un monochromateur de Hilger et Watt de 1 m de focale. Un filtre OG 590 (Melles Griot) est placé contre la fente d'entrée du monochromateur pour éliminer le signal du laser. La longueur d'onde d'émission sélectionnée est de 611.6 nm avec une résolution spectrale de 0.8 nm/mm de fente (largeur des fentes 1 mm). Le signal est détecté par un photomultiplicateur (PM) AsGa (RCA 31084) refroidi par effet pelletier couplé à un compteur de photons (Ortec 9304 et Ortec 974) pour les spectres d'émission, ou bien le signal du Photomultiplicateur est directement branché à un compteur multi canal SR 430 (Stanford Research Systems) pour l'enregistrement des durées de vie.

#### 1.3.1.2 Lampe Xénon

La source d'excitation est une lampe Xénon 450W (FL-1039 de Jobin Yvon) émettant entre 200 et 250 nm. Un monochromateur d'émission (GEMINI-180 de Jobin Yvon) composé d'un double réseau (prismes 1200t/mm, blaze= 330 nm, dispersion 2.64 nm/mm) permet de sélectionner une longueur d'onde d'excitation de l'UV au visible avec une résolution de 4 nm (fentes grandes ouvertes). Deux lentilles de quartz focalisent l'image de la fente de sortie sur la surface de l'échantillon en configuration rasante. Le signal d'émission est détecté par une fibre optique placée à moins de 1 cm de la surface de l'échantillon. Un filtre optique (OG 550) est placé entre la sortie de la fibre et la fente d'entrée du monochromateur d'émission afin de s'affranchir du signal d'excitation (ordre supérieur). Le signal est décomposé par un monochromateur TRIAX Jobin-Yvon (1200t/mm, blaze= 330 nm dispersion 2.64 nm/mm) avant d'être envoyé sur une caméra CCD refroidie à air (CCD 3000 de Jobin Yvon) pour les spectres d'émission ou sur un photomultiplicateur (THORN EMI 9789B, tension 1 200V) pour les spectres d'excitation. Le signal est

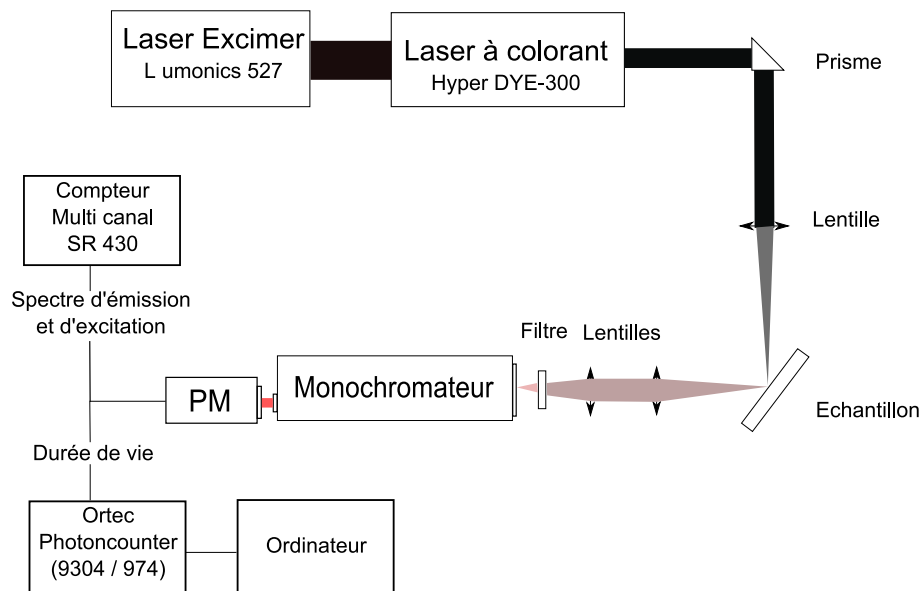


FIG. 1.9 – Montage expérimentale avec le laser à colorant.

ensuite traité par une interface informatique. Ce montage optique est utilisé pour l'acquisition de spectre d'émission et d'excitation.

#### 1.3.1.3 Laser U.V.

La source d'excitation est un laser UV pulsé à 20Hz de type HeAg (Laser 2000 Deep UV laser de Photon System), qui émet entre 200 et 250 nm avec un maximum à 224 nm. Le faisceau est focalisé à la surface de l'échantillon, en configuration rasante, à l'aide de lentilles. La luminescence est détectée par une fibre optique placée perpendiculairement à l'échantillon à environ 1 cm de sa surface. Le signal est analysé par un monochromateur et une camera CDD (Istar camera de Andor Technologie).

#### 1.3.1.4 Laser O.P.O.

La source d'excitation est un laser O.P.O., pour Oscillateur Paramétrique Optique, pompé par un laser YAG :Nd. Les impulsions sont délivrées à la fréquence de 10 Hz, pendant une durée de 10 ns. Les longueurs d'onde sont comprises entre 430 nm et 1 300 nm. La puissance est de l'ordre de 1 mJ par pulse. Le faisceau incident est focalisé à la surface de l'échantillon, en configuration rasante, à l'aide de miroirs et de lentilles. Un monochromateur de type H25 (Jobin-Yvon) sélectionne la longueur d'onde envoyée sur un compteur multi canal SR 430 (Stanford Research Systems) pour l'enregistrement des durées de vie.

### 1.3.2 Mesure des paramètres optogéométriques des films minces guidants : épaisseur et indice de réfraction

Les guides plans étudiés dans ce travail présentent un profil à saut d'indice. La propagation de la lumière peut être décrite par la théorie des rayons et la théorie de Maxwell. Ces deux théories sont complémentaires. Elles permettent de comprendre le phénomène de propagation dans les matériaux optiquement guidants.

### 1.3.2.1 Propagation de la lumière dans un guide d'onde

Un guide d'onde est une structure composée d'une couche mince d'épaisseur  $e$  déposée sur un substrat et vérifiant les conditions mentionnées ci-dessous :

- l'indice de réfraction  $n_F$  de la couche doit être supérieur aux indices de réfraction des milieux adjacents afin de permettre le phénomène de réflexion totale. En général l'un de ces deux milieux est l'air ce qui permet de résumer la condition par  $n_F > n_S$  où  $n_S$  est l'indice de réfraction du substrat ;
- le matériau qui constitue la couche doit être suffisamment transparent à la longueur d'onde de travail pour ne pas absorber la lumière se propageant dans le guide.

Le confinement et la propagation de la lumière dans le film sont possibles par le jeu des réflexions totales qui interviennent, sous certaines conditions, aux interfaces film-air et film-substrat (figure 1.10). Un traitement rigoureux du problème à partir

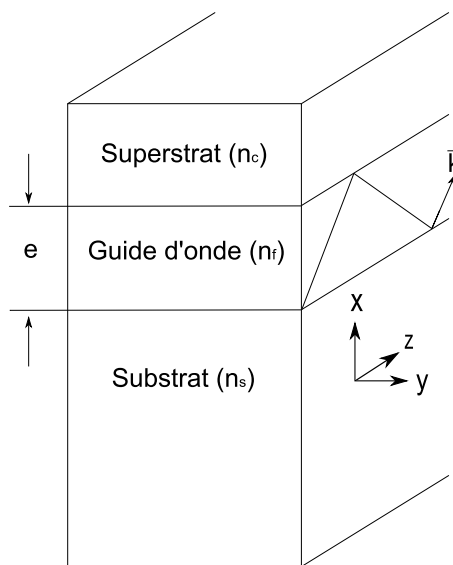


FIG. 1.10 – Guide d'onde plan.

des équations de Maxwell (équations de propagation 1.14 et 1.15) permet de montrer que les solutions réalisant un tel confinement forment une suite discrète : ce sont les modes guidés de la structure. Ces solutions correspondent à un confinement suivant l'axe OX et à une propagation suivant la direction OZ. Chacun de ces modes guidés est caractérisé par :

- une polarisation TE (Transverse Electrique) si le champ  $\vec{E}$  n'a pas de composante longitudinale, c'est à dire parallèle à la direction de propagation et une polarisation TM (Transverse Magnétique) dans le cas inverse ;
- une distribution de champ dans le plan perpendiculaire à la direction de propagation. Cette distribution détermine la façon dont se répartit l'énergie lumineuse dans le guide comme le montre la figure 1.11 ;
- une constante de propagation  $\beta_m = \frac{\omega}{\nu_m}$ , où  $\nu_m$  est la vitesse de phase du mode guidé d'ordre  $m$  et  $\omega$  la fréquence angulaire. A la place des constantes  $\beta_m$ , on utilise parfois les constantes de propagation relatives appelées encore indices effectifs et notés  $N_m$ . On a alors  $N_m = \frac{\beta_m}{k_0} = \frac{\beta_m \lambda_0}{2\pi}$  où  $k_0$  et  $\lambda_0$  sont la constante de propagation et la longueur d'onde de la lumière dans le vide.

Il est possible de se représenter la propagation guidée de deux ondes planes se réfléchissant alternativement sur l'une et l'autre interface comme un cheminement

en zig-zag. Chacun de ces modes peut être caractérisé par un angle d'incidence  $\theta_m$  sur les interfaces. Les valeurs  $\theta_m$  et  $N_m$  sont liées par la relation :  $\sin \theta_m = \frac{N_m}{n_F}$ . Ce dernier résultat, associé à la condition de réflexion totale sur l'interface film-substrat s'écrit :  $\sin \theta_m \geq \frac{N_m}{n_F}$ . Il permet de fixer le domaine de variation des indices effectifs :  $n_s \leq N_m \leq n_f$ .

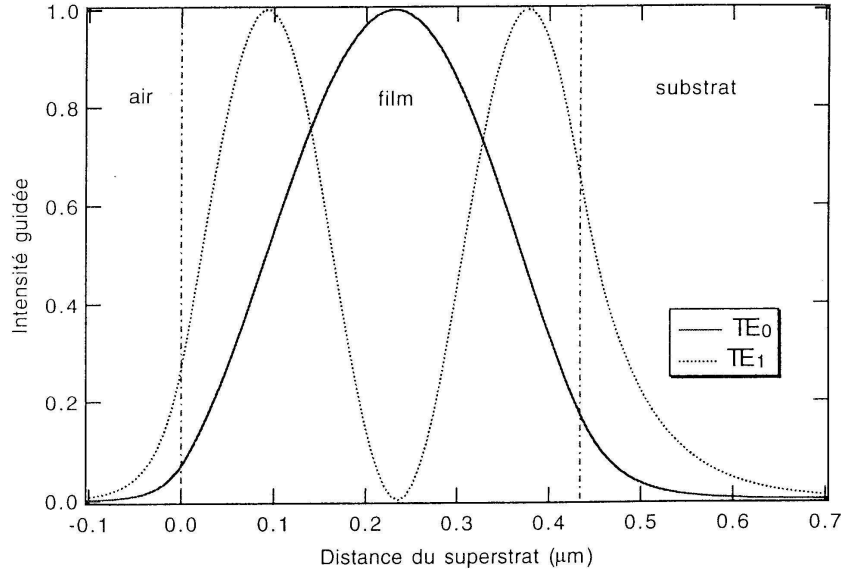


FIG. 1.11 – Répartition de l'énergie lumineuse lors de la propagation des modes  $TE_0$  et  $TE_1$  dans un guide d'onde.

### 1.3.2.2 Détermination de l'indice et de l'épaisseur d'une couche mince à partir des indices effectifs

Une structure guidante quelconque est donc caractérisée entre autre, par une série d'indices effectifs  $N_m$  ( $m = 0, 1, 2, \dots$ ). Les indices effectifs sont les solutions des équations de dispersion présentées ci-dessous et déterminées à partir des équations de Maxwell.

**En polarisation TE :**

$$\frac{2\pi}{\lambda_0} e \sqrt{n_F^2 - N_m^2} = \arctan \left( \sqrt{\frac{N_m^2 - n_c^2}{n_F^2 - N_m^2}} \right) + \arctan \left( \sqrt{\frac{N_m^2 - n_s^2}{n_F^2 - N_m^2}} \right) + m\pi \quad (1.14)$$

**En polarisation TM :**

$$\frac{2\pi}{\lambda_0} e \sqrt{n_F^2 - N_m^2} = \arctan \left( \frac{n_F^2}{n_c^2} \sqrt{\frac{N_m^2 - n_c^2}{n_F^2 - N_m^2}} \right) + \arctan \left( \frac{n_F^2}{n_s^2} \sqrt{\frac{N_m^2 - n_s^2}{n_F^2 - N_m^2}} \right) + m\pi \quad (1.15)$$

avec,

- $e$  épaisseur du film ;
- $\lambda_0$  longueur d'onde ;
- $n_c$  indice du superstrat (air) ;
- $n_f$  indice du film ;
- $n_s$  indice du substrat ;
- $m$  numéro du mode ;
- $N_m$  indice effectif du mode  $m$ .

Si on connaît  $n_c, n_s, \lambda_0$  et  $N_m$ , il devient alors possible à l'aide des équations 1.14 et 1.15 de déterminer les valeurs optogéométriques du film :  $n_F$  et  $e$ . Le problème se ramène donc à chercher les valeurs de  $e$  et  $n_F$  qui réalisent le meilleur accord entre les valeurs expérimentales des indices effectifs et les valeurs théoriques obtenues à l'aide des équations 1.14 et 1.15 de dispersion.

Les courbes des équations de dispersion 1.14 et 1.15 de la figure 1.12 permettent de déterminer :

- les épaisseurs de coupure pour un mode  $i$  considéré, c'est à dire l'épaisseur minimale en dessous de laquelle le mode  $i$  ne peut plus se propager ;
- le nombre de mode pouvant se propager dans le guide d'épaisseur  $e$ .

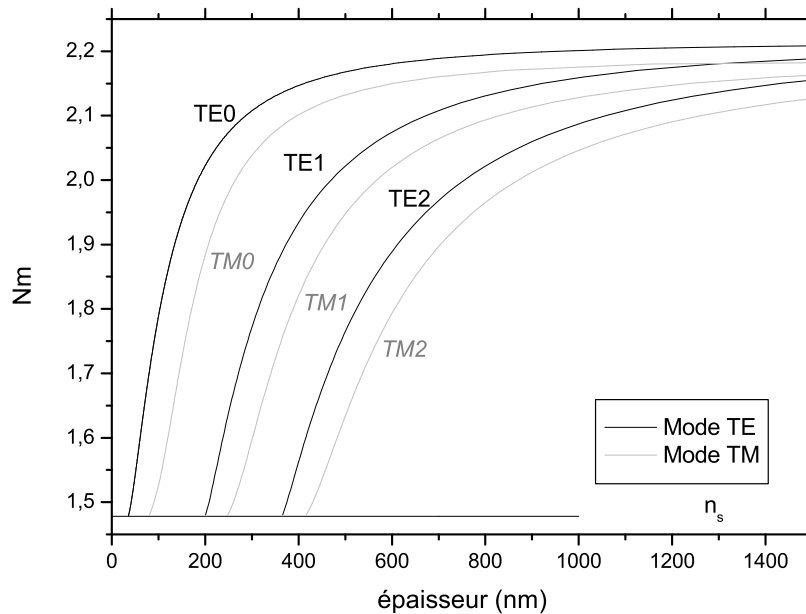


FIG. 1.12 – Courbes de dispersion d'un guide de  $TiO_2$  ( $n_{TE} = 2.192$ ,  $n_{TM} = 2.215$  à 543.5 nm) déposé sur Pyrex ( $n_s=1.476$ ). L'anisotropie du guide est due à la cristallisation en phase anatase du guide d'onde.

Afin de déterminer les paramètres optogéométriques d'un film guidant, il nous faut déterminer expérimentalement  $M$  mesures d'indices effectifs différents ( $N_m$ ) pour résoudre  $M$  équations à deux inconnues. Notons que la détermination simultanée de l'indice et de l'épaisseur requiert la mesure de deux indices effectifs. Si l'on mesure plus de deux indices effectifs, il en résulte une meilleure précision. On détermine ainsi les valeurs de  $e$  et  $n_F$  qui sont le plus en accord avec les mesures des indices effectifs.

### 1.3.2.3 Détermination des indices effectifs : le coupleur à prisme

Parmi les différentes techniques permettant d'exciter les modes d'un guide d'onde et d'en mesurer les indices effectifs, le couplage par prisme permet l'excitation sélective de chacun des modes. Le couplage par prisme permet de plus l'étude d'une couche mince en différents points, par simple déplacement du prisme à la surface de l'échantillon.

Le principe du couplage par prisme, consiste à placer un prisme à proximité de la surface du film (voir figure 1.13). Le prisme est défini par son angle  $A_p$  et son indice  $n_p$  supérieur à celui du film. Le prisme est éclairé sur sa face d'entrée par un faisceau laser faisant un angle  $i_m$  avec la normale à la face d'entrée du prisme. Après réfraction, le faisceau tombe sur la base du prisme sous une incidence  $\theta_m$ . Si  $\theta_m$  est plus grand que l'angle limite de réflexion totale, il existe dans le gap d'air entre le prisme et le guide un champ évanescent ayant pour constante de propagation  $\beta = k_0 n_p \sin \theta_m$ . Le champ évanescent interagit avec le guide pour exciter un mode guidé  $m$ , si les conditions suivantes dites de couplage sont respectées :

- La vitesse de phase du champ évanescent doit être égale à la vitesse de phase du mode guidé. En terme de constante de propagation, cela se traduit par  $\beta_m = k_0 n_p \sin \theta_m$ . L'angle  $\theta_m$  qui vérifie cette relation est l'angle de synchronisme dans le prisme correspondant au mode guidé  $m$  ;
- Le faisceau incident doit avoir la même polarisation (TE ou TM) que le mode à exciter ;
- Le gap d'air doit avoir une épaisseur optimale.

L'angle d'incidence  $i_m$  du faisceau incident réalisant la condition d'accord de phase repéré par rapport à la normale à la face d'entrée du prisme, est lié à l'indice effectif  $N_m$  du mode correspondant par la relation :

$$N_m(\lambda) = n_p(\lambda) \sin \left( A_p + \sin^{-1} \left( \frac{\sin(i_m(\lambda))}{n_p(\lambda)} \right) \right) \quad (1.16)$$

avec,  $n_p$  l'indice du prisme à la longueur d'onde de travail et  $A_p$  l'angle du prisme repéré en degré.

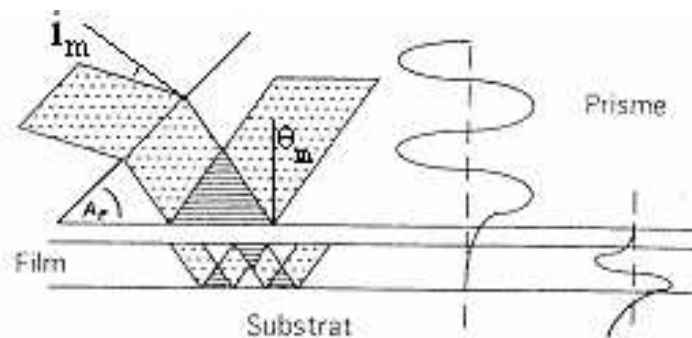


FIG. 1.13 – Couplage par prisme.

### 1.3.2.4 Mesure des angles de synchronisme $i_m$ par la technique de spectroscopie des lignes noires

Les angles de synchronisme sont mesurés par spectroscopie des lignes noires, également appelées M-lines [2, 13, 43, 44]. Le montage expérimental est schématisé sur la figure suivante : Un disque diffusant rotatif (non représenté sur le schéma)

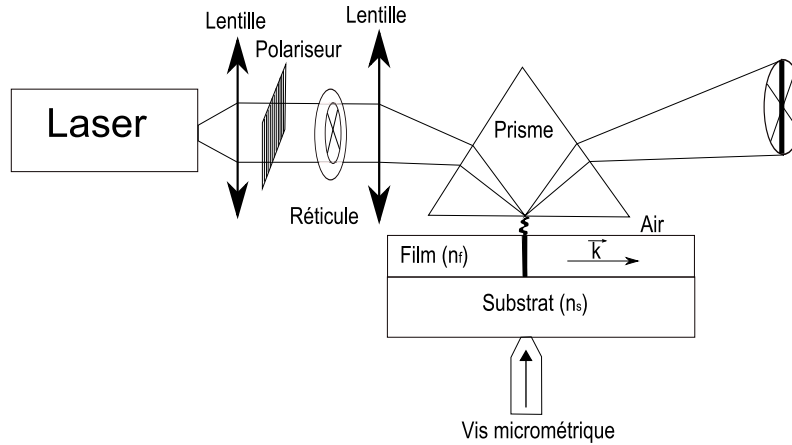


FIG. 1.14 – Dispositif expérimental de la spectroscopie des lignes noires

dépolarise et homogénéise au préalable le faisceau laser. Un polariseur permet de sélectionner les modes TE ou TM. Le faisceau laser est ensuite focalisé sur un prisme de couplage isocèle *LaSF*. Le prisme est monté sur une platine tournante, équipée de translateurs xyz. La surface du film à étudier est mise en contact avec la base du prisme. Le couplage est réalisé en appliquant une pression sur la face arrière de l'échantillon à l'aide d'une vis micrométrique. Lorsque le couplage intervient, une ligne sombre apparaît dans le faisceau réfléchi. Les lignes noires sont visualisées en réflexion sur un écran placé en sortie de prisme. Les angles  $i_m$  (équation 1.16) sont déterminés en positionnant la ligne noire correspondant au mode guidé  $m$  sur un réticule.

### 1.3.3 Mesure du coefficient d'atténuation

Pour mesurer le coefficient d'atténuation, on prend une photographie du faisceau laser se propageant dans le film sol-gel. Un papier millimétré est placé derrière l'échantillon transparent afin de mesurer la distance de propagation. Le couplage est réalisé avec un prisme à angle droit afin que le faisceau ne se découple pas du guide après quelques réflexions totales dans le guide d'onde. La mesure du coefficient d'atténuation est faite à partir de l'intensité lumineuse enregistrée pour chaque pixel de l'appareil photographique numérique le long de la ligne de propagation et de la formule suivante :

$$\alpha [dB/cm] = - \left( \frac{10}{\Delta x} \right) \log \left( \frac{I_{sc}(x + \Delta x)}{I_{sc}(x)} \right) \quad (1.17)$$

$I(x)$ , correspond à l'intensité de lumière diffusée dans le film mesurée par l'appareil photographique.



### 1.3.4 La diffraction par rayons X

La diffraction de rayons X est basée sur la condition de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (1.18)$$

Le rayonnement X incident est la radiation  $K_\lambda$  du cuivre ( $\lambda = 0.15405 \text{ nm}$ ). Le principe de la mesure consiste à enregistrer pour chaque ensemble de rayons diffractés pour un plan réticulaire (hkl), l'angle  $\theta$  qui le caractérise. Les spectres obtenus renseignent sur les distance  $d_{hkl}$  des différentes familles de plans (hkl) présents dans l'échantillon et donc sur la phase cristalline. Dans nos analyses, deux configurations ont été utilisées :

- la configuration  $\theta / 2\theta$ , qui permet de détecter les plans (hkl) parallèles à la surface ;
- la configuration en incidence rasante, avec un angle d'incidence fixé à ( $0.5^\circ$ ).

On détecte alors les familles de plans qui se trouve dans les conditions de Bragg. Cette configuration est très bien adaptée pour les films minces pour s'affranchir du signal du substrat.

Nos analyses ont été effectuées au centre commun de cristallographie de Lyon avec un diffractomètre Siemens D500.

### 1.3.5 La microscopie électronique en transmission (TEM)

Le TEM permet une étude structurale locale des matériaux à l'échelle nanométrique en basse résolution et à l'échelle de l'Angstrom en haute résolution. Il fournit en particulier des informations sur les tailles de cristallites, défauts, précipités et germes de nouvelles phases aux premiers stades de leur formation.

Les images de Microscopie Electronique en Transmission ont été réalisées sur un microscope TOPCON EM-002B sous une tension de 200 kV en mode conventionnel et haute résolution à l'Institut des Nanotechnologies de Lyon, en collaboration avec Olivier Marty (Institut des Nanotechnologies de Lyon).

## Bibliographie

- [1] M. BAHTAT, C. BOVIER, J. SERUGHETTI, J. MUGNIER et L. LOU, « Study of very thin TiO<sub>2</sub> films by high resolution transmission electron microscopy », *Materials Chemistry and Physics*, vol. 32, p. 203–206, août 1992. [6](#), [38](#)
- [2] A. GARCIA-MURILLO, C. LE LUYER, C. DUJARDIN, C. PEDRINI et J. MUGNIER, « Elaboration and characterization of Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> waveguiding thin films prepared by the sol-gel process », *Optical Materials*, vol. 16, no. 1-2, p. 39–46, 2001. [6](#), [20](#), [27](#), [42](#), [55](#), [88](#)
- [3] A. GARCIA-MURILLO, C. LE LUYER, C. DUJARDIN, T. MARTIN, C. GARAPON, C. PEDRINI et J. MUGNIER, « Elaboration and scintillation properties of Eu<sup>3+</sup> doped Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sol-gel films », *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A : Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, vol. 486, p. 181–185, juin 2002. [6](#), [9](#)
- [4] A. GARCIA-MURILLO, C. LE LUYER, C. GARAPON, C. DUJARDIN, E. BERNSTEIN, C. PEDRINI et J. MUGNIER, « Optical properties of europium-doped Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> waveguiding thin films prepared by the sol-gel method », *Optical Materials*, vol. 19, no. 1, p. 161–168, 2002. [6](#), [43](#), [116](#)
- [5] A. PILLONNET, J. MUGNIER, V. LE BIHAN, C. LELUYER, G. LEDOUX, C. DUJARDIN, B. MASENELLI, D. NICOLAS et P. MELINON, « Rare-earth-based nanoclusters embedded in sol-gel waveguiding thin films », *Journal of Luminescence*, vol. 119-120, p. 560–564, 2006. [6](#), [53](#), [54](#)
- [6] B. MASENELLI, P. MELINON, D. NICOLAS, E. BERNSTEIN, B. PREVEL, J. KAPSA, O. BOISRON, A. PEREZ, G. LEDOUX, B. MERCIER, C. DUJARDIN, M. PELLARIN et M. BROYER, « Rare earth based clusters for nanoscale light source », *The European Physical Journal D - Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics*, vol. 34, p. 139–143, juil. 2005. [6](#), [12](#), [36](#), [40](#), [46](#)
- [7] B. MERCIER, C. DUJARDIN, G. LEDOUX, D. NICOLAS, B. MASENELLI et P. MELINON, « Effect of the quantum confinement on the luminescent properties of sesquioxides », *Journal of Luminescence*, vol. 122-123, p. 756–758, 2007. [6](#)
- [8] D. NICOLAS, B. MASENELLI, P. MELINON, E. BERNSTEIN, C. DUJARDIN, G. LEDOUX et C. ESNOUF, « Ionic bond in nanoparticles : structural transition in rare earth oxide clusters », *Journal of Chemical Physics*, vol. 125, p. 171104, 2006. [6](#)
- [9] D. NICOLAS, B. MASENELLI, P. MELINON, E. BERNSTEIN, C. DUJARDIN, G. LEDOUX et C. ESNOUF, « Structural transition in rare earth oxide clusters », *Journal of Chemical Physics*, vol. 125, p. 171104–4, nov. 2006. [6](#)
- [10] M. BAHTAT, *Caractérisation structurale et propriétés de couches minces de TiO<sub>2</sub> obtenues par le procédé sol-gel*. Thèse doctorat, Université de Lyon Claude Bernard, 1992. [6](#), [20](#)
- [11] A. BAHTAT, *Elaboration et étude spectroscopique de couches minces de TiO<sub>2</sub> optiquement guidantes : Role du dopage par les ions Eu<sup>3+</sup> et Er<sup>3+</sup>*. Thèse doctorat, Université de Lyon Claude Bernard, 1996. [6](#), [20](#), [55](#)
- [12] M. BAHTAT, J. MUGNIER, C. BOVIER et J. ROUX, H. and Serughetti, « Waveguide raman spectroscopy of TiO<sub>2</sub>:SiO<sub>2</sub> thin films », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 147-148, p. 123–126, 1992. [6](#)

- [13] A. BAHTAT, M. BOUDERBALA, M. BAHTAT, M. BOUZAOU, J. MUGNIER et M. DRUETTA, « Structural characterisation of  $\text{Er}^{3+}$  doped sol-gel  $\text{TiO}_2$  planar optical waveguides », *Thin Solid Films*, vol. 323, p. 59–62, juin 1998. **6, 27, 53**
- [14] P. E. CARO, «  $\text{OM}_4$  Tetrahedra linkages and the cationic group  $(\text{M}0)^{m+}$  in rare earth oxides and oxysalts », *Journal of the Less Common Metals*, vol. 16, p. 367–377, déc. 1968. **8**
- [15] H. FOREST et G. BAN, « Evidence for  $\text{Eu}^{+3}$  emission from two symmetry sites in  $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{+3}$  », *Journal of Electrochemical Society*, vol. 116, p. 474–478, avril 1969. **8**
- [16] R. C. ROPP, « Luminescence of europium in the ternary system :  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$  », *Journal of Electrochemical Society*, vol. 112, p. 181–184, fév. 1965. **9, 139**
- [17] D. K. RICE et L. G. DESHAZER, « Spectra of europium in monoclinic gadolinium sesquioxide », *Journal of Chemical Physics*, vol. 52, p. 172–178, jan. 1970. **9, 37, 139**
- [18] G. BLASSE, A. BRIL et W. C. NIEUWPOORT, « On the  $\text{Eu}^{3+}$  fluorescence in mixed metal oxides : Part i—the crystal structure sensitivity of the intensity ratio of electric and magnetic dipole emission », *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 27, p. 1587–1592, oct. 1966. **9, 36**
- [19] J. L. KROPP et M. W. WINDSOR, « Luminescence and energy transfer in solutions of rare-earth complexes. i. enhancement of fluorescence by deuterium substitution », *Journal of Electrochemical Society*, vol. 42, p. 1599–1608, mars 1965. **9, 40**
- [20] R. R. S. MELTZER, S. FEOFILOV, B. TISSUE et H. YUAN, « Dependence of fluorescence lifetimes of  $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$  nanoparticles on the surrounding medium », *Physical Review B*, vol. 60, p. 14 012, 1999. **9, 127**
- [21] R. BAZZI, M. A. FLORES, C. LOUIS, K. LEBBOU, W. ZHANG, C. DUJARDIN, S. ROUX, B. MERCIER, G. LEDOUX, E. BERNSTEIN, P. PERRIAT et O. TILLEMENT, « Synthesis and properties of europium-based phosphors on the nanometer scale :  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3 : \text{eu}$ , and  $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}$  », *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 273, p. 191–197, mai 2004. **9, 11, 34, 40, 42**
- [22] J. DEXPERT-GHYS, M. FAUCHER et P. CARO, « Site-selective excitation, crystal-field analysis, and energy transfer in europium-doped monoclinic gadolinium sesquioxide. a test of the electrostatic model », *Physical Review B*, vol. 23, p. 607–617, jan. 1981. **9, 37**
- [23] H. BETHE *Zeitung Physics*, vol. 57, p. 815, 1929. **10**
- [24] G. BLASSE et B. GRABMAIER, *Luminescent materials*. Springer-Verlag, 1994. **11, 20, 35, 36**
- [25] R. A. MCCAULEY et F. A. HUMMEL, « Luminescence as an indication of distortion in  $\text{A}_3^{3+} \text{B}_4^{+2} \text{O}_7$  type pyrochlores », *Journal of Luminescence*, vol. 6, p. 105–115, mars 1973. **11, 47, 76**
- [26] K.-M. LIN, C.-C. LIN, C.-Y. HSIAO et Y.-Y. LI, « Synthesis of  $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7 : \text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{V}^{4+}$  phosphors by sol-gel process and its luminescent properties », *Journal of Luminescence*, vol. 127, p. 561–567, déc. 2007. **11**
- [27] M. L. PANG, J. LIN, J. FU et Z. Y. CHENG, « Luminescent properties of  $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7 : \text{Eu}^{3+}$  phosphor films prepared by sol-gel process », *Materials Research Bulletin*, vol. 39, p. 1607–1614, sept. 2004. **11, 47, 66, 74, 75, 76, 80, 84, 89, 98, 99, 101, 102, 141**

- [28] G. R. BAI, H. ZHANG et C. M. FOSTER, « Preparation of  $\text{YVO}_4$  thin films by metal organic chemical vapor deposition », *Thin Solid Films*, vol. 325, p. 115–122, juil. 1998. [11](#), [42](#)
- [29] C. MERCIER, B. Dujardin, G. LEDOUX, C. LOUIS, O. TILLEMENT et P. PERRIAT, « Observation of the gap blueshift on  $\text{Gd}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$  nanoparticles », *Journal of Applied Physics*, vol. 96, p. 650, 2004. [11](#), [34](#)
- [30] C. LOUIS, R. BAZZI, M. A. FLORES, W. ZHENG, K. LEBBOU, O. TILLEMENT, B. MERCIER, C. DUJARDIN et P. PERRIAT, « Synthesis and characterization of  $\text{Gd}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$  phosphor nanoparticles by a sol-lyophilization technique », *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 173, p. 335–341, juil. 2003. [11](#), [34](#), [40](#)
- [31] Y. C. KANG, S. B. PARK, I. W. LENGGORO et K. OKUYAMA, «  $\text{Gd}_2\text{O}_3 : \text{Eu}$  phosphor particles with sphericity, submicron size and non-aggregation characteristics », *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 60, p. 379, 1999. [11](#), [40](#)
- [32] M. PELLARIN, C. RAY, J. LERME, J. L. VIALLE, M. BROYER et P. MELINON, « Gas phase study of silicon  $\text{C}_6\text{O}$  complexes : Surface coating and polymerization », *Journal of Chemical Physics*, vol. 112, p. 8436–8445, mai 2000. [11](#), [34](#), [35](#)
- [33] M. PECHINI Rap. tech. 3 330 697, US Patent, 1967. [12](#), [78](#)
- [34] D. NICOLAS, *Etude d'agrégats d'oxydes de terres rares*. Thèse doctorat, Université Claude Bernard Lyon 1, 2007. [14](#), [36](#), [40](#)
- [35] J. OLIVIER, M. Peuzin, « Les techniques de l'optique guidée appliquées à la caractérisation des couches minces », *Rapport CEA Grenoble*. [14](#)
- [36] P. FLEURY et J. MATHIEU, *Lumière*. Eyrolles, 1961. [14](#)
- [37] J. PEREZ, *Optique fondamentaux et applications*. Dunod, 2004. [14](#)
- [38] J. FAROUX, *Optique*. 1998. [14](#)
- [39] I. THOMAS, *Optical Coating Fabrication*. Sol-gel optics : process and applications, 1994. [17](#), [78](#)
- [40] B. LANDAU, L. Levich, « Dragging of a liquid by a moving plate », *Acta Physicochim. URSS*, vol. 17, p. 42–54, 1942. [18](#)
- [41] A. GARBOUT, S. BOUATTOUR, M. ELLOUZE et A. KOLSI, « Synthesis, FT-IR and X-ray diffraction investigations of gadolinium-substituted pyrochlore oxide  $\text{Gd}_{1.82}\text{Cs}_{0.18}\text{Ti}_2\text{O}_{6.82}$  via a sol-gel process », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 425, p. 88–95, 2006. [20](#), [42](#), [80](#), [88](#)
- [42] C. LE LUYER, A. GARCIA-MURILLO, E. BERNSTEIN et J. MUGNIER, « Waveguide raman spectroscopic of sol-gel  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  thin films », *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 34, p. 234–239, 2003. [20](#), [44](#), [45](#), [80](#)
- [43] P. K. TIEN, R. ULRICH et R. J. MARTIN, « Modes of propagating light waves in thin deposited semiconductor films », *Applied Physics Letters*, vol. 14, p. 291–294, mai 1969. [27](#)
- [44] R. ULRICH et R. TORGE, « Measurement of thin film parameters with a prism coupler », *Applied Optics*, vol. 12, p. 2901, 1973. [27](#), [35](#), [111](#), [118](#)



## Chapitre 2

# Influence de l'environnement sur les propriétés structurales d'une nano-couche

Les sesquioxydes ( $Gd_2O_3$ ,  $Y_2O_3$ ,  $Lu_2O_3$ ..) dopés par des ions terres rares sont employés dans de nombreuses et diverses applications [1]. Depuis quelques années, l'intérêt de ces matériaux à l'échelle nanométrique est le sujet de nombreux travaux de recherche en raison de leurs propriétés différentes par rapport à l'état massif [2, 3, 4, 5, 6, 7]. Certaines de ces modifications sont toujours controversées car ces changements dépendent fortement de la méthode de préparation. En effet, le procédé de synthèse et les conditions expérimentales influent sur l'état structural et l'état de surface des nanoparticules.

Les propriétés d'émission et d'excitation évoluent pour des nanoparticules de taille inférieure à 15 nm. Cette limite fluctue en fonction du matériau et de la méthode d'élaboration. Un élargissement, un décalage ou une apparition de raies sont observés par rapport à l'état massif [5, 8, 9, 10]. Ces modifications sont attribuées aux ions luminescents présents en surface des agrégats qui ont un environnement différent de ceux présents au cœur des nanoparticules. Un large spectre d'émission similaire aux matériaux amorphes est toujours observé. Pour les spectres d'excitation, le gap se déplace vers les hautes énergies par rapport aux matériaux massifs [7]. Les propriétés dynamiques de fluorescence sont également modifiées [5, 11].

Les propriétés nouvelles des nanomatériaux sont exploitées pour former des matériaux composites alliant les propriétés spécifiques des agrégats aux propriétés des matrices hôtes. Des nanocristaux de sesquioxydes ont été ainsi insérés dans des matrices amorphes guidantes en vue d'applications en optique intégrée : la matrice amorphe permettant une bonne propagation de la lumière et les nanocristaux donnant les propriétés de fluorescence. L'étude de Wu et al. [12] a montré que la luminescence des guides dopés par des nanoparticules est plus efficace par rapport aux guides dopés par des ions terres rares. Cet effet a été attribué d'une part à l'état cristallisé des nanoparticules et d'autre part à leurs effet protecteur autour des ions terres rares en les isolants des groupements OH présents dans la matrice. Ces groupements sont connus pour être néfastes à l'efficacité de luminescence des ions terres rares [13, 14, 15].

Ce chapitre présente notre étude sur l'influence d'une matrice sol-gel sur les propriétés de luminescence de nanoparticules de sesquioxydes. Les nanoparticules choisies sont des agrégats cristallisés de  $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$  de diamètre moyen de  $(3 \pm 1)$  nm (figure 1.6), élaborés par la technique d'évaporation laser assistée par un jet d'hélium [16]. Les nanoparticules sont déposées sur une couche sol-gel, elles peuvent être recouvertes d'une seconde couche identique à la première afin de les encapsuler au centre de la matrice.

Dans un premier temps, la matrice choisie ( $Gd_2O_3$ ) est de composition chimique identique aux agrégats mais non dopée. Les nanoparticules cristallisées sont susceptibles de se comporter comme des centres de nucléation au contact des couches sol-gel. Ainsi, lorsque la température de recuit augmente, la matrice sol-gel devrait cristalliser autour des agrégats et les ions luminescents à la surface des nanoparticules, se retrouver dans un environnement similaire aux ions europium présents dans les agrégats. On s'attend donc à observer un affinement des spectres d'émission, caractéristique de la cristallisation de l'échantillon, pour des traitements thermiques plus bas par rapport à une couche sol-gel dopée.

Dans un deuxième temps, une matrice de composition différente des nanoparticules a été choisie : l'oxyde de titane. On souhaite avec cette matrice limiter le phénomène, éventuel, de diffusion des ions europium. L'oxyde de titane cristallise à plus basse température que l'oxyde de gadolinium, de plus la taille et la valence des

ions  $Ti^{4+}$  différentes des ions terres rares  $Eu^{3+}$  est défavorable à leurs migrations dans la matrice. Malgré tout, si cela se produit [17, 18, 19], il sera alors possible de le détecter à travers la luminescence des ions  $Eu^{3+}$ , car l'oxyde de gadolinium et l'oxyde de titane ont des propriétés structurales différentes. Nous avons donc élaboré un nouveau matériau composite : des nanoparticules de  $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$  inclusent dans un guide d'onde optique de  $TiO_2$ . Les couches sol-gel de  $TiO_2$  sont connues pour leurs bonnes qualités de propagation. L'incorporation d'agrégats luminescents permet de leur donner des propriétés supplémentaires, intéressantes pour des applications en optique intégrée. De plus réaliser un matériau composite sous forme de guide d'onde permet des études spectroscopiques performantes en configuration guidée : m-lines [20], raman [21] et fluorescence [22].

Dans une première partie de ce chapitre, nous présentons le protocole d'élaboration des échantillons. L'étude préliminaire des propriétés générales des ions europium dans les différentes matrices utilisées suivra dans une deuxième partie. Dans une troisième partie, les résultats obtenus sur le comportement des agrégats au contact des matrices sol-gel de  $Gd_2O_3$  et de  $TiO_2$  sont étudiés en fonction du traitement thermique. Dans une dernière partie, nous présentons les résultats obtenus pour des guides d'onde composites, constitués d'agrégats de  $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$  au contact d'une matrice de  $TiO_2$ .

## 2.1 Protocole d'élaboration des échantillons

Les agrégats de  $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$  sont élaborés par la technique d'évaporation laser assistée par un jet d'hélium [16]. Ils ont une structure cubique et un diamètre moyen de  $(3\pm 1)$  nm (figure 1.6). A cette échelle, le rapport atomique surface/volume, est de l'ordre de 40%. Les effets de surface ne sont donc plus négligeables. Nous souhaitons étudier les interactions entre les agrégats et leurs environnements, grâce aux propriétés luminescentes des ions europium, présents dans un rapport molaire de 10% dans les nanoparticules. Les ions europium sont d'excellentes sondes structurales locales, leurs propriétés de luminescence dépendent fortement du champ cristallin qui les entoure [23]. La présence importante d'ions luminescents en surface doit nous permettre d'observer les interactions agrégats/matrice. Les agrégats sont déposés sur ou dans des couches de composition différentes ( $Gd_2O_3$  ou  $TiO_2$ ), de structure amorphe ou cristallisée. Les échantillons subissent des traitements thermiques post dépôt compris entre 200°C et 1 000°C. Les échantillons sont élaborés en quatre étapes selon les techniques présentées dans le chapitre précédent.

### Etape 1 :

Une première couche sol-gel est déposée sur un substrat par la technique du dip-coating. La nature du substrat est adaptée aux études souhaitées : lames de Pyrex pour des recuits inférieurs à 600°C, lames de silice pour des recuits supérieurs, wafers de silice sur silicium pour la réalisation d'image TEM. Les propriétés des couches sol-gel ne sont pas dépendantes du substrat. Nous l'avons observé lors de notre étude et de manière plus générale dans l'ensemble des travaux réalisés au LPCML. La composition chimique de la couche peut être de deux types :  $Gd_2O_3$  ou  $TiO_2$ . L'état de cristallisation des couches est fixée par la température et la durée du recuit. Les principales caractéristiques des couches sol-gel ont été présentées dans le chapitre 1.



### Etape 2 :

L'échantillon est ensuite placé dans l'enceinte de dépôt, où il est exposé à un flux d'agrégats. Le taux de dépôt est compris entre 0.1 et 3 nm.min<sup>-1</sup>, ce taux varie en fonction des paramètres expérimentaux. L'épaisseur théorique de la couche de  $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$  est fixée par le taux de dépôt et le temps d'exposition. Dans cette étude, les épaisseurs théoriques sont comprises entre 3 (soit une monocouche d'agrégats) et 60 nm.

### Etape 3 :

Une fois sorti de l'enceinte de dépôt, l'échantillon est stocké dans un bécher clos afin de minimiser la contamination des échantillons par des particules étrangères. Ils sont ensuite analysés ou recouverts d'une seconde couche sol-gel, identique à la couche inférieure. L'échantillon recouvert est étudié de la même façon que le non recouvert.

### Etape 4 :

Les échantillons subissent des traitements thermiques pendant une durée de 30 min à des températures comprises entre 200°C et 1000°C.

### **Remarques :**

Dans la suite du chapitre, le mot matrice fait référence aux couches sol-gel. Les couches nanométriques d'agrégats sont étudiées en fonction de plusieurs paramètres : le traitement thermique, la nature de la couche, l'état de cristallisation de la matrice et la présence ou non d'une couche supérieure.

## **2.2 Propriétés de luminescence de l'ion europium dans les matrices de $Gd_2O_3$ et de $TiO_2$**

La luminescence de l'ion europium est liée à la symétrie du site qu'il occupe [23, 24] (voir chapitre 1). Le dopage des agrégats est homogène [25], les ions luminescents occupent à la fois les sites de volume et de surface (40% des sites). Une partie des ions  $Eu^{3+}$  sont donc en théorie en contact "direct" avec leur environnement, soit dans notre étude les matrices de  $Gd_2O_3$  ou de  $TiO_2$ . Leurs luminescences varient en fonction de leurs présences dans l'une ou l'autre des matrices. Afin de déterminer les longueurs d'onde d'excitation les plus adéquates, nous avons préalablement enregistré les spectres d'excitation et d'émission des ions  $Eu^{3+}$  incorporés dans les différentes matrices hôtes.

### **2.2.1 Luminescence de l'ion europium dans la matrice de $Gd_2O_3$**

D'après les études précédentes sur les agrégats élaborés par la technique d'évaporation laser refroidi par un jet d'hélium, l'ion europium est présent dans une structure cubique lorsque la taille des agrégats est supérieure à 2.8 nm. En dessous, ils adoptent une structure monoclinique [26, 27]. La distribution de taille des

nanoparticules étant centrée autour de  $(3 \pm 1)$  nm (figure 1.6), les deux phases coexistent. On peut les distinguer du point de vue spectroscopique. Afin de déterminer les longueurs d'excitation les plus efficaces pour exciter l'ion europium dans ces deux cas, nous avons étudié la luminescence de poudres de même composition chimique, structure et dopage. Les raies d'émission de l'europium sont comprises entre 570 nm et 640 nm pour les transitions  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0, ^7F_1, ^7F_2$  (figure 2.1) [28, 29, 30, 31]. Les

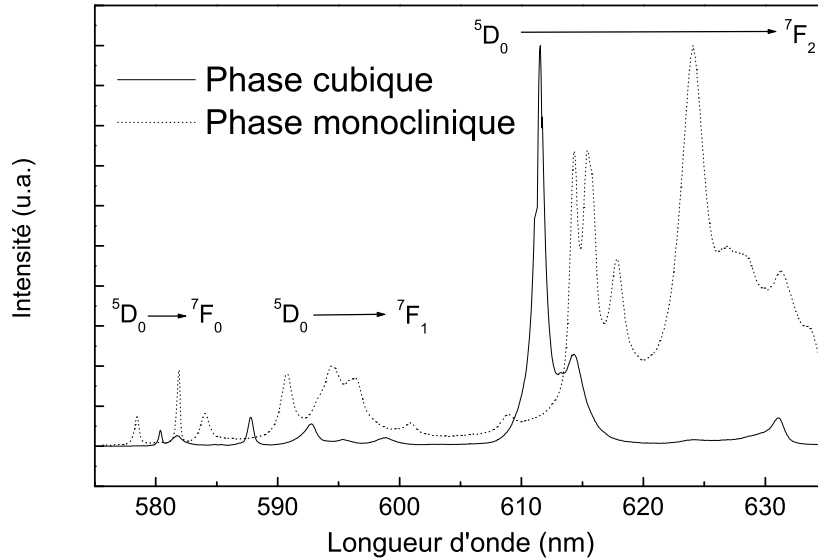


FIG. 2.1 – Spectres d'émission de poudres dopées à 10% de  $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$  en phase cubique ( $\lambda_{exc.} = 220$  nm) et monoclinique ( $\lambda_{exc.} = 300$  nm).

spectres d'excitation sont enregistrés pour la raie d'émission la plus intense de la transition  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  : à 611.6 nm pour la structure cubique et 623.6 nm pour la poudre monoclinique (figure 2.2). Les spectres d'excitation sont constitués des bandes caractéristiques. La bande interdite de la matrice (Gap) correspond à la différence d'énergie entre la Bande de Valence (BV) et la Bande de Conduction (BC). Il existe d'autres raies mais leurs intensités sont plus faibles, comme par exemple, les transitions intraconfigurationnelles  $4f - 4f$  de l'ion europium. La position des bandes varie en fonction de la phase de la matrice. La bande interdite de la phase cubique, débute à partir de 230 nm, celui de la phase monoclinique à partir de 220 nm. Il en est de même pour la bande de transfert de charge, elle se situe entre 320 nm et 240 nm pour la structure monoclinique [32], entre 270 nm et 240 nm pour la structure cubique [31, 33, 34, 35]. Le décalage vers le rouge de la bande de transfert de charge, lorsque la phase passe de cubique à monoclinique, a été observé avec plusieurs types de sesquioxyde :  $Y_2O_3$  [5, 36],  $Lu_2O_3$  [37],  $Gd_2O_3$  [38]. Il est attribué à un allongement de la liaison Eu-O ainsi qu'à une augmentation du nombre de coordination de 6 à 8 de l'ion europium [36, 39]. L'ion europium est une sonde structurale sensible à son environnement, un changement de phase de la matrice entraîne une modification des niveaux d'énergie des transitions de l'ion luminescent. En fonction de la longueur d'onde d'excitation, on sélectionne l'émission de l'ion europium dans l'une ou l'autre phase. Une excitation comprise entre 320 nm et 280 nm favorise l'émission des ions europium dans un environnement monoclinique, une excitation autour de 220 nm ceux dans un environnement cubique. A 260 nm, on excite

la bande de transfert de charge de la phase cubique et monoclinique. Nous avons choisi cette longueur d'onde d'excitation car elle nous permet d'étudier la présence et l'évolution des structures occupées par les agrégats dans la matrice de  $Gd_2O_3$ .

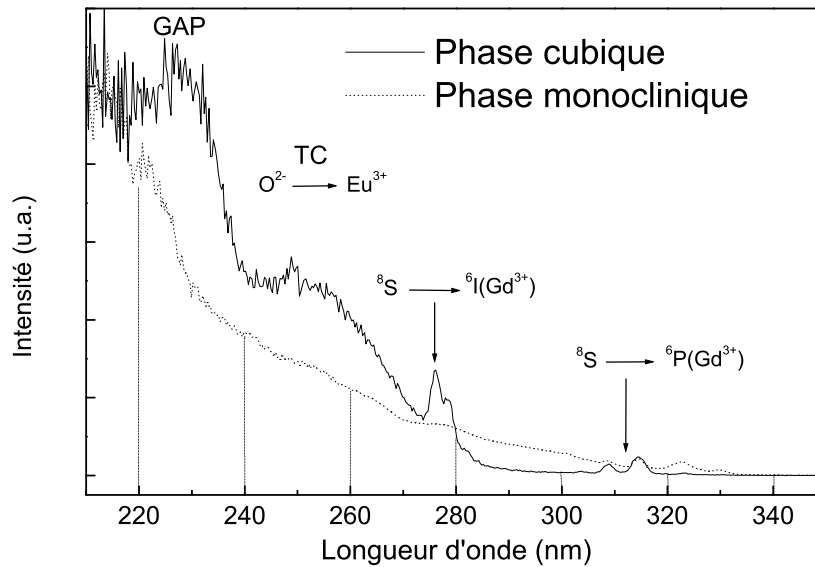


FIG. 2.2 – Spectres d'excitation de poudres de  $Gd_2O_3$  :  $Eu^{3+}$  dopées à 10%, longueur d'émission centrée sur la transition  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  : 611.6 nm pour la phase cubique et 614.5 nm pour la phase monoclinique.

## 2.2.2 Luminescence de l'ion europium dans la matrice de $TiO_2$

Les ions europium présents à la surface des agrégats sont susceptibles de diffuser dans la matrice [17, 19]. Il faut pouvoir le détecter si cela se produit. Nous avons pour cela réalisé des films sol-gel de  $TiO_2$ , dopés par des ions  $Eu^{3+}$  avec un rapport molaire de 2.5% afin d'étudier leurs propriétés de fluorescence en fonction de leurs états de cristallisation. Lorsque la couche est amorphe, le spectre d'émission est composé de trois larges bandes d'intensité croissante positionnées respectivement à 580 nm, 592 nm et 613 nm (figure 2.3). Lorsque la couche cristallise en phase anatase à partir de 400°C [40, 41, 42, 43], les bandes larges sont remplacées par deux raies situées à 618 nm et 626 nm. La raie à 618 nm, la plus intense, et la raie à 626 nm correspondent aux transitions dipolaires électriques  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  de l'ion  $Eu^{3+}$  (figure 2.3). Le spectre de la figure 2.3 correspond à la forme observée, dans la littérature, pour des films sol-gel de même composition, malgré un décalage de 4 nm vers le bleu de la raie la plus intense [44, 45, 46, 47]. Nous avons enregistré le spectre d'excitation, mais malheureusement l'intensité de l'émission est trop faible pour obtenir un résultat présentable. Cependant, la figure 2.4 montre les spectres obtenus en excitant à 280 nm, 320 nm et 360 nm.

Dans la littérature on trouve que la longueur d'excitation favorable est comprise entre 300 nm et 440 nm [46, 48, 49]. Frindell et al. rapporte une bande de transfert de charge avec un maximum à 320 nm [50]. Les décalages en longueur d'onde des raies les plus intenses d'émission et d'excitation, varient en fonction des méthodes

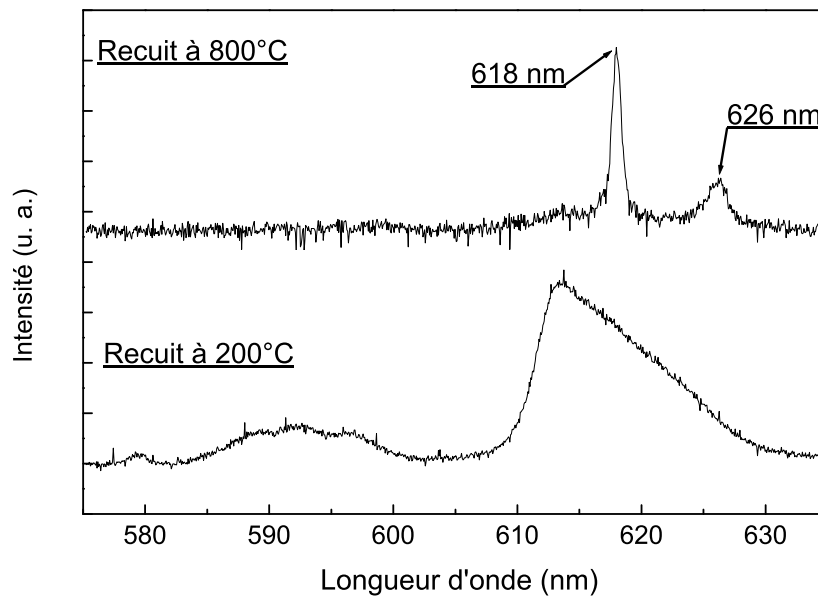


FIG. 2.3 – Spectres d'émission d'une couche sol-gel de  $TiO_2 : Eu^{3+}$  dopée à 2.5%, recuite à 200°C et 800°C ( $\lambda_{exc.} = 320 \text{ nm}$ ).

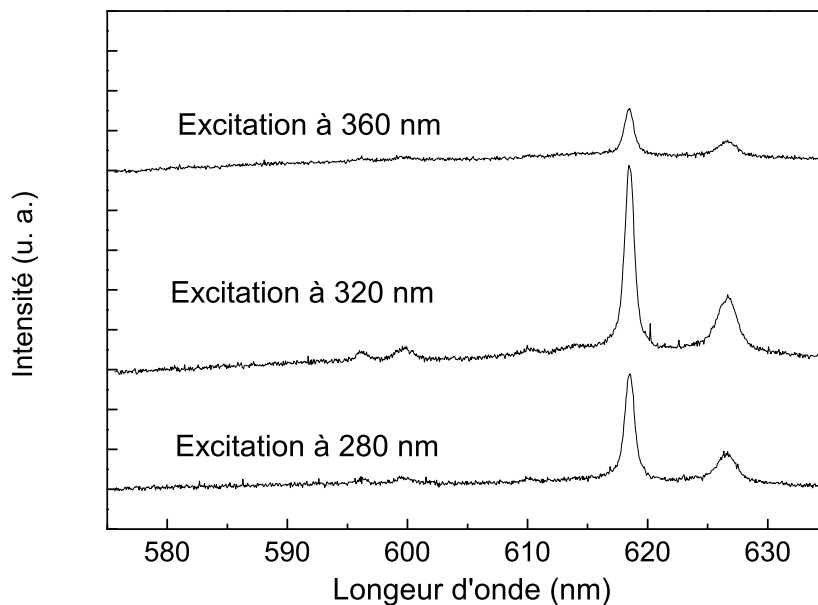


FIG. 2.4 – Spectres d'émission d'une couche sol-gel de  $TiO_2 : Eu^{3+}$  dopée à 2.5%, recuite 800°C, à plusieurs longueurs d'ondes d'excitations.

d'élaboration, de la taille des cristallites, du taux de dopage et du traitement thermique. Ainsi Conde-Gallardo et al. [51], observent une variation en longueur d'onde de la raie la plus intense de la transition dipolaire électrique entre 613.6 nm et 615. nm lorsque le dopage en  $Eu(NO_3)_3$  varie de 0.002% à 1%. Rocha et al. [46] constatent un décalage de 303 nm à 390 nm pour une augmentation du traitement thermique des échantillons de 25°C à 500°C. Avec notre dispositif expérimental, la longueur d'onde d'excitation la plus favorable pour exciter l'ion europium dans nos matrices sol-gel de  $TiO_2$  est située autour de 320 nm, la raie d'émission la plus intense de la transition dipolaire électrique est située à 618 nm .

## 2.3 Influence de l'environnement sol-gel sur les propriétés luminescentes des agrégats

### 2.3.1 Luminescence des agrégats après dépôt

Les spectres d'émission de films d'agrégats d'épaisseur théorique de 9 nm, déposés dans des conditions similaires sur des couches cristallisées de  $TiO_2$  et de  $Gd_2O_3$  sont présentés sur la figure 2.5. Les spectres sont identiques et représentatifs de la quasi totalité des films d'agrégats et ce quelque soit le substrat et les caractéristiques de la matrice. On observe la présence de raies larges centrées sur 580 nm, 590 nm et 615 nm. Elles correspondent respectivement aux transitions  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ ,  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  et  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  de l'ion europium occupant des sites de géométrie très variés. L'ion europium, dans chaque agrégat, occupe un nombre important de sites de symétries différents (sites de volume, sites de surface). Le degré d'ordre dans chaque nanoparticule est faible, les raies d'émission sont donc larges [2, 5, 52, 53, 54, 55]. Le nombre d'ions europium en surface étant important, on pourrait s'attendre à observer des spectres d'émission différents en fonction de la composition des matrices au contact des agrégats. Or, les spectres sont similaires pour les deux dépôts. Les largeurs et les positions identiques des raies laissent à penser que l'environnement autour des agrégats est identique. Le même comportement est observé lorsque les agrégats sont sur des matrices amorphes. Ces raies larges sont caractéristiques de la luminescence des ions europium dans les nanoparticules de taille inférieure à 6 nm. On observe également ce type de spectre pour les matériaux amorphes.

David Nicolas dans son travail de thèse a constaté, par analyse XPS, une présence forte d'hydroxyde (32% !) dans des dépôts d'agrégats identiques [25, 26]. L'oxyde de gadolinium est fortement réactif aux liaisons O-H [56]. Ce processus d'hydrolyse augmente avec le temps d'exposition à l'humidité, on parle de passivation de surface. Kropp et al. ont reporté une diminution importante de l'intensité d'émission (facteur 20) lorsque ces liaisons sont présentes dans l'environnement proche des ions europium [57]. Elles ont la caractéristique d'avoir une fréquence de vibration multiple de la longueur d'onde d'émission des ions luminescents. Les états excités du niveau  ${}^5D_0$  se couplent alors aux vibrations hautes fréquences des liaisons O-H (entre 3 600  $cm^{-1}$  et 2 700  $cm^{-1}$ ), favorisant les transferts non radiatifs des ions europium [13, 14, 15]. La luminescence des ions europium en surface est donc faible et identique quelle que soit la nature de la matrice, car leurs surfaces sont hydrolysées avant d'être en contact avec les matrices. C'est pour cette raison que les spectres d'émission sont larges et identiques. A l'aide de mesures de cathodoluminescence in-situ sous très haut vide, David et al. ont pu enregistrer sur des agrégats identiques à notre étude les spectres d'émission sous forme de raies fines caractéristiques de la phase cubique

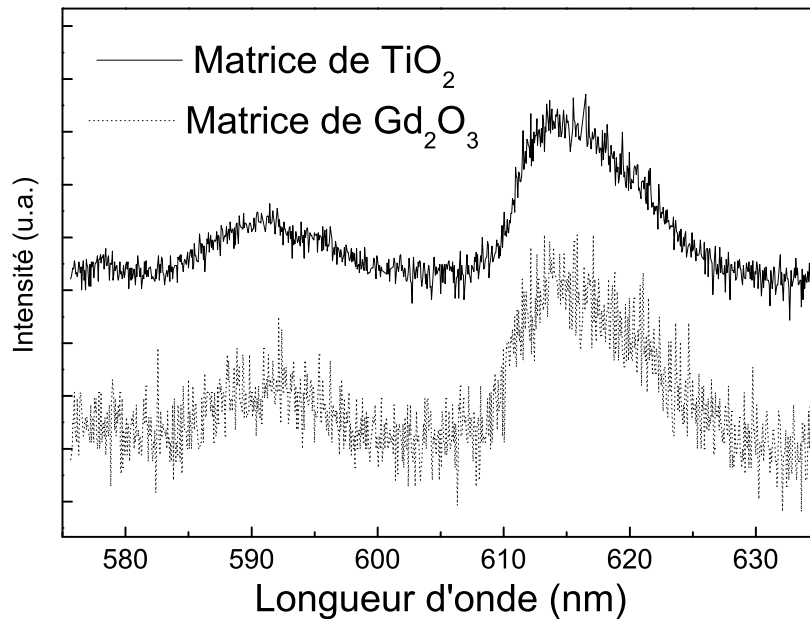


FIG. 2.5 – Spectres d’émission d’un dépôt d’agrégats de 9 nm d’épaisseur théorique sur une matrice cristallisée de  $TiO_2$  et de  $Gd_2O_3$  ( $\lambda_{exc.} = 260 \text{ nm}$ ).

et monoclinique. Ceci confirme l’élargissement des spectres d’émission par la pollution de surface des agrégats. Il n’est pas possible de s’affranchir de cette pollution pour deux raisons :

*Premièrement*, la présence de molécules d’eau dans l’enceinte de dépôt est inévitable. Pour un vide de type secondaire ( $10^{-6}, 10^{-7} \text{ Pa}$ ), la quantité de molécules dans la chambre de dépôt est d’environ  $10^7 \text{ molécules/cm}^3$ . Une première pollution a donc lieu durant le temps de vol des nanoparticules. On pourrait envisager de diminuer leur présence par un vide plus poussé, mais cela entraînerait une baisse du taux de dépôt, donc des temps d’exposition plus longs. D’autre part, un vide de trop bonne qualité pourrait engendrer des contraintes importantes dans les matrices amorphes par dégazage des couches sol-gel et provoquer des craquelures.

*Deuxièmement*, la préparation des échantillons avant introduction dans l’enceinte de dépôt participe à ce phénomène de pollution. Les surfaces des couches sol-gel sont nettoyées à l’éthanol avant d’être placées dans l’enceinte dans le but de minimiser la présence de particules néfastes au dépôt d’une couche supérieure. La surface des films comporte donc des traces de molécules organiques (alcools) et d’eau (exposition à l’air ambiant). Ces éléments participent au processus d’hydrolyse des nanoparticules. Il existe des traitements de surface pour réduire la proportion de ces éléments comme par exemple l’abrasion ionique. Cette technique permet d’éliminer les premières couches atomiques de surface en arrachant les atomes par bombarde-

ment d'ions Argon (énergie de quelques keV). Pour autant, on pense que l'efficacité de ce type de procédé serait limitée dans notre cas, car une forte proportion d'éléments organiques est présente à l'intérieur même de nos matrices. On peut éviter ce phénomène en traitant nos films à plus haute température afin de densifier et éliminer en grande partie les éléments organiques, mais on perd alors les propriétés de guidage optique de nos matériaux.

Il n'est donc pas possible de s'affranchir de la contamination de la surface des agrégats et des matrices par une couche de composés O-H. L'énergie cinétique des agrégats ( $600 \text{ m.s}^{-1}$ ) est insuffisante pour détruire ces couches de passivation. Les agrégats ne peuvent être en contact direct avec la matrice après dépôt.

Malgré ce phénomène d'hydrolyse des agrégats durant leur élaboration, cette technique de dépôt reste intéressante pour notre étude. Elle permet l'élaboration de nanoparticules de faibles dimensions ( $<4 \text{ nm}$ ) avec une distribution de taille très étroite ( $\pm 1 \text{ nm}$ ). Ces faibles dimensions favorisent les interactions de surface et la faible distribution de taille permet une étude fine des effets liés à la taille. De plus, la faible vitesse de dépôt permet de garder la structure cubique des agrégats, pouvant être utilisé comme germe de nucléation, et de ne pas endommager les matrices. Enfin, cette technique fixe de façon très précise la taille, l'épaisseur et l'emplacement du dépôt sur nos échantillons. L'ensemble de ces caractéristiques est difficile à réunir avec d'autres techniques de dépôt comme par exemple la déposition par évaporation chimique (CVD) [58], pyrolyse par spray [59] ou d'autres méthodes chimiques d'élaboration de nanoparticules comme la synthèse colloïdale [2].

En résumé, la luminescence des ions europium dans les agrégats de  $Gd_2O_3$  ne permet pas de caractériser la structure des couches sol-gel sur lesquelles ils sont déposés en raison de la présence des liaisons O-H à leurs surfaces. Les ions europium ont une luminescence faible et identique quelque soit la matrice. Il est donc nécessaire d'éliminer ces liaisons pour étudier les interactions agrégats/matrice. La solution consiste à rompre celles-ci par traitements thermiques post-déposition. Une grande partie des espèces organiques est ainsi éliminée par calcination, traitements thermiques supérieurs à  $450^\circ\text{C}$ , pour des films sol-gel de  $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$  [60, 61]. Nous procéderons donc aux recuits de nos échantillons après dépôt dans ce but.

### 2.3.2 Agrégats au contact d'une matrice de $Gd_2O_3$ .

Nous avons opté pour une matrice de composition identique aux agrégats, afin de favoriser les interactions entre les deux composés. On s'attend à observer une croissance de la matrice autour des nanoparticules, jouant le rôle de germes de cristallisation. L'influence de l'état de cristallisation de la couche ainsi que la localisation du dépôt d'agrégats (dans ou sur la matrice) sont examinés à travers la luminescence des ions europium. L'état de cristallisation de la matrice est fixé par traitement thermique. Une couche d'agrégats d'épaisseur théorique de  $9 \text{ nm}$  est déposée sur une couche de  $Gd_2O_3$  amorphe (recuite à  $400^\circ\text{C}$ ) ou cristallisée (recuite à  $800^\circ\text{C}$ ). Le dépôt d'agrégat est laissé à la surface de la matrice ou bien recouvert d'une seconde couche de  $Gd_2O_3$  avant d'être recuit à  $600^\circ\text{C}$  et  $1\,000^\circ\text{C}$ . Les spectres d'émission sont enregistrés après chaque traitement thermique.

Les agrégats déposés sur les matrices de  $Gd_2O_3$  ont une structure cubique. Ce-

pendant le spectre d'émission des nanoparticules après dépôt est constitué de bandes larges. Leurs dimensions (inférieures à 4 nm) ainsi que la présence de liaisons O-H à leurs surfaces, créent des environnements de symétries très variées pour les ions europium [5, 9, 62]. Les spectres de luminescence sont identiques quelque soit le substrat. Dans le travail de thèse de Bruno Mercier [10, 63], précédant notre étude, un dépôt d'épaisseur théorique de 210 nm (élaboré dans des conditions comparables) a été déposé sur un substrat de LiF clivé et recuit par paliers successifs de 30 mn. Le spectre d'émission constitué de bandes larges s'affine avec la hausse du traitement thermique jusqu'à devenir similaire au massif pour un recuit à 500°C (figure 2.6). La couche d'agrégats cristallise à plus basse température qu'une couche sol-gel de  $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$  (700°C). Les coûts énergétiques sont moindres pour agréger les nanoparticules comparés aux coûts de formation et de croissance de cristallites dans une matrice amorphe. L'écart de température (300°C) correspond à la croissance

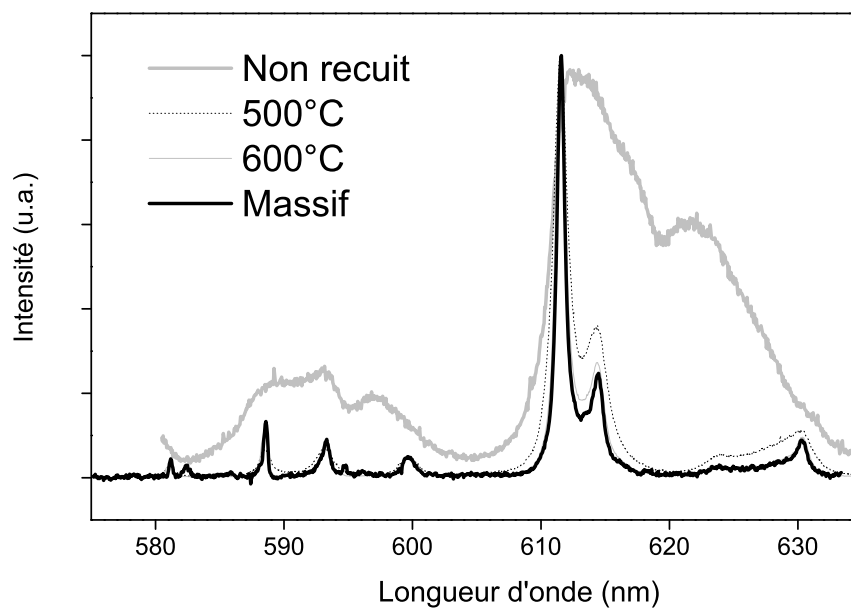


FIG. 2.6 – Spectre d'émission à 10K d'un dépôt d'agrégats de 210 nm d'épaisseur théorique déposé sur une matrice de LiF clivée puis recuit à 400°C, 500°C et 600°C, excitation à 190 nm sauf pour le massif 210 nm. Source : thèse de Bruno Mercier 2005 [63].

des cristaux cubiques dans la couche sol-gel. Le spectre d'émission de la couche sol-gel est similaire à celui du massif lorsque les cristallites ont une taille supérieure à 10 nm [64]. En traitant thermiquement les échantillons après dépôt, on détruit l'enveloppe d'hydroxyde présente autour des agrégats par calcination. On favorise ainsi les interactions avec leurs environnements. Le traitement thermique permet également d'apporter l'énergie nécessaire à la croissance des structures cubiques par agrégation des nanoparticules.

#### *Traitement thermique post-déposition à 600°C*

Les spectres de luminescence des agrégats déposés sur la matrice de  $Gd_2O_3$  (amorphe ou cristallisé) sont similaires au massif après recuit à 600°C (spectres b et c, figure 2.7). Les liaisons hydroxydes ont été éliminées, favorisant l'agglomération des



agrégats sur des longueurs supérieures à 10 nm. Ils ont un comportement similaire aux observations faites précédemment. Cependant, lorsque le dépôt est recouvert d'une seconde couche sol-gel (spectre d, figure 2.7), le spectre d'émission est plus proche de celui d'agrégats non recuits que du massif. Les raies restent larges, l'environnement des ions europium est donc d'une grande complexité. La couche supérieure n'est pas favorable à la croissance des cristaux cubiques dans le dépôt d'agrégats, on peut penser qu'elle fige la mobilité des nanoparticules.

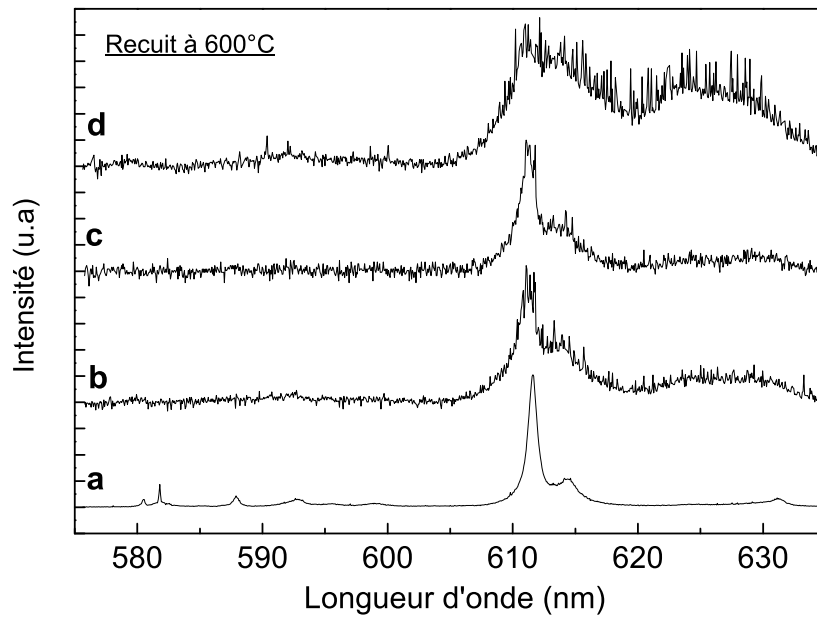


FIG. 2.7 – Spectres d'émission d'une poudre cubique de  $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$  (a), d'un dépôt d'agrégats de 9 nm d'épaisseur théorique sur une matrice sol-gel de  $Gd_2O_3$  cristallisée (b), amorphe (c) et recouvert d'une seconde couche sol-gel de  $Gd_2O_3$  (d). Les échantillons b, c et d sont recuits à 600°C pendant 30 min ( $\lambda_{exc.} = 260$  nm).

#### *Traitement thermique post-déposition à 1 000°C*

Un traitement thermique à une température supérieure à 600°C devrait augmenter la taille des cristaux ou permettre la transition de la phase cubique à monoclinique. Cette phase a été observée pour des recuits supérieurs à 1 100°C [65], ou en phase minoritaire dans des films sol-gel  $Gd_2O_3$  non dopés cubiques à partir de 900°C [66]. Or, le spectre d'émission du dépôt d'agrégats non recouvert sur une matrice cristallisée est comparable pour un recuit à 600°C et 1 000°C (spectres b, figures 2.7 et spectre b figure 2.8). Il n'y a pas de différences significatives, si ce n'est une meilleure cristallisation pour l'échantillon recuit à 1 000°C. A 600°C, la couche d'agrégat est déjà agglomérée. Cette observation est cohérente avec les observations faites par Bruno Mercier [10].

Nous n'observons pas le même comportement pour le dépôt d'agrégat déposé sur une matrice amorphe (spectre c, figure 2.8). Une raie située à 614.5 nm apparaît. En comparant avec le spectre d'émission d'une poudre monoclinique de  $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$ , on constate que cette raie correspond à l'émission des ions europium dans des sites de structure monoclinique. De plus l'intensité de la raie associée aux sites cubiques

diminue (611,6 nm). Les ions europium sont donc présents dans ces deux environnements différents. Le Luyer et al. [66] ont observé dans des couches sol-gel de  $Gd_2O_3$  élaborées par dip-coating la coexistence de cristallites cubiques (largeur de 5 nm à 10 nm) et monocliniques minoritaires (largeur environ 50 nm). Ces observations ont été faites sur des couches recuites à 900°C pendant 60 minutes. Les conditions de réalisation de nos échantillons sont très proches. Il est donc raisonnable de supposer la présence de ces deux phases dans nos matrices lorsqu'elles sont recuites à 1 000°C. La phase monoclinique apparaît car une partie des ions europium issus des agrégats diffusent dans la matrice lorsque les agrégats sont déposés sur une couche amorphe. D'après notre étude, ce phénomène de diffusion n'est pas observé lorsqu'au départ les agrégats sont déposés sur une couche déjà cristallisée (spectres b, figure 2.7 et 2.8). Ainsi la matrice cristallisée serait imperméable aux processus de diffusion des ions europium. Enfin, il est à noter que ce phénomène est de moins en moins observable quand l'épaisseur théorique de la couche d'agrégats augmente, car il est délicat de détecter la luminescence des ions europium présents dans la matrice à travers un dépôt trop épais ou/et la luminescence des ions dans les agrégats masque celle des ions ayant diffusés.

On s'attend donc à observer une plus grande diffusion lorsque le dépôt d'agrégats est recouvert d'une seconde couche sol-gel avant recuit. Le spectre de luminescence devrait donc être composé de deux séries de raies appartenant aux structures cubiques et monocliniques. Or, on observe seulement la présence de la phase cubique émettant un signal très intense comparée aux autres spectres (spectre d, figure 2.8). Des études effectuées au laboratoire ont montré qu'il est possible d'obtenir des films sol-gel seulement de structure cubique lorsqu'on dope la solution avec des ions europium. Nous l'avons également observé en dopant la matrice à 2.5% en ions europium. Leur présence favorise la croissance de cristaux uniquement cubiques. Les ions luminescents diffusent largement dans la matrice avant sa cristallisation (700°C). La diffusion des ions europium dans la couche supérieure lors du recuit a un effet comparable au dopage de la solution.

### 2.3.3 Agrégats au contact d'une matrice de $TiO_2$

Dans l'étude précédente, nous avons constaté que les ions europium constituant les agrégats de  $Gd_2O_3$  :  $Eu^{3+}$  diffusent dans la matrice, avant que celle-ci ne cristallise (700°C). Le phénomène de diffusion est dépendant de la structure de la matrice de  $Gd_2O_3$ . Il est quasi-nul pour une matrice cristallisée, maximum lorsque les agrégats sont recouverts d'une couche sol-gel. Ce résultat amène à s'interroger sur les conséquences de la diffusion sur la structure même des agrégats et à quelle température débute ce processus. L'europium et le gadolinium ont des propriétés physiques très proches : même valence (3+) et rayons atomiques comparables ( $r_{Gd} = 0.97$  nm,  $r_{Eu} = 0.98$  nm). Les ions gadolinium diffusent-ils également dans la matrice ?

Il n'est pas possible de le savoir lorsque la matrice est de composition identique aux agrégats. Afin de répondre à ces questions, la matrice de  $Gd_2O_3$  est remplacée par une matrice de  $TiO_2$ . Les paramètres de dépôt sont identiques à l'étude précédente. Les agrégats sont déposés sur des matrices amorphes ou cristallisées sans être recouverts si ce n'est pas précisé. Les traitements thermiques sont adaptés à la température de cristallisation de la matrice : 200°C, 400°C, 600°C et 1 000°C.

*Traitement thermique post-déposition à 200°C*

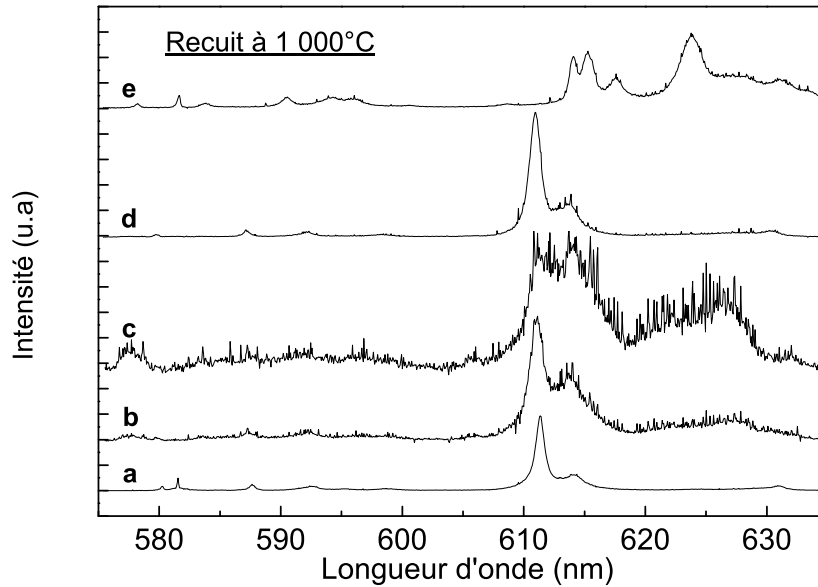


FIG. 2.8 – Spectres d’émission d’une poudre cubique de  $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$  (a), d’un dépôt d’agrégats de 9 nm d’épaisseur théorique sur une matrice sol-gel de  $Gd_2O_3$  cristallisée (b), amorphe (c) et recouvert d’une seconde couche sol-gel de  $Gd_2O_3$  (d). Les échantillons b, c et d sont recuits à 1 000°C pendant 30 min ( $\lambda_{exc.} = 260 \text{ nm}$ ). Spectre d’émission d’une poudre monoclinique de  $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$  ( $\lambda_{exc.} = 320 \text{ nm}$ )(e).

Les spectres d’émission sont légèrement différents. Les bandes de luminescence sont plus larges pour le dépôt d’agrégats en contact avec une matrice amorphe que cristallisée (spectres a, figure 2.10). Cette différence est probablement due à une hydrolisation après dépôt plus importante dans le premier cas. La matrice amorphe participe à ce processus en cédant des liaisons O-H présentes à sa surface. Ce phénomène est plus atténué dans le second cas, car la matrice a été traitée à plus de 450°C avant dépôt des agrégats.

#### *Traitement thermique post-déposition à 400°C*

Les bandes d’émission s’élargissent (spectres b, figure 2.10). Dans le cas où la matrice est cristallisée, la bande centrée à 614 nm se déplace légèrement vers les petites longueurs d’onde, une seconde bande de moindre intensité apparaît aux environs de 625 nm. Le rapport d’intensité entre la bande 613 nm et 625 nm vaut 0.6. Cette bande est soit attribuée aux effets de surface [5, 9, 26, 62, 67], soit au désordre de la phase cubique [55, 68].

Lorsque la matrice est amorphe, la bande s’élargit en se décalant vers les grandes longueurs d’ondes.

#### *Traitement thermique post-déposition à 600°C*

L’énergie thermique est suffisante pour cristalliser entièrement le dépôt d’agrégats lorsqu’il est en contact avec une matrice de  $Gd_2O_3$  cristallisée (spectres b, figure 2.7). Nous n’observons pas le même comportement avec la matrice de  $TiO_2$ .

Les agrégats déposés sur une matrice amorphe ont un spectre plus large qu’à

200°C. Le nombre de sites de symétries différentes occupés par les ions luminescents augmentent en dépit du fait que la matrice soit recuite à une température supérieure à sa température de cristallisation. Le spectre d'émission est caractérisé par les deux bandes larges et la présence de deux raies situées à 610 nm et 630 nm. La position du premier pic a été attribuée aux ions europium présents à la surface des agrégats [9]. Un autre pic apparaît de manière plus significative à 592 nm par rapport au recuit à 400°C. Il y a une modification structurale, autour des ions europium, qui s'écarte de la phase cubique ou monoclinique. A cette température, une matrice sol-gel de  $TiO_2$  cristallise en phase anatase. D'après la littérature [17, 19], les ions  $Eu^{3+}$  pourraient migrer dans la matrice de  $TiO_2$  durant le traitement thermique. La diffusion des ions luminescents dans la matrice est une hypothèse cohérente avec les observations faites précédemment. Pour un dépôt d'agrégats piégés entre deux couches sol-gel de  $TiO_2$  (spectre d, figure 2.9), une raie intense située à 618 nm se superpose à la bande large positionnée à 615 nm. Elle correspond à la présence de l'ion luminescent dans la matrice de  $TiO_2$  (spectre b, figure 2.9). Nous avons alors élaboré un échantillon similaire recouvert d'une couche fine de  $TiO_2$  (20 nm), recuit dans un four RTA (Rapid Thermal Annealing). Le traitement thermique s'effectue sous lampe infrarouge à 630°C pendant 5s (temps de montée et de descente de 20 s et 30 s respectivement)(spectre c, figure 2.9). Le spectre obtenu (spectres c, figure 2.10) est similaire au précédent (spectres d, figure 2.10), donc le processus de diffusion des ions  $Eu^{3+}$  est rapide, ou/et il suffit que l'ion diffuse d'une ou deux mailles dans le  $TiO_2$  pour que le phénomène soit visible. Pour le dépôt d'agrégats présent sur la matrice cristallisée et non recouvert, le rapport d'intensité des raies 613 nm et 625 nm a diminué, il passe à 0.4. La raie à 625 nm s'est légèrement déplacée vers le bleu. L'environnement des ions europium tend à s'ordonner en phase cubique. Le phénomène de diffusion est moins important, comme cela a été observé pour les matrices de  $Gd_2O_3$ .

#### *Traitement thermique post-déposition à 800°C*

Les spectres d'émission des agrégats déposés sur une couche amorphe recouverts ou non, ne correspondent plus à l'occupation de l'ion europium dans une structure cubique. La raie d'émission la plus intense  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  située à 612 nm diminue alors que celle correspondant à la transition  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  à 588 nm augmente en intensité. Il y a donc une modification structurale de l'environnement de l'europium. Ce spectre correspond à une phase mixte composée de l'oxyde de gadolinium et du titane, appelée phase pyrochlore [69]. Cette phase a été identifiée également par diffraction par rayons X sur un échantillon comportant une épaisseur théorique d'agrégats d'environ 60 nm, piégée entre deux couches de  $TiO_2$  recuite à 1 000°C, ayant un spectre de luminescence identique. Le cliché de diffraction en angle  $2\theta$  est composé de 6 pics coïncidants à la phase pyrochlore [70](ICDD : 00-054-0180)(figure 2.11) : 15.0°, 30.4°, 35.2°, 38.5°, 50.7° et 60.2°. Une nouvelle phase se forme constituée d'éléments appartenant à la matrice et aux agrégats, le composé ternaire  $Gd_2Ti_2O_7 : Eu^{3+}$  de structure pyrochlore. Pang et al. [71] observent un spectre similaire de diffraction pour une couche sol-gel de  $Gd_2Ti_2O_7 : Eu^{3+}$  de 120 nm recuite à 1 000°C. Ceci est la preuve de la diffusion des ions gadolinium dans la matrice, de la formation d'un composé ternaire stoechiométrique. Les spectres d'émission et le cliché de diffraction sont en accord avec la littérature. Le chapitre 3 sera consacré à l'élaboration de la phase pyrochlore par interdiffusion de l'oxyde de  $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$  dans une matrice de  $TiO_2$ .

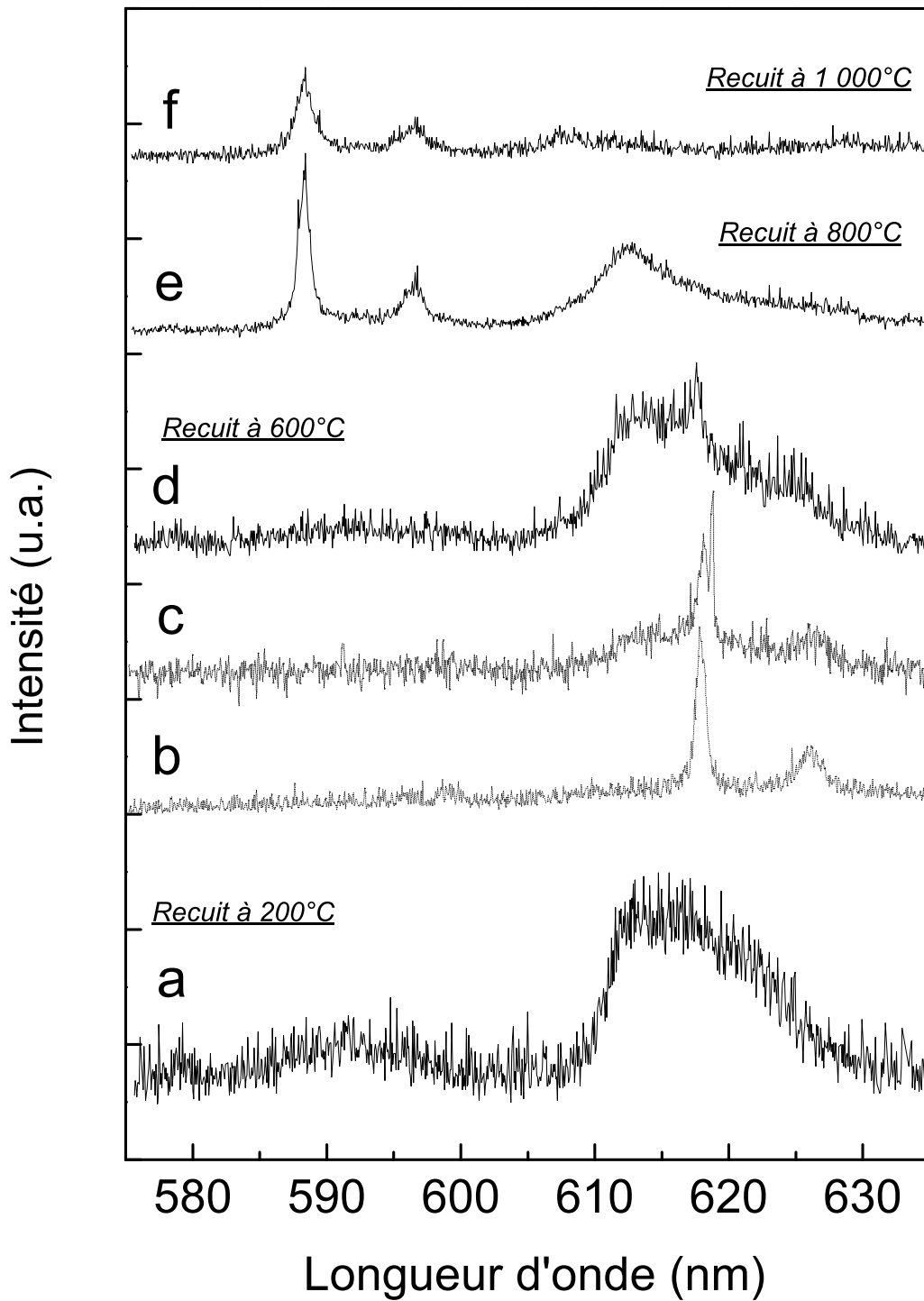


FIG. 2.9 – Spectres d'émission d'un dépôt d'agrégats de 9 nm d'épaisseur théorique sur une matrice de  $TiO_2$  amorphe, recouvert d'une seconde couche puis recuit à : 200°C (a), 600°C (c & d), 800°C (e) et 1 000°C (f) ( $\lambda_{exc.} = 260 \text{ nm}$ ). Spectre de luminescence d'une couche sol-gel de  $TiO_2 : Eu^{3+}$  recuite à 600°C (b) ( $\lambda_{exc.} = 320 \text{ nm}$ ).

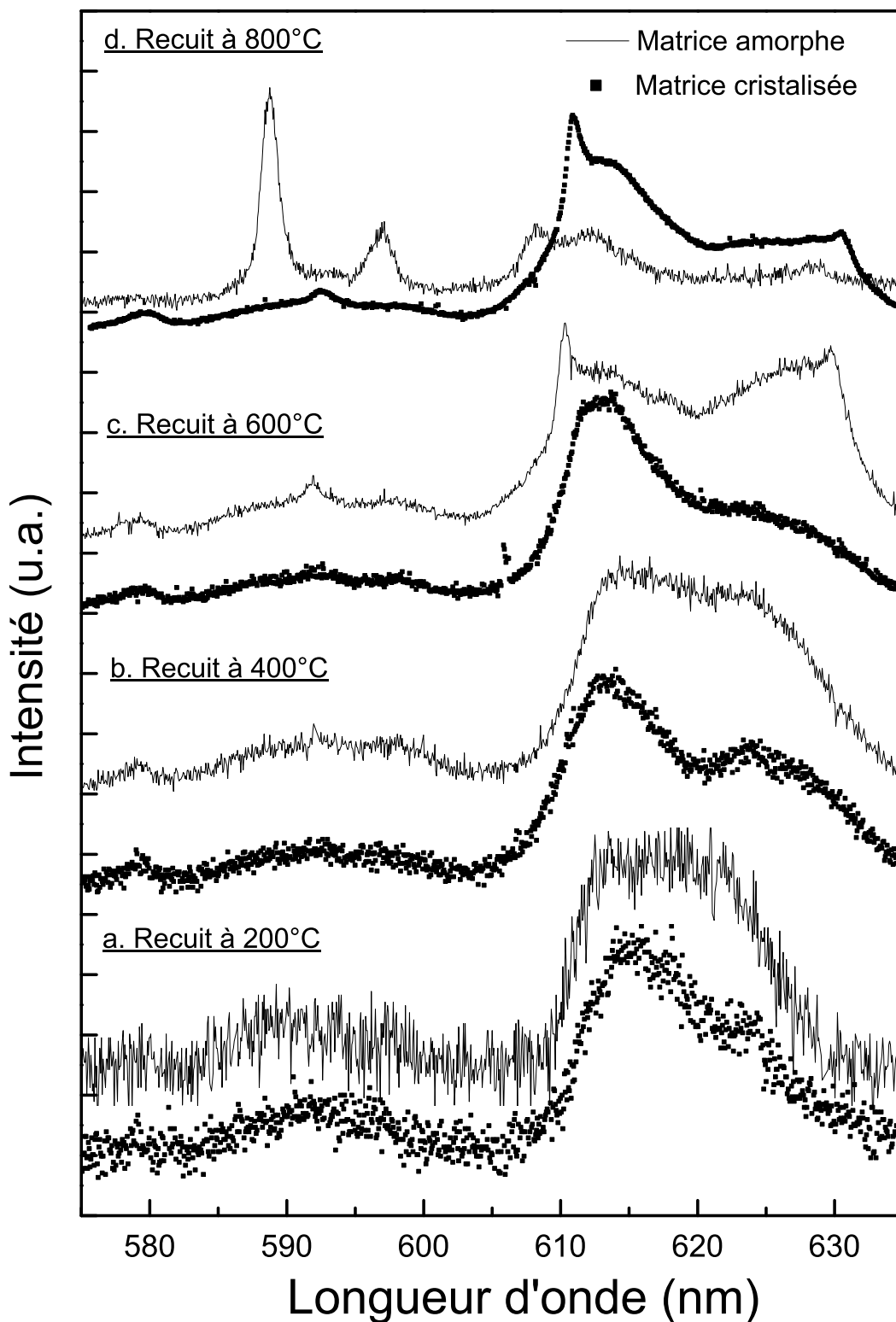


FIG. 2.10 – Spectres d'émission d'un dépôt d'agrégats de 9 nm d'épaisseur théorique sur une matrice sol-gel de  $TiO_2$  amorphe ou cristallisée en fonction de la température de recuit des échantillons : 200°C (a), 400°C (b), 600°C (c) et 800°C (d) ( $\lambda_{exc.} = 260\text{ nm}$ ).

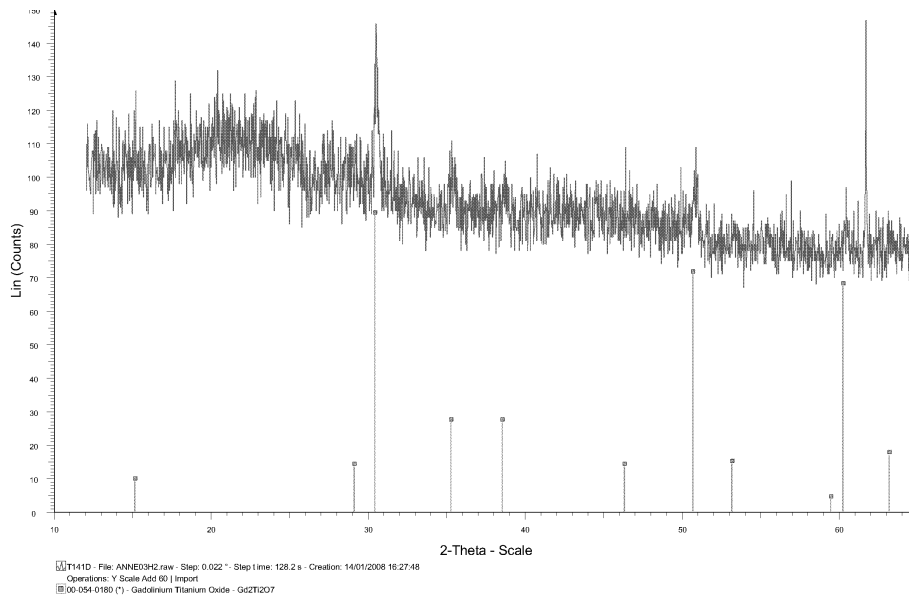


FIG. 2.11 – Cliché de diffraction par rayons X d’un dépôt de 60 nm d’agrégats d’épaisseur théorique dans une couche de  $TiO_2$  recuite à 1 000°C.

En revanche, avec le dépôt d’agrégats déposé sur la matrice cristallisée et recuit à 800°C, le spectre de luminescence ne correspond pas à la phase pyrochlore (spectre d, figure 2.10). La diffusion des ions  $Eu^{3+}$  et  $Gd^{3+}$  dans la matrice est moins efficace dans les couches sol-gel cristallisées, conformément aux observations faites dans l’étude précédente.

### 2.3.4 Discussion

Nous avons constaté la présence d’une couche d’hydroxyde à la surface des agrégats durant leur élaboration qui isole les nanoparticules de leur environnement. Les spectres de luminescence sont identiques après dépôt, quelque soit la nature de la matrice. Ils sont constitués de bandes larges car les atomes de surface occupent des sites de basse symétrie. Il a été nécessaire d’éliminer cette couche par traitement thermique pour observer l’influence de l’environnement. Le spectre de luminescence des agrégats évolue alors en fonction de deux paramètres : le traitement thermique et l’environnement.

Les liaisons O-H se dégradent à partir d’un traitement thermique de 400°C. Pour des recuits supérieurs, les spectres d’émission s’affinent. Les ions constituant les agrégats de  $Gd_2O_3$  :  $Eu^{3+}$  diffusent plus aisément dans la matrice lorsqu’ils sont au contact d’une couche sol-gel amorphe que cristallisée. Les agrégats interagissent fortement avec leurs milieux, leur structure s’en trouve modifiée. La diffusion est un processus lié à la rupture des liaisons entre les atomes. Il est évident que le nombre de liaisons atomiques est moins important pour les atomes présents à la surface. À l’échelle nanométrique, la proportion d’atomes présents à la surface d’un matériau tend à être majoritaire. Donc l’énergie libre est plus grande pour les atomes de surface par rapport à ceux de volume, elle est plus importante pour des systèmes nanométriques que microscopiques. L’énergie nécessaire pour rompre les liaisons ato-

miques d'une structure cristallisée nanométrique baisse lorsque sa taille diminue [72]. La nature de l'interface joue également un rôle primordial dans la diffusion. Zhong et al. [18] constatent la fusion de nanoparticules de platine des 600°C au lieu de 1769°C pour le massif. L'épaisseur de la couche fusionnant à la surface dépend de la taille de l'agrégat. Les premières couches externes fusionnent de l'extérieur vers l'intérieur jusqu'à fusion de l'ensemble de l'agrégat [73]. Leur comportement ne dépend pas seulement de leur taille mais également de leur structure et du changement du rapport d'enthalpie de l'interface agrégats/matrice [72]. La température de fusion d'une particule sphérique est prédite par le modèle thermodynamique classique de la goutte liquide [74, 75] :

$$\frac{T_m}{T_0} = 1 + \frac{3(\sigma_{lm} - \sigma_{sm})}{\rho L_0 r} \quad (2.1)$$

avec,

- $T_m$ , température de fusion de l'agrégat ;
- $T_0$ , température de fusion du massif ;
- $\sigma_{lm}$ , énergie d'interface liquide matrice-agrégat ;
- $\sigma_{sm}$ , énergie d'interface solide matrice-agrégat ;
- $\rho = (\rho_s + \rho_l)/2$ ,  $\rho_s$  et  $\rho_l$  sont respectivement les densités solide et liquide des agrégats ;
- $L_0$ , chaleur latente de fusion ;
- $r$ , rayon de l'agrégat sphérique.

L'énergie d'interface matrice-agrégat n'est pas une donnée connue. Nous ne pouvons donc pas calculer la température théorique de fusion des nanoparticules de  $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$ . Expérimentalement, on observe la désagrégation des nanoparticules entre 400°C et 800°C. Les ions constituant les agrégats de  $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$  diffusent dans les matrices sol-gel de  $TiO_2$  et de  $Gd_2O_3$  à partir de 400°C, dès l'élimination de la couche d'hydroxyde. La diffusion est plus rapide et se produit à plus basse température lorsque l'environnement n'est pas cristallisé.

Jia et al. [17] observent un comportement similaire avec des nanoparticules de  $Y_2O_3$  dopées par des ions terres rares de  $Tb^{3+}$  et  $Ce^{3+}$  incluses dans des matrices sol-gel de  $SiO_2$  (recuit à 800°C pendant 2h). Le phénomène de diffusion est accentué lorsque le dopage augmente. Une phase mixte  $Y_2SiO_5$  se forme pour des recuits supérieurs. La fusion de nos agrégats est également totale avec l'environnement lorsqu'ils sont inclus dans une matrice sol-gel amorphe car nous observons la création d'une phase mixte stoechiométrique de structure pyrochlore. Hreniak et al. [19] constatent aussi l'apparition d'une phase mixte  $Lu_2Si_2O_7$  pour un recuit à 1350°C pendant 2 heures de nanoparticules de  $Lu_2O_3 : Eu^{3+}$  (tailles entre 7 et 15 nm) enrobées d'une poudre de  $SiO_2$ .

Lorsque la couche de passivation présente à la surface des agrégats de  $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$  est éliminée, leur structure initiale se désagrège par diffusion des atomes de surface dans la matrice pour des recuits supérieurs à 400°C. A 800°C, l'ensemble des agrégats ont diffusé et cristallisé dans la matrice. Les agrégats interagissent totalement avec leur environnement. A notre connaissance, ces températures sont parmi les plus basses mentionnées dans la littérature. Les méthodes d'élaboration employées en sont la cause. La méthode LECBD produit des agrégats purs de taille plus petite que les autres méthodes. La température de fusion des agrégats est donc plus basse. Les matrices sol-gel amorphes constituent des milieux très favorables aux phénomènes de diffusion car elles sont poreuses. De plus, l'utilisation de la technique du dip-coating pour recouvrir le dépôt de nanoparticules permet une surface maxi-



male d'interaction entre les deux éléments. Ce protocole d'élaboration est optimum pour diffuser un corps A dans une matrice B et créer des phases mixtes à des températures beaucoup plus basses par rapport aux méthodes classiques. Notre méthode d'élaboration est prometteuse pour l'étude de composés ternaires, sous forme de film mince.

## 2.4 Agrégats de $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$ sur ou dans des guides d'onde de $TiO_2$

Le procédé sol-gel permet la réalisation de couches guidantes de très bonne qualité optique. La qualité du guide d'onde sol-gel dépend de son état de cristallisation et de son homogénéité, deux paramètres contrôlables par la technique de dépôt par dip-coating. Nous souhaitons étudier l'influence du dépôt d'agrégats sur les propriétés de guidage de la matrice de  $TiO_2$  dans un premier temps, puis exciter les agrégats piégés dans la matrice guidante en configuration guidée dans un second temps afin de comparer cette technique à celle plus classique d'excitation en configuration rasante.

### 2.4.1 Influence du dépôt d'agrégats sur les pertes à la propagation

#### 2.4.1.1 Guide d'onde de $TiO_2$

Le nombre de couche nécessaire pour obtenir un mode de propagation est plus important pour un guide d'onde de  $Gd_2O_3$  (12 couches recuites à  $600^\circ C$ ) par rapport à un guide d'onde de  $TiO_2$  (1 couche à  $200^\circ C$ ). Nous avons donc opté pour l'utilisation de guide d'onde de  $TiO_2$  dans cette étude afin de simplifier l'élaboration de nos guides. De plus les couches sol-gel de  $TiO_2$  forment des guides d'onde d'excellentes qualités. La figure 2.12 montre une photographie de la propagation d'un faisceau laser ( $\lambda = 632.8 \text{ nm}$ ) sur une distance de 4.6 cm dans une matrice de  $TiO_2$ . Le guide

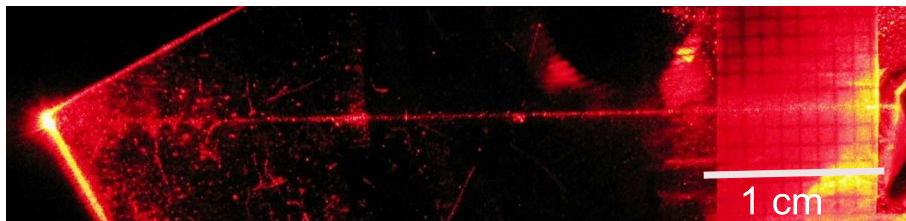


FIG. 2.12 – Propagation d'un faisceau laser de 632.8 nm dans une matrice de  $TiO_2$  recuite à  $200^\circ C$  sur une distance de 4.6 cm. Le couplage est réalisé à l'aide d'un prisme LaSF à haut indice à droite de la photographie.

est composé de deux couches de  $TiO_2$  recuites à  $200^\circ C$ . La mesure du coefficient d'atténuation est donnée par la formule :

$$\alpha [dB/cm] = - \left( \frac{10}{\Delta x} \right) \log \left[ \frac{I_{sc}(x + \Delta x)}{I_{sc}(x)} \right] \quad (2.2)$$

$I(x)$ , correspond à l'intensité de lumière diffusée dans le film mesurée par l'appareil photographique.

On trouve un coefficient d'atténuation d'environ  $(2 \pm 1)$  dB/cm [76]. La mesure du coefficient d'atténuation est délicate à réaliser. Le coefficient d'atténuation varie en fonction de la diffusion de la lumière sur la ligne de propagation. Cette diffusion n'est pas homogène comme on peut le constater sur la figure 2.13. Elle est due à la présence de particules étrangères dans le film et de rayures à la surface du guide. Le profil d'intensité obtenu avec le logiciel Spotlight dépend du positionnement et de la longueur du faisceau guidé étudié.

La configuration guidée est une méthode employée lorsqu'on souhaite minimiser

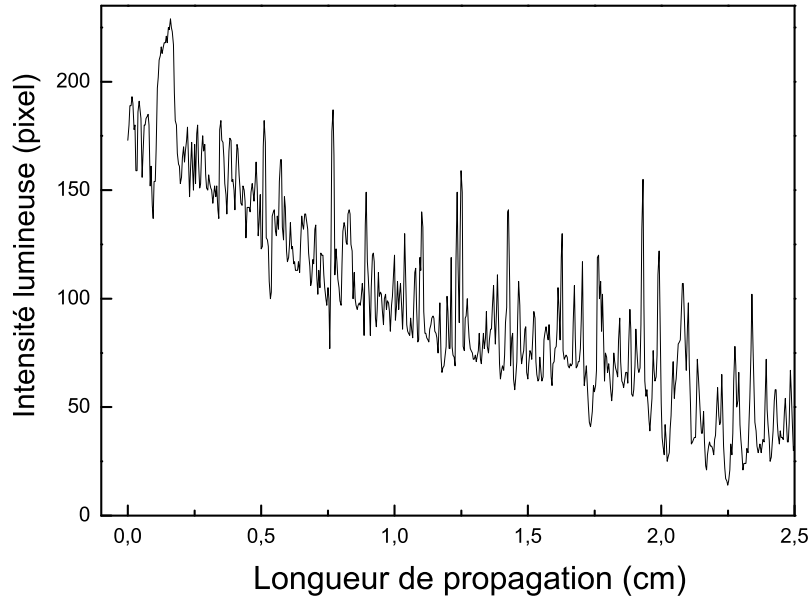


FIG. 2.13 – Intensité de la propagation du faisceau laser dans un guide d'onde de  $TiO_2$ .

l'influence du substrat. C'est une technique donnant de très bons résultats pour l'étude Raman de couches guidantes [21] mais aussi de fluorescence [22, 77]. La lumière est injectée dans le guide par couplage par prisme à angle droit. On peut injecter la lumière à partir de n'importe quel point de la surface et dans toutes les directions. C'est un avantage dans notre étude pour exciter les agrégats présents à la surface et dans la matrice de  $TiO_2$  au plus près et ainsi étudier le spectre d'émission, le signal Raman du dépôt.

### 2.4.1.2 Etude en configuration guidée des agrégats non recouverts au contact d'une matrice de $TiO_2$

Nous avons utilisé les propriétés de confinement de la lumière de la matrice pour exciter en configuration guidée un dépôt d'agrégats déposé sur une couche sol-gel. La propagation d'un faisceau laser ( $\lambda = 632.8$  nm) dans une couche de  $TiO_2$  est perturbée lorsque l'épaisseur du dépôt théorique est supérieure à 15 nm. La propagation est stoppée au niveau des agrégats. La condition de réflexion totale à l'interface n'est plus respectée car l'indice de réfraction du guide d'onde et du superstrat ne vérifie plus les conditions de propagation décrites dans le chapitre 1. La lumière diffuse dans la matrice au niveau du dépôt d'agrégats. C'est une configuration défavorable pour

exciter les agrégats. Nous allons donc recouvrir l'échantillon d'une seconde couche afin d'amener le faisceau laser jusqu'aux agrégats.

### 2.4.1.3 Etude en configuration guidée des agrégats recouverts au centre d'une matrice de $TiO_2$

Le recouvrement des nanoparticules par une seconde couche permet de positionner les agrégats au centre de la matrice. C'est la configuration optimale pour exciter les nanoparticules avec les modes de propagation  $TE_0$  et  $TM_0$ . En effet, l'énergie du faisceau exciteur est maximale au centre de la couche pour ces modes. Le faisceau laser ( $\lambda = 632.8$  nm) est stoppé au niveau des agrégats lorsque leur épaisseur théorique est supérieur à 5 nm (inférieure à une mono couche de matière) comme on peut le constater sur les figures 2.14 et 2.15. Nous avons donc choisi de déposer une épaisseur moins importante (3 nm) entre deux couches de  $TiO_2$  recuite à 400°C afin d'exciter l'ensemble des agrégats. Le laser utilisé pour exciter les agrégats est un laser Argon ( $\lambda = 514.5$  nm). Le signal d'émission est collecté perpendiculairement à la surface de l'échantillon [77]. Le rapport signal sur bruit est suffisant pour clairement identifier la présence des agrégats au sein de la couche malgré la longueur d'onde d'excitation défavorable utilisée (figure 2.17).

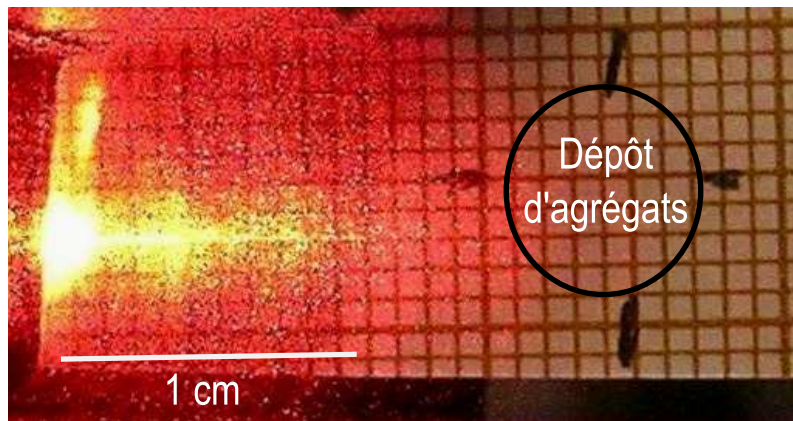


FIG. 2.14 – Propagation d'un laser à 632.8 nm dans une couche de  $TiO_2$  contenant un dépôt d'agrégats de  $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$  de 5 nm d'épaisseur théorique à 3 cm du dépôt. La zone du dépôt est localisée par le cercle noir.

## 2.4.2 Spectroscopie en configuration guidée

### 2.4.2.1 Signal Raman

Le spectre Raman est constitué de 5 bandes positionnées à  $138\text{ cm}^{-1}$ ,  $350\text{ cm}^{-1}$ ,  $614\text{ cm}^{-1}$ ,  $639\text{ cm}^{-1}$  et  $800\text{ cm}^{-1}$  (figure 2.16). La première est attribuée au mode  $E_g(\nu_6)$  de la phase cristalline  $TiO_2$  anatase. Son intensité et sa largeur à mi hauteur ( $32\text{ cm}^{-1}$ ) témoigne de la formation de cristallites de tailles réduites dans le guide. La présence de ces cristallites est confirmée par la raie à  $639\text{ cm}^{-1}$ , elle correspond au mode  $E_g(\nu_1)$  de la même phase [49, 78]. Deux bandes larges d'intensité plus faible (environ de 0.4) sont présentes de  $10\text{ cm}^{-1}$  à  $200\text{ cm}^{-1}$  et de  $200\text{ cm}^{-1}$  à  $550\text{ cm}^{-1}$ . Elles sont attribuées à la phase cubique du  $Gd_2O_3$  (groupe d'espace Ia3). Cependant, la première bande large est assignée au pic de boson du  $Gd_2O_3$  amorphe qui reflète

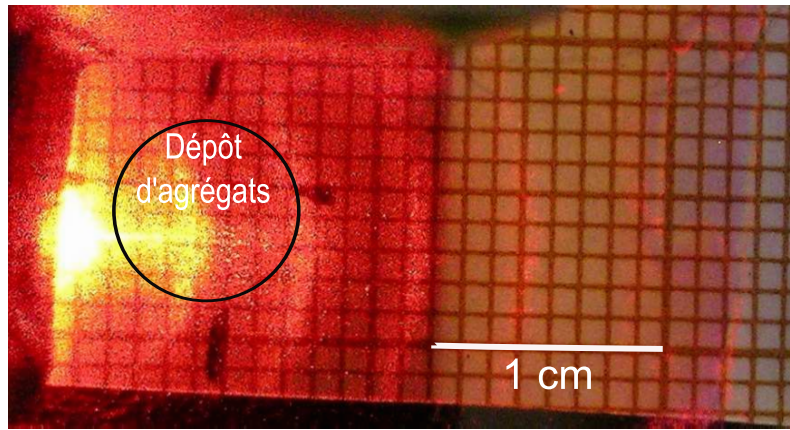


FIG. 2.15 – Propagation d'un laser à 632.8 nm dans une couche de  $TiO_2$  contenant un dépôt d'agrégats de  $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$  de 5 nm d'épaisseur théorique à moins de 1 cm du dépôt. La zone du dépôt est localisée par le cercle noir.

la présence d'une inhomogénéité à l'échelle du nanomètre [60]. La seconde bande est également attribuée à un environnement amorphe. L'environnement autour des ions gadolinium tend à être amorphe. Deux raisons sont possibles pour expliquer ce comportement. La première est la diffusion des ions gadolinium dans la matrice, la seconde est la présence nombreuse des ions gadolinium à l'interface agrégats/matrice qui ressentent majoritairement un environnement désordonné. Au vue des résultats précédents, la première explication semble la plus probable. Il est à remarquer que la matrice est majoritairement cristallisée en phase anatase. On ne peut détecter de manière formelle la présence de liaison Eu-O-Ti par la position des raies Raman, il n'y a pas de différence notable entre une matrice dopée ou non [49].

Il est à noter que le signal raman du  $TiO_2$  est plus intense que celui du  $Gd_2O_3$ . Nous n'observons pas de bande attribuée à la phase  $Gd_2Ti_2O_7$ , la température de recuit est trop basse. Si on l'augmente de 400°C à 600°C, le coefficient d'atténuation du guide est multiplié par un facteur 2 [79]. Il est donc délicat de détecter l'apparition de la phase pyrochlore de cette façon. On n'observe pas de bandes associées au substrat de silice, caractérisé par une large bande autour de 480  $cm^{-1}$  et une plus petite bande à 580  $cm^{-1}$ [21].

### 2.4.2.2 Spectre d'émission

Le spectre de la figure 2.17, correspond à l'émission des agrégats au sein de la matrice excitée en configuration guidée à 514.5 nm. Bien que la longueur d'excitation ne soit pas favorable, le rapport signal sur bruit est très bon compte tenu de la faible quantité de matière luminescente. Cette nouvelle technique donne d'excellents résultats dans la détection de très faible quantité de matière piégée dans une matrice guidante.

### 2.4.3 Avantages et inconvénients de la configuration guidée

La présence d'une monocouche d'agrégats de  $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$  entre deux couches sol-gel de  $TiO_2$  a été mise en évidence avec un rapport signal sur bruit faible sur la figure 2.17. C'est donc une technique à fort potentiel pour la détection de matière luminescente en très petite quantité dans des guides d'onde.

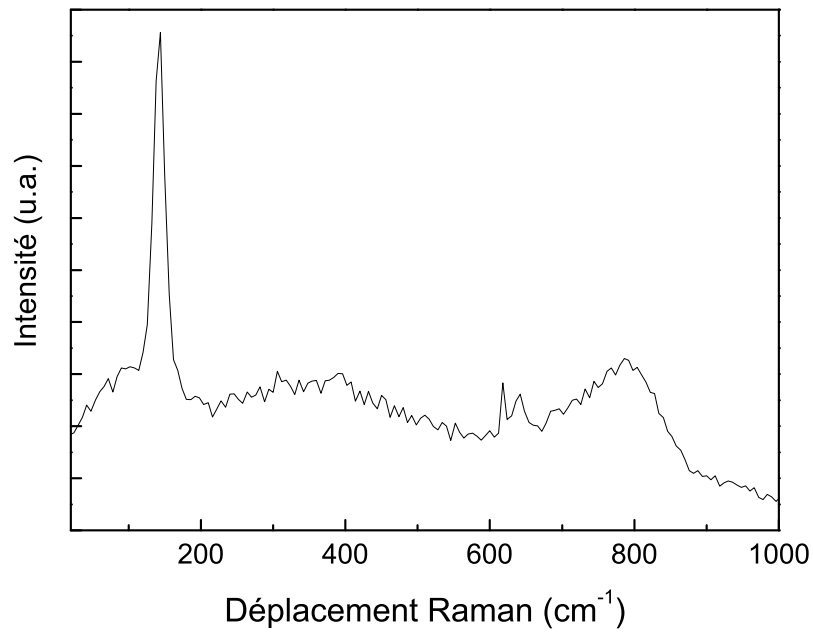


FIG. 2.16 – Spectre Raman d'un dépôt d'agrégats d'épaisseur théorique de 3 nm piégé au centre d'une matrice sol-gel de  $TiO_2$ , recuite à 400°C, en configuration guidée ( $\lambda_{exc.} = 514.5$  nm).

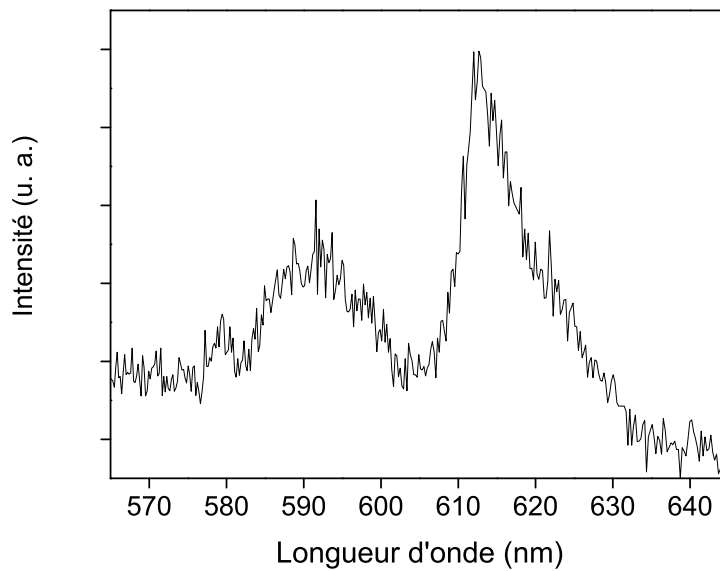


FIG. 2.17 – Spectre d'émission d'un dépôt d'agrégats de 3 nm d'épaisseur théorique de  $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$  entre deux couches de  $TiO_2$  de 60 nm d'épaisseur, en configuration guidée ( $\lambda_{exc.} = 514.5$  nm).

Toutefois, elle comporte des contraintes lourdes pour notre étude. La matrice doit être guidante, ce qui implique d'avoir une épaisseur et un indice de réfraction suffisant pour confiner la lumière. Les qualités de guidage de la matrice sol-gel se dégradent lorsque la température du traitement thermique augmente. La diffusion dépend de l'état de cristallisation du film. Ces conditions limitent les températures de recuit, donc notre étude, car nous nous intéressons aux interactions agrégats/environnement qui augmentent avec la température de recuit. D'autre part, le couplage par prisme est extrêmement délicat, spécialement avec un laser de forte puissance. Nous sommes en cours de développement d'un porte échantillon devant résoudre cette difficulté. La matrice, comme le prisme doivent absorber au minimum le faisceau excitateur. L'ensemble de ces conditions limite les longueurs d'excitation possibles, l'épaisseur théorique des couches d'agrégats étudiées et rend de ce fait difficile toutes études comprenant un nombre important d'échantillons. Pour l'ensemble de ces raisons, nous avons privilégié la spectroscopie plus classique en configuration rasante. Son niveau de détection est comparable, beaucoup plus simple et reproductible. Néanmoins, dans le cadre de ce travail nous avons validé le concept d'utilisation de guide d'onde pour extraire le signal Raman de très faible quantité de matière sous forme de nanostructure. Ce travail pourra trouver son utilité lors d'études sur des dépôts triés en masse, car dans ce cas la quantité de matière déposée est de quelques ordres de grandeur inférieure ce qui rend redhibitoire l'utilisation de la spectroscopie Raman traditionnelle.

## 2.5 Conclusion

Des agrégats de  $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$  ont été déposés ou incorporés dans des couches sol-gel de  $Gd_2O_3$  et de  $TiO_2$  non dopées afin d'étudier l'effet de l'environnement sur leurs propriétés de luminescence. Après dépôt et sortis de l'enceinte sous vide, les agrégats d'un diamètre inférieur à 4 nm sont cristallisés en phase cubique et monoclinique, enveloppés d'une couche d'hydroxyde. Leurs spectres d'émission sont constitués de bandes larges dues aux sites de symétries différentes occupés par l'ion europium à la surface et au cœur des agrégats. Nous avons alors observé que quelque soit la nature et l'état structural de la couche sol-gel sur laquelle les agrégats sont déposés, le spectre de luminescence reste large. La couche d'hydroxyde les rend donc insensible à leur environnement. Afin d'éliminer cette couche d'hydroxyde, nous avons procédé aux recuits des agrégats : soit en les laissant libres à la surface des échantillons, soit en les recouvrant d'une seconde couche sol-gel identique à la première.

L'étude des agrégats au contact d'une matrice sol-gel de  $Gd_2O_3$  a montré que les ions europium diffusent dans leur environnement. Ce processus est amplifié lorsque les agrégats sont mis en contact avec une matrice amorphe. De plus, lorsque les agrégats sont recouverts d'une seconde couche sol-gel (liquide avant recuit), on observe un effet équivalent à un dopage de la couche par des ions  $Eu^{3+}$  avec l'apparition unique de la phase cubique dans la matrice de  $Gd_2O_3$  pour un recuit à 1 000°C. Cependant la température de cristallisation en phase cubique des agrégats est comparable à celle des couches sol-gel de même composition. Donc les agrégats ne se comportent pas comme des centres de nucléation dans la matrice mais comme agents dopants en diffusant dans l'environnement.

L'étude des agrégats au contact des couches sol-gel de  $TiO_2$  a confirmé ce phénomène de diffusion bien que la matrice d'oxyde de titane soit moins favorable à leur incorporation. Les couches sol-gel cristallisées restent imperméables à ce processus, ce qui est en accord avec les observations faites précédemment. Ainsi lorsqu'on traite thermiquement les échantillons, les agrégats se "dissolvent" dans les couches sol-gel pour former une phase ternaire :  $Gd_2Ti_2O_7 : Eu^{3+}$ . Les potentialités de cette méthode pour synthétiser des phases ternaires seront présentées dans le chapitre suivant.

Enfin, des guides d'onde formés d'une monocouche d'agrégats dans une matrice sol-gel ont été élaborés. Les spectres d'émission et Raman ont pu être enregistrés en configuration guidée. Cependant les pertes par diffusion à la propagation restent importantes dans ce type de structures guidantes ce qui est un facteur limitant pour leur étude.

## Bibliographie

- [1] C. R. RONDA, « Recent achievements in research on phosphors for lamps and displays », *Journal of Luminescence*, vol. 72-74, p. 49–54, juin 1997. [34](#)
- [2] R. BAZZI, M. A. FLORES, C. LOUIS, K. LEBBOU, W. ZHANG, C. DUJARDIN, S. ROUX, B. MERCIER, G. LEDOUX, E. BERNSTEIN, P. PERRIAT et O. TILLEMENT, « Synthesis and properties of europium-based phosphors on the nanometer scale :  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  :eu, and  $\text{Y}_2\text{O}_3$  :Eu », *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 273, p. 191–197, mai 2004. [9](#), [11](#), [34](#), [40](#), [42](#)
- [3] R. N. BHARGAVA, « Doped nanocrystalline materials – physics and applications », *Journal of Luminescence*, vol. 70, p. 85–94, oct. 1996. [34](#)
- [4] B. BIHARI, H. EILERS et B. M. TISSUE, « Spectra and dynamics of monoclinic  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  and  $\text{Eu}^{3+}$  : $\text{Y}_2\text{O}_3$  nanocrystals », *Journal of Luminescence*, vol. 75, p. 1–10, juil. 1997. [34](#)
- [5] W.-W. ZHANG, W.-P. ZHANG, P.-B. XIE, M. YIN, H.-T. CHEN, L. JING, Y.-S. ZHANG, L.-R. LOU et S.-D. XIA, « Optical properties of nanocrystalline  $\text{Y}_2\text{O}_3$  :Eu depending on its odd structure », *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 262, p. 588–593, juin 2003. [34](#), [37](#), [40](#), [43](#), [46](#)
- [6] W. STREK, E. ZYCH et D. HRENIAK, « Size effects on optical properties of  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  : $\text{Eu}^{3+}$  nanocrystallites », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 344, p. 332–336, oct. 2002. [34](#)
- [7] C. MERCIER, B. Dujardin, G. LEDOUX, C. LOUIS, O. TILLEMENT et P. PERRIAT, « Observation of the gap blueshift on  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  : $\text{Eu}^{3+}$  nanoparticles », *Journal of Applied Physics*, vol. 96, p. 650, 2004. [11](#), [34](#)
- [8] B. M. TISSUE et B. BIHARI, « Lanthanide luminescence as a probe of nanocrystalline », *Journal of Fluorescence*, vol. 8, p. 289, may 1998. [34](#)
- [9] G. LEDOUX, B. MERCIER, C. LOUIS, C. DUJARDIN, O. TILLEMENT et P. PERRIAT, « Synthesis and optical characterization of  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  : $\text{Eu}^{3+}$  nanocrystals : surface states and VUV excitation », *Radiation Measurements*, vol. 38, no. 4-6, p. 763–766, 2004. [34](#), [43](#), [46](#), [47](#)
- [10] B. MERCIER, C. DUJARDIN, G. LEDOUX, C. LOUIS, O. TILLEMENT et P. PERRIAT, « Confinement effects in sesquioxides », *Journal of Luminescence*, vol. 119-120, p. 224–227, 2006. [34](#), [43](#), [44](#)
- [11] M. FLORES-GONZALEZ, G. LEDOUX, S. ROUX, K. LEBBOU, P. PERRIAT et O. TILLEMENT, « Preparing nanometer scaled tb-doped  $\text{Y}_2\text{O}_3$  luminescent powders by the polyol method », *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 178, p. 989–997, avril 2005. [34](#)
- [12] Y. WU, C. GARAPON, R. BAZZI, A. PILLONNET, O. TILLEMENT et J. MUGNIER, « Optical and fluorescent properties of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  sol-gel planar waveguides containing  $\text{Tb}^{3+}$  doped nanocrystals », *Applied Physics A : Materials Science & Processing*, vol. 87, p. 697–704, juin 2007. [34](#)
- [13] J. L. KROPP et M. W. WINDSOR, « Luminescence and energy transfer in solutions of rare earth complexes. II. Studies of the solvation shell in europium(III) and terbium(III) as a function of acetate concentration », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 71, p. 477, 1967. [34](#), [40](#)
- [14] D. R. HOORCKS, William DeW. Jr. and Sudnick, « Lanthanide ion probes of structure in biology. laser-induced luminescence decay constants provide a direct



- measure of the number of metal-coordinated water molecules », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 101, p. 334, 1979. **34, 40**
- [15] C. LOUIS, R. BAZZI, M. A. FLORES, W. ZHENG, K. LEBBOU, O. TILLEMENT, B. MERCIER, C. DUJARDIN et P. PERRIAT, « Synthesis and characterization of  $\text{Gd}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$  phosphor nanoparticles by a sol-lyophilization technique », *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 173, p. 335–341, juil. 2003. **11, 34, 40**
- [16] M. PELLARIN, C. RAY, J. LERME, J. L. VIALLE, M. BROYER et P. MELINON, « Gas phase study of silicon  $\text{C}_6\text{O}$  complexes : Surface coating and polymerization », *Journal of Chemical Physics*, vol. 112, p. 8436–8445, mai 2000. **11, 34, 35**
- [17] W. JIA, Y. WANG, F. FERNANDEZ, X. WANG, S. HUANG et W. M. YEN, « Photoluminescence of  $\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+} : \text{Y}_2\text{O}_3$  nanoclusters embedded in  $\text{SiO}_2$  sol-gel glasses », *Materials Science and Engineering : C*, vol. 16, p. 55–58, oct. 2001. **35, 38, 47, 51, 67, 84**
- [18] Z. WANG, J. M. PETROVSKI, T. C. GREEN et M. A. EL-SAYED, « Shape transformation and surface melting of cubic and tetrahedral platinum », *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 102, p. 6145, 1998. **35, 51**
- [19] D. HRENIAK, E. ZYCH, L. KEPINSKI et W. STREK, « Structural and spectroscopic studies of  $\text{Lu}_2\text{O}_3/\text{Eu}^{3+}$  nanocrystallites embedded in  $\text{SiO}_2$  sol-gel ceramics », *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 64, p. 111–119, jan. 2003. **35, 38, 47, 51, 67, 84**
- [20] R. ULRICH et R. TORGE, « Measurement of thin film parameters with a prism coupler », *Applied Optics*, vol. 12, p. 2901, 1973. **27, 35, 111, 118**
- [21] C. URLACHER et J. MUGNIER, « Waveguide raman spectroscopy used for structural investigations of  $\text{ZrO}_2$  sol-gel waveguiding layers », *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 27, no. 10, p. 785–792, 1996. **35, 53, 55**
- [22] H. GUO, X. YANG, T. XIAO, W. ZHANG, L. LOU et J. MUGNIER, « Structure and optical properties of sol-gel derived  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  waveguide films », *Applied Surface Science*, vol. 230, p. 215–221, mai 2004. **35, 53**
- [23] G. BLASSE et B. GRABMAIER, *Luminescent materials*. Springer-Verlag, 1994. **11, 20, 35, 36**
- [24] G. BLASSE, A. BRIL et W. C. NIEUWPOORT, « On the  $\text{Eu}^{3+}$  fluorescence in mixed metal oxides : Part i—the crystal structure sensitivity of the intensity ratio of electric and magnetic dipole emission », *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 27, p. 1587–1592, oct. 1966. **9, 36**
- [25] D. NICOLAS, *Etude d'agrégats d'oxydes de terres rares*. Thèse doctorat, Université Claude Bernard Lyon 1, 2007. **14, 36, 40**
- [26] B. MASENELLI, P. MELINON, D. NICOLAS, E. BERNSTEIN, B. PREVEL, J. KAPSA, O. BOISRON, A. PEREZ, G. LEDOUX, B. MERCIER, C. DUJARDIN, M. PELLARIN et M. BROYER, « Rare earth based clusters for nanoscale light source », *The European Physical Journal D - Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics*, vol. 34, p. 139–143, juil. 2005. **6, 12, 36, 40, 46**
- [27] D. K. WILLIAMS, H. YUAN, B. M. TISSUE et B. M., « Size dependence of the luminescence spectra and dynamics of  $\text{Eu}^{3+} : \text{Y}_2\text{O}_3$  nanocrystals », *Journal of Luminescence*, vol. 83-84, p. 297–300, nov. 1999. **36**
- [28] N. C. CHANG et J. B. GRUBER, « Spectra and energy levels of  $\text{Eu}^{3+}$  in  $\text{Y}_2\text{O}_3$  », *Journal of Chemical Physics*, vol. 41, p. 3227–3234, nov. 1964. **37**

- [29] J. DEXPERT-GHYS, M. FAUCHER et P. CARO, « Site-selective excitation, crystal-field analysis, and energy transfer in europium-doped monoclinic gadolinium sesquioxide. a test of the electrostatic model », *Physical Review B*, vol. 23, p. 607–617, jan. 1981. **9, 37**
- [30] M. BUIJS, A. MEYERINK et G. BLASSE, « Energy transfer between  $\text{Eu}^{3+}$  ions in a lattice with two different crystallographic sites :  $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  », *Journal of Luminescence*, vol. 37, p. 9–20, avril 1987. **37**
- [31] J. KREBS et C. HOBSON, «  $\text{Eu}^{3+}$  site characterization in solution-grown yttrium oxide », *Materials Letters*, vol. 61, p. 4134–4136, août 2007. **37**
- [32] D. K. RICE et L. G. DESHAZER, « Spectra of europium in monoclinic gadolinium sesquioxide », *Journal of Chemical Physics*, vol. 52, p. 172–178, jan. 1970. **9, 37, 139**
- [33] M. L. PANG, J. LIN, J. FU, R. B. XING, C. X. LUO et Y. C. HAN, « Preparation, patterning and luminescent properties of nanocrystalline  $\text{Gd}_2\text{O}_3 : \text{A}$  ( $\text{A} = \text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ) phosphor films via pechini sol-gel soft lithography », *Optical Materials*, vol. 23, p. 547–558, sept. 2003. **37**
- [34] C.-C. LIN, K.-M. LIN et Y.-Y. LI, « Sol-gel synthesis and photoluminescent characteristics of  $\text{Eu}^{3+} : \text{Gd}_2\text{O}_3$  nanophosphors », *Journal of Luminescence*, vol. 126, p. 795–799, oct. 2007. **37**
- [35] G. LIU, G. HONG et D. SUN, « Synthesis and characterization of  $\text{SiO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3 : \text{Eu}$  core-shell luminescent materials », *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 278, p. 133–138, oct. 2004. **37**
- [36] H. E. HOEFDRAAD, « The charge-transfer absorption band of  $\text{Eu}^{3+}$  in oxides », *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 15, p. 175–177, oct. 1975. **37, 74**
- [37] C. MARTINET, A. PILLONNET, J. LANCOK et C. GARAPON, « Optical, structural and fluorescence properties of nanocrystalline cubic or monoclinic  $\text{Eu} : \text{Lu}_2\text{O}_3$  films prepared by pulsed laser deposition », *Journal of Luminescence*, vol. 126, p. 807–816, oct. 2007. **37**
- [38] C.-S. PARK, M.-G. KWAK, S.-S. CHOI, Y.-S. SONG, S.-J. HONG, J.-I. HAN et D. Y. LEE, « Influence of  $\text{Eu}^{3+}$  doping content on photoluminescence of  $\text{Gd}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$  phosphors prepared by liquid-phase reaction method », *Journal of Luminescence*, vol. 118, p. 199–204, juin 2006. **37**
- [39] V. PELOVA, K. KYNEV, T. PETROVA et T. PIPEROV, « Luminescence of  $y_2o_3 : eu$  and  $gd_2o_3 : eu$  depending on precursor and activation temperature », *Crystal Research and Technology*, vol. 33, no. 1, p. 125–128, 1998. **37, 74**
- [40] M. BAHTAT, C. BOVIER, J. SERUGHETTI, J. MUGNIER et L. LOU, « Study of very thin  $\text{TiO}_2$  films by high resolution transmission electron microscopy », *Materials Chemistry and Physics*, vol. 32, p. 203–206, août 1992. **6, 38**
- [41] C. LEGRAND-BUSCEMA, C. MALIBERT et S. BACH, « Elaboration and characterization of thin films of  $\text{TiO}_2$  prepared by sol-gel process », *Thin Solid Films*, vol. 418, p. 79–84, oct. 2002. **38, 84, 89**
- [42] J. C. PLENET, A. BRIOUDE, E. BERNSTEIN, F. LEQUEVRE, J. DUMAS et J. MUGNIER, « Densification of sol-gel  $\text{TiO}_2$  very thin films studied by spr measurements », *Optical Materials*, vol. 13, p. 411–415, jan. 2000. **38**
- [43] K. SAINI, S. D. SHARMA, CHANDERKANT, M. KAR, D. SINGH et C. SHARMA, « Structural and optical properties of  $\text{TiO}_2$  thin films derived by sol-gel dip coating process », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 353, p. 2469–2473, juil. 2007. **38**

- [44] P. S. CALEFI, E. J. NASSAR, C. R. NERI et O. A. SERRA, « Synthesis and some properties of hybrid gels of titanium oxide containing europium (iii) », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 247, p. 120–123, juin 1999. 38
- [45] L. A. ROCHA, K. J. CIUFFI, H. C. SACCO et E. J. NASSAR, « Influence on deposition speed and stirring type in the obtantion of titania films », *Materials Chemistry and Physics*, vol. 85, p. 245–250, juin 2004. 38
- [46] L. A. ROCHA, E. F. MOLINA, K. J. CIUFFI, P. S. CALEFI et E. J. NASSAR, « Eu (III) as a probe in titania thin films : The effect of temperature », *Materials Chemistry and Physics*, vol. 101, p. 238–241, jan. 2007. 38, 40
- [47] H. IKARI, K. OKANISHI, M. TOMITA et T. ISHIDATE, « Fluorescence mdr features of  $\text{Eu}^{3+}$  doped sol-gel  $\text{TiO}_2$  hydrate microspheres », *Optical Materials*, vol. In Press, Corrected Proof, p. 1323–1326, 2008. 38
- [48] L. ZHANG, H.-G. LIU, S.-Z. KANG, Y.-D. MU, D.-J. QIAN, Y.-I. LEE et X.-S. FENG, « Novel luminescent langmuir-blodgett films of europium complex embedded in titania matrix », *Thin Solid Films*, vol. 491, p. 217–220, nov. 2005. 38
- [49] Q. ZENG, Z. DING et Z. ZHANG, « Synthesis, structure and optical properties of  $\text{Eu}^{3+}/\text{TiO}_2$  nanocrystals at room temperature », *Journal of Luminescence*, vol. 118, p. 301–307, juin 2006. 38, 54, 55
- [50] K. L. FRINDELL, M. H. BARTL, M. R. ROBINSON, G. C. BAZAN, A. POPITSCH et G. D. STUCKY, « Visible and near-ir luminescence via energy transfer in rare earth doped mesoporous titania thin films with nanocrystalline walls », *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 172, p. 81–88, avril 2003. 38
- [51] A. CONDE-GALLARDO, M. GARCIA-ROCHA, I. HERNANDEZ-CALDERON et R. PALOMINO-MERINO, « Photoluminescence properties of the  $\text{Eu}^{3+}$  activator ion in the  $\text{TiO}_2$  host matrix », *Applied Physics Letters*, vol. 78, p. 3436–3438, mai 2001. 40, 84, 89, 95
- [52] Y. C. KANG, S. B. PARK, I. W. LENGGORO et K. OKUYAMA, «  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  :Eu phosphor particles with sphericity, submicron size and non-aggregation characteristics », *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 60, p. 379, 1999. 11, 40
- [53] D. WILLIAMS, B. BIHARI, B. TISSUE et J. MCHALE, « Preparation and fluorescence spectroscopy of bulk monoclinic  $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$  and comparison to  $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$  nanocrystals », *Journal of Physics Chemical B*, vol. 102, no. 6, p. 916–920, 1998. 40
- [54] S. LI, H. SONG, H. YU, S. LU, X. BAI, G. PAN, Y. LEI, L. FAN et T. WANG, « Influence of annealing temperature on photoluminescence characteristics of  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  :Eu/AAO nanowires », *Journal of Luminescence*, vol. 122-123, p. 876–878, 2007. 40
- [55] B. TISSUE, « Synthesis and luminescence of lanthanide ions in nanoscale insulating hosts », *Chemical Materials*, vol. 10, no. 10, p. 2837–2845, 1998. 40, 46
- [56] K. WANDELT et C. R. BRUNDLE, « The interaction of oxygen with gadolinium : Ups and xps studies », *Surface Science*, vol. 157, p. 162–182, juil. 1985. 40
- [57] J. L. KROPP et M. W. WINDSOR, « Luminescence and energy transfer in solutions of rare-earth complexes. i. enhancement of fluorescence by deuterium substitution », *Journal of Electrochemical Society*, vol. 42, p. 1599–1608, mars 1965. 9, 40

- [58] G. R. BAI, H. ZHANG et C. M. FOSTER, « Preparation of  $\text{YVO}_4$  thin films by metal organic chemical vapor deposition », *Thin Solid Films*, vol. 325, p. 115–122, juil. 1998. [11](#), [42](#)
- [59] J. HAO, S. A. STUDENIKIN et M. COCIVERA, « Blue, green and red cathodoluminescence of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  phosphor films prepared by spray pyrolysis », *Journal of Luminescence*, vol. 93, p. 313–319, août 2001. [42](#)
- [60] A. GARCIA-MURILLO, C. LE LUYER, C. DUJARDIN, C. PEDRINI et J. MUGNIER, « Elaboration and characterization of  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  waveguiding thin films prepared by the sol-gel process », *Optical Materials*, vol. 16, no. 1-2, p. 39–46, 2001. [6](#), [20](#), [27](#), [42](#), [55](#), [88](#)
- [61] A. GARBOUT, S. BOUATTOUR, M. ELLOUZE et A. KOLSI, « Synthesis, FT-IR and X-ray diffraction investigations of gadolinium-substituted pyrochlore oxide  $\text{Gd}_{1.82}\text{Cs}_{0.18}\text{Ti}_2\text{O}_{6.82}$  via a sol-gel process », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 425, p. 88–95, 2006. [20](#), [42](#), [80](#), [88](#)
- [62] C.-H. YAN, L.-D. SUN, C.-S. LIAO, Y.-X. ZHANG, Y.-Q. LU, S.-H. HUANG et S.-Z. LU, «  $\text{Eu}^{3+}$  ion as fluorescent probe for detecting the surface effect in nanocrystals », *Applied Physics Letters*, vol. 82, p. 3511–3513, mai 2003. [43](#), [46](#)
- [63] B. MERCIER, *Propriétés de luminescence et effets de confinement dans  $\text{Gd}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$  : Etudes de Nanocristaux issus de différentes voies de synthèse*. Thèse doctorat, Université Claude Bernard Lyon 1, 2005. [43](#), [139](#)
- [64] A. GARCIA-MURILLO, C. LE LUYER, C. GARAPON, C. DUJARDIN, E. BERNSTEIN, C. PEDRINI et J. MUGNIER, « Optical properties of europium-doped  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  waveguiding thin films prepared by the sol-gel method », *Optical Materials*, vol. 19, no. 1, p. 161–168, 2002. [6](#), [43](#), [116](#)
- [65] A. V. SHEVTHENKO et L. M. LOPATO, « DTA method applikation to the highest refractory oxide systems investigation », *Thermochimica Acta*, vol. 93, p. 537–540, sept. 1985. [44](#)
- [66] C. LE LUYER, A. GARCIA-MURILLO, E. BERNSTEIN et J. MUGNIER, « Waveguide raman spectroscopic of sol-gel  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  thin films », *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 34, p. 234–239, 2003. [20](#), [44](#), [45](#), [80](#)
- [67] S. FEOFILOV, « Spectroscopy of dielectric nanocrystals doped by rare-earth and transition-metal ions », *Physics of the Solid State*, vol. 44, p. 1407–1414, août 2002. [46](#)
- [68] Z. WEI-WEI, X. MEI, Z. WEI-PING, Y. MIN, Q. ZE-MING, X. SHANG-DA et C. GARAPON, « Site-selective spectra and time-resolved spectra of nanocrystalline  $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}$  », *Chemical Physics Letters*, vol. 376, p. 318–323, juil. 2003. [46](#)
- [69] R. A. MCCAULEY et F. A. HUMMEL, « Luminescence as an indication of distortion in  $\text{A}_3^{3+} \text{B}_4^{2+} \text{O}_7$  type pyrochlores », *Journal of Luminescence*, vol. 6, p. 105–115, mars 1973. [11](#), [47](#), [76](#)
- [70] A. F. FUENTES, K. BOULAHYA, M. MACZKA, J. HANUZA et U. AMADOR, « Synthesis of disordered pyrochlores,  $\text{A}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ( $\text{A}=\text{Y}$ ,  $\text{Gd}$  and  $\text{Dy}$ ), by mechanical milling of constituent oxides », *Solid State Sciences*, vol. 7, p. 343–353, avril 2005. [47](#), [78](#)
- [71] M. L. PANG, J. LIN, J. FU et Z. Y. CHENG, « Luminescent properties of  $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7 : \text{Eu}^{3+}$  phosphor films prepared by sol-gel process », *Materials Research Bulletin*, vol. 39, p. 1607–1614, sept. 2004. [11](#), [47](#), [66](#), [74](#), [75](#), [76](#), [80](#), [84](#), [89](#), [98](#), [99](#), [101](#), [102](#), [141](#)

- [72] H. W. SHENG, K. LU et E. MA, « Melting and freezing behavior of embedded nanoparticles in ball-milled Al-10 wtCd, Pb) mixtures », *Acta Materialia*, vol. 46, p. 5195–5205, sept. 1998. 51
- [73] H. WANGYU, S. XIAO, J. YANG et Z. ZHANG, « Melting evolution and diffusion behavior of vanadium nanoparticles », *The European Physical journal B*, vol. 45, p. 547, 2005. 51
- [74] P. COUCHEMAN et W. A. JESSER, « Comments on the melting mechanism for crystalline species », *Philosophical Magazine*, vol. 35, p. 787, 1977. 51
- [75] Q. JIANG, S. ZHANG et M. ZHAO, « Size-dependent melting point of noble metals », *Materials Chemistry and Physics*, vol. 82, p. 225–227, 2003. 51
- [76] A. BAHTAT, M. BOUDERBALA, M. BAHTAT, M. BOUZAOU, J. MUGNIER et M. DRUETTA, « Structural characterisation of Er<sup>3+</sup> doped sol-gel TiO<sub>2</sub> planar optical waveguides », *Thin Solid Films*, vol. 323, p. 59–62, juin 1998. 6, 27, 53
- [77] A. PILLONNET, J. MUGNIER, V. LE BIHAN, C. LELUYER, G. LEDOUX, C. DUJARDIN, B. MASENELLI, D. NICOLAS et P. MELINON, « Rare-earth-based nano-clusters embedded in sol-gel waveguiding thin films », *Journal of Luminescence*, vol. 119-120, p. 560–564, 2006. 6, 53, 54
- [78] Y. F. TOSHIKI OHSAKA, Fujio Izumi, « Raman spectrum of anatase, TiO<sub>2</sub> », *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 7, p. 321–324, 1978. 54
- [79] A. BAHTAT, *Elaboration et etude spectroscopique de couches minces de TiO<sub>2</sub> optiquement guidantes : Role du dopage par les ions Eu<sup>3+</sup> et Er<sup>3+</sup>*. Thèse doctorat, Université de Lyon Claude Bernard, 1996. 6, 20, 55

## Chapitre 3

Elaboration du composé  $Gd_2Ti_2O_7$   
sous forme de film mince cristallisé  
en phase pyrochlore

De manière générale, l'élaboration d'un composé ternaire est délicate. Le mélange homogène des composés dans des rapports stoechiométriques et l'obtention de la phase cristallisée souhaitée nécessite la maîtrise et le contrôle de paramètres expérimentaux multiples et sensibles. Dans le chapitre précédent, nous avons obtenu le composé  $Gd_2Ti_2O_7$ , élaboré à partir de nanoparticules de  $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$  piégées dans des matrices sol-gel de  $TiO_2$ . Les nanoparticules diffusent dans leurs environnements lors de traitements thermiques compris entre 200°C et 600°C. A 800°C, une phase mixte ternaire de structure cristallisée pyrochlore se forme :  $Gd_2Ti_2O_7$ . L'énergie thermique nécessaire à la formation de ce composé est bien inférieure aux méthodes classiques de réaction à l'état solide [1, 2] ou liquide [3, 4].

Le pyrochlore est un composé possédant de nombreuses propriétés [5, 6], exploitées dans de nombreux domaines [3, 5, 7, 8]. Il est principalement élaboré sous forme de poudre [9, 10] et de gel [11], deux formes qui limitent les études et les potentialités de cette structure. L'obtention de la phase pyrochlore sous la forme de film mince est très prometteuse dans le domaine de la recherche et de l'industrie. Par exemple, des films minces de structure pyrochlore peuvent permettre une grande avancée dans l'étude et la compréhension de matériaux frustrés magnétiquement. En effet, il offre la possibilité d'étudier ce phénomène sur des systèmes cristallisés en 2 ou 3 dimensions sur des échelles atomiques bien plus importantes par rapport aux poudres [6]. Le pyrochlore est une structure adaptée pour de nombreuses applications, comme par exemple le stockage de déchets nucléaires [5]. Dans la littérature, la phase pyrochlore est synthétisée également sous forme de gels, mais rarement sous forme de films minces. Milanova et al. [11] ont obtenu les composés  $La_2Ti_2O_7$  et  $Nd_2Ti_2O_7$  cristallisés en phase pyrochlore sous forme de gel pour des traitements thermiques de 4 heures compris entre 700°C et 800°C. Langlet et al. [12, 13, 14] ont réalisé des films de ETO ( $Er_2Ti_2O_7$ ) et de YETO ( $Y_{2-x}Er_xTi_2O_7$ ) par aérosol-gel déposition qui cristallisent à partir d'une température de recuits de 750°C pendant 1 heure. Pang et al. [15] sont actuellement les seuls à avoir pu élaborer le composé  $Gd_2Ti_2O_7 : Eu^{3+}$  sous forme de film mince par voie sol-gel (film cristallisé à partir d'un recuit de 2 heures à 800°C). Dans le chapitre précédent, nous obtenons le composé  $Gd_2Ti_2O_7 : Eu^{3+}$  cristallisé sous forme de film mince pour un recuit de 800°C pendant 30 minutes. En comparant nos spectres d'émission et ceux de Pang [15], on remarque que le rapport d'intensité des transitions  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1 / {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  est plus grand dans notre étude dès 800°C. Le film mince pyrochlore que nous avons élaboré est donc plus cristallisé pour un traitement thermique plus bas et un recuit de plus courte durée. Ce résultat est confirmé par le cliché de diffraction de rayons X de l'échantillon recuit à 1 000°C, les pics de diffraction sont plus nombreux et mieux résolus. Au vu de ce premier résultat encourageant, nous souhaitons élaborer le composé cristallisé  $Gd_2Ti_2O_7 : Eu^{3+}$  sous forme de couches minces pour des traitements thermiques encore plus bas, afin de rendre plus accessible les études et applications de ce matériaux aux propriétés prometteuses.

Pour cela nous avons développé et comparé trois méthodes d'élaborations différentes basées sur la voie sol-gel car la voie sol-gel permet l'élaboration d'éléments ternaires cristallisés aux températures les plus basses reportées dans la littérature [11, 15]. L'originalité de notre étude consiste à comparer une méthode d'élaboration sol-gel, classique, avec deux techniques peignants l'oxyde de  $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$ , sous forme d'agrégats ou de couche sol-gel, au centre d'un film mince de  $TiO_2$ . Le mélange des oxydes est assuré par le phénomène d'interdiffusion des ions lors du traitement

thermique des échantillons.

Dans la littérature l'interdiffusion entre oxydes a souvent été observée lorsque des nanoparticules sont piégées dans des matrices de compositions différentes [16, 17], ou bien dans le cas de multicouches sol-gel de natures différentes [18, 19, 20]. Hreniak et al. [21] ont obtenu des couches minces de  $Lu_2Si_2O_7$  à partir de nanocristaux de  $Lu_2O_3 : Eu^{3+}$  piégés dans une matrice sol-gel de  $SiO_2$  par diffusion des nanoparticules dans leurs environnements à partir d'un traitement thermique à 800°C. Iijima et al. [22] élaborent des couches ferroélectriques de  $PbZr_{0.4}Ti_{0.6}O_3$  (PZT) par superposition de couches sol-gel de  $PbTiO_3$  (PT) et  $PbZrO_3$  (PZ). Le composé PZT cristallise par interdiffusion des couches pour un traitement thermique de 10 mn à 700°C. Le procédé d'interdiffusion est étonnamment peu exploité pour l'élaboration de matériaux ternaires.

Nous avons donc choisi la voie sol-gel et le phénomène d'interdiffusion pour élaborer l'élément  $Gd_2Ti_2O_7 : Eu^{3+}$  sous forme de film mince à basse température par trois méthodes différentes.

La première méthode d'élaboration est basée sur l'étude du chapitre précédent. On dépose entre deux couches sol-gel de  $TiO_2$  des agrégats de  $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$  cristallisés.

La deuxième technique d'élaboration utilise uniquement le procédé sol-gel. Un film de  $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$ , d'épaisseur comparable au dépôt d'agrégats de la première méthode, est piégé entre deux couches sol-gel de  $TiO_2$ . L'interface agrégats/sol-gel et sol-gel/sol-gel sont de même composition chimique mais d'état structural différent. Il sera donc intéressant d'observer l'effet de cette différence sur la diffusion des ions gadolinium et europium dans la matrice d'oxyde de titane. La deuxième méthode est d'un point de vue économique et commercial plus intéressante.

La troisième méthode plus classique est uniquement basée sur la voie sol-gel. Elle consiste à mettre en présence les oxydes sous forme liquide en mélangeant les sols de  $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$  et de  $TiO_2$ . Une couche est ensuite déposée sur un substrat par la technique du dip-coating et traité thermiquement.

Le chapitre se présente en 4 parties, la première est un état de l'art de la phase pyrochlore avec une présentation des applications et des différentes méthodes de fabrication utilisées. La seconde partie présente notre étude avec la description des 3 protocoles d'élaboration choisis pour l'obtention d'un film mince de structure pyrochlore. Dans la partie suivante seront reportés l'ensemble des résultats obtenus en utilisant l'ion  $Eu^{3+}$  comme sonde structurale locale pour détecter la cristallisation du composé  $Gd_2Ti_2O_7$ . Ces résultats seront confrontés aux études de diffraction de rayons X lorsque la quantité de matière cristallisée sera suffisante. Une quatrième partie présentera une discussion pour confronter ces différents protocoles suivie d'une conclusion.

## 3.1 Etat de l'art de la phase pyrochlore

### 3.1.1 Historique

Le nom pyrochlore fut employé pour la première fois par Woehler lors de la découverte du minéral  $(Ca, Na)_2(Nb, Ta)_2O_6(O, OH, F)$  dans la localité de Fredriksvarn,



en Norvège [23]. L'étymologie du nom provient du grec pyr, feu, et chloros, jaune verdâtre, en raison de la couleur prise par le composé lorsqu'on le chauffe. Le nom pyrochlore est devenu un nom générique pour décrire les structures cubiques de type (Fd3m). C'est une superstructure dérivée de la fluorine. Le pyrochlore est un élément de composition ternaire, sa formule est idéalement  $A_2B_2X_6Y$ . Les atomes A et B sont des cations métalliques, les anions des ions oxygènes ou fluores :  $X(O^{-2})$ ,  $Y(O^{-2}, OH^{-}, F^{-})$  [24].

### 3.1.2 Structure

La phase pyrochlore peut être représentée par une structure cubique ( $AO_8$ ) superposée à une structure octaédrique ( $BO_6$ ). Les cations A et B sont alignés selon la direction  $\langle 110 \rangle$ . Quatre sites distincts sont occupés par les atomes : 16d  $\bar{3}m$  pour les cations A, 16c  $\bar{3}m$  pour les cations B, 48f mm pour les anions X, 8a  $\bar{4}3m$  pour l'anion Y. A la différence de la structure fluorine, le nombre d'atomes d'oxygène est de 7 au lieu de 8, le site 8b ( $\bar{4}3m$ ) est donc vacant. La coordination des ions varie de 4 à 8 en fonction des sites :  $\mathbf{A}X_6Y_2$ ,  $\mathbf{B}X_6$ ,  $\mathbf{X}A_2B_2$  et  $\mathbf{Y}A_4$ . L'absence du huitième atome d'oxygène entraîne une baisse du nombre de coordination de l'atome B par rapport à l'atome A. Les cations  $A^{3+}$  appartiennent à la famille des lanthanides alors que les cations  $B^{4+}$  sont issus du groupe VA ou de la famille des métaux de transition (3d, 4d, 5d). Leurs rayons ioniques varient entre 0.087 et 0.151 nm pour les atomes A et entre 0.04 et 0.078 nm pour les atomes B. De plus, la stabilité de la structure pyrochlore est liée au rapport des rayons ionique  $r_A/r_B$ . Lorsque ce rapport décroît, la structure devient instable, elle tend alors à adopter une structure de type fluorine désordonnée. Le composé  $Gd_2Zr_2O_7$  (structure pyrochlore ordonné) est le plus proche de cette limite [25]. La structure pyrochlore s'adapte aux dimensions des atomes A et B en se déformant. Cette déformation entraîne un changement de position du site 48f mm ( $x\frac{1}{8}\frac{1}{8}$ ), le paramètre x permet de décrire la déformation de la structure [1]. Lorsque x prend la valeur 0.375, le site A est un cube régulier et le site B est un octaèdre plat trigonal, pour  $x = 0.4375$  le site A change en scalénoèdre plat trigonal et le site B en un octaèdre régulier structure parfaite du pyrochlore [5, 9, 24, 26, 27]. Lorsque l'atome A correspond au gadolinium et l'atome B au titane, la structure du composé  $Gd_2Ti_2O_7$  est caractérisé par les paramètres présentés dans le tableau suivant : La structure  $Gd_2Ti_2O_7$  est modélisée à partir des données du

$Gd_2Ti_2O_7$						
Groupe 227 (a = 1.0184 nm)						
Atome	Wyckoff	Symmétrie	x	y	z	
Gd	16d	$\bar{3}m$	0.5	0.5	0.5	
Ti	16c	$\bar{3}m$	0.0	0.0	0.0	
O	48f	2 mm	0.327	0.125	0.125	
O	8b	$\bar{4}3m$	0.375	0.375	0.375	
<i>Source</i> : ICDD 04-008-6357						

TAB. 3.1 – Paramètres de structure du composé  $Gd_2Ti_2O_7$  cristallisé en phase pyrochlore.

tableau précédent et du logiciel de cristallographie CaRIne.

La structure du composé  $Gd_2Ti_2O_7$  est représentée sur la figure suivante :

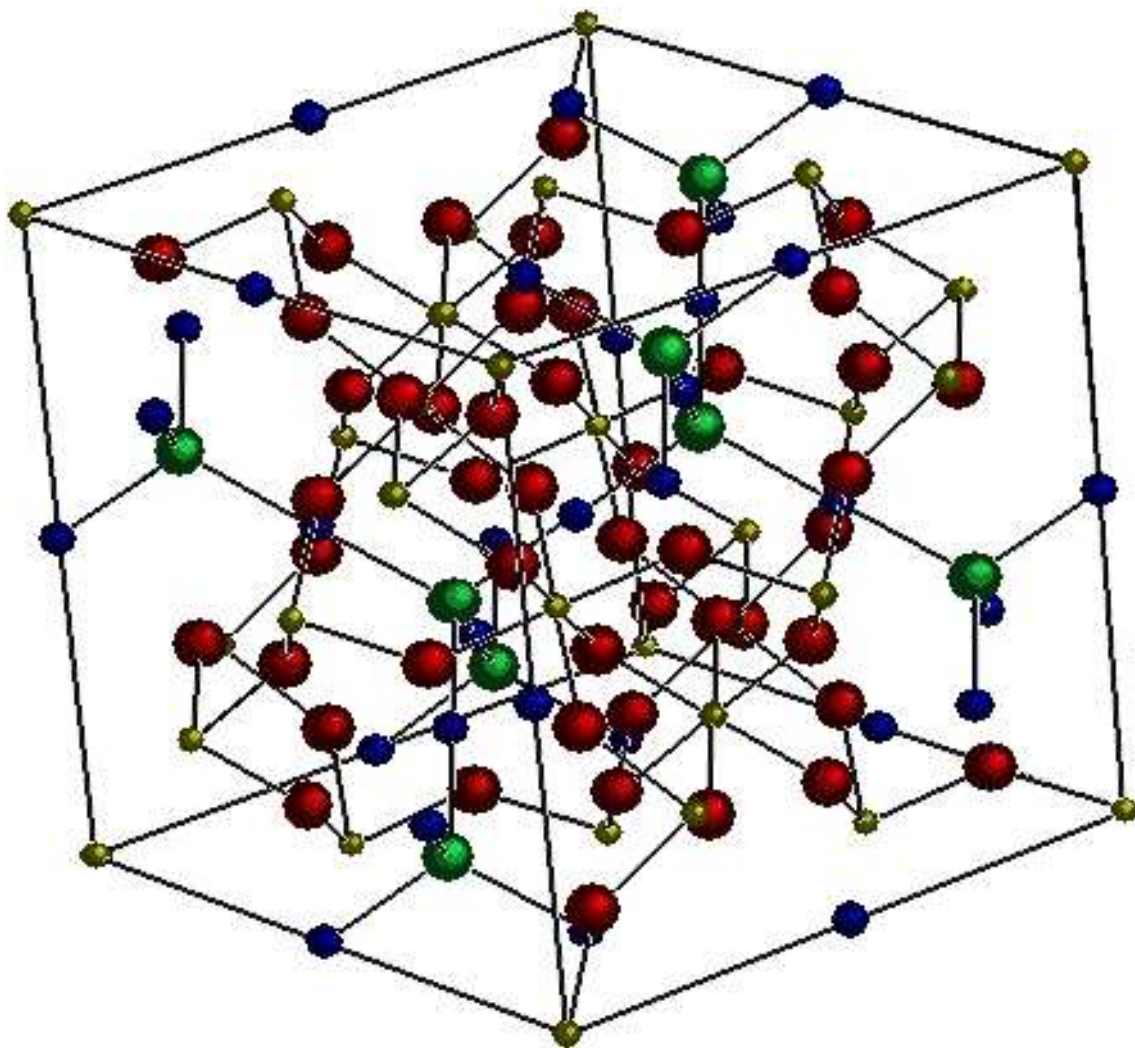


FIG. 3.1 – Structure pyrochlore  $Gd_2Ti_2O_7$ . Les sphères bleues sont associées aux ions  $Gd^{3+}$ , les sphères jaunes aux ions  $Ti^{4+}$ , les sphères rouges aux ions  $O^{2+}$  occupants les sites  $48f$  et les sphères vertes les ions  $O^{2+}$  occupants les sites  $8b$ .

Les ions  $Ti^{4+}$  occupent des sites de formes octaédriques, on le constate sur la figure suivante :

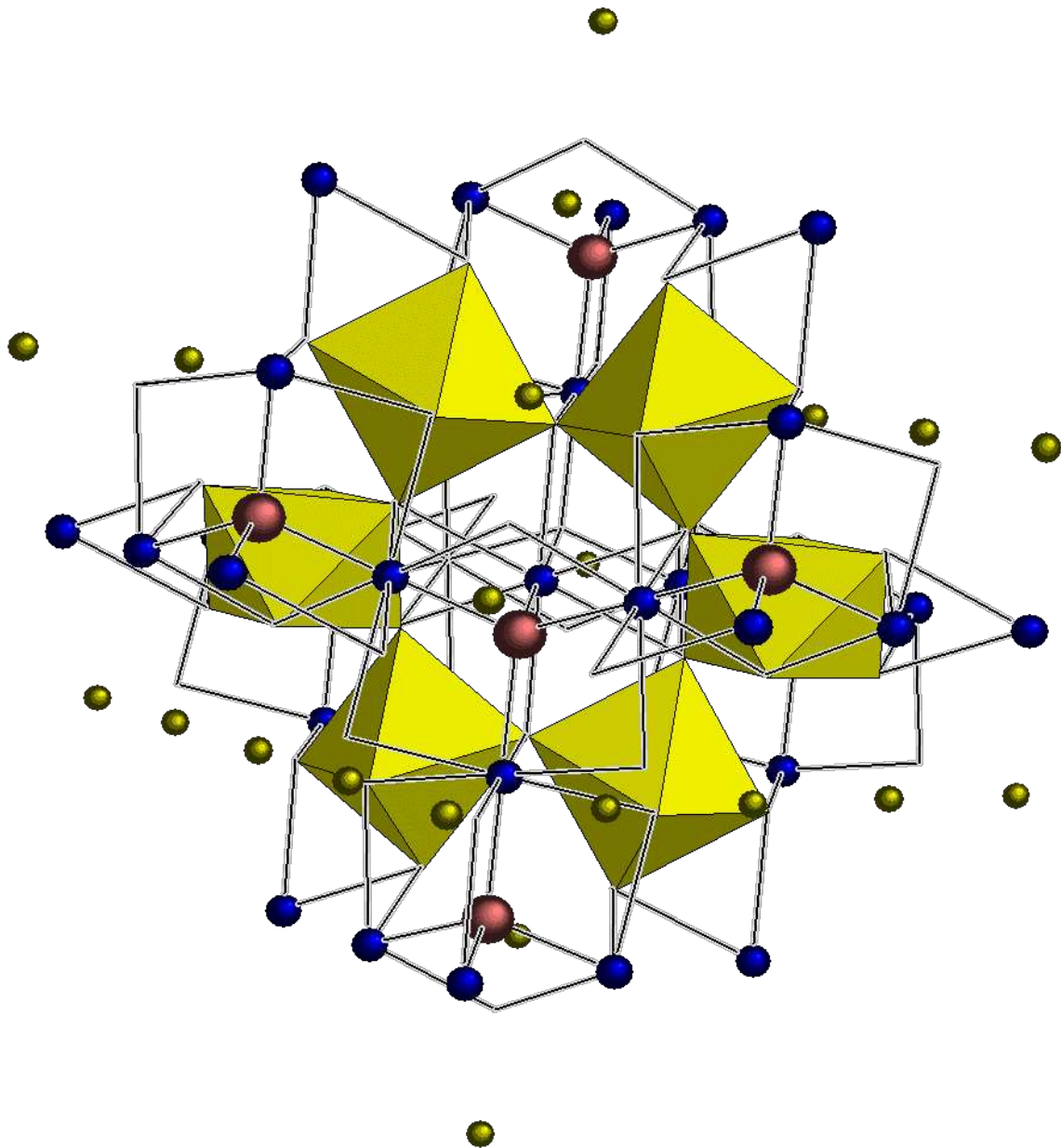


FIG. 3.2 – Sites octaédriques occupés par l'ion  $Ti^{4+}$  dans la structure pyrochlore  $Gd_2Ti_2O_7$ . Les sites octaédriques sont représentés par les volumes jaunes.

Les sites occupés par l'ion gadolinium dans la structure pyrochlore sont représentés sur la figure 3.3 :

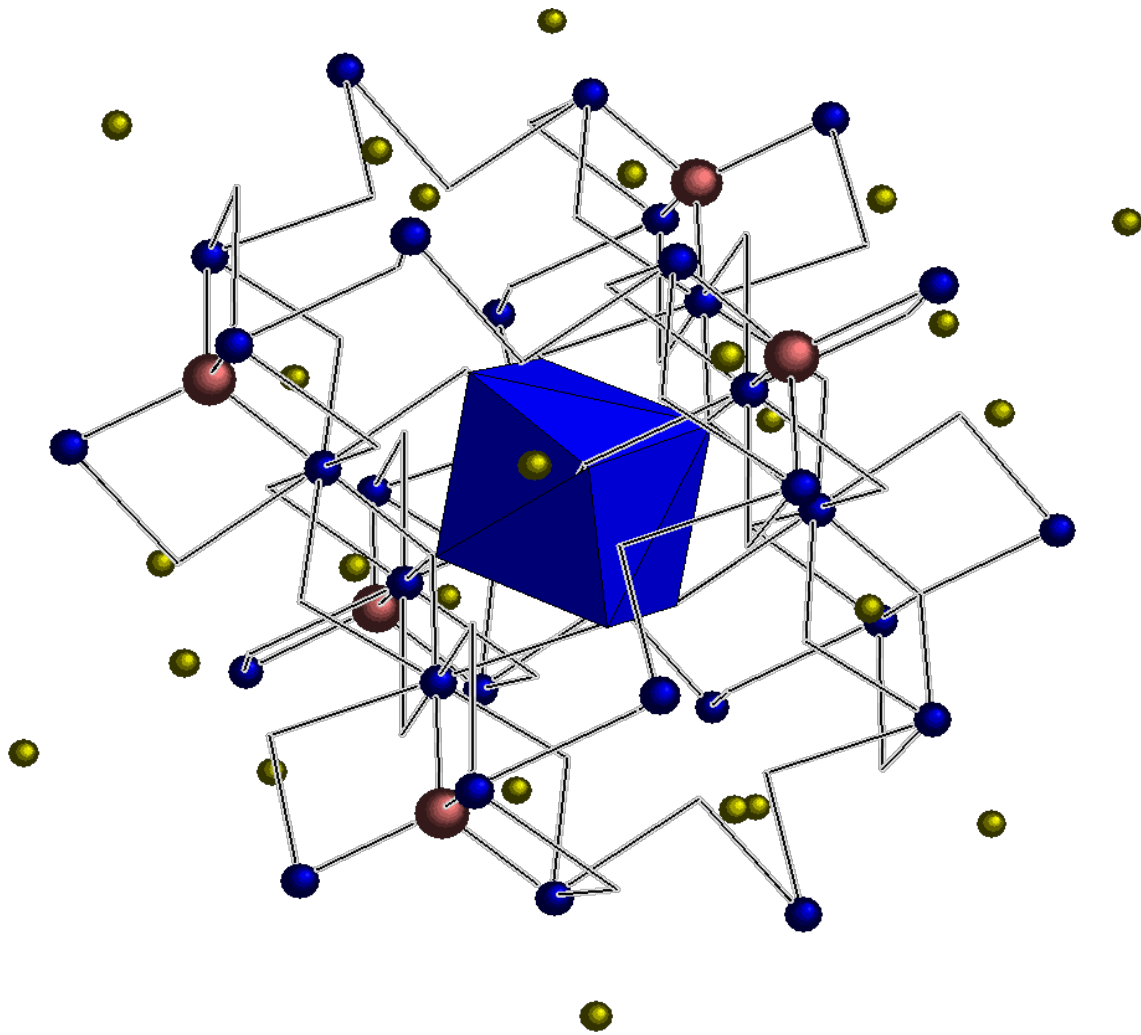


FIG. 3.3 – Site occupé par l'ion  $Ti^{4+}$  dans la structure pyrochlore  $Gd_2Ti_2O_7$ . Le site est représenté par le volume bleu.

La forme des sites occupés par l'ion gadolinium et l'ion europium est un scalénoèdre. Ces sites, proches des sites cubiques, possèdent des centres d'inversion de symétrie comme on peut le constater sur la figure suivante :

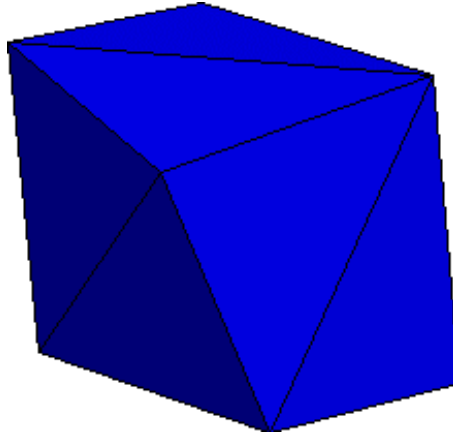


FIG. 3.4 – Site octaédrique occupé par l'ion  $Gd^{3+}$  et  $Eu^{3+}$  dans la structure pyrochlore  $Gd_2Ti_2O_7$ .

### 3.1.3 Propriétés et utilisations

Le pyrochlore suscite un regain d'intérêt depuis la fin du 20ème siècle. Sa structure particulière lui donne des propriétés remarquables dans de nombreux domaines : le magnétisme, la catalyse, la luminescence, le stockage de déchets nucléaires... Quelques propriétés et utilisations sont décrites dans les paragraphes suivants.

#### 3.1.3.1 Propriétés magnétiques

Le pyrochlore fait partie des structures frustrées magnétiquement. Les sites des cations 16c et 16d forment séparément des structures tétraédriques reliées par leurs sommets, structures géométriquement frustrées. On parle alors de matériaux de type "spin ice" en référence à la première publication de Linus Pauling sur la détermination du niveau d'entropie de l'eau gelifiée [28].

La glace adopte une structure tétraédrique dans laquelle chaque ion oxygène est lié à quatre ions hydrogènes. Deux ions hydrogènes proches de l'ion oxygène forment la molécule d'eau classique, tandis que les deux autres de distance plus importante participent à la formation de deux autres molécules d'eau. On parle alors de la règle des "two-in, two-out" pour les ions hydrogènes. Pauling a démontré que le nombre de configurations vérifiant cette règle n'est pas trivial, c'est pour cela que les ions hydrogène sont désordonnés malgré la structure ordonnée des atomes d'oxygène. L'entropie de l'eau gelifiée possède un niveau supérieur à 0 même pour des températures tendant vers 0 K. C'est une violation de la troisième loi de la thermodynamique ! Depuis ce jour, de nombreux travaux tentent de répondre à la question fondamentale suivante : le "spin ice" viole-t'il la troisième loi de la thermodynamique ?

La glace est un matériau qui ne se prête pas convenablement à l'étude du "spin ice". Il a donc été nécessaire de synthétiser des structures tétraédriques de comportement similaire à la glace de Pauling. En 1956, Philip Anderson fit le lien entre les structures pyrochlores anti ferromagnétiques et la structure "spin ice" [29]. "Spin

ice" [30] est un terme analogique pour définir le comportement d'atomes désordonnés dans des structures pourtant ordonnées, tels que les ions hydrogène dans la glace. Les premières structures identifiées comme telles, furent les pyrochlores  $Ho_2Ti_2O_7$ ,  $Dy_2Ti_2O_7$  et  $Ho_2Sn_2O_7$  en 1997 [31].

La compétition entre les interactions magnétiques des atomes présents aux sommets des tétraèdres entraîne une frustration magnétique et une dégénérescence macroscopique des spins [6, 32, 33]. En effet, il y a compétition entre l'ordre imposé par la matrice cristallisée et l'orientation des spins se trouvant aux sommets des structures tétraédriques. Il n'existe pas de configuration pour les spins permettant de satisfaire simultanément toutes les interactions entre les spins. Le résultat est une dégénérescence des niveaux d'énergies fondamentaux.

Les recherches actuelles sont menées sur des poudres de pyrochlore, une forme qui limite fortement l'étude de propriétés physiques de ces matériaux. Le gros défaut des poudres est de restreindre à l'échelle microscopique la structure. A l'échelle atomique, on peut s'attendre à ce que le phénomène de frustration soit stabilisé par la discontinuité de la structure. En revanche, on ne sait comment ce type de structure évoluera pour des dimensions plus importantes.

L'élaboration du composé pyrochlore  $Gd_2Ti_2O_7$  sous forme de films minces cristallisés offre l'avantage considérable de permettre son étude à 2 ou 3 dimensions d'une structure frustrée à l'échelle macroscopique. Il serait alors envisageable de répondre aux questions fondamentales suivantes :

- Comment évolue le magnétisme d'une structure frustrée lorsque sa dimension tend vers des dimensions macroscopiques ?
- De quelle manière l'entropie résiduelle est-elle libérée lors de l'application d'un champ magnétique pour de grandes structures frustrées ?
- Sans doute la question la plus importante, quel modèle nouveau doit-on développer à partir de la troisième loi de la thermodynamique pour décrire le comportement des états de "spin ice" ?

Les réponses à ces questions dépassent le cadre du magnétisme car la frustration géométrique est présente dans bien d'autres systèmes comme par exemple les protéines et les réseaux de neurones. Donc la compréhension de ce phénomène peut avoir des applications dans de nombreux domaines tel que l'informatique, la médecine, la pharmacologie, la biologie...

### 3.1.3.2 Stockage de déchets nucléaires

Le stockage de déchets radioactifs issus des filières civiles et militaires nécessite l'élaboration de matrices capables d'isoler ce type de déchets en attendant une méthode de recyclage viable. En 1980, Alfred Edward Ringwood imagina l'élaboration d'un matériau de structure pyrochlore pour remplir ce rôle : le SYNROC (SYNthetic ROCK) [34]. Le SYNROC est une céramique permettant l'immobilisation des déchets nucléaires appartenant à la famille des actinides. L'immobilisation de matériaux radioactifs tel que le plutonium, nécessite l'emploi d'une matrice stable dans le temps, capable d'incorporer des éléments lourds et résistante aux rayonnements alpha. Le pyrochlore peut accepter de nombreux dopants de type mono, di ou trivalent. Le dopage se fait par substitution des cations A ou B. Les actinides produits de fission hautement radioactifs peuvent ainsi être piégés dans des structures stables avec des éléments neutrophobes tels que l'oxyde de gadolinium. Le pyrochlore est une structure stable et étanche même sous émission radioactive. Le changement de

phase cristallisée à amorphe se passe sur une échelle de mille ans [5, 35]. L'ensemble de ces propriétés font de cette structure l'une des plus intéressantes pour le stockage des déchets nucléaires.

### 3.1.3.3 Propriétés électriques et catalytiques

Le pyrochlore est une superstructure dérivée de la structure fluorine possédant un paramètre de maille deux fois plus important ( $a_{Gd_2Ti_2O_7} = 1,018$  nm). Ces dimensions larges en font une structure flexible, favorable au dopage par des éléments de dimension et de ionicité variées. La conductivité évolue en fonction de la déformation de la structure [27] et du dopant [36]. La conductivité dans la structure  $Gd_{0.9}Ca_{0.1}Ti_2O_7$  à 1 000°C dépasse  $10^{-2} S/cm$ , valeur la plus élevée mesurée pour un composé à base de titane [37]. Un dopage approprié permet de changer la nature électrique de la structure en type n ou p. Il devient alors possible de réaliser des électrodes et anodes de nature identique en modifiant le dopant, une compatibilité recherchée dans la réalisation de pile à hydrogène [2]. La phase pyrochlore possède également des propriétés catalytiques remarquables dues à sa structure particulière [8].

### 3.1.3.4 Propriétés luminescentes

La phase pyrochlore peut être dopée par de nombreux éléments, notamment les ions luminescents terres rares. Ils se substituent aux ions  $A^{3+}$  dans le composé pyrochlore  $A_2^{3+}B_2^{4+}O_7^{2+}$ . Le dopage par des ions luminescents europium permet de suivre l'évolution structurale et thermique d'un matériau [3]. Ainsi, dans le chapitre précédent, la présence d'ions europium dans les agrégats de  $Gd_2O_3$  piégés dans une matrice sol-gel de  $TiO_2$ , nous a permis d'observer l'apparition du composé  $Gd_2Ti_2O_7$  pour des traitements thermiques supérieurs à 700°C. En effet, les spectres d'excitation et d'émission sont différents pour les phases  $Gd_2O_3$  cubique,  $TiO_2$  anatase ou pyrochlore. Les propriétés de luminescence de l'ion terre rare  $Eu^{3+}$  seront exploitées dans cette étude pour suivre l'évolution structurale de nos échantillons en fonction des protocoles d'élaboration et des traitements thermiques appliqués.

#### Spectre d'excitation.

La bande interdite de la matrice  $Gd_2Ti_2O_7$  débute à 300 nm [15, 38] (figure 3.5). La bande interdite est à plus basse énergie par rapport à la phase cubique de  $Gd_2O_3$  car le nombre de coordination de  $Gd^{3+}$  passe de 6 à 8 entre la structure cubique et pyrochlore. La bande de transfert de charge ainsi que le gap se décalent vers les plus basses énergies en raison de la réduction de l'énergie électronégative entre les différents constituants [39, 40]. Nous avons choisi la longueur d'onde d'excitation de 290 nm pour exciter l'ion  $Eu^{3+}$  présent dans la phase pyrochlore  $Gd_2Ti_2O_7$  pour les raisons suivantes. Cette longueur d'onde d'excitation est proche de la valeur de la bande interdite de la phase pyrochlore en étant suffisamment éloignée de la longueur d'onde d'excitation de l'ion  $Eu^{3+}$  dans les matrices de  $TiO_2$  en phase anatase (320 nm) et de  $Gd_2O_3$  en structure cubique (220 nm). A partir des ces trois longueurs d'onde d'excitation, on fait de l'excitation sélective de sites. Nous ne présentons pas les spectres d'excitation réalisés car leurs intensités sont trop faibles. En revanche, l'allure de nos spectres est comparable à ceux présentés dans la littérature.

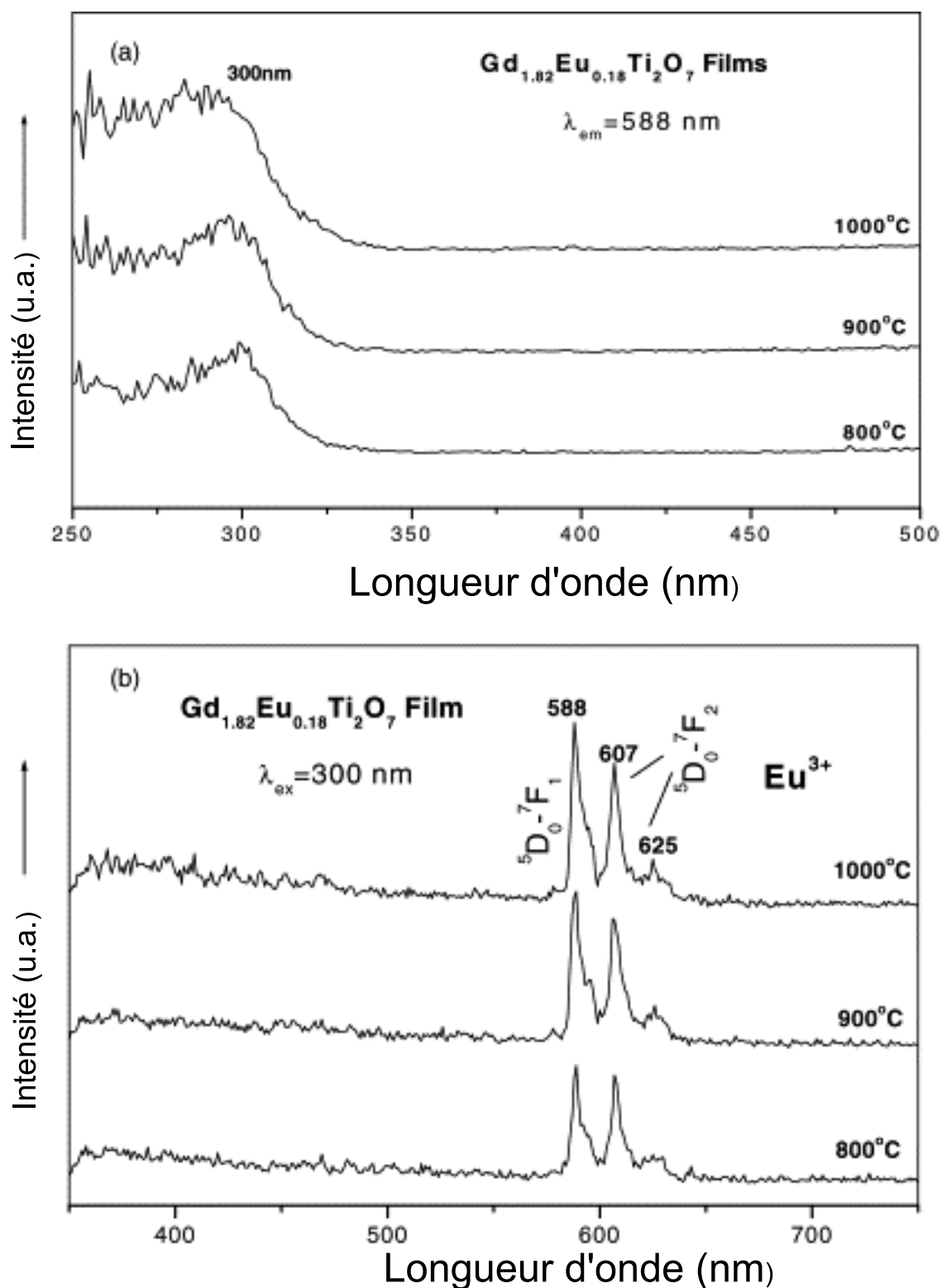


FIG. 3.5 – Spectres d'excitation (a) et d'émission (b) d'une couche sol-gel de  $Gd_{1.82}Eu_{0.18}Ti_2O_7$  recuite à 800°C, 900°C et 1 000°C. Spectres de luminescence extraits des travaux de Pang et al [15].



### Spectre d'émission.

L'ion  $\text{Eu}^{3+}$  se substitue aux ions  $\text{Gd}^{3+}$  en raison de leurs dimensions et valences similaires. Dans la structure  $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , les ions  $\text{Gd}^{3+}$  occupent des sites octaédriques qui possèdent des centres d'inversion de symétrie, ce qui n'est pas le cas pour les sites de la phase  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  cubique de type  $C_2$  majoritaires et pour les sites  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  monocliniques. La transition magnétique  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  devient plus intense que la transition diélectrique  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ . Les positions des raies se décalent vers le bleu. Les intensités des raies d'émission  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$  sont décroissantes lorsque  $J$  varie de 1 à 4. Leurs positions se situent respectivement entre 585 nm à 600 nm, 605 nm à 635 nm, 640 nm à 670 nm et 680 nm à 725 nm [15, 38, 41]. La figure 3.5 présente les résultats de Pang et al [15], les spectres d'émission et d'excitation d'une couche sol-gel de  $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  dopée à 9% en europium. Sur la figure 3.6, nous présentons nos résultats avec les spectres d'émission d'un échantillon cristallisé en phase pyrochlore (échantillon recuit à 1 000°C pendant 30 minutes). Sous une excitation à 290 nm, les raies les plus intenses sont situées à 589 nm, 597 nm et 608 nm. On observe aussi clairement un épaulement débutant à 584 nm qui est vraisemblablement dû à la raie d'émission de la transition  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ , trois autres raies sont identifiables à 593 nm, 612 nm et 629 nm. La présence de trois raies situées à 589 nm, 593 nm et 597 nm est due à la levée de dégénérescence de la transition  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  par le champ cristallin.

### 3.1.4 Méthodes d'élaboration

On trouve à l'état naturel de nombreux minéraux de structure pyrochlore, mais leurs compositions et degrés de pureté sont limités. Il existe plusieurs techniques permettant l'obtention d'éléments ternaires purs. La formation de cette phase nécessite le mélange et la cristallisation de deux oxydes. Les méthodes d'élaboration se distinguent par l'état des précurseurs mélangés et la technique employée. On peut les classer selon deux catégories en fonction de la phase du mélange : solide ou liquide. Les principales méthodes d'élaboration existantes ainsi que leurs caractéristiques sont présentées dans la partie suivante, qui n'a pas la prétention d'être exhaustive.

#### 3.1.4.1 Réaction à l'état solide

Les oxydes sont mélangés sous forme de poudre.

#### Céramiques :

Le principe repose sur le mélange des oxydes  $\text{A}_2\text{O}_3$  et  $\text{BO}_2$  sous forme de poudres. Ce mélange est traité thermiquement afin d'apporter l'énergie nécessaire pour l'interdiffusion des oxydes et la cristallisation de la phase pyrochlore. Les traitements thermiques sont effectués par paliers successifs de durées compris entre quelques heures à quelques jours avec des traitements thermiques supérieures à 1 000°C. Le nombre de paliers, la température finale ainsi que la durée varient en fonction des protocoles adoptés [1, 2].

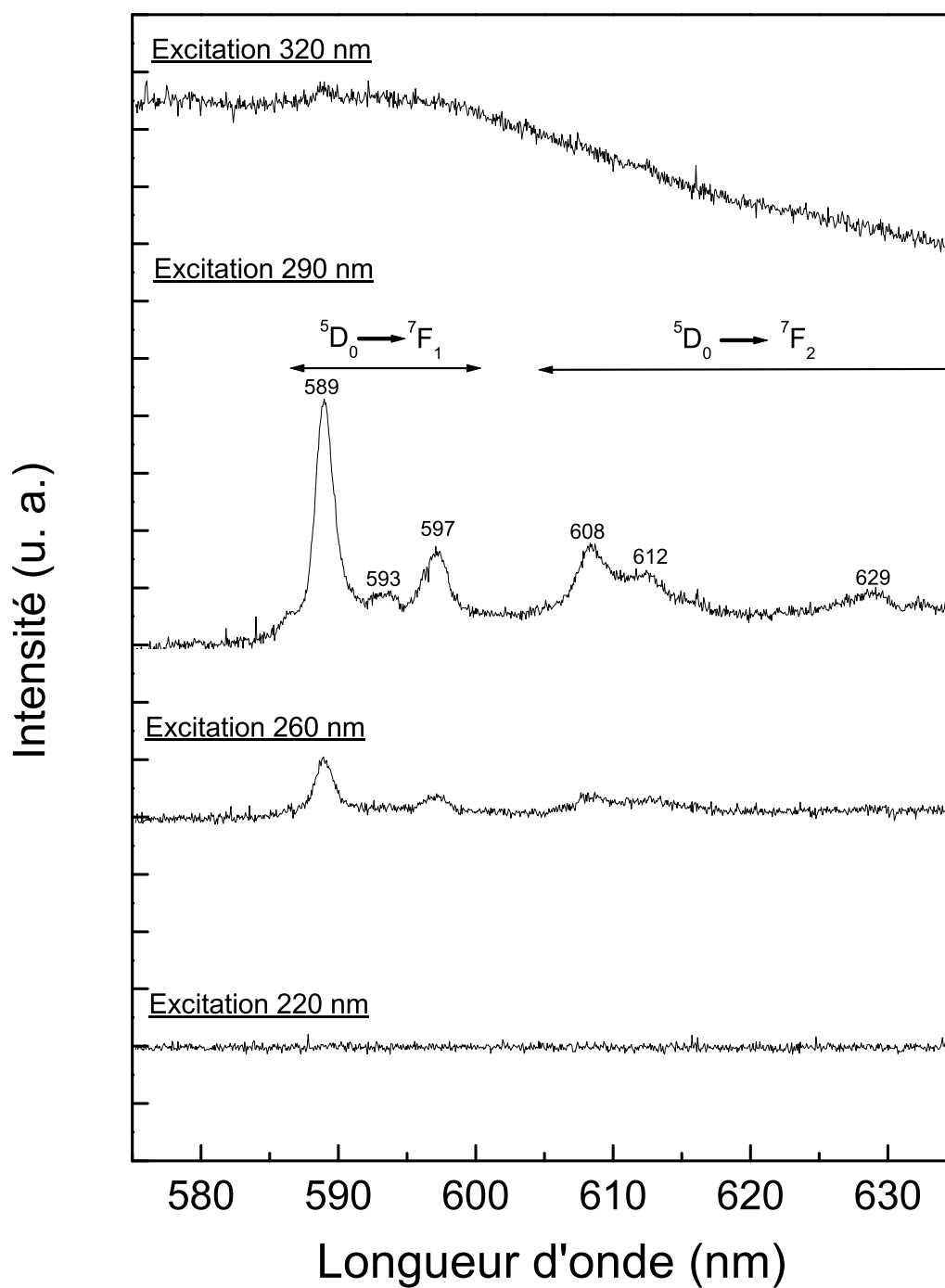


FIG. 3.6 – Spectres d'émission de la phase pyrochlore à différentes longueurs d'onde d'excitation : 220 nm, 260 nm, 290 nm et 320 nm (échantillon GC recuit à 1 000°C pendant 30 min).

### Zone flottante :

Un mélange d'oxyde sous forme de poudre est recuit à 1 350°C. Il est ensuite isolé dans un tube de quartz, sous atmosphère contrôlée à une pression de 3 ou 4 atmosphères supérieures à l'extérieur. Il est exposé sous deux lampes halogènes focalisées par deux miroirs semi-ellipsoïdes. La température finale de recuit est de 2 150°C. L'avantage de cette technique est l'élaboration de cristaux de taille macroscopique entre 40 et 60 mm [42].

### Fritage :

Les oxydes sous forme de poudre sont chauffés et mélangés à l'aide de billes dont l'action mécanique assure un mélange homogène et une réduction de la taille des particules d'oxyde. Le mélange des composés et l'apparition de la phase pyrochlore s'effectuent à une plus basse température que les méthodes présentées auparavant. Fuentes et al ont ainsi constatés que la réduction de taille des constituants permet de former la phase  $Gd_2Ti_2O_7$  dès 800°C. Les tailles des particules et des cristaux diminuent avec un changement de structure de cubique à monoclinique pour l'oxyde de  $Gd_2O_3$  avant mélange et formation de la phase pyrochlore [43].

#### 3.1.4.2 Réaction à l'état liquide

Les précurseurs sont mélangés en solution.

### Anodic spark deposition :

Un substrat de pur  $TiO_2$  est utilisé comme anode dans un bain d'électrolyte composé entre autre d'un précurseur d'acetylacétone de titane et d'oxyde de gadolinium. Une tension de 180V est appliquée sur l'anode durant 180s. Une couche se dépose alors à la surface de l'électrode. Une fois séchée, elle est recuite à 950°C pendant 3 heures. La présence de la phase pyrochlore est ensuite constatée [44].

### Procédé de Pechini :

C'est une méthode alternative d'élaboration de poudre. Les oxydes inorganiques  $A_2O_3$  et  $BO_2$  sont mélangés et réagissent en milieu liquide. La solution se gélifie par hydrolyse et polymérisation des précurseurs. Le gel est ensuite traité thermiquement pour obtenir le composé sous forme de poudre. La cristallisation de la phase nécessite des recuits comparables aux réactions à l'état solide [3, 4, 9, 45].

### Voie sol-gel :

Cette méthode à l'avantage de permettre l'obtention du composé pyrochlore sous l'aspect de poudre ou de gel.

La technique sol-gel permet l'obtention du matériau sous forme de film mince. Un sol contenant les différents précurseurs est synthétisé. Le substrat est recouvert d'une fine couche de sol par une technique de dépôt type : coating (dip, spin, drain, minsicus) [46] ou aérosol-gel [47, 48] ou autre. La couche déposée gélifie très rapidement par hydrolyse et condensation des précurseurs. L'échantillon est ensuite

traité thermiquement pour éliminer les composés organiques, densifier et cristalliser la couche (chapitre 1).

Le composé est obtenu sous forme de poudre par deshydratation du sol ou du film.

### **3.1.4.3 Discussion**

La température d'apparition de la phase pyrochlore dépend de la méthode d'élaboration. Les réactions à l'état solide sont les plus simples à mettre en oeuvre, mais les plus coûteuses énergétiquement (température de cristallisation  $> 1\ 200^{\circ}\text{C}$ ). Elles nécessitent un nombre conséquent de paliers de recuit de durée plus ou moins longues. Le composé obtenu ne peut l'être que sous forme de poudre.

Les méthodes d'élaboration par voie liquide sont plus attractives d'un point de vue énergétique et plus rapides. En revanche, les réactions sont délicates et complexes. D'autre part, la possibilité d'élaborer des films sol-gel offre une alternative aux poudres et donc de nouvelles approches pour étudier les propriétés de cette phase ainsi que de nouvelles applications industrielles.

## **3.2 Comparaison de trois méthodes d'élaborations pour obtenir un film mince de structure pyrochlore**

Nous souhaitons élaborer la phase pyrochlore à partir d'un mélange d'oxydes de  $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$  et de  $TiO_2$ , sous forme de films minces, par trois méthodes différentes. Elles ont en commun d'être basées sur la voie sol-gel. Elles sont différentes dans la façon dont sont mis en contact l'oxyde de gadolinium, dopé par des ions europium, et l'oxyde de titane.

Le premier échantillon est composé d'un dépôt nanométrique d'agrégats cristallisés de  $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$  entre deux couches sol-gel de  $TiO_2$ . Le second est de configuration identique au premier à l'exception de la couche d'agrégats qui est substituée par une couche sol-gel de même composition et d'épaisseur comparable. Pour ces deux échantillons l'oxyde de gadolinium est d'épaisseur nanométrique, le processus de diffusion devrait donc débiter pour des traitements thermiques bas comme nous l'avons constaté dans le chapitre précédent. On espère ainsi obtenir la cristallisation du composé  $Gd_2Ti_2O_7 : Eu^{3+}$  à une température plus basse que celles reportées dans la littérature. Un troisième échantillon servira de comparaison avec la méthode sol-gel pur, il est élaboré à partir d'un mélange des sols de  $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$  et de  $TiO_2$ . Les échantillons sont représentés par des initiales afin de faciliter les discussions.

### **3.2.1 La voie sol-gel couplée à la technique d'évaporation laser assistée par un jet d'hélium**

Les techniques d'élaboration sont identiques à celles employées dans le chapitre précédent.

Un substrat de silicium comportant une couche native de silice est immergé dans un sol de  $TiO_2$  (vitesse de tirage 4 cm/min) avant d'être recuit à  $800^{\circ}\text{C}$  pendant 30 min. Le film sol-gel est donc cristallisé en phase anatase et à une épaisseur d'environ 40 nm.

Un dépôt d'agrégats de 30 nm d'épaisseur théorique est ensuite déposé sur l'échantillon. L'épaisseur théorique correspond au rapport entre le nombre de particules multiplié par la taille moyenne des agrégats. Les agrégats ont un diamètre d'environ 3 nm. Ils sont cristallisés en phase cubique (chapitre 1). Leurs surfaces sont recouvertes d'une couche d'hydroxyde (chapitre 2).

Le sol de  $TiO_2$  est dilué 5 fois afin de diminuer l'épaisseur de la couche déposée par "dip-coating" (vitesse de tirage 4 cm/min) et donc de diminuer l'absorption des longueurs d'onde inférieures à 350 nm par la couche de  $TiO_2$  lors des études spectroscopiques de fluorescence. Une seconde couche sol-gel, identique à la première, recouvre l'ensemble de l'échantillon avant d'être recuite à 200°C. La seconde couche est donc amorphe et d'épaisseur plus fine ( $\simeq 20$  nm).

Cet échantillon est nommé par les lettres GA pour oxyde de Gadolinium sous forme d'Agrégats .

### 3.2.2 Superposition de couches sol-gel par la technique du dip-coating

Une couche sol-gel de  $TiO_2$  recuite à 800°C est déposée sur le même substrat que précédemment. Elle est identique à la première couche de l'échantillon GA.

Une seconde couche de  $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$  dopée à 10% préparée par voie sol-gel recouvre la couche de  $TiO_2$ . L'échantillon est alors recuit à 600°C pendant 30 mn. L'épaisseur de la couche dopée est de l'ordre de 30 nm (chapitre 4). Elle est comparable à l'épaisseur du dépôt d'agrégats précédent. Le Luyer et al. [49] ont observé par image TEM la présence de nanocristaux cubiques d'environ 5 nm de diamètre dans une matrice amorphe pour un film de  $Gd_2O_3$  composé de 10 couches recuites à 650°C pendant 1 heure chacune. Notre film est élaboré de façon similaire avec un recuit légèrement plus bas et moins long. Le film est cristallisé comme nous le verrons lors de l'étude spectroscopique de l'échantillon. La taille des cristallites peut donc être estimée raisonnablement à un diamètre inférieur à 5 nm.

Enfin, une troisième couche plus fine de  $TiO_2$  de l'ordre de 20 nm est déposée sur l'ensemble de l'échantillon puis recuite à 200°C, de façon identique à la méthode précédente.

Cet échantillon sera représenté par les lettres GC pour oxyde de Gadolinium sous forme de Couche sol-gel.

### 3.2.3 Mélange des solutions de $TiO_2$ et de $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$

Dans cette dernière méthode, on essaie d'élaborer la phase pyrochlore par voie sol-gel en mélangeant les oxydes en solution. Ainsi les deux précurseurs d'oxyde de titane et de gadolinium sont mélangés dans une même solution sous agitation et chauffage (90°C) pendant 30 minutes avec un rapport volumique égal.

Une couche sol-gel est déposée par la technique du "dip-coating" sur un substrat de silice sur silicium puis recuit sous flux d'oxygène durant 30 minutes à 200°C. Cette dernière méthode est un premier test, une étude plus approfondie de la chimie des précurseurs serait nécessaire afin d'optimiser les résultats [11, 15, 50].

Les lettres MS, pour Mélange des Solutions, feront référence à cet échantillon.

## 3.3 Résultats

Les propriétés luminescentes de l'ion europium sont exploitées afin d'observer le comportement du composé  $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$  en présence de l'oxyde de titane, en fonction des protocoles d'élaboration et des traitements thermiques.

### 3.3.1 Traitements thermiques

Les échantillons sont recuits sous atmosphère ambiante, pendant 30 minutes, avec une platine chauffante Linkam TS1500 couplée à une interface Linkam TM593. L'interface de la platine chauffante permet un meilleur contrôle et reproductibilité des traitements thermiques par rapport au four utilisé précédemment. Les températures de recuit sont mesurées à la surface des échantillons avec un thermocouple de type K. Les traitements thermiques sont compris entre 200°C et 1 000°C. Les mesures des températures de recuit ont une incertitude estimée à  $\pm 5^\circ\text{C}$ .

### 3.3.2 Méthodes d'analyses

A la suite de chaque recuit, les spectres d'émission des échantillons sont enregistrés avec deux sources d'excitation différentes (Laser U.V. et lampe Xe) afin de déterminer dans quelle(s) matrice(s) hôte(s) l'ion europium se trouve. La première est un laser pulsé U.V. (20Hz,  $\lambda = 224 \text{ nm}$ ), favorable à l'excitation des ions europium en phase cubique (phase cristallisée du gadolinium). La seconde est une lampe Xe couplée à un monochromateur qui offre une plage d'excitation plus large. Cette configuration permet l'excitation sélective des bandes de transferts de charge et des bandes interdites des matrices de  $Gd_2O_3$  et  $TiO_2$ .

La figure 3.6 reporte les spectres d'émission réalisés avec différentes longueurs d'onde d'excitation produites par la lampe Xe pour un échantillon en phase pyrochlore. On voit nettement que l'excitation à 290 nm est la plus adaptée. Pour exciter les ions présents dans la matrice de  $TiO_2$ , l'excitation à 290 nm convient également (voir chapitre 2).

En s'appuyant sur l'étude du chapitre précédent, on choisira une excitation à 220 nm ou 224 nm pour exciter les ions  $Eu^{3+}$  présents dans une matrice de  $Gd_2O_3$ . En effet, la longueur d'onde choisie (260 nm) dans le chapitre précédent n'est plus adaptée car trop proche de l'excitation de la phase pyrochlore. Cependant, la couche de  $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$  est recouverte d'une couche de  $TiO_2$  dont la bande interdite débute à 300 nm. La figure 3.7 montre les spectres d'émission des échantillons GA & GC traités à 200°C, excités à 220 nm avec la lampe Xe et le laser U.V. Il apparaît clairement la nécessité d'une source d'excitation de forte puissance, à 224 nm, pour exciter la couche de  $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$  recouverte d'une couche sol-gel de  $TiO_2$ . En revanche, la bande interdite de la phase  $Gd_2Ti_2O_7 : Eu^{3+}$  se situe au environ de 300 nm, donc lorsque les ions  $Eu^{3+}$  occuperont en majorité la phase pyrochlore la longueur d'onde d'excitation 224 nm ne sera plus adaptée, malgré la puissance du laser U.V.

Nous avons donc choisi deux longueurs d'onde : 220 nm pour exciter les ions europium occupant les sites cubique ( $Gd_2O_3$ ) et 290 nm pour ceux présents dans les sites pyrochlore ( $Gd_2Ti_2O_7$ ) et anatase ( $TiO_2$ ). Lorsque l'épaisseur et l'état de cristallisation des échantillons sont suffisants, des analyses par rayons X sont ef-

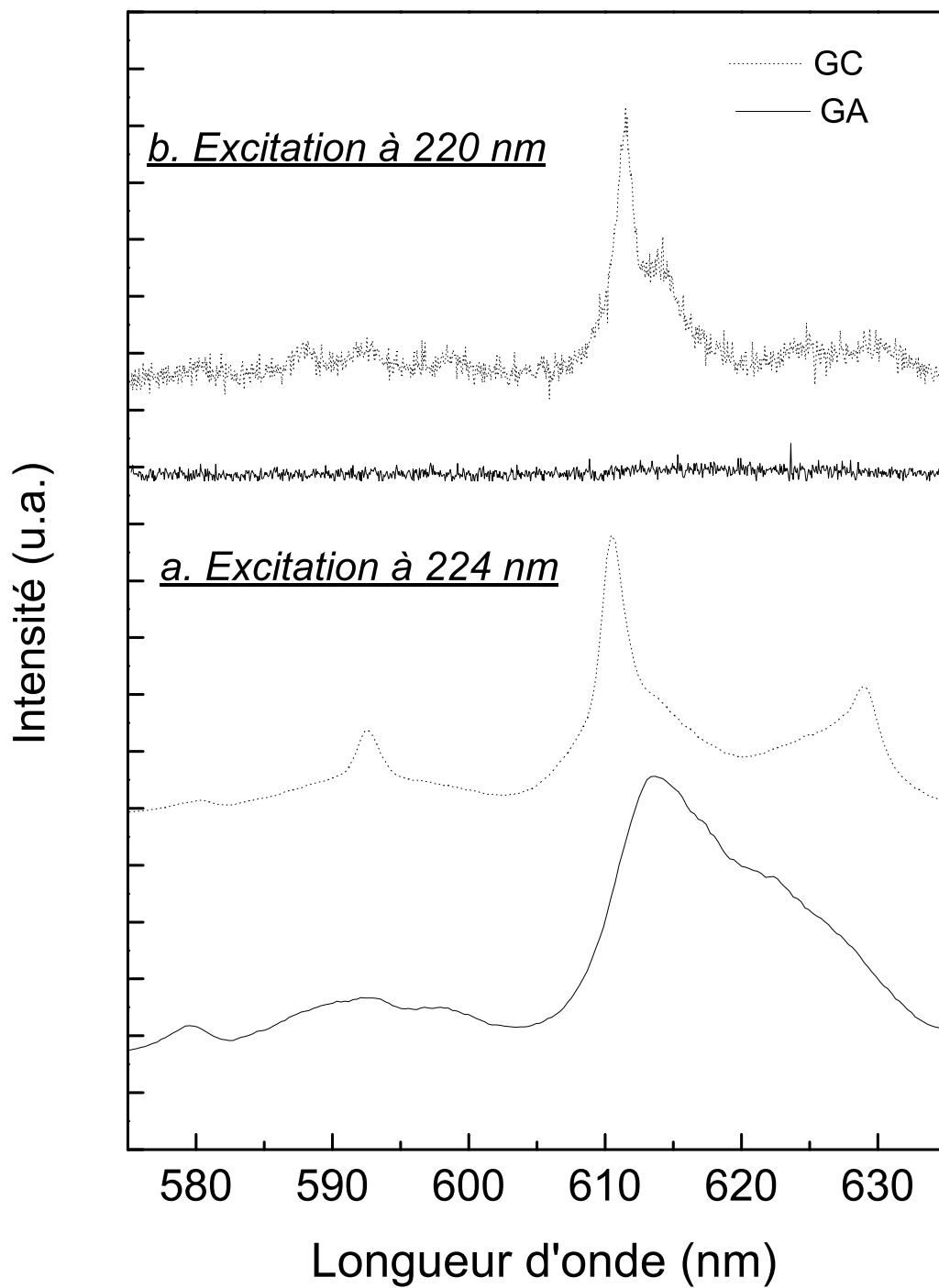


FIG. 3.7 – Spectres d'émission de l'échantillon GA et GC recuits à 200°C, excités à 224 nm avec le laser U.V.(a) ou 220 nm avec la lampe Xe (b).

fectuées afin de compléter les résultats. Les clichés de diffraction sont réalisés en configuration rasante afin de diminuer le signal intense du substrat de silicium.

### 3.3.3 Echantillon GA

*L'échantillon GA est composé d'une couche d'agrégats de  $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$  d'épaisseur théorique de 30 nm située au centre d'une matrice sol-gel de  $TiO_2$ .*

#### 3.3.3.1 Analyse des données expérimentales

Nous avons constaté dans le chapitre précédent que les agrégats de  $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$  sont cristallisés en phase cubique, leurs spectres d'émission sont constitués de bandes larges avant recuit dues à la présence d'une couche d'hydroxyde qui s'est formée autour de chaque agrégat durant leurs processus d'élaboration. Cette couche est nuisible à la luminescence des ions europium en surface des nanoparticules, elle diminue l'intensité de luminescence (chapitre 2). Or, près de la moitié des ions luminescents occupent des sites de surface. Les agrégats recouverts par une couche de  $TiO_2$  recuite à 200°C ne sont pas détectables avec la lampe Xe à 220 nm, comme on peut le constater sur la figure 3.8. Ceci est dû à l'absorption de la couche supérieure de  $TiO_2$  (60 nm d'épaisseur). En revanche, pour des recuits supérieurs à 400°C, une bande large centrée à 613 nm apparaît. Elle correspond à la luminescence des ions europiums dans un environnement perturbé. Le traitement thermique élimine les constituants organiques présents dans la couche de  $TiO_2$ . L'absorption devient donc moins importante et la détection des ions europium dans les agrégats possible. Le spectre d'émission disparaît pour des recuits supérieurs à 605°C. Les ions luminescents ne sont plus présents dans un environnement de type amorphe.

Pour exciter les agrégats dans la matrice de  $TiO_2$ , le laser U.V. est plus adapté (figure 3.7). Il compense le phénomène d'absorption de la matrice par une plus grande énergie d'excitation. On peut ainsi observer le spectre d'émission des ions  $Eu^{3+}$  en fonction du traitement thermique dès un recuit à 200°C (figure 3.9). Il est constitué d'une bande large qui se déplace légèrement vers le bleu (613.5 nm à 611.5 nm) entre 200°C et 560°C. Pour un traitement thermique à 505°C, une raie à 611.6 nm plus fine se superpose à la bande large. Cette longueur d'onde est caractéristique de la phase  $Gd_2O_3$  cubique cristallisée, les agrégats s'agglomèrent donc entre eux pour former des cristallites plus importantes. Pour autant, les raies ne s'affinent pas car les ions présents à la surface des agrégats diffusent dans la matrice de  $TiO_2$  (voir chapitre 2). Le nombre de sites de symétrie différents occupés par les ions europium augmente, la largeur des raies aussi. Les processus d'agglomération et de diffusion des agrégats piégés dans la matrice sol-gel de  $TiO_2$  sont en compétition.

A 655°C, le maximum de la bande d'émission se décale à 613 nm et trois raies apparaissent à 589 nm, 593 nm et 597 nm. Ces trois raies augmentent en intensité pour des recuits supérieurs alors que la bande positionnée à 613 nm diminue. Cette évolution est caractéristique du changement de structure de la phase cubique en phase pyrochlore. L'intensité du signal chute pour des recuits supérieurs à 900°C car la longueur d'onde d'excitation 224 nm n'est plus adaptée pour cette phase. La longueur d'onde 290 nm de la lampe Xe devient alors plus adéquate. Cette longueur d'onde est également plus favorable pour exciter les agrégats à travers la matrice de  $TiO_2$  car elle est proche de la bande interdite de la matrice. Elle est donc moins absorbée qu'une excitation à 220 nm. C'est pour cette raison que l'on détecte la



luminescence des agrégats dès un recuit à 200°C malgré le fait que la bande interdite de la matrice contenant les ions europium soit situé à 220 nm (figure 3.10). Le spectre d'émission des ions europium est une bande large centrée à 613 nm qui n'évolue pas jusqu'à 605°C. Pour un recuit à 655°C, quatre bandes identifiables dues à la phase pyrochlore sont présentes, d'intensités respectivement décroissantes : 589 nm, 597 nm, 608 nm et 612 nm. Les rapports d'intensités augmentent pour un recuit à 770°C. Ces bandes confirment la présence de la phase pyrochlore dans l'échantillon à partir d'un traitement thermique à 655°C.

Le cliché de diffraction de rayons X de l'échantillon GA recuit à 770°C sur la figure 3.11, montre que le  $TiO_2$  est cristallisé par la présence d'un pic intense à 25.6° attribué à la phase anatase [51, 52] ( ICDD : 00-021-1272). Le pyrochlore est également cristallisé comme on peut le constater avec les 4 pics positionnés à 30.4°(222), 35.2°(400), 50.6°(440) et 60.2°(622) [15]. En revanche, la phase cubique de l'oxyde de gadolinium n'est pas détectée. Les phases anatase ( $TiO_2$ ) et pyrochlore ( $Gd_2Ti_2O_7$ ) sont plus cristallisées lorsqu'on traite thermiquement l'échantillon à 1000°C.

### 3.3.3.2 Influence du traitement thermique sur les propriétés luminescentes et structurales de l'échantillon

Les agrégats piégés entre deux couches sol-gel de  $TiO_2$  sont soumis à deux phénomènes qui rentrent en compétition lorsqu'ils sont traités thermiquement. Le premier est l'agglomération des agrégats entre eux, le second est la diffusion des atomes de surface des nanoparticules dans la matrice sol-gel de  $TiO_2$ .

Entre 605°C et 890°C, la totalité des agrégats diffusent dans la matrice comme l'atteste la disparition complète de la raie d'émission située à 611.6 nm sur les figures 3.8 et 3.10. On observe également sur la figure 3.8, la disparition de la bande large située à 613 nm, caractéristique de la présence de l'ion europium dans un environnement désordonné pour un recuit à 890°C. Donc à partir de 655°C, les ions  $Eu^{3+}$  occupent une structure commençant à cristalliser qui n'est pas cubique mais pyrochlore. La cristallisation de la zone de diffusion en phase pyrochlore s'effectue entre 605°C et 770°C comme le confirme le cliché de diffraction de rayons X de la figure 3.11. La cristallisation de la zone de diffusion n'est pas totale et instantanée, elle nécessite un temps et une énergie de recuit afin que les cristallites de  $Gd_2Ti_2O_7$  :  $Eu^{3+}$  croissent dans cette zone mixte composée d'ions  $Gd^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$  et  $Ti^{4+}$ . Cette cristallisation s'effectue progressivement de la périphérie vers l'intérieur de la zone mixte. En effet, on constate la présence sur le spectre 3.9 d'une raie intense à environ 612 nm en même temps que l'apparition de trois bandes situées à 589 nm, 593 nm et 597 nm attribuées à la phase pyrochlore. La zone mixte commence donc à cristalliser en phase pyrochlore en périphérie alors que le centre de la couche sol-gel constitué d'agrégats en phase cubique continue à interdiffuser dans la zone mixte. A 890°C, on ne détecte plus la présence d'ion europium dans un environnement cubique ou désordonné sur les figures 3.8 et 3.9. Les raies d'émission de la phase pyrochlore sont seules présentes, la cristallisation est donc totale. Le phénomène de diffusion d'agrégats dans une matrice de nature différente pour former un composé ternaire a été également observé dans d'autres études [16, 21, 17]. Il est à noter que nous n'observons pas la présence de l'ion europium dans la matrice cristallisée de  $TiO_2$  comme ce fut le cas dans le chapitre 2. Ce fait sera abordé dans la partie discussion

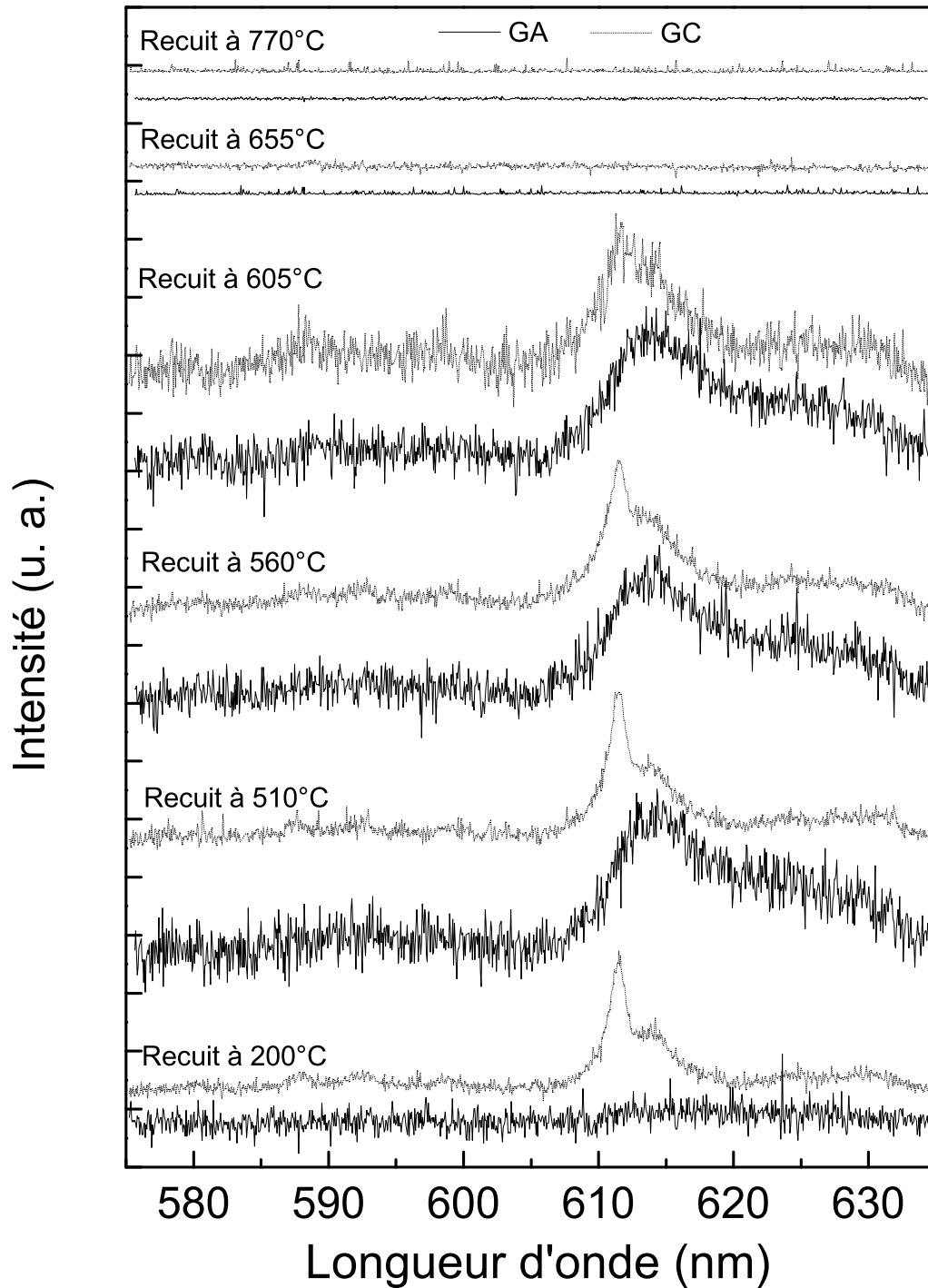


FIG. 3.8 – Spectres d'émission des échantillons GA et GC recuits entre 200°C et 800°C ( $\lambda_{exc.} = 220 \text{ nm}$ ).

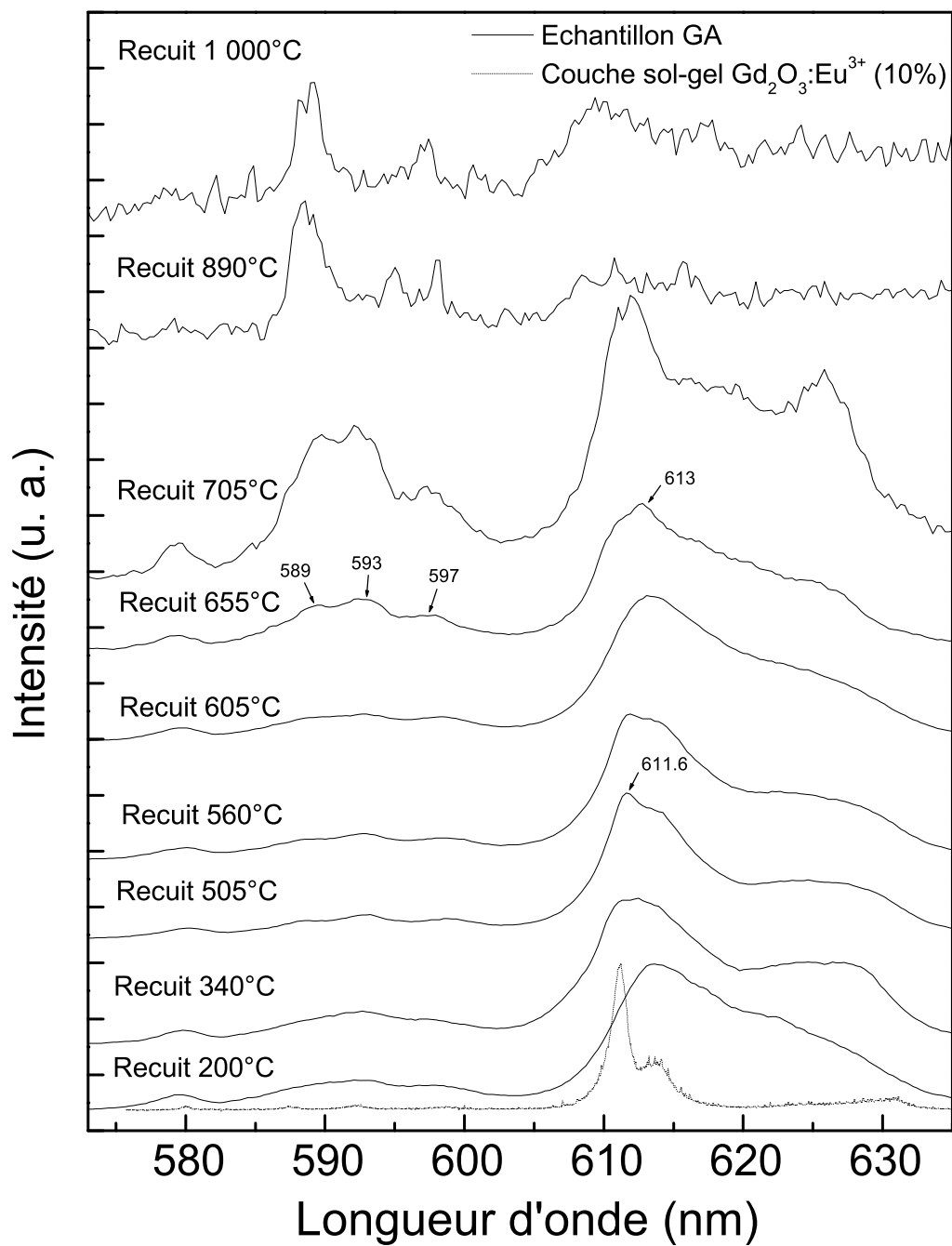


FIG. 3.9 – Spectres d'émission de l'échantillon GA à différentes températures de recuit. Spectre d'émission d'une couche sol-gel de  $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$  dopée à 10% recuite à 600°C pendant 30 min ( $\lambda_{exc.} = 224 \text{ nm.}$ ).

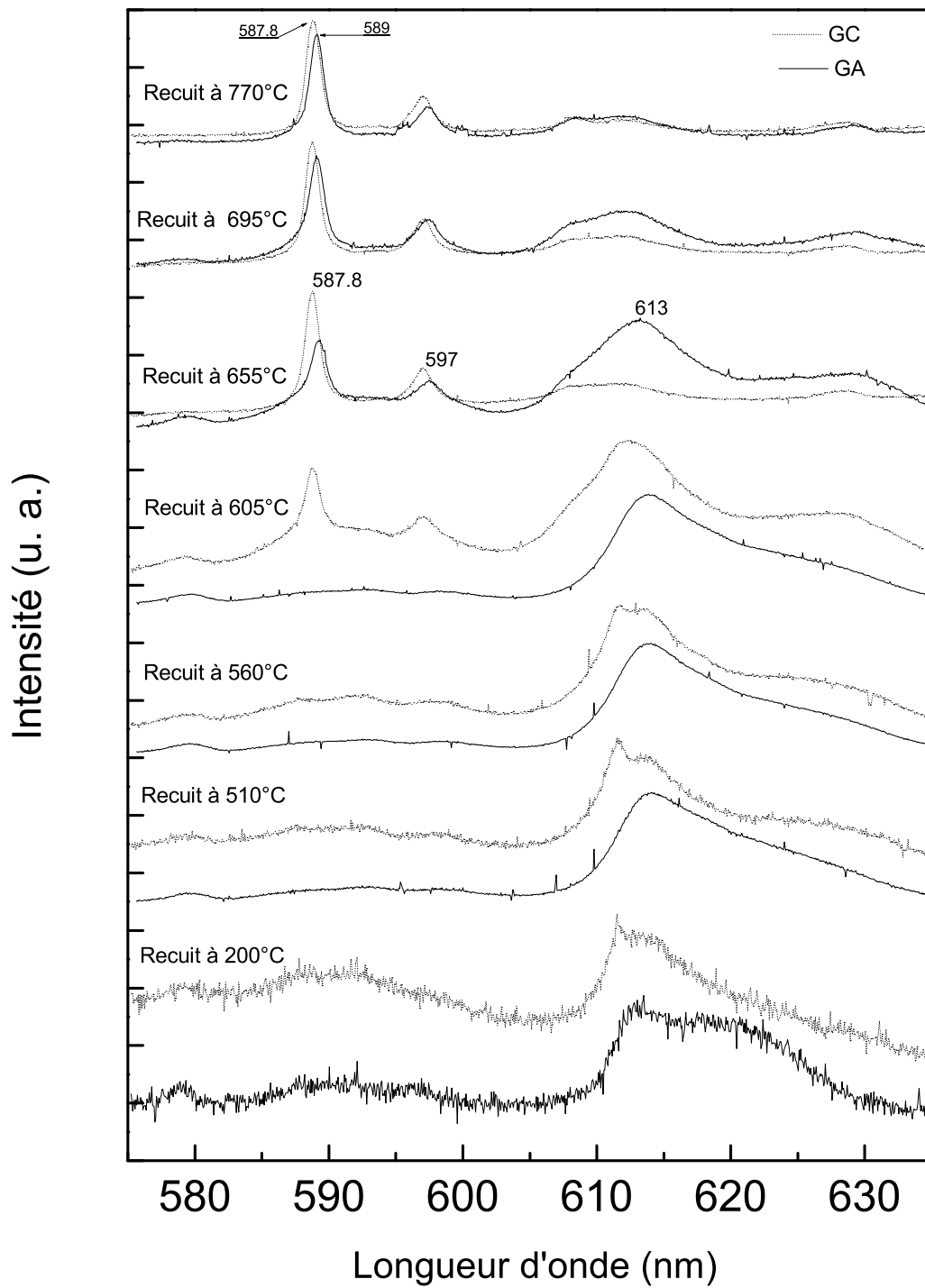


FIG. 3.10 – Spectres d'émission des échantillons GA et GC recuits entre 200°C et 800°C ( $\lambda_{exc.} = 290 \text{ nm}$ ).

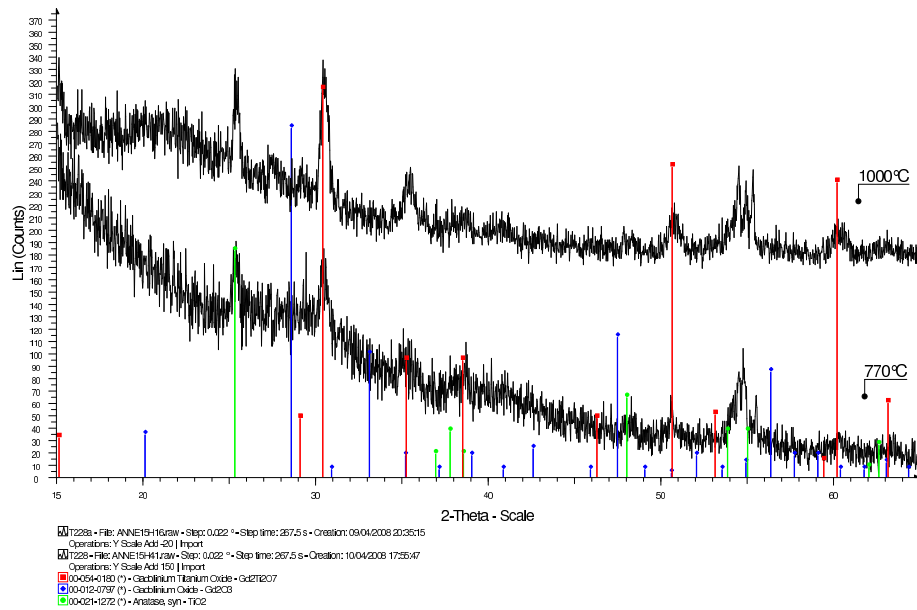


FIG. 3.11 – Cliché de diffraction de l'échantillon GA en configuration rasante  $2\theta$  pour un traitement thermique de 770°C et 1 000°C.

de ce chapitre.

### 3.3.4 Echantillon GC

L'échantillon GC est composé d'une couche sol-gel de  $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$  d'environ 30 nm d'épaisseur, positionnée au milieu d'une matrice sol-gel de  $TiO_2$ .

#### 3.3.4.1 Analyse des données expérimentales

La luminescence de la couche d'oxyde de gadolinium cristallisée, recouverte d'une couche de  $TiO_2$  recuite à 200°C, est détectable lorsqu'on l'excite à 220 nm avec la lampe Xe (figure 3.8). Ce n'est pas le cas pour l'échantillon GA. Pourtant la couche supérieure de  $TiO_2$  est identique pour les deux échantillons. L'absorption et l'énergie d'excitation par la matrice de  $TiO_2$  est similaire pour les échantillons GA et GC.

On détecte la luminescence du composé  $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$  sous forme de couche sol-gel et pas sous forme d'agrégats pour plusieurs raisons. Tout d'abord, la quantité de matière luminescente déposée est plus importante dans le premier cas. Ensuite, la couche sol-gel de  $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$  a été recuite à 600°C avant d'être recouverte par la couche de  $TiO_2$ , la majorité des composés organiques présents dans la matrice de  $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$  ont été calcinés et la couche a débuté sa cristallisation en phase cubique [50, 53]. Le nombre de groupes hydroxydes en contact direct avec les ions europium se limite alors à l'interface  $Gd_2O_3 : Eu^{3+}/TiO_2$ . Les ions europium présents dans la couche d'oxyde de gadolinium sont majoritaires, les effets de surface deviennent minoritaires. En revanche, le dépôt d'agrégats n'a pas été assez recuit (200°C) pour éliminer les groupes hydroxydes présents à la surface de chaque nanoparticule. Les agrégats sont donc difficiles à exciter en raison de la présence de cette couche néfaste à la luminescence des ions  $Eu^{3+}$  et l'intensité du signal est beaucoup plus faible comparée à la couche sol-gel (voir chapitre 2).

Le spectre d'émission de l'échantillon GC s'élargit et diminue en intensité pour des recuits allant de 200°C à 600°C, on le constate sur les figures 3.8 et 3.12. La couche

sol-gel de  $Gd_2O_3$  :  $Eu^{3+}$  diffuse dans la matrice de  $TiO_2$ . La figure 3.8 qui reporte les spectres d'émission en fonction de la température de recuit à 220 nm en excitation (lampe Xe), montre que l'intensité de la raie à 611.6 nm diminue progressivement, alors que la bande large à 613 nm reste présente. Avec le traitement thermique, les ions  $Eu^{3+}$  et  $Gd^{3+}$  diffusent dans la matrice de  $TiO_2$ , les cristallites  $Gd_2O_3$  cubique se déstructurent progressivement et une phase désordonnée est alors observable. Cette phase transitoire composée d'un mélange d'ions gadolinium, titane et europium va donner naissance à la phase pyrochlore. Ainsi au delà d'un recuit à 605°C, on a un spectre de luminescence qui évolue vers la phase pyrochlore (figure 3.10 et 3.12). L'intensité du signal décroît en raison de la longueur d'onde d'excitation (220 nm) qui n'est pas adaptée pour cette phase (figure 3.12).

### 3.3.4.2 Influence du traitement thermique sur les propriétés luminescentes et structurales de l'échantillon

Les ions  $Gd^{3+}$  et  $Eu^{3+}$  issus de la couche sol-gel cristallisée diffusent dans la matrice de  $TiO_2$  lors du recuit de l'échantillon GC. Entre 200°C et 605°C, la raie caractéristique de la structure cubique décroît puis disparaît, indiquant une déstructuration de la phase  $Gd_2O_3$  cubique. Une phase amorphe contenant les ions europium, gadolinium et titane est alors créée. Cette phase amorphe est transitoire car dès 605°C la phase ternaire pyrochlore apparaît et devient prédominante avec le traitement thermique. La cristallisation de la zone mixte s'effectue de la même façon que pour l'échantillon GA et ce pour les mêmes raisons, de la périphérie vers le centre de la zone de diffusion. Le cliché de diffraction de rayons X de la figure 3.13 montre la présence entre 655°C et 1 000°C de la phase pyrochlore, celle-ci apparaît des 655°C avec les pics positionnés à 30.2°(222) et 60.19°(622) [15] (ICDD : 00-054-0180). Leurs intensités augmentent jusqu'à 1 000°C. La phase anatase est présente des 560°C jusqu'à 1 000°C, une présence confirmée par les pics 25.3°, 54.2° et 55° attribués à la phase anatase [51, 52] (ICDD : 00-021-1272).

### 3.3.5 Echantillon MS

*L'échantillon MS est une couche sol-gel élaborée à partir d'une solution comportant un volume égal des solutions de  $TiO_2$  et de  $Gd_2O_3$  :  $Eu^{3+}$  utilisées pour réaliser les échantillons GA et GC.*

#### 3.3.5.1 Analyses des données expérimentales

La figure 3.14 reporte l'étude de la luminescence de l'échantillon MS en fonction de la température du traitement thermique (excitation 220 nm). Pour un recuit à 200°C, le spectre d'émission obtenu avec le laser U.V. est similaire à l'échantillon GA recuit à la même température. Les ions europium occupent alors un environnement déstructuré. En revanche dès 380°C, il apparaît une raie fine positionnée à 588 nm de faible intensité. Cette raie croît tandis que la bande large positionnée à 613 nm décroît en intensité pour des traitements thermiques allant jusqu'à 605°C. La matrice de  $TiO_2$  cristallise vers 400°C, température à laquelle croît la raie à 588 nm. On pourrait donc penser que ce pic est corrélé à la présence des ions europium dans la matrice de  $TiO_2$  mais la position de la raie ne correspond pas à celle donnée dans la littérature et à nos observations faites dans le chapitre 2. Sur la figure 3.15, le spectre d'émission de l'échantillon MS recuit à 605°C est comparé aux spectres de la phase cubique  $Gd_2O_3$ , de la phase anatase  $TiO_2$  et de la phase pyrochlore

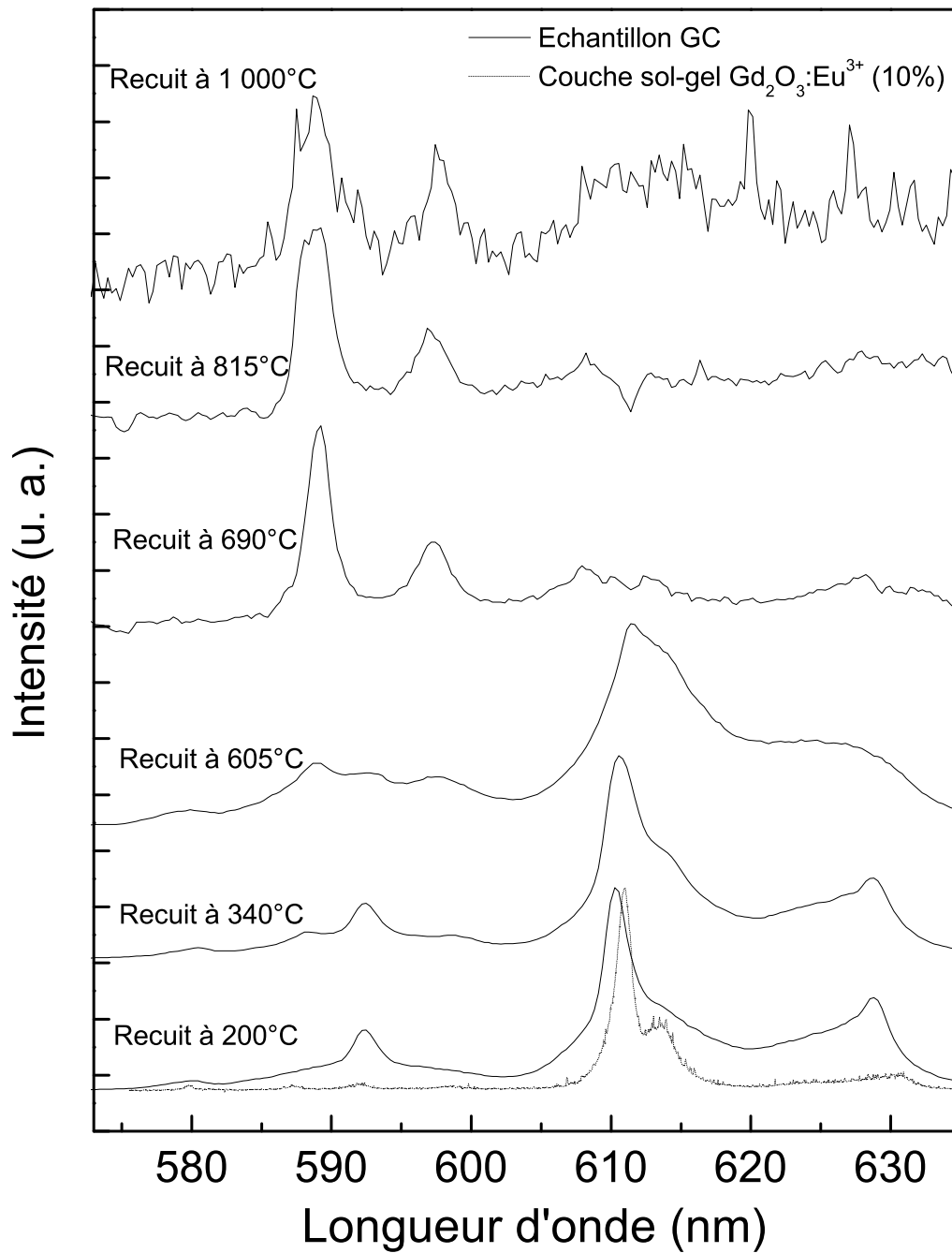


FIG. 3.12 – Spectres d'émission de l'échantillon GC à différentes températures de recuit. Spectre d'émission d'une couche sol-gel de  $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$  dopée à 10%, recuite à 600°C pendant 30 min ( $\lambda_{exc.} = 224 \text{ nm}$ ).

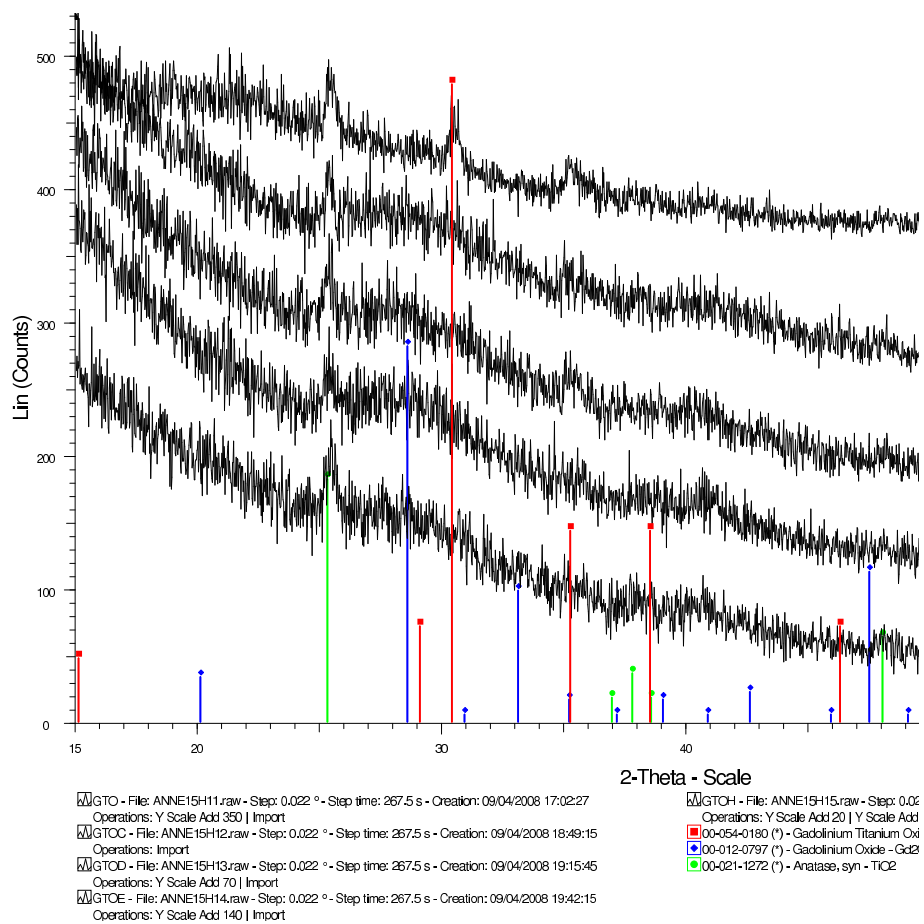


FIG. 3.13 – Clichés de diffraction de l'échantillon GC en configuration rasante  $2\theta$  pour des traitements thermique compris entre  $560^{\circ}\text{C}$  et  $1\ 000^{\circ}\text{C}$ .



$Gd_2Ti_2O_7$ . La position de cette raie est très proche de la raie la plus intense de la transition magnétique  ${}^5D_0 \longrightarrow {}^7F_1$  de la phase pyrochlore. Pour autant, le champ cristallin n'est pas assez fort pour pouvoir dissocier les trois niveaux des transitions  ${}^5D_0 \longrightarrow {}^7F_{-1,0,+1}$  comme sur les spectres a et c de la figure 3.15. Il n'est donc pas possible d'être affirmatif sur le type de phase occupée par l'ion europium. Pour un recuit à 695°C, le spectre d'émission de l'échantillon MS est caractéristique d'une matrice de  $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$  cristallisée en phase cubique. La transition est nette et totale. Le spectre se dégrade alors pour des recuits supérieurs. Pour un recuit à 1 000°C le cliché de diffraction de rayons X de la figure 3.16 montre la présence de 4 pics positionnés à 22°, 27.5°, 34.3° et 55° qui ne correspondent pas à la phase cubique, ni aux phases anatase et pyrochlore. L'échantillon cristallise en une phase non identifiée.

### 3.3.5.2 Influence du traitement thermique sur les propriétés luminescentes et structurales de l'échantillon

La couche sol-gel obtenue à partir du mélange des solutions luminesce dès 200°C. Pour des traitements thermiques compris entre 200°C et 605°C, l'échantillon évolue de la phase amorphe à une phase cristallisée qui peut être la phase pyrochlore. À 695°C, l'échantillon cristallise en phase cubique, pour des recuits supérieurs le signal se dégrade. La phase cubique n'est pas observée par DRX pour un recuit à 1 000°C. Une autre phase est présente mais non identifiée.

## 3.4 Discussion

L'élaboration d'un composé ternaire nécessite l'interdiffusion de deux oxydes et leurs cristallisations. Le mélange des précurseurs peut s'effectuer sous différentes formes et façons. Les énergies mises en œuvre pour assurer la cristallisation de la matrice dépendent de l'état des précurseurs et de la technique employée pour les mélanger. Dans notre étude, nous avons élaboré et analysé, trois méthodes d'élaboration différentes pour obtenir un film mince de structure pyrochlore, à basse énergie. En dépit du fait de leur composition chimique initiale identique ( $TiO_2$  et  $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$ ), les échantillons n'adoptent pas le même comportement pour des traitements thermiques comparables. Pour des recuits à 1 000°C, on obtient deux échantillons cristallisés en phase pyrochlore (GA, GC) et un en une phase non identifiée (MS). La formation du composé cristallisé  $Gd_2Ti_2O_7 : Eu^{3+}$  s'effectue à des températures plus basses, par rapport aux méthodes "classiques" présentées au début de ce chapitre. En comparant l'évolution structurale des échantillons GA, GC et MS en fonction des traitements thermiques et de leurs structures, on se propose d'identifier le processus de cristallisation du composé ternaire par la technique d'interdiffusion de couches :  $TiO_2/Gd_2O_3 : Eu^{3+}/TiO_2$ . Dans une seconde partie de la discussion, nous identifions les paramètres importants pour abaisser la température de cristallisation du  $Gd_2Ti_2O_7 : Eu^{3+}$  et permettre son élaboration aux températures les plus basses mentionnées dans la littérature. L'importance du mélange des précurseurs pour obtenir le composé ternaire est discuté, avant de déterminer la technique d'élaboration donnant le composé le mieux cristallisé dans une dernière partie.

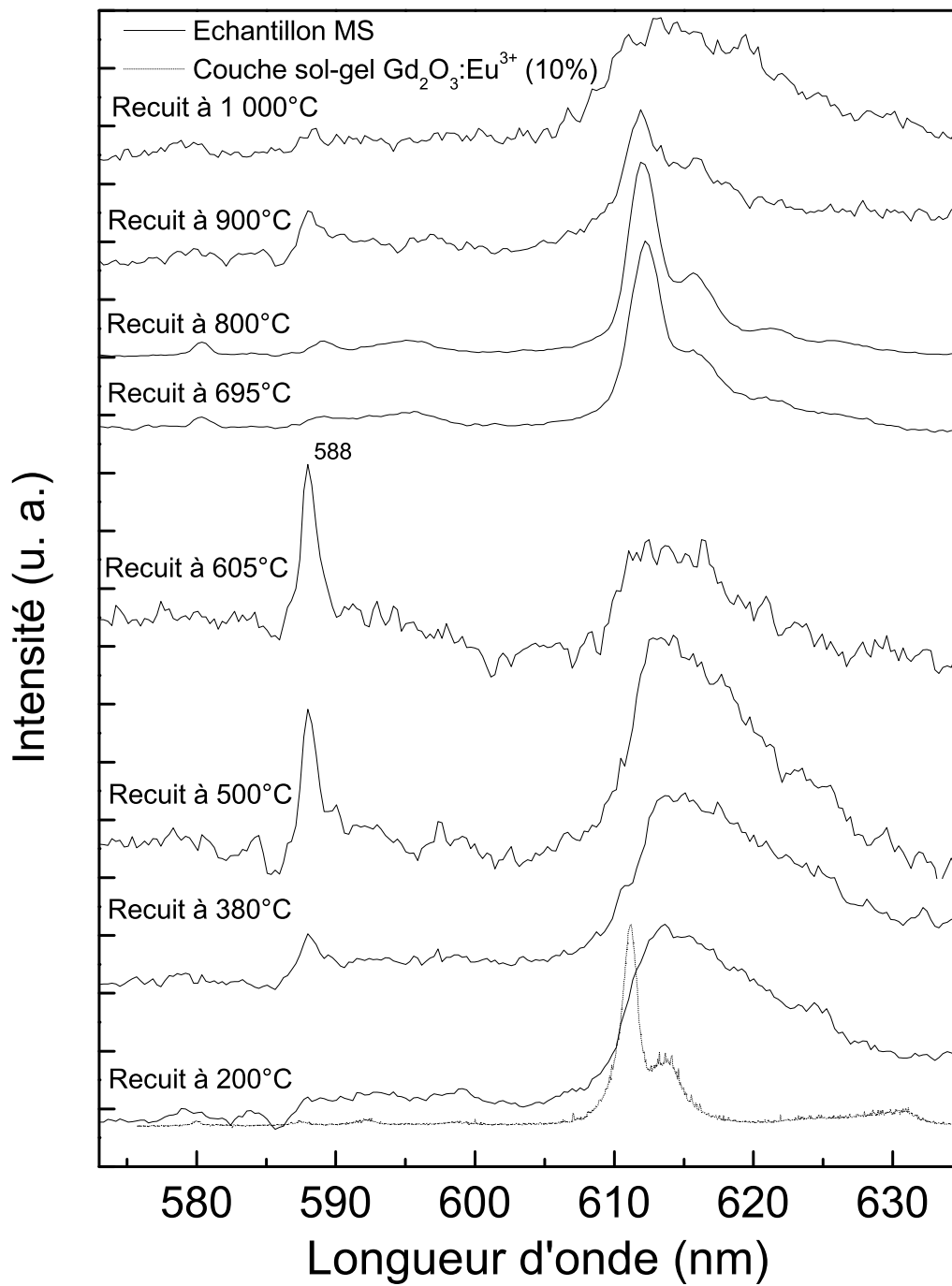


FIG. 3.14 – Spectres d'émission de l'échantillon MS recuit entre 200°C et 1 000°C. Spectre d'émission d'une couche sol-gel de  $\text{Gd}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$  dopée à 10% recuite à 600°C pendant 30 min ( $\lambda_{exc.} = 224 \text{ nm}$ ).

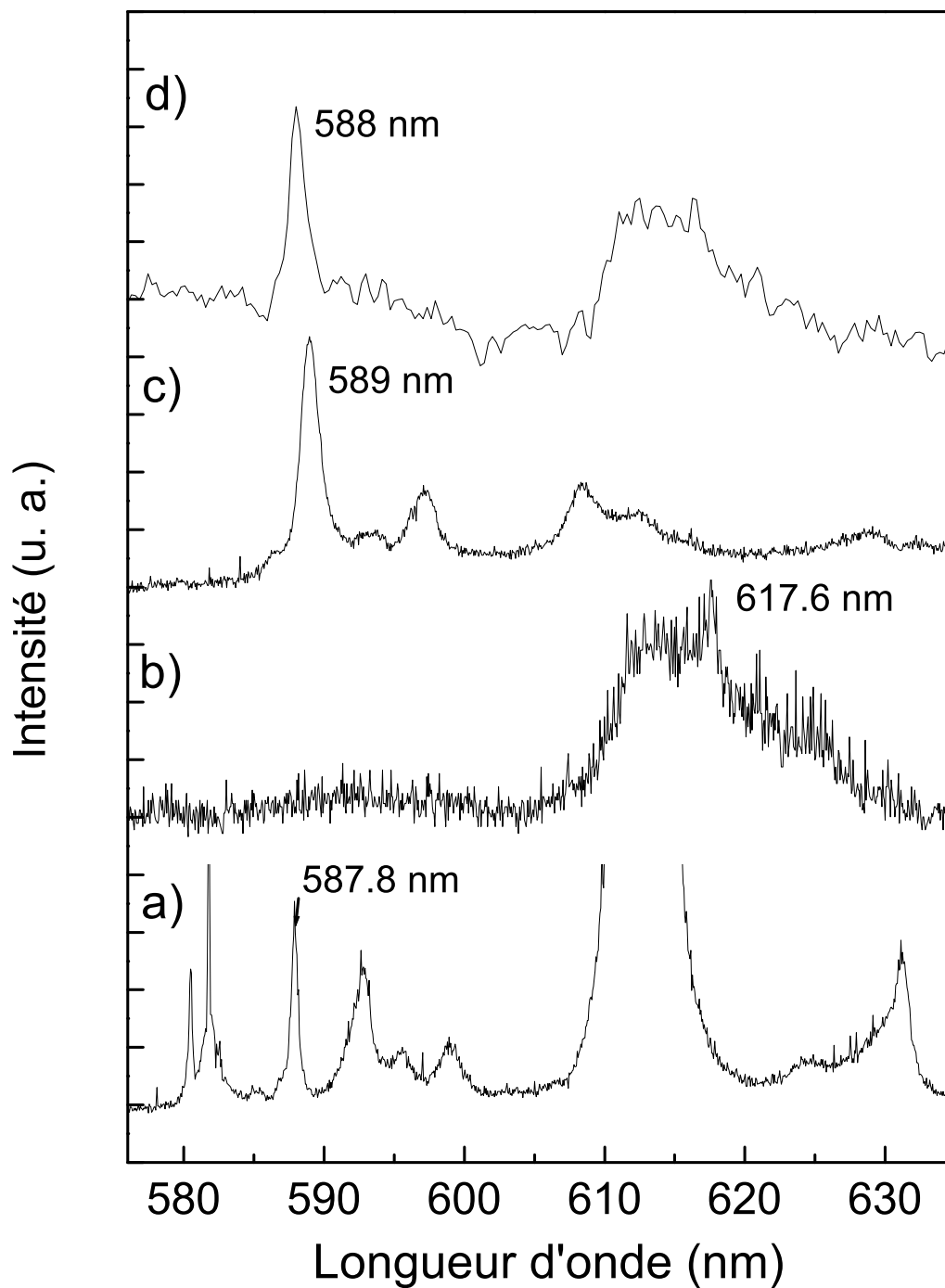


FIG. 3.15 – Spectres d'émission d'une poudre cubique de  $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$  à 10% excitée à 260 nm (a), d'un film de  $TiO_2 : Eu^{3+}$  à 2.5% (b), de l'échantillon GC recuit à 1 000°C excité à 290 nm (c) et de l'échantillon MS recuit à 605°C excité à 224 nm.

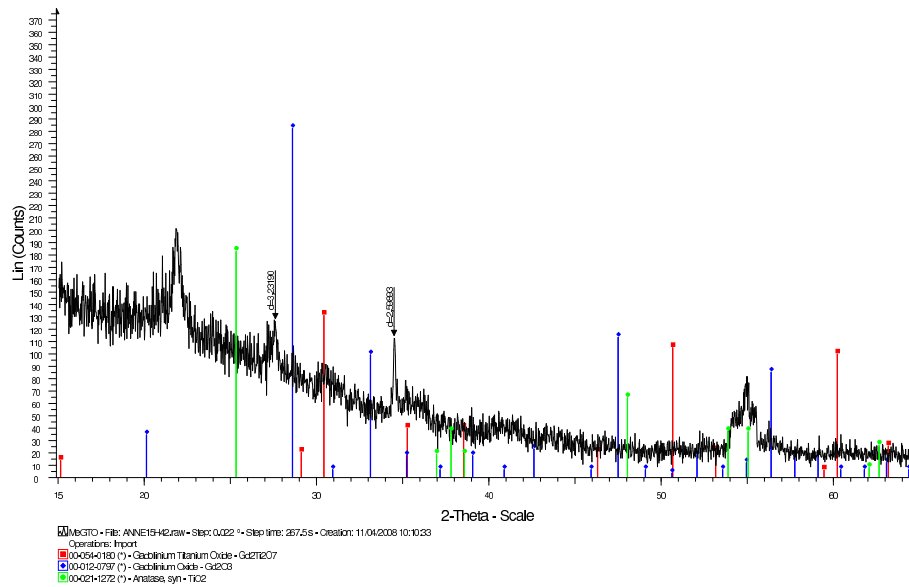


FIG. 3.16 – Cliché de diffraction de l'échantillon MS en configuration rasante  $2\theta$  pour un traitement thermique à  $1\,000^\circ\text{C}$ .

### 3.4.1 Elaboration du composé $Gd_2Ti_2O_7 : Eu^{3+}$ par inter diffusion de couches : $Gd_2O_3 : Eu^{3+} / TiO_2$

La phase pyrochlore cristallise pour des recuits supérieurs à  $605^\circ\text{C}$  et  $655^\circ\text{C}$  pour les échantillons GC et GA respectivement. Entre  $200^\circ\text{C}$  et  $600^\circ\text{C}$ , les ions gadolinium et europium diffusent dans leurs environnements diminuant ainsi l'épaisseur de la couche de  $Gd_2O_3$  cristallisée. Une zone mixte amorphe se forme entre la couche de  $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$  et la matrice de  $TiO_2$ . La présence de l'ion europium dans la matrice cristallisée de  $TiO_2$  n'est pas observée comme ce fut le cas dans le chapitre 2. Pourtant les échantillons sont de configuration identique. Dans le chapitre précédent, nous avons constaté que le temps de recuit des échantillons a une influence importante sur la diffusion de l'ion europium dans la matrice de  $TiO_2$ . La figure 3.17 montre l'importance de la durée des recuits en comparant les spectres d'émission de deux échantillons de type GA comportant un dépôt d'agrégats d'épaisseur théorique de 9 nm entre 2 couches sol-gel de  $TiO_2$ , recuit à  $600^\circ\text{C}$  pendant 5s dans un four RTA (échantillon a, figure 3.17) ou recuit 30 min dans un four classique (échantillon b, figure 3.17). On observe dans les deux cas la raie à 618 nm, celle-ci est attribuée à la présence d'ions europium dans la structure anatase du  $TiO_2$  (échantillon c, figure 3.17). La diffusion des ions europium, issus des agrégats, est donc un processus rapide. Cependant un traitement thermique trop long peut s'avérer nuisible à la luminescence des ions europium dans la matrice de  $TiO_2$  cristallisée. Le taux de dopage optimum du  $TiO_2 : Eu^{3+}$  sous forme de couche sol-gel est inférieur à environ 5 mol% ; au delà, dû au phénomène d'extinction, l'intensité décroît [51]. Un temps de recuit trop long d'un échantillon comportant un dépôt d'agrégats d'épaisseur importante entraîne une diffusion d'un plus grand nombre d'atomes de la couche luminescente dans la matrice de  $TiO_2$ . Le  $TiO_2$  est alors trop dopé et une diminution d'intensité de la raie à 618 nm est ainsi observée. Dans le cas des échantillons GA et GC, cette raie est absente et les bandes de luminescence des spectres s'élargissent entre  $400^\circ\text{C}$  et  $600^\circ\text{C}$ . Une quantité trop importante d'ions terres rares dans la matrice de  $TiO_2$  gêne sa cristallisation. A plus haute température, une nouvelle phase ternaire se

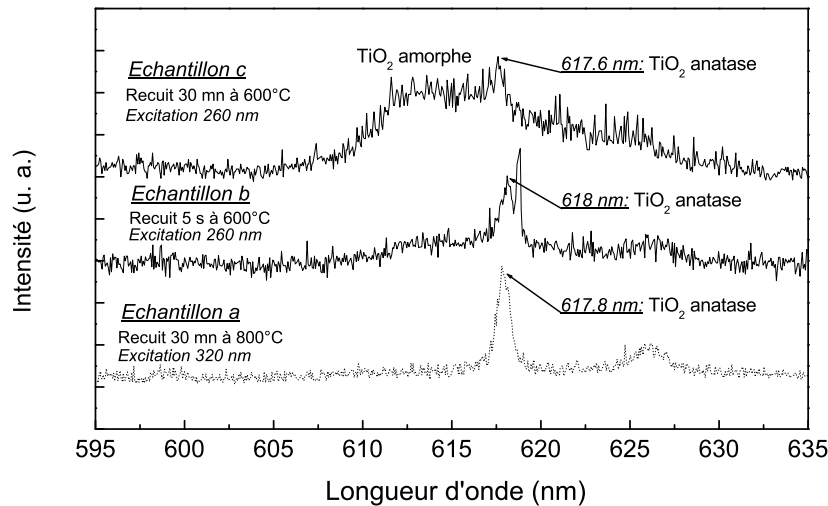


FIG. 3.17 – Spectres d’émission d’une couche sol-gel de  $TiO_2 : Eu^{3+}$  à 2.5% recuite à 800°C pendant 30 mn (échantillon a), d’un dépôt d’agrégats de 9 nm d’épaisseur théorique sur une matrice sol-gel de  $TiO_2$  amorphe recouvert d’une couche de 20 nm recuit à 600°C pendant 5s (échantillon b), d’un dépôt d’agrégats identique recouvert d’une couche de 60 nm recuit à 600°C pendant 30 mn (échantillon c).

forme à partir des ions gadolinium et titane de structure pyrochlore. Cette phase cristallise à plus haute température que la phase anatase. Les ions europium s’insèrent préférentiellement dans la phase pyrochlore plutôt que dans la phase anatase.

Nous observons la cristallisation de la zone mixte en phase pyrochlore à partir de 605 °C pour l’échantillon GA et 655°C pour l’échantillon GC sur la figure 3.10. Il est nécessaire d’apporter plus d’énergie thermique pour cristalliser la phase  $Gd_2Ti_2O_7$  lorsque la couche luminescente est sous forme d’agrégats que sol-gel. La destruction totale des liaisons résiduelles Gd-O-Gd nécessite plus d’énergie car les agrégats sont plus cristallisés que la couche sol-gel recuite à 600°C. Les cristallites de  $Gd_2Ti_2O_7$  croissent de l’extérieur vers l’intérieur de la couche luminescente jusqu’à disparition totale de celle-ci. La nature de l’interface sol-gel/sol-gel et agrégats/sol-gel n’influence pas le processus de diffusion des ions  $Gd^{3+}$  et  $Eu^{3+}$  dans la matrice de  $TiO_2$  de manière significative dans notre étude. Les spectres de luminescence de la phase pyrochlore obtenus après recuits sont légèrement décalés par rapport à la même phase obtenue pour l’échantillon GA. Ceci est vraisemblablement dû à une différence du taux de dopage en ions europiums dans la phase pyrochlore. En effet, lorsqu’on dope une matrice hôte, sans modifier sa structure cristallographique, un décalage des raies d’émission est généralement observé.

### 3.4.2 Paramètres importants pour abaisser la température de cristallisation du composé $Gd_2Ti_2O_7 : Eu^{3+}$

L’épaisseur de la couche joue un rôle sur la quantité d’ions  $Eu^{3+}$  diffusant dans la couche de  $TiO_2$  comme nous l’avons évoqué plus haut. La durée du traitement thermique est également un facteur essentiel. Un dernier paramètre est le nombre de paliers de recuit pour atteindre la température finale. En effet, le spectre de

luminescence n'est pas le même en fonction de ce nombre. Nous avons comparé les spectres d'émission d'un échantillon de type GC recuit directement à 605°C et le même échantillon subissant 6 paliers de recuits intermédiaires pour atteindre 605°C (200°C, 422°C, 464°C, 530°C, 570°C et 605°C), les durées de recuit sont identiques (30 mn). Les spectres sont présentés sur la figure 3.18. L'échantillon ayant subi un traitement thermique progressif en température (spectre b, figure 3.18) apparaît nettement mieux cristallisé comparé à celui qui a été recuit directement à 605°C (spectre a, figure 3.18). Il est donc envisageable de diminuer encore la température de cristallisation de la phase pyrochlore, en dessous de 600°C, en optimisant le protocole de recuit des échantillons.

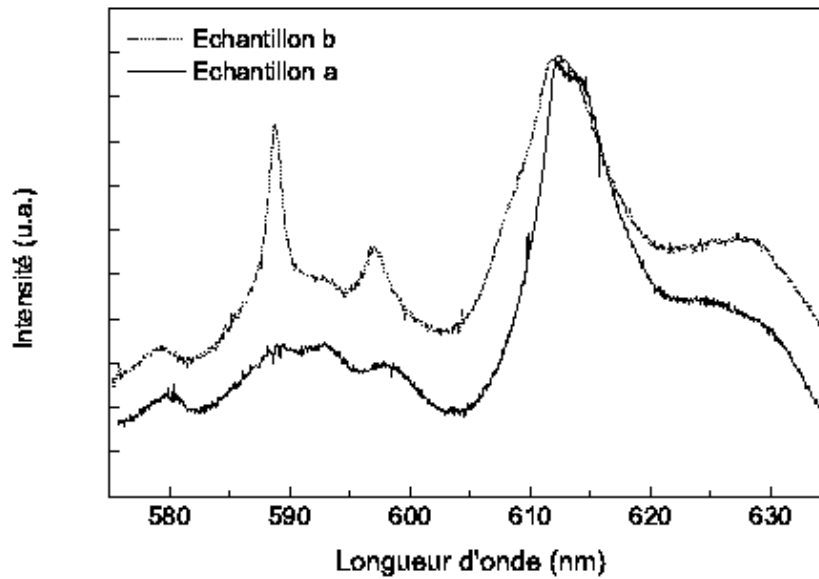


FIG. 3.18 – Spectres d'émission de l'échantillon GC recuit de 200 à 605°C directement (a) et avec 6 paliers intermédiaires (200°C, 422°C, 464°C, 530°C, 570°C et 605°C) (b) ( $\lambda_{exc.} = 290 \text{ nm}$ ).

### 3.4.3 Importance de la forme des précurseurs

Pour l'échantillon MS, les précurseurs d'oxydes de gadolinium et de titane sont mélangés dans le sol. Les ions europium sont dissous dans le sol d'oxyde de gadolinium avant mélange des deux solutions (voir chapitre 1). Ainsi à l'état liquide, le mélange des oxydes devrait être plus homogène. On s'attendrait donc à observer la cristallisation de la phase pyrochlore à plus basse température par rapport aux échantillons GA et GC.

La couche sol-gel tirée de cette solution est amorphe pour un recuit à 200°C. Une augmentation du traitement thermique densifie et ordonne la matrice sol-gel dans une phase qui ne peut être identifiée par la seule présence d'une raie fine et intense à 588 nm. L'évolution du spectre d'émission entre 200°C et 605°C est similaire au comportement des échantillons GA et GC pour des traitements thermiques compris entre 700°C et 1 000°C. Pour autant, cette structure change radicalement en phase cubique pour un recuit à 695°C.

Le mélange simple des solutions de  $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$  et  $TiO_2$  ne permet pas l'obtention de la phase pyrochlore de manière stable et cristallisée. Il est pourtant possible d'élaborer le  $Gd_2Ti_2O_7$  par voie sol-gel sous forme de poudre [38]. L'obtention sous forme de film est plus rare. Pang et al [15] ont réalisé une couche sol-gel du même composé cristallisé de cette façon. L'élaboration du sol est effectué en mélangeant en quantité stoechiométrique l'oxyde de gadolinium et d'euporium dans une solution de  $HNO_3$  de pH compris entre 2 et 3 sous agitation. Une quantité adéquate d'éthanol et d'oxyde de titane est ajoutée et mélangée durant quelques heures. Les différences entre notre protocole et celui de Pang et al. sont les durées d'agitation, le rapport molaire atome de gadolinium/titane et probablement l'état de l'oxyde de titane avant mélange. Notre solution de  $TiO_2$  est élaborée en plusieurs étapes afin de stabiliser la réactivité de l'alcooxyde tout en permettant sa gélification lors du tirage de la couche (voir chapitre 1). Cette stabilisation limite fortement les interactions des ions titane avec leurs environnements. Pourtant, ce n'est pas la raison pour laquelle nous ne formons pas la phase pyrochlore car nous l'obtenons pour les échantillons GA et GC à partir des mêmes sols. Le mélange en volume égal des solutions d'oxyde n'est pas stoechiométrique. Il y a deux fois plus d'ions gadolinium que de titane. Il n'est donc pas étonnant d'obtenir un spectre d'émission de la phase cubique de  $Gd_2O_3$  pour des recuits supérieurs à  $600^\circ C$ , cette température correspondant à la température de cristallisation de l'oxyde de gadolinium. Il n'y a pas assez d'ions de titane pour permettre la formation de la phase pyrochlore de façon homogène dans le film. De plus, les ions euporium vont préférer s'insérer préférentiellement dans les cristallites de  $Gd_2O_3$  que de  $TiO_2$  en raison de leur rayon ionique et de leur valence proches des ions  $Gd^{3+}$ . Nous obtenons donc plus aisément une répartition stoechiométrique par diffusion des ions dans la zone mixte dans le cas des échantillons GA et GC. Ainsi dans les réactions à l'état liquide la stoechiométrie paraît un facteur prédominant. Alors que dans le cas des échantillons GA et GC quelque soit la proportion d'oxyde de gadolinium introduite dans la matrice de  $TiO_2$ , on obtient la phase pyrochlore stoechiométrique.

Il est donc plus aisé d'élaborer le composé  $Gd_2Ti_2O_7 : Eu^{3+}$  en petite quantité par la méthode d'inter diffusion des précurseurs sous forme de couches (agrégats, sol-gel) par rapport au mélange des précurseurs sous forme aqueuse, la stoechiométrie du composé est respectée de façon " naturelle " dans le premier cas.

### 3.4.4 Protocole le plus adapté pour la cristallisation de la phase pyrochlore

On observe sur la figure 3.19 que la phase pyrochlore est mieux cristallisée sur les DRX dans le cas de l'échantillon GA que GC pour un recuit à  $1\ 000^\circ C$ . Les pics de diffraction sont plus intenses. En revanche la phase pyrochlore n'est pas présente pour l'échantillon MS. Les clichés de diffraction ont des pics plus intenses et plus nombreux par rapport aux clichés de diffraction publiés par Pang et al. comme on peut le constater sur la figure 3.20.

Nos méthodes d'élaboration, GA et GC, sont donc plus adaptées pour obtenir un film mince cristallisé à une température de recuit plus basse que la méthode " 100% " sol-gel décrite par Pang .

Afin de comparer l'état de cristallisation des échantillons GA et GC, nous avons déterminé la taille des cristallites d'anatase et pyrochlore à partir de la raie de diffraction la plus intense pour chacune de ces phases. Cette étude est qualitative. En

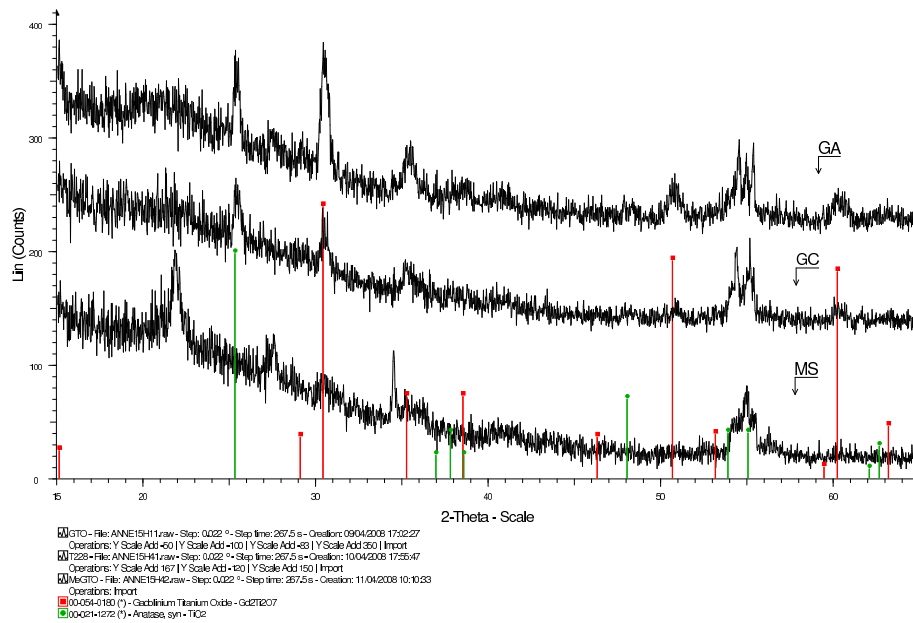


FIG. 3.19 – Clichés de diffraction des échantillons GA, GM et MS, en configuration rasante  $2\theta$ , pour un traitement thermique à  $1\,000^{\circ}\text{C}$ .

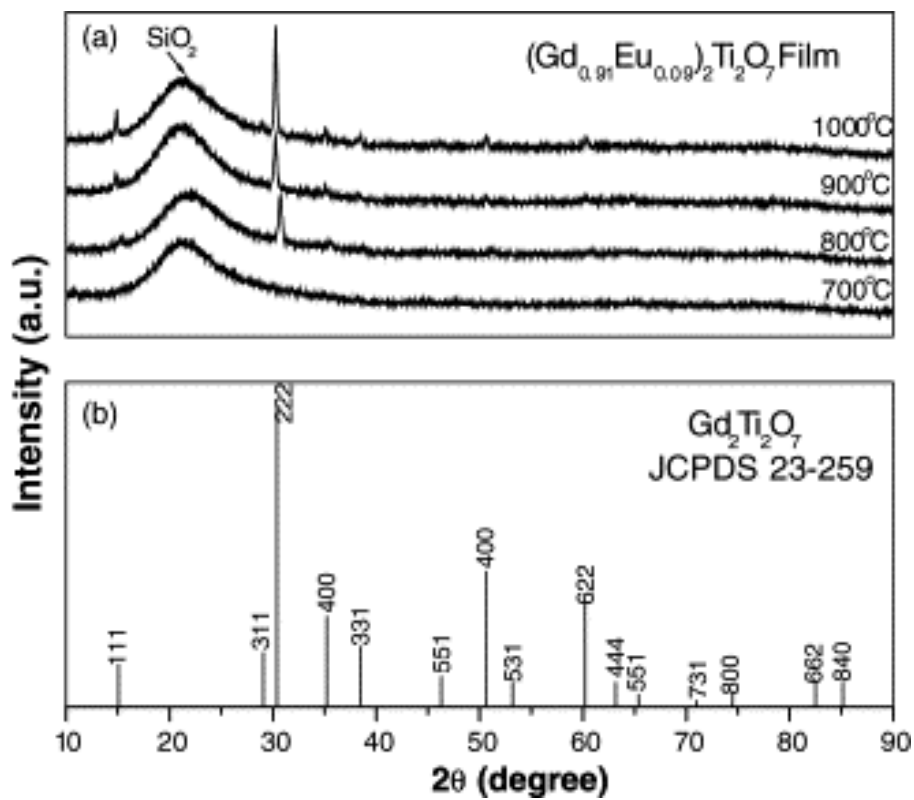


FIG. 3.20 – Clichés de diffraction d'un film sol-gel élaboré par voie sol-gel et recuit à différentes températures par Pang et al. [15].



effet, il nous faudrait mesurer les tailles de chaque plan de diffraction des cristallites pour obtenir une moyenne représentative de la taille réelle des cristaux. Nous nous limiterons dans cette étude à la détermination de la taille des plans diffractants les plus intenses : (111) pour la structure anatase et (222) pour la structure pyrochlore. Pour calculer la taille des cristaux en fonction du plan de diffraction (hkl), nous utilisons la formule de Scherrer :

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3.1)$$

avec,

- D la dimension des cristallites ;
- hkl les indices de Miller des plans diffractants ;
- $\lambda$  radiation du cuivre à 0.15405 nm ;
- K le facteur de forme ;
- $\beta$  la largeur à mi-hauteur résiduelle du pic ;
- $\theta$  la position du pic.

Dans notre étude, nous prenons un facteur de forme égal à 1. Les valeurs obtenues sont présentées dans le tableau suivant :

<i>Traitement thermique à 770°C</i>				
Structure	<i>Anatase</i>		<i>Pyrochlore</i>	
Echantillon	GA	GC	GA	GC
Position (° en $2\theta$ )	25.34	25.43	30.43	-
Plan (hkl)	111	111	222	-
Taille (nm)	388	267	180	-

TAB. 3.2 – Taille des cristallites anatases et pyrochlores pour les familles de plan de diffraction (111) et (222) pour un traitement thermique de 770°C.

<i>Traitement thermique à 1 000°C</i>				
Structure	<i>Anatase</i>		<i>Pyrochlore</i>	
Echantillon	GA	GC	GA	GC
Position (° en $2\theta$ )	25.38	25.43	30.49	30.47
Plan (hkl)	111	111	222	222
Taille (nm)	302	269	247	232

TAB. 3.3 – Taille des cristallites anatases et pyrochlores pour les familles de plan de diffraction (111) et (222) respectivement et pour un traitement thermique des échantillons de 1 000°C.

Le film mince le mieux cristallisé en phase pyrochlore est obtenu avec le protocole d'élaboration de l'échantillon GA et cela dès un recuit à 770°C. La réactivité des agrégats avec leurs environnements est plus importante par rapport à une nanocouche sol-gel. Ceci est dû à la taille nanométrique des agrégats qui leur confèrent une plus grande réactivité (température de fusion plus basse que le massif). D'autre part, les agrégats sont plus purs chimiquement que les couches sol-gel.

## 3.5 Conclusions

La phase pyrochlore est une structure géométriquement frustrée aux propriétés physiques prometteuses. Sa synthèse délicate est maîtrisée depuis seulement une soixantaine d'année. En effet, elle nécessite le mélange homogène en quantité stoechiométrique de deux oxydes et des traitements thermiques supérieurs à 1 000°C pendant des temps importants afin d'assurer la cristallisation de ce composé ternaire. Les températures de recuit étant élevées, le pyrochlore est élaboré principalement sous forme de poudre, ce qui limite les applications et les études de ses propriétés.

Depuis moins de deux décennies, la phase pyrochlore a pu être élaborée sous forme de gel et de film mince par procédé sol-gel. Celui-ci consiste à mélanger les oxydes en solution liquide. Le sol est alors gelifié par déshydratation [11] ou bien employé pour le dépôt de couche sol-gel par dip-coating [15]. La réalisation de film mince de  $Gd_2Ti_2O_7 : Eu^{3+}$  a été rapporté une seule fois dans la littérature en 2004 par Pang et al. La cristallisation de la phase pyrochlore survient alors en dessous de 1 000 °C ( $\simeq 800^\circ\text{C}$ ) [15].

Suite aux résultats obtenus dans le chapitre 2, nous avons souhaité étudier et comparer trois méthodes d'élaboration originales pour former un film mince de  $Gd_2Ti_2O_7 : Eu^{3+}$  de structure pyrochlore pour des traitements thermiques rapides et à plus basses températures. Ces méthodes utilisent la voie sol-gel car c'est le procédé permettant la formation de film mince. Les échantillons sont donc élaborés à partir de ce procédé de 3 manières différentes : incorporation d'agrégats de  $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$  au centre d'une matrice sol-gel de  $TiO_2$  (échantillon GA), empilement de couches sol-gel  $Gd_2O_3 : Eu^{3+}/TiO_2$  (échantillon GC), mélange des sols de  $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$  et  $TiO_2$  avant tirage d'une couche (échantillon MS).

L'ion  $Eu^{3+}$  est employé comme sonde structurale locale pour suivre l'évolution de l'échantillon en fonction du traitement thermique. L'oxyde de gadolinium dopé  $Eu^{3+}$  diffuse dans l'environnement sol-gel  $TiO_2$  lorsque les échantillons GA et CC sont recuits entre 200°C et 600°C. Au delà, la luminescence de l'ion europium, présent dans un environnement cubique associé au  $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$  cristallisé, disparaît et est remplacé par la luminescence de la phase  $Gd_2Ti_2O_7 : Eu^{3+}$  pyrochlore. Cette transition est progressive, elle débute par la cristallisation en phase pyrochlore de la zone mixte ( $Gd, Ti, Eu$ ), de la périphérie vers le centre de la couche de  $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$ . Pour l'échantillon GC, la luminescence du composé  $Gd_2Ti_2O_7 : Eu^{3+}$  apparaît à partir de 605°C et 655°C pour l'échantillon GA. La cristallisation des échantillons en phase pyrochlore est confirmée par les DRX, pour un recuit à 1 000°C pour GC et pour un recuit à 770°C pour GA. L'étude par DRX conforte l'étude spectroscopique mais elle est beaucoup moins sensible à l'échelle nanométrique en raison de la faible quantité de matière que contient un film mince (inférieur à 200 nm).

En revanche, l'échantillon MS ne cristallise pas en structure pyrochlore pour un recuit à 1 000°C. L'une des raisons pourrait être le rapport stoechiométrique des pré-curseurs qui n'a pas été respecté. Pourtant ce rapport n'est pas non plus respecté pour les échantillons GA et GC or la phase pyrochlore se forme. Il est à noter que la couche tend à adopter une structure de type pyrochlore pour des recuits croissants entre 200°C et 600°C, au delà elle cristallise en une phase non identifiée pour un recuit à 1 000°C.

Pour des traitements thermiques identiques, une nano-couche d'agrégats de  $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$  piégée dans une matrice sol-gel de  $TiO_2$  forme des cristallites de  $Gd_2Ti_2O_7$

de plus grandes dimensions ce qui n'est pas le cas pour une nano-couche sol-gel de même composition. Un nano-film sol-gel diffuse plus aisément dans son environnement mais il est moins réactif qu'un nano-film d'agrégats. Cette différence est liée aux états de surface, aux tailles et à la pureté des matériaux. Une nano-couche sol-gel diffuse plus rapidement dans son environnement en raison de sa faible énergie de cohésion ; en revanche elle est moins réactive qu'une nano-couche d'agrégats. En effet, les agrégats forment une phase mixte qui cristallise plus rapidement en dépit du fait qu'ils diffusent plus lentement dans la matrice. Les agrégats sont plus réactifs car ils comportent beaucoup moins d'organiques que les couches sol-gel. Ainsi lorsque les agrégats diffusent dans la matrice, ils forment une zone mixte  $Gd_2Ti_2O_7$  de plus grande pureté qui cristallise plus rapidement par rapport à l'échantillon GC.

Pour les échantillons GA et GC, le processus de diffusion des éléments  $Gd^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$  dans la matrice de  $TiO_2$  est rapide et s'auto régule pour former le composé stoechiométrique  $Gd_2Ti_2O_7 : Eu^{3+}$  ce qui n'est pas le cas pour l'échantillon MS. L'apparition de la phase pyrochlore a lieu à une plus basse température pour l'échantillon GC que GA. En revanche la cristallisation est meilleure pour GA que GC à une température de recuit de 1 000°C.

Nous avons obtenu par deux méthodes d'élaboration différentes un film mince pyrochlore de  $Gd_2Ti_2O_7 : Eu^{3+}$  pour des températures de recuit les plus basses reportées dans la littérature [15]. Le nombre de paliers thermiques, et très vraisemblablement la durée des recuits, sont des paramètres sur lesquels on peut travailler pour descendre la température de cristallisation de la phase pyrochlore en dessous de 600°C. Il serait alors envisageable de réaliser des matrices sol-gel pyrochlore guidantes.

On offre à travers ces deux techniques d'élaboration, la possibilité de former des films minces de très bonne qualité et très bien cristallisés pour des recuits à des températures inférieures aux réactions à l'état solide. En fonction de l'étude ou de l'application que l'on souhaite réaliser, on choisira l'une ou l'autre méthode d'élaboration. La technique d'élaboration de l'échantillon GC est plus adaptée pour des études sur la luminescence de la phase pyrochlore à basse température. Celle employée pour l'élaboration de l'échantillon GC permet l'obtention du composé  $Gd_2Ti_2O_7 : Eu^{3+}$  pour des traitements thermiques légèrement supérieurs mais beaucoup mieux cristallisé. Cette dernière méthode est donc plus adaptée pour des études structurales, sur le magnétisme, la catalyse... Nous espérons ainsi permettre de nouvelles études et applications sur ce composé aux nombreuses propriétés prometteuses tant dans la recherche fondamentale que dans l'industrie.

## Bibliographie

- [1] Y. TABIRA, R. L. WITHERS, L. MINERVINI et R. W. GRIMES, « Systematic structural change in selected rare earth oxide pyrochlores as determined by wide-angle cbed and a comparison with the results of atomistic computer simulation », *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 153, p. 16–25, août 2000. [66](#), [68](#), [76](#)
- [2] O. PORAT, C. HEREMANS et H. L. TULLER, « Phase stability and electrical conductivity in  $Gd_2Ti_2O_7$ - $Gd_2Mo_2O_7$  solid solutions », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 80, no. 9, p. 2278–2284, 1997. [66](#), [74](#), [76](#)
- [3] M. GENTLEMAN et D. CLARKE, « Luminescence sensing of temperature in pyrochlore zirconate materials for thermal barrier coatings », *Surface and Coatings Technology*, vol. 200, p. 1264–1269, nov. 2005. [66](#), [74](#), [78](#)
- [4] A. GARBOUT, S. BOUATTOUR, A. Botelho do REGO, A. FERRARIA et A. KOLSI, « Synthesis, Raman and X-ray diffraction investigations of rubidium-doped  $Gd_{1.82}Cs_{0.18}Ti_{6.82}$  pyrochlore oxide via a sol-gel process », *Journal of Crystal Growth*, vol. 304, p. 374–382, juin 2007. [66](#), [78](#)
- [5] R. C. EWING, W. J. WEBER et J. LIAN, « Nuclear waste disposal—pyrochlore ( $A_2B_2O_7$ ) : Nuclear waste form for the immobilization of plutonium and “minor” actinides », *Journal Applieds Physics*, vol. 95, p. 5949–5971, juin 2004. [66](#), [68](#), [74](#)
- [6] J. E. GREEDAN, « Frustrated rare earth magnetism : Spin glasses, spin liquids and spin ices in pyrochlore oxides », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 408-412, p. 444–455, fév. 2006. [66](#), [73](#)
- [7] J.-H. PARK, C.-J. XIAN, N.-J. SEONG, S.-G. YOON, S.-H. SON, H.-M. CHUNG, J.-S. MOON, H.-J. JIN, S.-E. LEE, J.-W. LEE, H.-D. KANG, Y.-K. CHUNG et Y.-S. OH, « Realization of a high capacitance density in  $Bi_2Mg_{2/3}Nb_{4/3}O_7$  pyrochlore thin films deposited directly on polymer substrates for embedded capacitor applications », *Applied Physics Letters*, vol. 89, p. 232910–3, déc. 2006. [66](#)
- [8] R. ABE, M. HIGASHI, K. SAYAMA, Y. ABE et H. SUGIHARA, « Photocatalytic activity of  $R_3MO_7$  and  $R_2Ti_2O_7$  ( $R = Y, Gd, La; M = Nb, Ta$ ) for water splitting into  $H_2$  and  $O_2$  », *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, no. 5, p. 2219–2226, 2006. [66](#), [74](#)
- [9] O. KNOP, F. BRISSE et L. CASTELLIZ, « Pyrochlores. v. thermoanalytic, x-ray, neutron, infrared, and dielectric studies of  $a_2ti_2o_7$  titanates », *Canadian Journal of Chemistry*, vol. 47, p. 971, 1969. [66](#), [68](#), [78](#)
- [10] W. E. KLEE et G. WEITZ, « Infrared spectra of ordered and disordered pyrochlore-type compounds in the series  $RE_2Ti_2O_7$ ,  $RE_2Zr_2O_7$  and  $RE_2Hf_2O_7$  », *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, vol. 31, p. 2367–2372, août 1969. [66](#)
- [11] M. M. MILANOVA, M. KAKIHANA, M. ARIMA, M. YASHIMA et M. YOSHIMURA, « A simple solution route to the synthesis of pure  $La_2Ti_2O_7$  and  $Nd_2Ti_2O_7$  at 700-800řc by polymerized complex method », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 242, p. 6–10, sept. 1996. [66](#), [80](#), [101](#)
- [12] M. LANGLET, C. COUTIER, J. FICK, M. AUDIER, W. MEFFRE, B. JACQUIER et R. RIMET, « Sol-gel thin film deposition and characterization of a new optically

- active compound :  $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  », *Optical Materials*, vol. 16, p. 463–473, mai 2001. 66
- [13] M. LANGLET, P. JENOUVRIER, J. FICK et R. RIMET, « Aerosol-gel deposition of optically active thin films in the system  $y_2\text{ti}_2\text{o}_7\text{--}er_2\text{ti}_2\text{o}_7$  », *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 26, p. 985–988, jan. 2003. 66
- [14] P. JENOUVRIER, J. FICK, M. AUDIER et M. LANGLET, « Microstructure and photoluminescence properties of sol-gel  $y_{2-x}er_x\text{ti}_2\text{o}_7$  thin films », *Optical Materials*, vol. 27, p. 131–137, nov. 2004. 66
- [15] M. L. PANG, J. LIN, J. FU et Z. Y. CHENG, « Luminescent properties of  $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7 : \text{Eu}^{3+}$  phosphor films prepared by sol-gel process », *Materials Research Bulletin*, vol. 39, p. 1607–1614, sept. 2004. 11, 47, 66, 74, 75, 76, 80, 84, 89, 98, 99, 101, 102, 141
- [16] L. KEPINSKI et M. WOLCYRZ, « Spreading and Phase Transformations in Highly Dispersed  $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$  and  $\text{Pd}/\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$  Systems », *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 131, p. 121–130, juin 1997. 67, 84
- [17] W. JIA, Y. WANG, F. FERNANDEZ, X. WANG, S. HUANG et W. M. YEN, « Photoluminescence of  $\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+} : \text{Y}_2\text{O}_3$  nanoclusters embedded in  $\text{SiO}_2$  sol-gel glasses », *Materials Science and Engineering : C*, vol. 16, p. 55–58, oct. 2001. 35, 38, 47, 51, 67, 84
- [18] S.-G. LEE, K.-T. KIM et Y.-H. LEE, « Characterization of lead zirconate titanate heterolayered thin films prepared on  $\text{Pt}/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}$  substrate by the sol-gel method », *Thin Solid Films*, vol. 372, p. 45–49, sept. 2000. 67
- [19] D. A. J. C. G. HU, J. CHEN et N. DAI, « Fabrication of ferroelectric  $\text{PbZr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_3$  multilayers by sol-gel process », *Applied Physics Letters*, vol. 86, p. 162905, 2005. 67
- [20] C. STROHHÖFER, J. FICK, H. C. VASCONCELOS et R. M. ALMEIDA, « Active optical properties of er-containing crystallites in sol-gel derived glass films », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 226, p. 182–191, mai 1998. 67
- [21] D. HRENIAK, E. ZYCH, L. KEPINSKI et W. STREK, « Structural and spectroscopic studies of  $\text{Lu}_2\text{O}_3/\text{Eu}^{3+}$  nanocrystallites embedded in  $\text{SiO}_2$  sol-gel ceramics », *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 64, p. 111–119, jan. 2003. 35, 38, 47, 51, 67, 84
- [22] T. IJIMA, G. HE et H. FUNAKUBO, « Fabrication of lead zirconate titanate thin films using a diffusion process of lead zirconate and lead titanate multilayer films », *Journal of Crystal Growth*, vol. 236, p. 248–252, mars 2002. 67
- [23] WOHLER *Zeitschrift fur Mineralogie*, p. 385, november 1826. 68
- [24] M. A. SUBRAMANIAN, G. ARAVAMUDAN et G. V. SUBBA RAO, « Oxide pyrochlores – a review », *Progress in Solid State Chemistry*, vol. 15, no. 2, p. 55–143, 1983. 68
- [25] L. MINERVINI, R. W. GRIMES et K. E. SICKAFUS, « Disorder in pyrochlore oxides », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 83, no. 8, p. 1873–1878, 2000. 68
- [26] B. C. CHAKOUMAKOS, « Systematics of the pyrochlore structure type, ideal  $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_6\text{Y}$  », *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 53, p. 120–129, juin 1984. 68

- [27] B. J. WUENSCH, K. W. EBERMAN, C. HEREMANS, E. M. KU, P. ONNERUD, E. M. E. YEO, S. M. HAILE, J. K. STALICK et J. D. JORGENSEN, « Connection between oxygen-ion conductivity of pyrochlore fuel-cell materials and structural change with composition and temperature », *Solid State Ionics*, vol. 129, p. 111–133, avril 2000. [68](#), [74](#)
- [28] L. PAULING, « The structure and entropy of ice and of other crystals with some randomness of atomic arrangement », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 57, p. 2680, 1935. [72](#)
- [29] P. W. ANDERSON, « Ordering and antiferromagnetism in ferrites », *Physics Review*, vol. 102, p. 1008–1013, 1956. [72](#)
- [30] B. C. den HERTOEG et M. J. P. GINGRAS, « Dipolar interactions and origin of spin ice in ising pyrochlore magnets », *Physical Review Letters*, vol. 84, p. 3430–3433, avril 2000. [73](#)
- [31] M. J. HARRIS, S. T. BRAMWELL, D. F. MCMORROW et K. W. ZEISKE, T. and Godfrey, « Geometrical frustration in the ferromagnetic pyrochlore  $ho_2ti_2o_7$  », *Physics Review letters*, vol. 79, p. 2554, 1997. [73](#)
- [32] A. RAMIREZ, « Chapter 4 geometrical frustration », in *Handbook of Magnetic Materials* (K. BUSCHOW, éd.), vol. Volume 13, p. 423–520, Elsevier, 2001. [73](#)
- [33] A. P. RAMIREZ, « Geometric frustration : Magic moments », *Nature*, vol. 421, p. 483–483, jan. 2003. [73](#)
- [34] A. E. RINGWOOD, « Safe disposal of high-level radioactive wastes », *Fortschritte der Mineralogie*, vol. 58, p. 149–168, december 1980. [73](#)
- [35] B. D. BEGG, N. J. HESS, W. J. WEBER, R. DEVANATHAN, J. P. ICENHOWER, S. THEVUTHASAN et B. P. MCGRAIL, « Heavy-ion irradiation effects on structures and acid dissolution of pyrochlores », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 288, p. 208–216, fév. 2001. [74](#)
- [36] S. KRAMER, M. SPEARS et H. L. TULLER, « Conduction in titanate pyrochlores : role of dopants », *Solid State Ionics*, vol. 72, p. 59–66, sept. 1994. [74](#)
- [37] S. A. KRAMER et H. L. TULLER, « A novel titanate-based oxygen ion conductor :  $Gd_2ti_2o_7$  », *Solid State Ionics*, vol. 82, p. 15–23, nov. 1995. [74](#)
- [38] K.-M. LIN, C.-C. LIN et Y.-Y. LI, « Luminescent properties and characterization of  $Gd_2O_3 :Eu^{3+}/SiO_2$  and  $Gd_2Ti_2O_7 :Eu^{3+}/SiO_2$  core&ndash;shell phosphors prepared by a sol-gel process », *Nanotechnology*, no. 6, p. 1745, 2006. [74](#), [76](#), [98](#)
- [39] H. E. HOEFDRAAD, « The charge-transfer absorption band of  $Eu^{3+}$  in oxides », *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 15, p. 175–177, oct. 1975. [37](#), [74](#)
- [40] V. PELOVA, K. KYNEV, T. PETROVA et T. PIPEROV, « Luminescence of  $y_2o_3 : eu$  and  $gd_2o_3 : eu$  depending on precursor and activation temperature », *Crystal Research and Technology*, vol. 33, no. 1, p. 125–128, 1998. [37](#), [74](#)
- [41] R. A. MCCAULEY et F. A. HUMMEL, « Luminescence as an indication of distortion in  $A_3^{3+} B_4^{+2}O_7$  type pyrochlores », *Journal of Luminescence*, vol. 6, p. 105–115, mars 1973. [11](#), [47](#), [76](#)
- [42] G. BALAKRISHNAN, O. A. PETRENKO, M. R. LEES et D. M. PAUL, « Single crystal growth of rare earth titanate pyrochlores », *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 10, no. 44, p. L723–L725, 1998. [78](#)

- [43] A. F. FUENTES, K. BOULAHYA, M. MACZKA, J. HANUZA et U. AMADOR, « Synthesis of disordered pyrochlores,  $A_2Ti_2O_7$  ( $A=Y, Gd$  and  $Dy$ ), by mechanical milling of constituent oxides », *Solid State Sciences*, vol. 7, p. 343–353, avril 2005. 47, 78
- [44] C. GRAF, R. OHSER-WIEDEMANN et G. KREISEL, « Preparation and characterization of doped metal-supported  $TiO_2$ -layers », *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, vol. 188, p. 226–234, mai 2007. 78
- [45] M. PECHINI Rap. tech. 3 330 697, US Patent, 1967. 12, 78
- [46] I. THOMAS, *Optical Coating Fabrication*. Sol-gel optics : process and applications, 1994. 17, 78
- [47] M. LANGLET et M. J. C. JOUBERT Rap. tech. No. 0486393, A1, European Patent, 1991. 78
- [48] C. COUTIER, W. MEFFRE, P. JENOUVRIER, J. FICK, M. AUDIER, R. RIMET, B. JACQUIER et M. LANGLET, « The effects of phosphorus on the crystallisation and photoluminescence behaviour of aerosol-gel deposited  $SiO_2-TiO_2-Er_2O_3-P_2O_5$  thin films », *Thin Solid Films*, vol. 392, p. 40–49, juil. 2001. 78
- [49] C. LE LUYER, A. GARCIA-MURILLO, E. BERNSTEIN et J. MUGNIER, « Waveguide raman spectroscopic of sol-gel  $Gd_2O_3$  thin films », *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 34, p. 234–239, 2003. 20, 44, 45, 80
- [50] A. GARBOUT, S. BOUATTOUR, M. ELLOUZE et A. KOLSI, « Synthesis, FT-IR and X-ray diffraction investigations of gadolinium-substituted pyrochlore oxide  $Gd_{1.82}Cs_{0.18}Ti_2O_{6.82}$  via a sol-gel process », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 425, p. 88–95, 2006. 20, 42, 80, 88
- [51] A. CONDE-GALLARDO, M. GARCIA-ROCHA, I. HERNANDEZ-CALDERON et R. PALOMINO-MERINO, « Photoluminescence properties of the  $Eu^{3+}$  activator ion in the  $TiO_2$  host matrix », *Applied Physics Letters*, vol. 78, p. 3436–3438, mai 2001. 40, 84, 89, 95
- [52] C. LEGRAND-BUSCEMA, C. MALIBERT et S. BACH, « Elaboration and characterization of thin films of  $TiO_2$  prepared by sol-gel process », *Thin Solid Films*, vol. 418, p. 79–84, oct. 2002. 38, 84, 89
- [53] A. GARCIA-MURILLO, C. LE LUYER, C. DUJARDIN, C. PEDRINI et J. MUGNIER, « Elaboration and characterization of  $Gd_2O_3$  waveguiding thin films prepared by the sol-gel process », *Optical Materials*, vol. 16, no. 1-2, p. 39–46, 2001. 6, 20, 27, 42, 55, 88

## Chapitre 4

Etude de l'influence de  
l'environnement sur les propriétés  
diélectriques d'une nano-couche  
luminescente



La durée de vie de fluorescence d'un émetteur est liée à son environnement. Plusieurs modèles ont été élaborés pour calculer cette dépendance. Cet effet a également été observé de façon expérimentale en mesurant par exemple la durée de vie de fluorescence de molécules de colorants [1] ou d'agrégats [2, 3] dans des liquides de différents indices de réfraction.

Ce chapitre traite de la mesure de la distance limite d'influence de l'indice de réfraction  $R$  sur la durée de vie d'une couche luminescente. Pour cela, nous utiliserons nos compétences dans l'élaboration de films minces par voie sol-gel. Dans cette étude, une couche nanométrique de  $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$  est employée comme sonde locale. Nous souhaitons faire varier spatialement et graduellement l'indice de réfraction de l'environnement  $n$ , de la couche luminescente, en modulant et contrôlant à l'échelle nanométrique l'épaisseur du film recouvrant le nano-film émetteur. La durée de vie d'émission est enregistrée en fonction de cette évolution. Nous espérons observer une diminution de la durée de vie lorsque l'indice de réfraction de l'environnement augmente, en accord avec les modèles de la sphère virtuelle (VC), le modèle de la sphère vide (EC), le modèle entièrement microscopique (FM) jusqu'à une stabilisation qui correspondra alors à  $R$ .

Une fois déterminée cette valeur, nous souhaitons comparer nos mesures aux différents modèles (VC, EC, FM).

## 4.1 Définition de l'indice de réfraction à l'échelle microscopique

La relation de Clausius-Mossotti relie une quantité microscopique, la polarisabilité, à une quantité macroscopique, la réponse diélectrique de la matière. La transition de l'échelle microscopique à macroscopique peut être interprétée d'après les équations macroscopiques de l'électrodynamique comme la moyenne des relations microscopiques dans un volume donné [4, 5]. Cette approche a été initialement abordée par Lorentz en 1885 pour définir le champ pertinent en électromagnétisme. Les équations de Maxwell macroscopiques sont déterminées à partir de l'expression locale des champs créés par des quantités microscopiques. Cette démarche fut reprise et détaillée par Russakof en 1970 [5]. Le volume moyen est défini par une fonction pondérée qui est dans le cas du modèle le plus simple une fonction quadratique limitée dans l'espace par un volume fini de diamètre  $d$ . Cette distance  $d$  doit respecter deux conditions :

1. Elle doit être plus grande que le paramètre de maille,  $a$  ;
2. Elle doit être inférieure à longueur d'onde d'émission,  $\lambda$ .

Depuis la fin du 19ème siècle, de nombreuses recherches ont été menées afin de déterminer la (ou les) relation(s) entre les propriétés diélectriques de la matière à l'échelle macroscopique et microscopique. Le champ électrique microscopique modifie localement les propriétés de la matière selon la règle d'or de Fermi. Le champ électrique à travers l'indice de réfraction influence localement la durée de vie d'émission des ions luminescents. Nous souhaitons mesurer la distance limite d'influence  $R$  de  $n$  sur la durée de vie d'une nano couche luminescente.

### 4.1.1 Règle d'or de Fermi

Pour un système à deux niveaux d'énergie, le passage de l'état excité (2) à l'état au repos (1) se produit par émission d'un photon de fréquence :

$$\nu = \frac{E_2 - E_1}{h} \quad (4.1)$$

La différence d'énergie entre les états 2 et 1 ( $E_2 - E_1$ ) détermine la longueur d'onde d'émission. La quantité de photons émise dans le temps, dans le cas de l'émission spontanée, est décrite par le coefficient d'Einstein  $A$  :

$$\frac{dN_2(t)}{dt} = -AN_2(t) \quad (4.2)$$

avec  $N_2$  le nombre d'atomes dans le niveau excité au temps  $t$ .

La valeur  $A$  peut être calculée par la règle d'or de Fermi à partir de la résolution des équations de Maxwell dans le cas d'un milieu de constante diélectrique homogène sur tout l'espace et de l'approximation dipolaire électrique :

$$\frac{2\pi}{\hbar} \rho(E_2 - E_1) |\langle \psi_1 | V | \psi_2 \rangle|^2 \delta_{E_2 E_1} \quad (4.3)$$

avec,

- $\rho(E_2 - E_1)$ , densité de photons d'énergie  $E_2 - E_1$  ;
- $V$ , terme d'interaction ;
- $\psi_i$ , fonction d'onde de l'électron dans l'état  $i$  ( $i = 1$  ou  $2$ ) ;

- $\delta_{E_2E_1}$  assure la conservation de l'énergie.

Dans l'approximation dipolaire électrique,  $V$  est le produit entre le dipôle électrique et la moyenne du champ local. Le champ d'indice de réfraction  $n$  apparaît à travers la densité d'état et la normalisation du champ dans l'interaction de l'Hamiltonien [6]. La probabilité d'émission d'un émetteur au sein d'un champ diélectrique est donc une fonction du champ d'indice de réfraction. On peut alors relier la variation de la durée de vie d'un centre luminescent en fonction de l'indice de réfraction de son environnement selon l'équation 4.4. La durée de vie est l'inverse du taux d'émission.

$$\tau_{2 \rightarrow 1} = n f^2 \tau_{vide} \quad (4.4)$$

avec,

- $\tau_{2 \rightarrow 1}$ , durée de vie de l'émetteur dans la matrice ( $\tau_{2 \rightarrow 1} = \frac{1}{W_{2 \rightarrow 1}}$ );
- $n$ , l'indice de réfraction de la matrice ;
- $f$ , coefficient scalaire dans le cas d'un environnement isotrope ;
- $\tau_{vide}$ , durée de vie de l'émetteur dans le vide subissant les mêmes contraintes que dans la matrice.

Il existe actuellement plusieurs modèles théoriques donnant des valeurs différentes de  $f$ . Les trois modèles en accords avec les mesures expérimentales [2, 7] et les plus cités sont : le modèle de la sphère virtuelle (VC) [8], le modèle de la sphère vide (EC) [9] et le modèle entièrement microscopique (FM) [10]. Ces modèles seront présentés plus en détails dans la partie discussion.

### 4.1.2 Distance théorique de $R$

La question de la distance d'influence du champ électrique microscopique est une problématique qui est réapparue à la fin des années 1980, lorsque plusieurs modèles ont prédit les limites d'influence de l'indice de réfraction pour des échantillons de composition binaire [4, 11, 12].

Selon Aspnes [13] : «The individual grains or regions be large enough (up to 1 - 2 nm) to possess their own dielectric identity, but small (down to 0.1 $\lambda$  - 0.2  $\lambda$ ) compared to the wavelength of light». La seconde condition a été étudiée expérimentalement par Egan et Aspnes [14] qui ont mesuré l'indice optique de poudres constituées de particules de  $Al_2O_3$  de différents diamètres en fonction de la longueur d'onde. Egan et Aspnes ont démontré à travers leurs travaux [12, 14, 15] qu'il est nécessaire de considérer un modèle de longueur d'onde fini lorsque les dimensions de la structure sont plus larges que 0.5 - 1  $\lambda$ .

Le volume moyen qui définit le champ électrique microscopique autour de l'émetteur étudié, est alors compris entre deux valeurs. Il peut être représenté par une sphère de rayon  $R$  qui est supposé être :

1. plus grand que le paramètre de maille  $a$  ;
2. inférieur à la longueur d'onde d'émission  $\lambda$  de l'émetteur.

Ce dernier critère correspond au cas quasi-statique, indépendant du temps [5]. La majorité des modèles reliant  $n$  à la durée de vie de l'émetteur se situent dans ce cas, comme les modèles VC, EC et FM.

Il est intuitif de considérer que le paramètre de maille  $a$  soit très inférieur à la longueur d'onde  $\lambda$  pour le domaine visible et que  $R$  soit très supérieur à  $a$ . En revanche, il est plus délicat de prétendre que  $R$  soit très inférieur à  $\lambda$ . L'objectif de cette étude est d'estimer expérimentalement cette distance limite  $R$ . Cette mesure

n'a jamais été entreprise jusqu'à présent et nécessite donc le développement d'un protocole expérimental adapté.

### 4.1.3 Principe de mesure de $R$

Nous avons vu précédemment que la durée de vie d'un émetteur est lié à l'indice de réfraction de son environnement. Nous souhaitons mesurer la distance limite d'influence  $R$  de l'indice de réfraction en exploitant cette propriété physique. Pour cela, nous allons procéder de la façon suivante.

Nous allons premièrement déposer sur un substrat d'indice  $n_s$  une nano couche luminescente d'indice  $n_e$ , suffisamment fine pour avoir une épaisseur inférieure à  $R$ . Il nous faudra ensuite maîtriser la variation de l'indice de réfraction de l'environnement de cette nano couche. Nous recouvrirons donc la nano-couche luminescente d'une matrice de haut indice  $n_r$ , passive optiquement, par voie sol-gel (figure 4.1). Ainsi, la proportion volumique d'indice de réfraction  $n_r$  augmentera avec le nombre de couches passives, d'indice  $n_r$ , déposées. L'épaisseur des couches déposées sera mesurée à l'échelle nano-métrique par spectroscopie des lignes noires [16]. Les durées de vie seront mesurées avant dépôt de chaque couche supplémentaire. On espère ainsi observer une variation de la durée de vie de la couche luminescente jusqu'à une stabilisation. L'épaisseur des couches sol-gel déposée correspondra ainsi à la distance  $R$  lorsque la durée de vie d'émission n'évoluera plus. Pour réaliser cette étude, nous

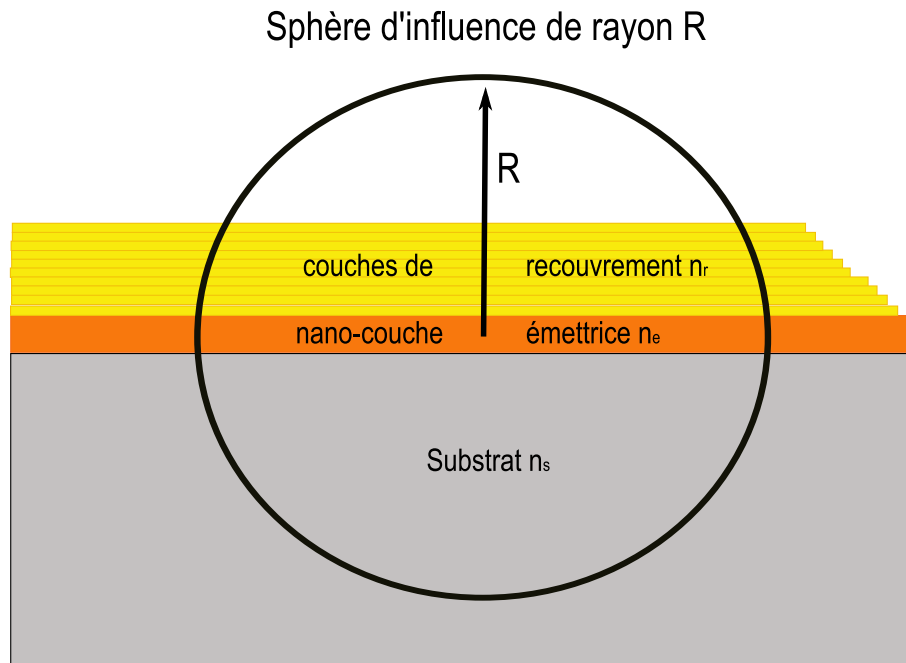


FIG. 4.1 – Principe de la mesure de  $R$  : empilement de couches d'indice de réfraction  $n_r$  sur une nano couche d'indice  $n_e$  jusqu'à dépasser la valeur  $R$ . La mesure de la durée de vie de la couche luminescente devrait se stabiliser lorsque l'épaisseur des couches d'indice  $n_r$  atteindra la valeur  $R$ .

devons maîtriser plusieurs paramètres essentiels :

- Tout d'abord, la couche luminescente doit être suffisamment fine pour être inférieure à  $R$ . Elle doit également avoir une épaisseur suffisante pour permettre l'étude de sa luminescence, l'intensité d'émission doit permettre des acqui-

tions de bonne qualité. D'autre part, la durée de vie d'émission doit être mono exponentielle afin de simplifier le traitement des mesures.

- L'épaisseur et l'indice de réfraction des couches recouvrant la matrice luminescente doivent être connus et maîtrisés.
- La nature de la couche recouvrant la couche luminescente ne doit pas gêner les mesures, par absorption des longueurs d'onde d'excitation et d'émission, de durée de vie de la couche luminescente.
- Le phénomène d'interdiffusion des couches, constaté dans les chapitres 2 et 3, ne doit pas se produire afin de ne pas modifier la valeur de la durée de vie d'émission par des effets non liés à la variation de l'indice de réfraction.
- Le recouvrement ne doit pas changer la durée de vie de fluorescence non radiative, car la durée de vie de fluorescence est égale à  $\frac{\tau_{\text{radiatif}}\tau_{\text{nonradiatif}}}{\tau_{\text{radiatif}}+\tau_{\text{nonradiatif}}}$ .

Pour l'ensemble de ces raisons, il nous faut déterminer le protocole d'élaboration le plus adapté à notre étude.

## 4.2 Protocole d'élaboration

Les conditions énoncées précédemment impliquent de faire les bons choix sur l'émetteur, sa matrice hôte, la technique d'élaboration des couches, afin de maîtriser la variation de  $n$  autour de la couche luminescente à l'échelle nanométrique.

### 4.2.1 Choix de la matrice luminescente

Nous avons choisi le protocole de synthèse pour l'obtention de film mince de  $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$  exposé dans les chapitres précédents. Les propriétés de luminescence de ces films sont adaptées à cette étude car leur durée de vie tend à être mono exponentielle dans des matrices cristallisées et de plus le spectre d'émission se situe dans le visible facilitant son étude.

Le spectre d'émission est caractérisé par des raies fines situées entre 570 nm et 650 nm, correspondantes aux transitions intra configurationnelles  ${}^5D_0 \longrightarrow {}^7F_{0,1,2}$  dans des matrices cristallisées. De plus l'ion  $Eu^{3+}$  est un des émetteurs le plus adapté et employé dans les études traitant de l'influence de  $n$  sur la durée de vie d'un émetteur [7, 17].

#### 4.2.1.1 Choix de la matrice hôte de l'ion $Eu^{3+}$

Le spectre d'émission de la matrice  $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$  en phase cubique est composé de raies fines et intenses. Comme on le constate sur la figure 4.2, la raie d'émission située à 611.6 nm, correspondant à la transition dipolaire électrique  ${}^5D_0 \longrightarrow {}^7F_2$ , est la plus intense. C'est un avantage pour notre étude car les modèles reliant la durée de vie d'émission d'un émetteur à l'indice de réfraction de son environnement sont majoritairement basés sur l'approximation dipolaire électrique (VC, EC, FM...). Il nous sera alors possible de comparer nos résultats avec ces différents modèles.

### 4.2.2 Choix de la technique d'élaboration de la nano couche luminescente de $Gd_2O_3$ dopée $Eu^{3+}$ : LECBD ou voie sol-gel ?

La première difficulté est l'obtention d'une couche luminescente de  $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$  possédant un signal d'émission suffisamment intense, un déclin mono exponentiel et

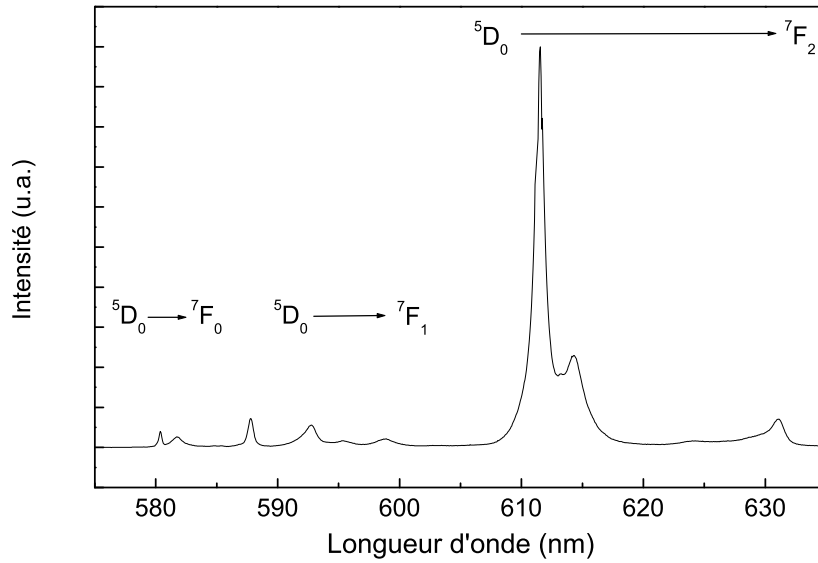


FIG. 4.2 – Spectre d'émission d'une poudre de  $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$  cubique, dopée à 10% ( $\lambda_{exc.} = 220 \text{ nm}$ ).

une épaisseur suffisamment fine afin que la nano couche soit inférieure à  $R$ . En théorie  $R$  se situe entre un paramètre de maille de la couche de  $Gd_2O_3$  ( $\simeq 1 \text{ nm}$ ) et la longueur d'onde d'émission de l'ion europium ( $\simeq 600 \text{ nm}$ ) [5]. Comme nous l'avons vu précédemment, il nous est possible d'élaborer cette couche luminescente avec une épaisseur nano-métrique selon deux techniques : l'évaporation laser assistée par un jet d'hélium et la voie sol-gel.

#### 4.2.2.1 Couche d'agrégats luminescents

Nous avons constaté dans le chapitre 2 et 3 que la luminescence d'un dépôt d'agrégats est constituée de bandes larges, en raison de la présence de groupements OH à la surface des agrégats et du nombre de sites différents occupés par l'ion europium (sites de volume/sites de surface), cela quelle que soit l'épaisseur du dépôt (figure 4.3). Sur la figure 4.4, on remarque que la durée de vie des ions  $Eu^{3+}$  dans la couche d'agrégats n'est pas mono exponentielle pour un dépôt d'épaisseur théorique de 3 nm et 9 nm. Les déclin pour des dépôts plus épais sont similaires. Il n'est pas possible d'obtenir des déclin de type mono exponentiel en raison de la multitude des sites de géométries différents occupés par les ions  $Eu^{3+}$ . De plus, la présence d'une couche d'hydroxyde à la surface des agrégats augmente le taux de transitions non radiatives, néfastes à l'intensité du signal donc à notre étude. Il est nécessaire pour l'ensemble de ces raisons de recuire le dépôt d'agrégats afin que les effets de surface deviennent minoritaires et que les durées de vie soient de forme mono exponentielles. Un traitement thermique à 600°C permet l'obtention d'un spectre caractéristique d'une phase cubique cristallisée (chapitre 2). Cependant, si l'épaisseur du dépôt d'agrégats est inférieure à 10 nm, les effets de surface restent prépondérants et le déclin reste non exponentiel malgré les traitements thermiques. De plus, pour avoir une intensité suffisante une épaisseur supérieure à 10 nm est plus adaptée. Par voie sol-gel, cette gamme d'épaisseur est plus facilement accessible, nous avons donc choisi cette méthode.

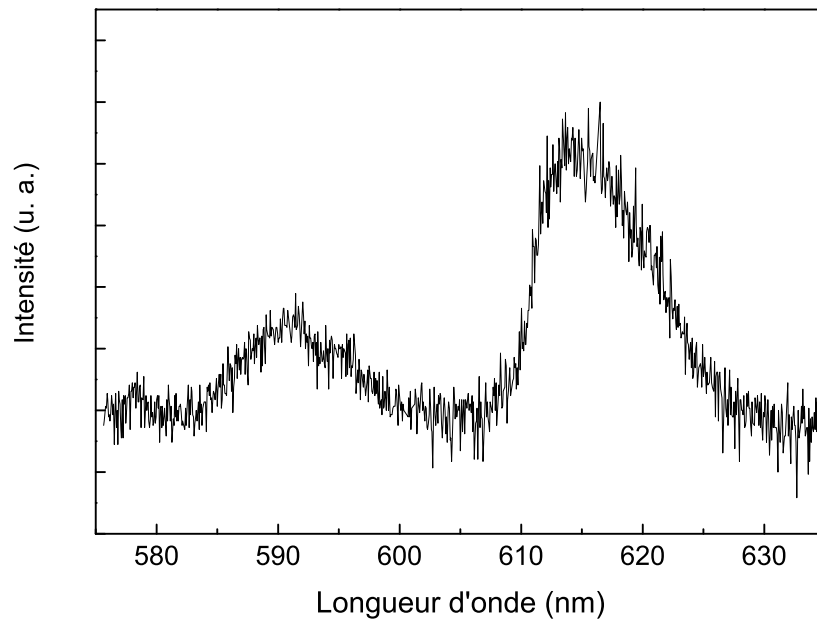


FIG. 4.3 – Spectre d'émission d'un dépôt d'agrégats de 9 nm d'épaisseur théorique après dépôt ( $\lambda_{exc.} = 220 \text{ nm}$ ).

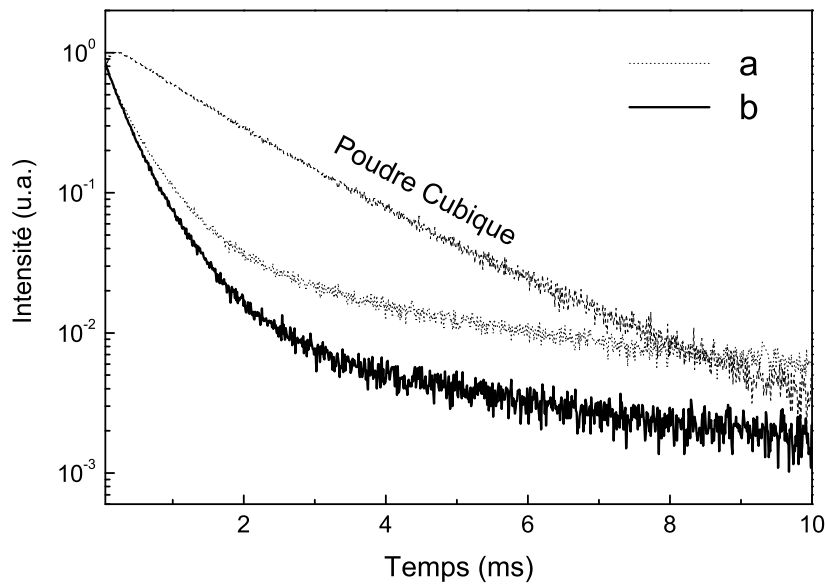


FIG. 4.4 – Déclins du composé  $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$  sous forme d'un dépôt d'agrégats de 3 nm (a) et 9 nm (b) d'épaisseur théorique non recuits comparés à une poudre cubique, obtenue à partir du sol utilisé pour réaliser les films sol-gel, recuit à  $1100^\circ\text{C}$  pendant 12 heures ( $\lambda_{exc.} = 414.4 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{emi.} = 613 \text{ nm}$ , Laser O.P.O.).

### 4.2.2.2 Couche sol-gel luminescente

L'élaboration de la couche luminescente de  $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$  par voie sol-gel offre une alternative à la couche d'agrégats. En effet, des couches de faibles épaisseurs (dizaine de nanomètres) peuvent être réalisées de manière rapide par la technique du dip-coating. De plus, la voie sol-gel permet d'élaborer des couches de surfaces plus homogènes par rapport aux dépôts d'agrégats. Les couches sont donc confinées selon une dimension (transverse), simplifiant la géométrie et l'étude de l'échantillon.

### 4.2.3 Choix de la matrice recouvrant la couche luminescente

Une fois la couche luminescente nanométrique déposée sur un substrat d'épaisseur très supérieure à la longueur d'onde d'émission de l'émetteur, il nous faut parvenir à modifier l'indice de réfraction de façon progressive.

La seule possibilité consiste à modifier l'indice de réfraction du superstrat par dépôt successif de couche sol-gel d'indice de réfraction  $n_r$  (figure 4.1). Nous avons choisi la matrice sol-gel de  $TiO_2$  car nous maîtrisons son dépôt sous forme de couche sol-gel. L'indice de réfraction  $n_r$  aurait pu être identique à la couche luminescente, l'effet physique aurait été le même. En revanche l'amplitude de variation de la durée de vie de l'émetteur aurait été moins importante. Les mesures auraient alors été plus délicates. Nous avons donc opté pour la matrice de  $TiO_2$  car elle a un indice supérieur à la matrice de  $Gd_2O_3$ .

### 4.2.4 Choix des températures de recuit des couches sol-gel

La stabilisation des propriétés physiques d'une couche sol-gel s'effectue par traitement thermique (chapitre 1). Pour mesurer  $R$ , nous superposons des couches sol-gel de composition différentes. Le traitement thermique doit être adapté pour les différents types de couches. Or nous avons constaté dans le chapitre 2 et 3 que les couches peuvent interdiffuser durant leurs recuits. Si cela se produisait, les propriétés de luminescence de l'ion  $Eu^{3+}$  en seraient changées par modification structurale et non pas par l'indice de réfraction de son environnement. Afin d'éviter cela, il est essentiel de déterminer les traitements thermiques adéquats.

#### 4.2.4.1 Choix de la température de recuit de la couche luminescente

L'intensité et le déclin de fluorescence de la transition dipolaire électrique de l'ion  $Eu^{3+}$  dépendent de l'état de cristallisation de la matrice hôte. L'état de cristallisation de la couche sol-gel est lié à la durée et à la température de recuit. Il nous faut donc déterminer la température la plus adaptée pour notre étude.

La couche luminescente sol-gel de  $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$  est déposée sur un substrat ne luminescent pas aux longueurs d'onde d'excitation et d'émission de l'ion  $Eu^{3+}$ . Le substrat est une lame de Pyrex pour les traitements thermiques inférieurs à 700°C ou une lame de silice pour les recuits supérieurs. Le phénomène d'inter diffusion entre la couche sol-gel et ce type de substrat n'est pas constaté entre 200°C et 1 000°C. La couche luminescente est traitée thermiquement entre 400°C et 1 000°C, afin de déterminer la température la plus favorable pour obtenir un déclin mono-exponentielle, les déclins sont reportés sur la figure 4.5. On constate que le déclin tend à être exponentielle pour un recuit à 600°C pendant une heure. On pourrait s'attendre à obtenir un déclin de plus en plus mono exponentiel lorsque l'état de cristallisation de la matrice augmente avec la température de recuit, en raison de la



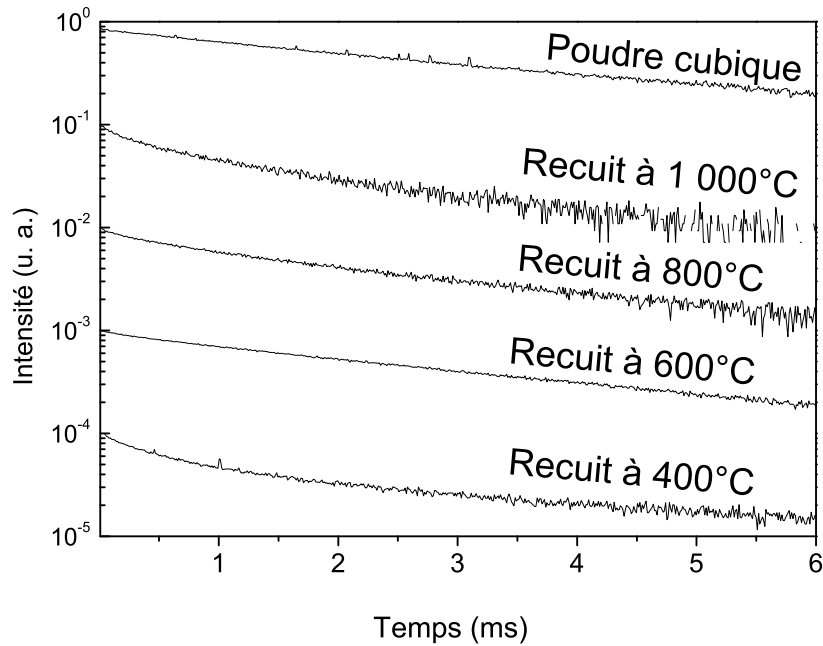


FIG. 4.5 – Déclins d'une couche de  $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$  dopée à 2.5% recuite à 400°C, 600°C, 800°C, 1 000°C; comparé à une poudre cubique dopée à 10% ( $\lambda_{exc.} = 580.4 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{emi.} = 611.6 \text{ nm}$ , Laser à colorant).

diminution du nombre de défauts potentiellement néfastes aux transferts radiatifs. Nous observons le phénomène inverse.

Ce résultat est en accord avec les observations faites par Garcia-Murillo et al. [18] pour un film similaire dopé à 5%. Les déclins sont composés de deux exponentielles pour des recuits supérieurs à 600°C. La première, intense, est caractérisée par une durée de vie d'environ 1 ms, la seconde, faible, est de l'ordre de 3.5 ms. Les valeurs des durées de vie augmentent légèrement avec la température de recuit. La durée de vie la plus rapide est attribuée à l'émission des ions  $Eu^{3+}$  occupant un site de symétrie  $C_2$  (transition dipolaire électrique) tandis que la composante la plus longue est attribuée aux ions luminescents occupant le site de symétrie  $S_6$  (transition dipolaire magnétique). Il y a donc transfert d'énergie des sites  $S_6$  au site  $C_2$  devenant de plus en plus efficace lorsque l'état de cristallisation augmente.

Afin d'obtenir un déclin le plus proche d'une mono exponentielle, il est préférable de traiter thermiquement la couche sol-gel à une température de 600°C. Cette température correspond au début de cristallisation de la couche sol-gel en phase cubique. Le déclin est alors "quasi" mono exponentielle car les transferts d'énergies entre les deux sites ne sont pas efficaces. Le déclin est comparable à une poudre cubique. Dans le cas de la poudre, le transfert d'énergie entre les deux sites n'est pas visible, probablement dû à l'isolement des différents sites sous forme de cristallites indépendantes. Pour un traitement thermique à 600°C, l'indice de réfraction de la matrice sol-gel de  $Gd_2O_3$  est de  $(1.786 \pm 0.004)$  à 632.8 nm. Cette mesure a été réalisée par spectroscopie des lignes noires.

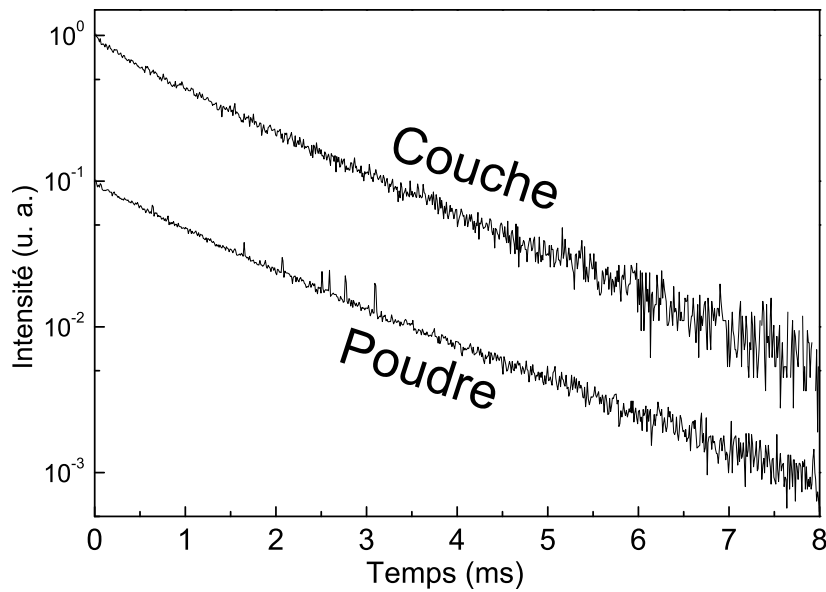


FIG. 4.6 – Déclins de la phase cubique  $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$  sous forme de couche sol-gel dopée à 2.5% (recuit  $600^\circ C$ ) et de poudre dopée à 10% (recuit à  $1\ 000^\circ C$ ) ( $\lambda_{exc.} = 580.4\ nm$ ,  $\lambda_{emi.} = 611.6\ nm$ , Laser à colorant).

#### 4.2.4.2 Choix de la température de recuit de la couche de $TiO_2$

La température de recuit de la couche luminescente est relativement basse :  $600^\circ C$ . Celle-ci est donc susceptible d'interdiffuser avec le dépôt de couches supérieures de  $TiO_2$  comme nous l'avons observé dans les chapitres 2 et 3. Afin d'éviter cela, nous devons réduire la température de recuit des couches de  $TiO_2$  au minimum nécessaire pour qu'elles soient stabilisées et que leurs caractéristiques physiques soient identiques de la première à la dernière couche déposée, malgré la différence du nombre de recuits entre la première et la dernière. De plus, les traitements thermiques ne doivent pas modifier l'état structural de la couche luminescente afin de ne pas modifier le  $\tau_{non\ radiatif}$ . Nous avons donc choisi un traitement thermique de  $200^\circ C$  pendant 30 minutes car cette température est suffisante pour stabiliser la couche de  $TiO_2$  et limite très fortement les modifications de la couche de  $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$ . Il est important de noter que dans le cadre de cette étude, il n'est pas nécessaire que le film de  $TiO_2$  soit cristallisé.

## 4.3 Résultats expérimentaux

L'élaboration de l'échantillon est réalisé en accord avec le protocole exposé dans la partie précédente. Afin de caractériser les propriétés physiques nécessaires à notre étude, nous utilisons trois techniques différentes. La première est la spectroscopie des lignes noires (M-lines) qui permet de connaître l'épaisseur des couches déposées ainsi que leurs indices de réfraction. La seconde est la Microscopie Electronique à Transmission (TEM) pour réaliser des images et des clichés de diffraction transverse

de l'échantillon. La dernière technique est la spectroscopie résolue dans le temps pour mesurer la durée de vie d'émission de la couche luminescente et son spectre de luminescence en fonction de l'épaisseur de  $TiO_2$  recouvrant la couche luminescente.

### 4.3.1 Caractérisation de l'échantillon

#### 4.3.1.1 Mesures M-lines

La spectroscopie des lignes noires permet de mesurer l'épaisseur et l'indice de la matrice guidante (voir chapitre 1). La mesure précise de l'épaisseur et de l'indice de réfraction des couches de  $TiO_2$  pour les modes Transverse Magnétique (TM) et Transverse Electrique (TE) est réalisée après chaque dépôt par spectroscopie des lignes noires à 632.8 nm [16]. L'indice de réfraction et l'épaisseur (paramètres optogéométriques) sont calculés à partir d'un modèle à saut d'indice qui nécessite au moins deux modes de propagations pour chaque polarisation. Les mesures ont été effectuées sur un échantillon témoin comportant une épaisseur préalable suffisante pour obtenir les modes nécessaires pour le calcul des paramètres optogéométriques pour les 13 premières couches de  $TiO_2$  déposées. A partir de la couche 13, l'épaisseur est suffisante pour réaliser les mesures directement sur l'échantillon. L'épaisseur des 23 couches d'oxyde de titane est évaluée à  $(414 \pm 5)$  nm sur la figure 4.7. L'épaisseur moyenne des couches déposées est estimée à  $(18 \pm 1)$  nm. L'indice de réfraction augmente légèrement de  $(1.959 \pm 0.001)$  à  $(2.079 \pm 0.001)$  lorsque l'épaisseur de la couche croît (figure 4.8).

Il est à noter que les mesures pour le mode TM et TE sont situées dans le même intervalle de valeurs pour l'ensemble des mesures effectuées. La matrice de  $TiO_2$  est et reste donc amorphe durant toute l'étude.

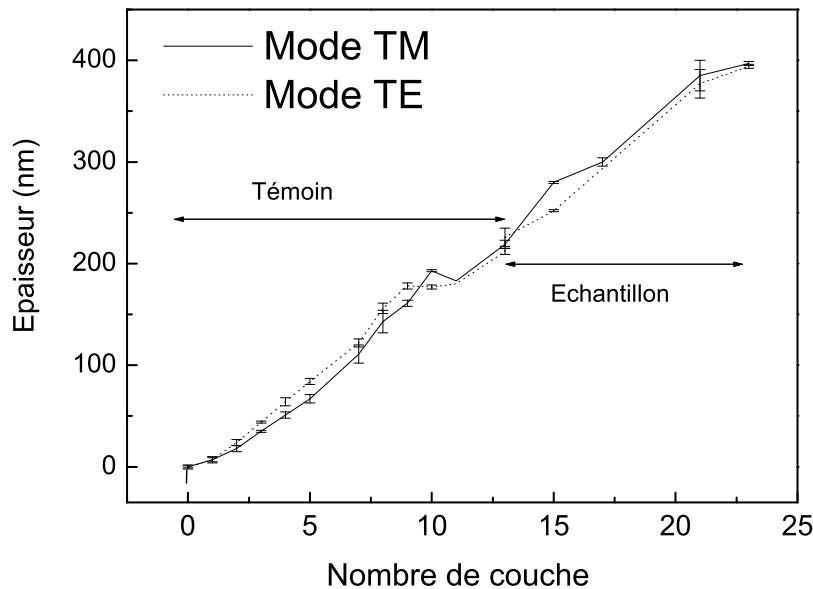


FIG. 4.7 – Evolution de l'épaisseur de la couche de  $TiO_2$  recouvrant la couche de  $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$ , pour le mode TM et TE, mesurées par spectroscopie des lignes noires. Les 13 premières mesures sont réalisées sur un échantillon témoin, ensuite elles ont été effectuées directement sur l'échantillon.

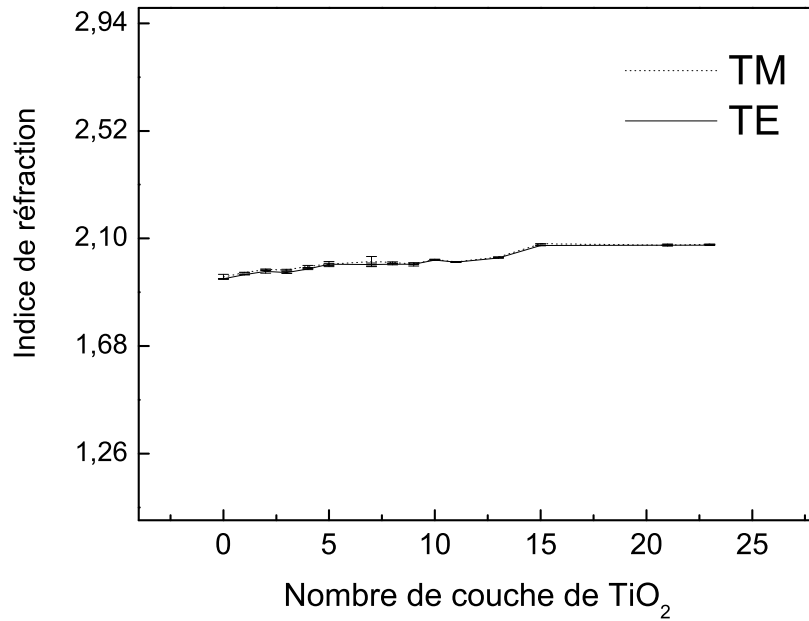


FIG. 4.8 – Mesures de l'indice de réfraction de la couche de  $TiO_2$  en fonction du nombre de couches déposées, mode TM et TE.

#### 4.3.1.2 Analyse par Microscopie Electronique à Transmission (TEM)

Une image d'une coupe transverse de l'échantillon est réalisée à la suite du dépôt des 23 couches de  $TiO_2$  (figure 4.9) par Microscopie Electronique à Transmission (TEM) avec un Topcom EM-002B à une tension de 200kV.

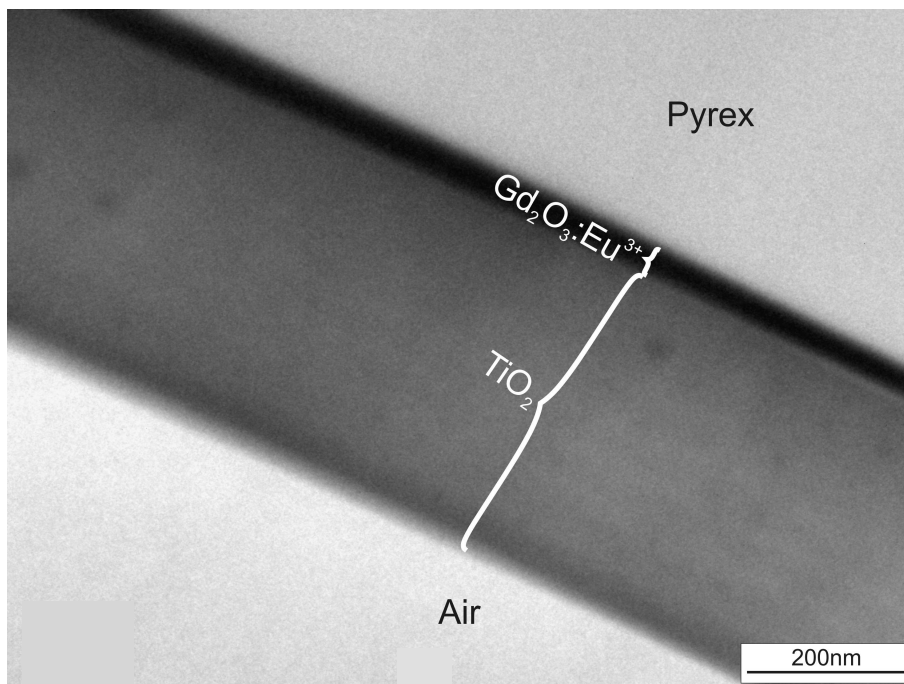


FIG. 4.9 – Image TEM en champ clair d'une coupe transverse de l'échantillon.

Les films sont homogènes et sans traces de craquelures, les interfaces entre les différentes couches d'oxyde de titane sont imperceptibles. L'épaisseur de la couche de  $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$  est de  $(43 \pm 2)$  nm tandis que l'épaisseur des 23 couches de  $TiO_2$  est de  $(417 \pm 2)$  nm.

Un cliché de diffraction de haute résolution (HRTEM) montre la cristallisation de la couche de  $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$  en phase cubique (figure 4.10, b). On observe la présence de cristallites d'une dizaine de nanomètres dans la couche (figure 4.10, a).

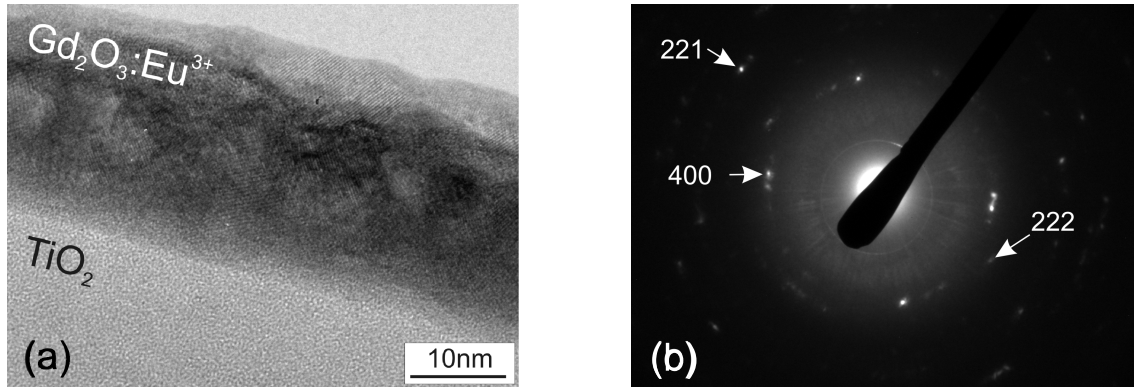


FIG. 4.10 – Image HRTEM de la couche de  $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$  (a) et de son cliché de diffraction (b).

Le cliché de diffraction de haute résolution (HRTEM) de l'ensemble des couches de  $TiO_2$  ne révèle pas la présence de cristallites (figure 4.11). L'épaisseur totale

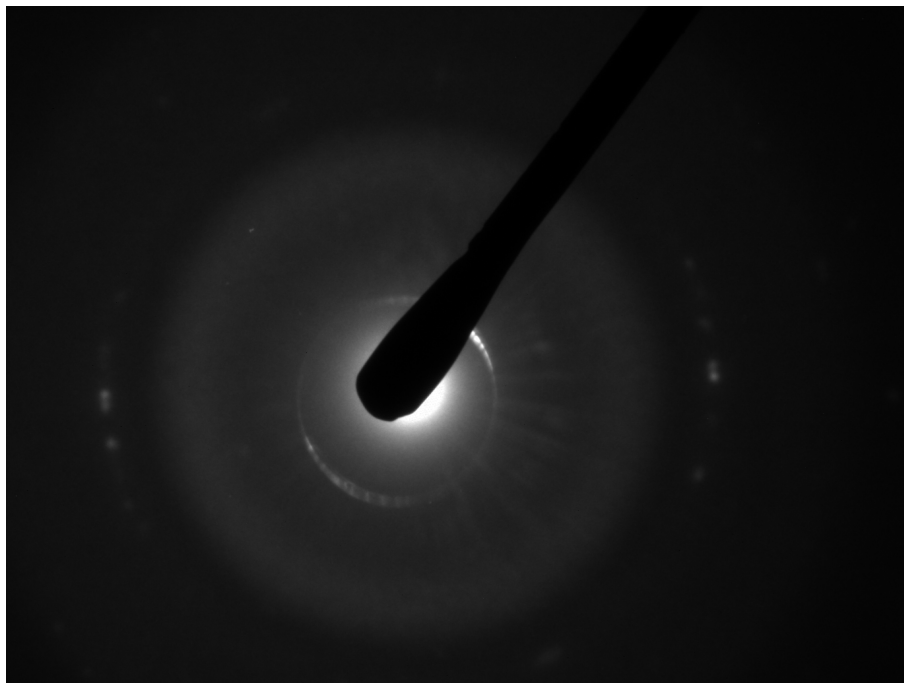


FIG. 4.11 – Cliché de diffraction HRTEM de la couche de  $TiO_2$

des 23 couches de  $TiO_2$  déterminées par la spectroscopie M-lines est cohérente avec l'observation faite sur l'image TEM :

	<u>M-line</u>	<u>TEM</u>
Épaisseur (nm)	$414 \pm 5$	$417 \pm 2$

TAB. 4.1 – Mesure de l'épaisseur des 23 couches de  $TiO_2$  par la méthode de la spectroscopie des lignes noires et image TEM.

### 4.3.2 Mesure de la durée de vie

#### 4.3.2.1 Montage expérimental

Les spectres d'émission et les durées de vie sont mesurés à température ambiante. L'échantillon est excité à 580.4 nm par un laser à colorant couplé à un Laser à colorant XeCl avec un angle d'incidence de  $-70^\circ$  par rapport à la normale de la surface du film. Cette excitation correspond à la transition des niveaux  $^7F_0 \rightarrow ^5D_0$  de l'ion europium dans la configuration électronique  $4f^6$ . La durée de vie de la raie d'émission de la transition dipolaire électrique  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  est sélectionnée par un monochromateur de résolution 0.8 nm avec un angle d'incidence de  $20^\circ$  par rapport à la normale de la surface du film. Un filtre OG 590 (Optronics) est placé devant la fente d'entrée du monochromateur afin de s'affranchir de la diffusion du laser. Le déclin est enregistré à travers un photomultiplicateur AsGa refroidi par effet Peltier couplé à un compteur multicanal SR430 (Stanford Research).

#### 4.3.2.2 Mesure des spectres d'émission et d'excitation de la couche luminescente

Au préalable nous avons effectué un spectre d'émission (figure 4.12) pour déterminer la position de la raie la plus intense qui se trouve à 611.6 nm et un spectre d'excitation pour choisir la longueur d'excitation la plus efficace : 580.4 nm. Les spectres d'émission et d'excitation ont été faits de façon systématique pour les 23 couches de  $TiO_2$  déposées. Les spectres de luminescence sont identiques donc la structure de la matrice de l'ion  $Eu^{3+}$  n'est pas modifiée par le phénomène d'interdiffusion des couches ou par le nombre de recuits successifs subit.

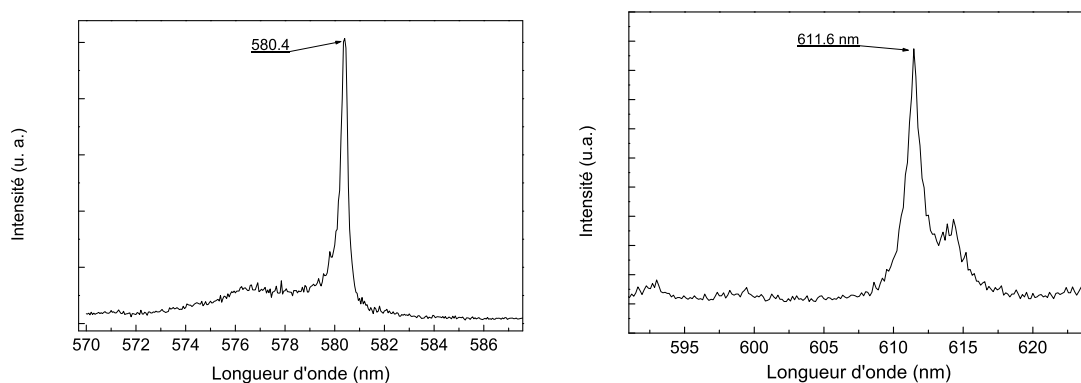


FIG. 4.12 – Spectre d'excitation (figure de gauche) et d'émission (figure de droite) d'une couche sol-gel de  $Gd_2O_3$  :  $Eu^{3+}$  dopée à 2.5% recuite à  $600^\circ C$  ( $\lambda_{exc.} = 580.4 \text{ nm}$ , Laser à colorant).

### 4.3.2.3 Mesure des déclin

Nous observons sur la figure 4.13 une augmentation de la pente des durées de vie en fonction du nombre de couches de  $TiO_2$  déposées. Cette observation est en accord avec les différents modèles reliant la durée de vie d'un émetteur à l'indice de réfraction de son environnement (VC, EC, FM). Les déclin sont tous quasi exponentielles.

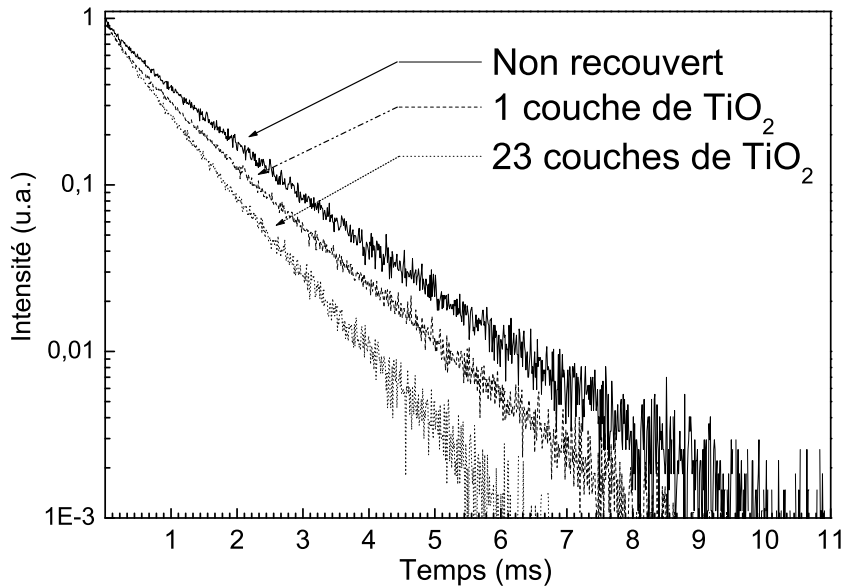


FIG. 4.13 – Déclin de l'ion  $Eu^{3+}$  dans la couche de  $Gd_2O_3$  en fonction du nombre de couche de  $TiO_2$  recouvrant la couche luminescente ( $\lambda_{exc.} = 580.4 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{emi.} = 611.6 \text{ nm}$ , Laser à colorant).

La variation de la pente des déclin est la plus importante pour les premières couches déposées comme on peut le voir sur la figure 4.14.

Au delà de la 9ème couche de  $TiO_2$  déposée, les pentes des durées de vie se stabilisent et ce jusqu'au dépôt de la 23ième couche (figure 4.15). Les pentes fluctuent entre deux valeurs comprises entre la couche 5 et 8. Au vu de ces premières mesures, la valeur de  $R$  est située autour de la 8<sup>ième</sup> couche déposée de  $TiO_2$ , soit une épaisseur d'environ 150 nm.

### 4.3.3 Ajustement des mesures

Comme on peut le constater sur la figure 4.16, le déclin de la couche sol-gel de  $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$  n'est pas purement exponentielle. Le déclin peut être ajusté par au moins deux exponentielles distinctes. Les déclin sont quasi exponentielles, une légère pente rapide est présente au début du déclin, ce qui est certainement dû aux transferts d'énergie du site  $S_6$  vers le site  $C_2$  comme nous l'avons évoqué précédemment. Afin d'être précis dans notre mesure de  $R$ , il nous faut l'être également dans la détermination de la valeur de la durée de vie pour chaque déclin. Nous avons pour cela essayé deux méthodes d'ajustements.

La première est la plus intuitive, elle consiste à décomposer chaque déclin en plusieurs exponentielles. Le nombre minimum d'exponentielles pour ajuster le déclin de 0 à 8 ms est de 3. En ajustant de cette manière, on trouve trois durées de vie associées

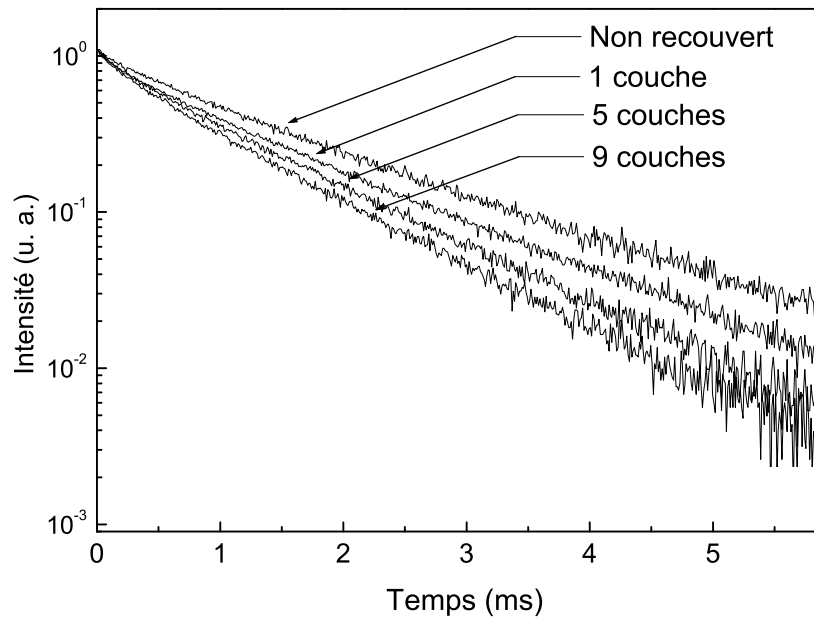


FIG. 4.14 – Déclin  $Eu^{3+}$  dans la couche de  $Gd_2O_3$ , recouverte de 1, 5 et 9 couches de  $TiO_2$  ( $\lambda_{exc.} = 580.4 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{emi.} = 611.6 \text{ nm}$ , Laser à colorant).

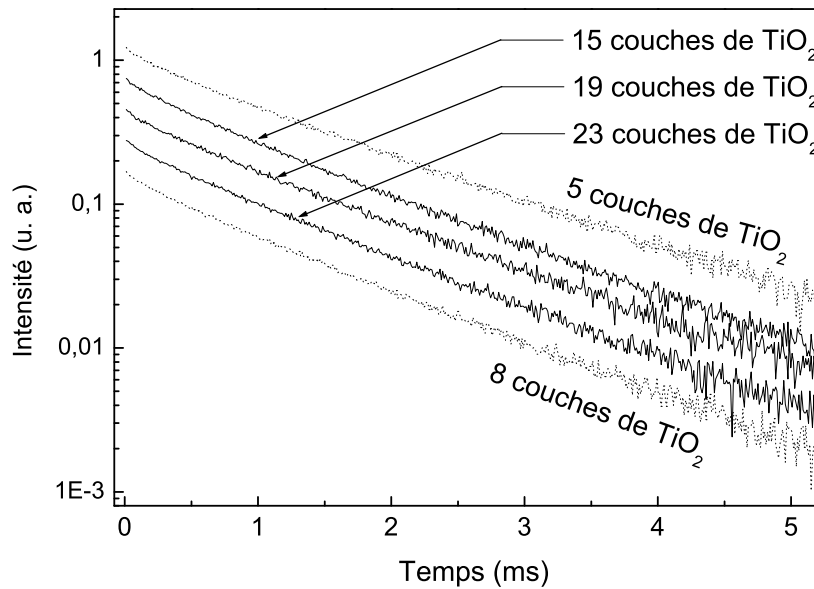


FIG. 4.15 – Déclin de l'ion  $Eu^{3+}$  dans la couche de  $Gd_2O_3$ , recouverte de 5 et 8 couches  $TiO_2$  (spectres en pointillés) et de 15, 19, 23 couches (spectres en trait plein) ( $\lambda_{exc.} = 580.4 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{emi.} = 611.6 \text{ nm}$ , Laser à colorant).



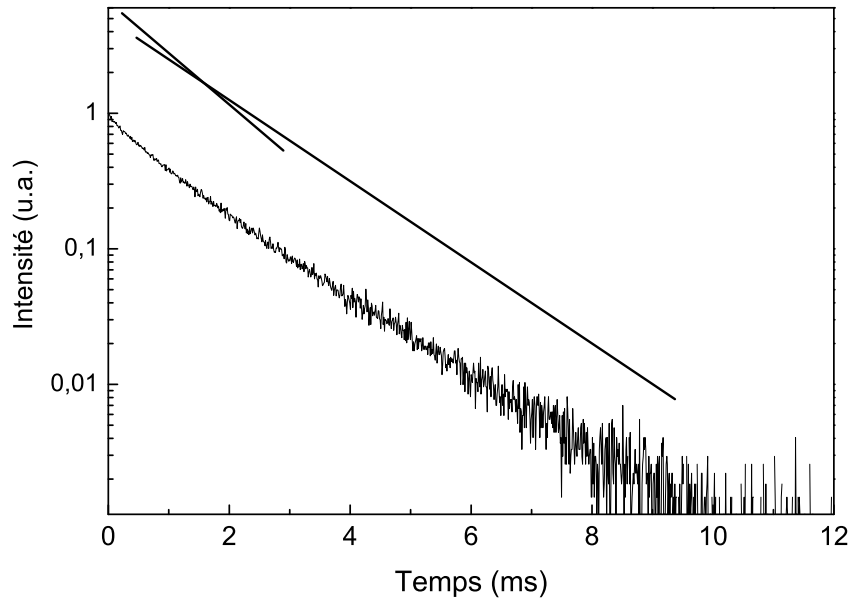


FIG. 4.16 – Déclin de l'échantillon avant recouvrement, ajustement par deux exponentielles entre 0 - 1.5 ms et 1.5 -12 ms ( $\lambda_{exc.} = 580.4 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{emi.} = 611.6 \text{ nm}$ , Laser à colorant).

à chaque exponentielle. Les valeurs reportées dans le tableau suivant correspondent à l'ajustement de la durée de vie de la couche luminescente non recouverte : Cette

Bornes (ms)	$\tau$ (ms)
0 - 0.25	0.15
0.25 - 1.5	0.63
1.5 - 8	1.51

TAB. 4.2 – Décomposition du déclin de la couche de  $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$  non recouverte en trois exponentielles.

méthode n'est pas adaptée car l'interprétation physique d'un déclin au delà de deux composantes devient délicate et imprécise, de plus les valeurs obtenues par cette méthode varient en fonction des bornes choisies. Il nous faut donc trouver une autre méthode d'ajustement.

Nous avons alors opté pour le modèle de l'exponentielle étirée qui donne les meilleurs résultats. L'exponentielle étirée est de la forme :

$$I_{PL} = I_0 \times e^{-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta} \quad (4.5)$$

avec,  $I_0$ ,  $\tau$  et  $\beta$  trois paramètres pour modéliser les déclins. Une moyenne de la durée de vie de la photo luminescence (PL)  $\bar{\tau}$  est alors calculée à partir de ces trois paramètres par la formule :

$$\bar{\tau} = \frac{1}{I_0} \int_0^\infty I_{PL}(t) dt \quad (4.6)$$

La valeur  $\bar{\tau}$  représente la moyenne des distributions des durées de vie. Afin d'obtenir une modélisation correcte ( $R^2 \geq 0.99$ ), il faut donner plus d'importance aux durées

de vie aux temps longs ( $\simeq 1ms$ ), pour ce faire nous avons tracé les déclin selon une échelle logarithmique en ordonnée. Dans l'équation 4.5, le paramètre  $\beta$  est une mesure du caractère exponentiel du déclin, la valeur 1 correspond à une mono exponentielle. Nous trouvons des valeurs comprise ente 0.82 et 0.89 proche de la valeur de 1, nos déclin sont donc proches d'une exponentielle. Les résultats obtenus par cette méthodes sont présentés dans le tableau 4.3 en fonction du nombre de couches de  $TiO_2$  déposées. Nous avons alors pu reporter les valeurs ajustées de chaque déclin

Nombre de couches de $TiO_2$ déposées	$\bar{\tau}$	$\beta$
0	1.1348	0.84
1	0.9021	0.82
2	0.9003	0.86
3	0.8479	0.83
4	0.7927	0.89
5	0.8095	0.87
6	0.7820	0.87
7	0.7506	0.86
8	0.7243	0.86
9	0.7206	0.84
10	0.7760	0.89
13	0.7809	0.86
15	0.7377	0.85
17	0.7613	0.87
19	0.7741	0.88
21	0.7503	0.85
23	0.7696	0.89

TAB. 4.3 – Valeurs des  $\bar{\tau}$  et  $\beta$  calculés par la méthode de l'exponentielle étirée appliquée pour chaque déclin enregistré.

en fonction de l'épaisseur de la couche de  $TiO_2$  sur la figure 4.17 : A partir de la figure 4.17, il nous est alors possible d'être plus précis sur la valeur de  $R$ . Celle-ci est estimée à  $(125 \pm 25 nm)$ . On observe la présence d'une oscillation qui sera l'un des sujets de la discussion suivante.

## 4.4 Discussion

La mesure de la distance limite d'influence de l'indice de réfraction  $R$  sur la durée de vie d'un émetteur a été réalisée. Ces mesures montrent que l'on atteint bien une épaisseur limite au delà de laquelle le déclin n'évolue plus. Cette valeur limite permet d'estimer la zone d'influence de l'environnement diélectrique à environ 150 nm dans notre cas. La distance  $R$  est de l'ordre de  $\lambda_{emission}/4$  avec  $\lambda_{emission} = 611.5 nm$ .

Il existe trois modèles principaux reliant l'indice de réfraction d'un émetteur et sa durée de vie (VC, EC et FM). A partir des durée de vie mesurées, nous allons déterminer le modèle le plus adapté à notre étude.

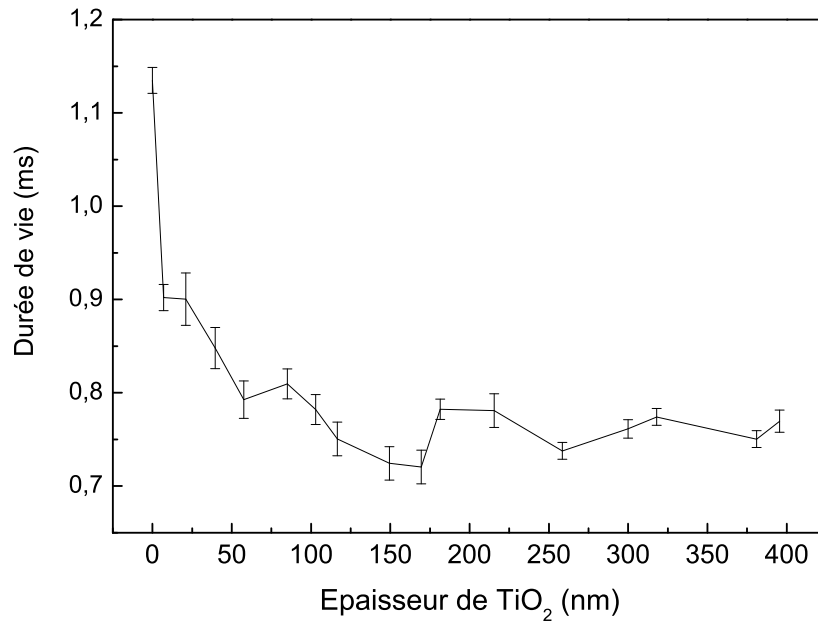


FIG. 4.17 – Durées de vie d’émission de l’euprémium, ajustées, dans la matrice de  $Gd_2O_3$  en fonction de l’épaisseur de la couche de  $TiO_2$ .

#### 4.4.1 Observation d’un phénomène d’oscillation

Nous observons des fluctuations qui pourraient être vues comme des oscillations de la durée de vie lorsque l’épaisseur de  $TiO_2$  augmente. Ces oscillations devinées sur la figure 4.17 ont une période d’environ 150 nm. Cette perturbation pourrait être générée par l’évolution du champ électrique local en considérant notre système comme une cavité [19, 20]. Or, l’oscillation que nous observons a une demi période de la longueur d’onde, exprimée en épaisseur optique, ce qui ne correspond pas à la période attendue pour les effets de cavités [21, 22].

La variation de l’émission spontanée est donc interprétée dans notre configuration comme la conséquence de l’augmentation de l’indice de réfraction. Il faut toutefois vérifier que notre système de superposition de couches d’indices de réfraction différents ne s’apparente pas à une cavité. Si les interfaces du système avec l’air et le substrat sont assimilées à des miroirs, et que les deux couches sol-gel d’oxydes d’indice proche sont assimilables à une seule cavité. On trouve un facteur de qualité très bas, proche de 0.5 en prenant en compte le faible coefficient de réflexion de 11% et 1% respectivement. Dans le cas d’une cavité plane d’une épaisseur optique égale à la moitié de la longueur d’onde, constituée de miroirs métalliques parfaits, la durée de vie diminue d’un facteur 3 [21]. Cette valeur chute à 1.4 pour un miroir de Bragg de haute qualité constitué de couches diélectriques [23]. De nombreux auteurs espèrent ainsi observer une modification de l’émission spontanée [19, 24]. Ils constatent des variations comprises entre 1.2 et 2 pour des systèmes optimisés de facteur de qualité bien supérieurs à notre système. Dans notre système, le coefficient de réflexion entre les différentes couches est trop faible pour observer des effets de cavité sur la durée de vie et nous constatons une variation de 1.5 de la durée de vie d’émission de la couche luminescente.

L’origine de ces fluctuations est pour le moment inconnue. Néanmoins l’influence

sur les valeurs des durées de vie est inférieure à 2%.

#### 4.4.2 Les différents modèles reliant l'indice de réfraction à la durée de vie d'un émetteur

Dans cette partie, nous présentons les principaux modèles et expériences portant sur la détermination de la relation entre la durée de vie d'un émetteur et l'indice de réfraction de son environnement. Dans l'ensemble de ces modèles la durée de vie d'émission est de la forme :

$$\tau = f^2 n \tau_{vide} \quad (4.7)$$

avec  $f$  une valeur qui varie en fonction des différents modèles. Les modèles sont définis pour un système d'énergie à deux niveaux placé dans un matrice homogène. Les lecteurs intéressés pourront se référer aux publications suivantes pour plus d'informations sur les modèles existants pour déterminer  $f$  [2, 7].

##### 4.4.2.1 Le modèle de la sphère virtuelle : Virtual Cavity(VC)

C'est le premier modèle développé où l'émetteur est placé dans une sphère de même indice de réfraction que l'environnement mais les dipôles à l'intérieur de la cavité ne participent pas au champ électrique local [8, 25].

$$\tau = \left( \frac{n^2 + 2}{3} \right)^{-2} \frac{\tau_{vide}}{n} \quad (4.8)$$

Ce modèle est développé sur la même hypothèse forte que le modèle de Lorentz : la polarisabilité de l'environnement dans et à l'extérieur de la cavité est identique. Cette hypothèse limite fortement son application dans la réalité car la polarisabilité d'une molécule s'inverse lorsque celle-ci est excitée. Il est donc nécessaire pour que le modèle de la cavité virtuelle soit valable de l'appliquer sur un système comportant un seul état pour toutes les molécules [7], ce qui est expérimentalement impossible.

##### 4.4.2.2 Le modèle de la sphère vide : Empty Cavity(EC)

Un modèle alternatif a donc été élaboré pour palier ce problème : le modèle de la sphère réelle [7, 9]. Seul les champs en dehors de la cavité sont pris en compte dans le calcul de  $f$ . On obtient alors la relation suivante :

$$\tau = \left( \frac{3n^2}{2n^2 + 1} \right)^{-2} \frac{\tau_{vide}}{n} \quad (4.9)$$

Le modèle de la sphère vide est également connu sous le nom de modèle de Glauber-Lewenstein qui furent les premiers à le suggérer [9] et modèle de la cavité réelle (Real Cavity).

D'autres modèles [7] similaires ont été développés pour tenir compte de la géométrie du système ou de la structure du matériaux (structures autres que cubique).

Le modèle de la sphère vide donne des résultats corrects pour de nombreuses études expérimentales [17, 26, 27]. L'influence de l'indice de réfraction de l'environnement sur la durée de vie d'un émetteur a été réalisé de différentes façon :

- des nanocristaux de  $Y_2O_3 : Eu^{3+}$  sont immergés dans des liquides d'indices de réfraction différents [28] ;
- l'indice de réfraction d'un gaz dopé  $Eu^{3+}$  est modifié en jouant sur sa pression [29].

#### 4.4.2.3 Le modèle entièrement microscopique : Fully Microscopic (FM)

Ce modèle est basé sur l'électrodynamique quantique et les équations de Langevin-Bloch appliquées pour un système à deux niveaux dans une matrice diélectrique [10].

$$\tau = \left( \frac{n^2 + 2}{3} \right)^{-1} \tau_{vide} \quad (4.10)$$

Wuister et al.[2] ont reporté des mesures de durée de vie de nanoparticules de CdSe recouvertes de hexanethiol dans des milieux liquides de différents indices proches des calculs théoriques obtenus à partir de ce modèle.

#### 4.4.3 Quel modèle pour relier les durées de vie mesurées à l'indice de réfraction local ?

De nombreuses études comparent les prédictions des modèles de la règle d'or de Fermi et les données expérimentales obtenues à partir de l'analyse de l'émission de nanoparticules dans des matrices d'indice de réfraction différents [2]. En fait, le modèle de la cavité réelle (EC) développé par Glauber et al. [9] et le modèle plus récent entièrement microscopique (FM) développé par M. E. Crenshaw et al. [30] donnent les meilleurs ajustements des données expérimentales. Pour autant comme nous pouvons le constater sur la figure 4.18, les mesures expérimentales ne permettent pas d'être catégorique sur le choix du modèle.

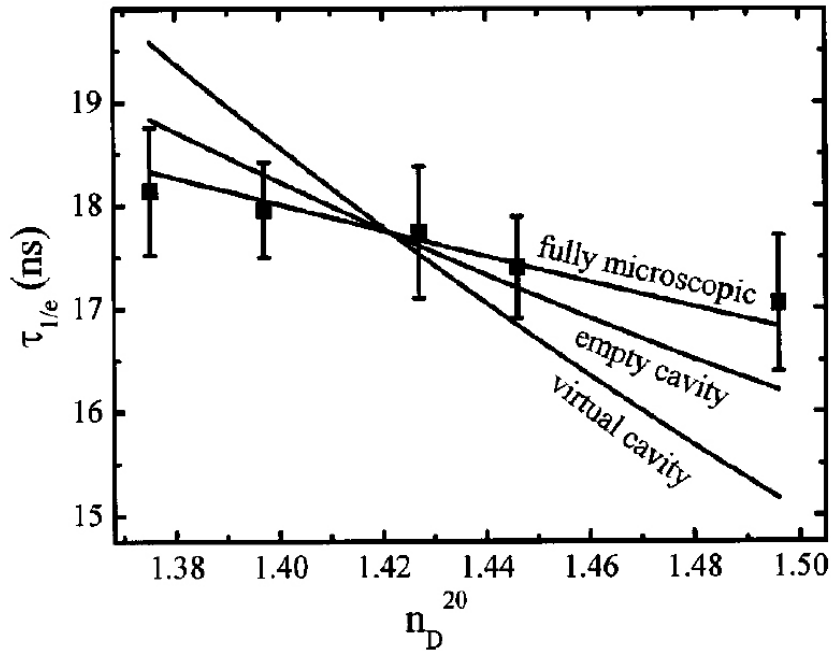


FIG. 4.18 – Mesures des durées de vie radiative de nanoparticules de CdSe en fonction de l'indice de réfraction du milieu dans lequel elles sont immergées. Les valeurs expérimentales sont représentées par les carrés avec leurs barres d'erreurs. Les lignes pleines correspondent aux ajustements faits à partir des modèles VC, EC et FM. Ce graphique est issu de la référence [2].

De plus, selon Duan et al. [17], les différents modèles sont plus ou moins adaptés en fonction des conditions expérimentales.

Nous avons mesuré la durée de vie  $\tau$  et l'indice de réfraction  $n$  de notre système, ce sont donc deux valeurs connues. Afin de comparer nos valeurs aux modèles, il nous faut déterminer la valeur de  $\tau_{vide}$ . Or  $\tau_{vide}$  correspond à la durée de vie d'émission du centre luminescent dans le vide subissant les mêmes contraintes que dans la structure étudiée. C'est par définition paradoxal car dans le vide l'ion luminescent ne subit aucune influence de son environnement. Nous avons donc déterminé une valeur de  $\tau_{vide}$  pour chaque modèle à partir de nos valeurs expérimentales et vérifié si ces valeurs sont raisonnables.

#### 4.4.3.1 Calcul de $\tau_{vide}$ à partir des modèles VC, EC et FM

Pour calculer la valeur de  $\tau_0$ , nous sommes partis du fait que les durées de vie se stabilisent autour d'une valeur moyenne après recouvrement d'une épaisseur supérieure à 150 nm. On peut donc faire l'hypothèse qu'au delà de cette épaisseur l'indice de réfraction moyen ressenti par la couche luminescente est de l'ordre de :

$$n_{moyen} = \frac{n_{TiO_2} + n_{Pyrex}}{2} \quad (4.11)$$

Nous obtenons une valeur de  $n_{moyen}$  équivalente à  $(1.74 \pm 0.06)$  pour des valeurs de  $n_{TiO_2}$  et  $n_{Pyrex}$  mesurée par spectroscopie M-line à 632.8 nm de  $(2.02 \pm 0.06)$  et de  $(1.472 \pm 0.004)$  respectivement. Dans ce calcul, on néglige l'indice de réfraction de la couche de  $Gd_2O_3$  qui est d'ailleurs proche de la valeur moyenne calculée :  $n_{Gd_2O_3} = 1.786 \pm 0.006$ .

En prenant les 5 dernières valeurs mesurées de  $\tau$  pour une épaisseur de  $TiO_2$  déposée supérieure à 200 nm, on obtient un  $\tau$  moyen pour la saturation évalué à 0.76 ms.

Les valeurs expérimentales de  $n_{moyen}$  et  $\tau_{moyensature}$  nous permettent de calculer le  $\tau_{vide}$  pour les différents modèles : La valeur 1.3 ms n'est pas cohérente car elle est

Modèles	$\tau_{vide}$ calculé (ms)
VC	3.7
EC	2.2
FM	1.3

TAB. 4.4 – Calcul du  $\tau_{vide}$  pour les différents modèles à partir de  $n_{moyen}$  et  $\tau_{moyensature}$  mesurés.

inférieure aux valeurs rapportées dans la littérature, le modèle FM ne semble donc pas adapté. Les modèles VC et EC donnent des valeurs de  $\tau_{vide}$  raisonnables. En effet, la valeur 2.2 ms correspond à celle donnée par Schuurmans et al. [29] pour des mesures dans des gaz et VC donne une valeur supérieure aux valeurs mesurées pour des émetteurs dans une matrice.

#### 4.4.3.2 Calcul de l'indice moyen de réfraction de l'environnement de la couche luminescente à partir des données optogéométriques de notre système

Nous connaissons les valeurs d'indice de réfraction des différentes matrices composant notre échantillon, les valeurs mesurées par la spectroscopie des lignes noires sont présentées dans le tableau suivant : Au vu de la figure 4.17, on estime que le rayon  $R$  d'influence de l'environnement sur les propriétés luminescentes de la couche

Nature de la couche	Epaisseur (nm)	Indice de réfraction ( $\lambda = 632.8 \text{ nm}$ )
Pyrex	très supérieur à $R$	$1.472 \pm 0.004$
$Gd_2O_3$	$43 \pm 2$	$1.786 \pm 0.004$
$TiO_2$	$18 \pm 1$	$2.02 \pm 0.06$
Air		1

TAB. 4.5 – Mesures expérimentales des indices de réfraction des différentes matrices constituant l'échantillon par spectroscopie des lignes noires.

sol-gel de  $Gd_2O_3$  :  $Eu^{3+}$  est compris entre 100 et 150 nm. On définit alors plusieurs sphères de rayons compris entre ces deux valeurs, dont le centre est la nanocouche émettrice. L'indice de réfraction des sphères,  $n$ , est calculé en utilisant le modèle de Bruggeman [4] :

$$v_{Pyrex} \frac{n_{Pyrex}^2 - n^2}{n_{Pyrex} + 2n^2} + v_{Gd_2O_3} \frac{n_{Gd_2O_3}^2 - n^2}{n_{Gd_2O_3} + 2n^2} + v_{TiO_2} \frac{n_{TiO_2}^2 - n^2}{n_{TiO_2} + 2n^2} + v_{Air} \frac{n_{Air}^2 - n^2}{n_{Air} + 2n^2} = 0 \quad (4.12)$$

avec  $v$  les fractions volumiques de chaque composé vérifiant la relation :

$$v_{Pyrex} + v_{Gd_2O_3} + v_{TiO_2} + v_{Air} = 1 \quad (4.13)$$

Les valeurs de l'indice moyen calculé,  $n$ , avec les modèles VC et EC sont rapportées en fonction du rayon des sphères dans les figures 4.19 et 4.20 respectivement.

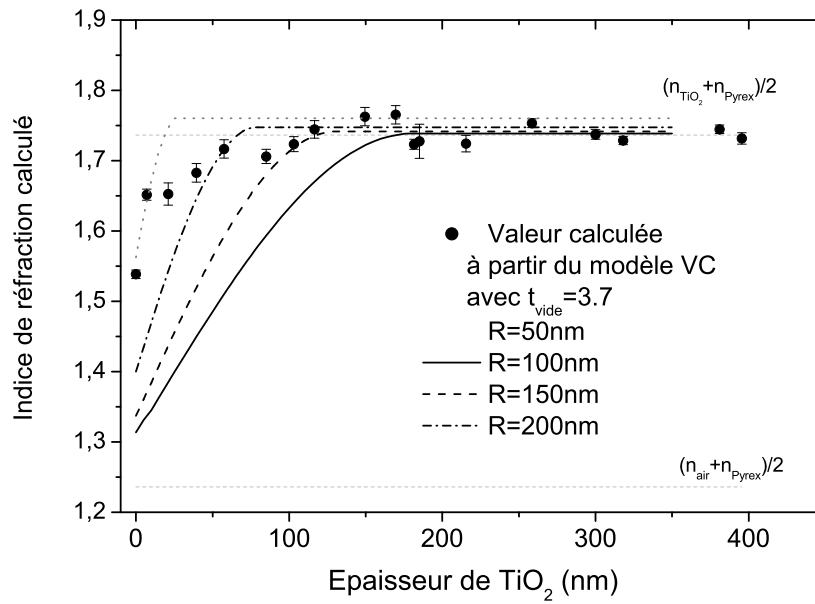


FIG. 4.19 – Calcul de l'indice de réfraction à partir du modèle de la cavité virtuelle (VC) pour des valeurs de  $R$  comprises entre 50 et 200 nm.

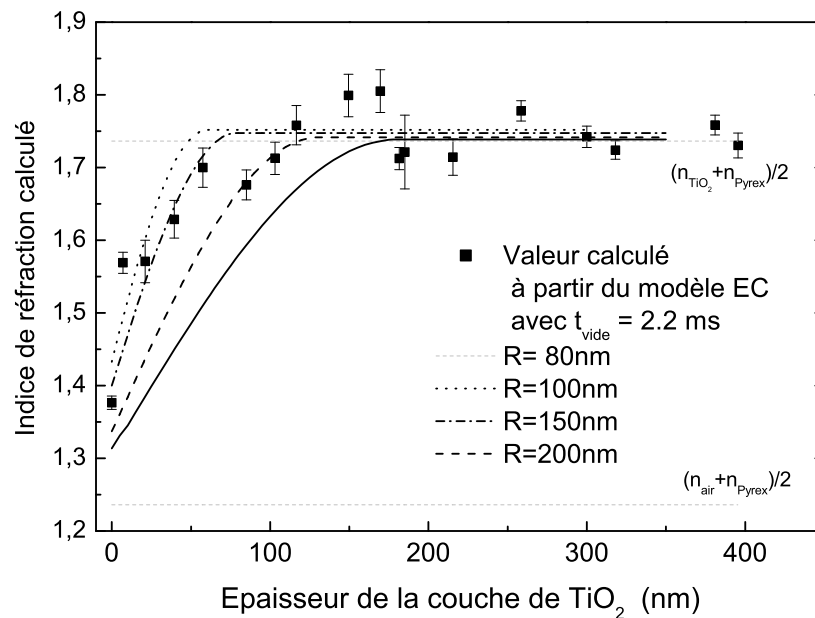


FIG. 4.20 – Calcul de l'indice de réfraction à partir du modèle de la cavité réelle (EC) pour des valeurs de  $R$  comprises entre 80 et 200 nm.

On observe que le modèle VC ne permet pas de représenter l'amplitude de variation



d'indice ressenti par la couche  $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$  dans notre étude. Le modèle VC nous donne une amplitude trop faible ( figure 4.19).

On constate que le volume moyen est compris entre 100 et 150 nm dans le cas du modèle EC ( figure 4.20) ce qui est en accord avec nos mesures précédentes.

Le modèle le plus adapté pour ajuster nos mesures, parmi les modèles les plus cités, est le modèle de la sphère vide (EC) en dépit du fait de la structure différente de notre échantillon par rapport au modèle théorique. Il nous permet d'estimer à partir de la mesure des indices de réfraction de différentes matrices composant l'échantillon et de l'évolution des durées de vie en fonction de l'épaisseur de  $TiO_2$  recouvrant la couche luminescente une valeur de  $\tau_{vide}$  en accord avec la littérature [29]. D'autre part, la distance limite  $R$  est ajustée à partir du modèle EC à  $(125 \pm 25)$  nm, ce qui correspond à la valeur estimée de façon expérimentale.

## 4.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons pour la première fois mesuré la distance limite d'influence  $R$  de l'indice de réfraction sur la durée de vie d'une couche luminescente nanométrique.

Pour réaliser cette étude, il nous a fallu développer un protocole d'élaboration spécifique. Nous avons ainsi déposé sur un substrat de Pyrex une nano couche luminescente de  $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$  de  $(43 \pm 2)$  nm cristallisée en phase cubique. La raie d'émission de la transition dipolaire électrique  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  de l'ion  $Eu^{3+}$  est enregistrée temporellement en fonction de l'épaisseur d'une couche sol-gel de  $TiO_2$  passive recouvrant la couche luminescente d'indice de réfraction différent. Lorsque l'épaisseur du film passif augmente, on observe une diminution de la valeur de la durée de vie,  $\tau$ , jusqu'à saturation. La distance  $R$  est ainsi évaluée à  $(125 \pm 25)$  nm.

A partir de nos mesures, nous avons calculé plusieurs valeurs de  $\tau_{vide}$  avec les modèles de la sphère virtuelle (VC), de la sphère vide (EC) et du modèle entièrement microscopique (FM). Ces modèles ont été utilisés avec le modèle de Bruggman pour ajuster le volume moyen de rayon  $R$  dans notre système. Le modèle EC donne les meilleurs résultats en accord avec nos mesures :  $\tau_{vide} = 2.2$  ms, ( $R = 125 \pm 25$ ) nm.

Les résultats de ce chapitre ont été publiés dans la revue :

*PHYSICAL REVIEW B*, vol. 78, p. 113405-1, 2008.

« Critical dimension where the macroscopic definition of refractive index can be applied at a nanometric scale »,

Vincent Le BIHAN, Anne PILLONNET, David AMAN, Gilles LEDOUX, Olivier MARTY and Christophe DUJARDIN,  
DOI : 10.1103/PhysRevB.78.113405

## Bibliographie

- [1] G. LAMOUCHE, P. LAVALLARD et T. GACOIN, « Optical properties of dye molecules as a function of the surrounding dielectric medium », *Physical Review A*, vol. 59, p. 4668–, juin 1999. [108](#)
- [2] S. F. WUISTER, C. d. M. DONEGA et A. MEIJERINK, « Local-field effects on the spontaneous emission rate of CdTe and CdSe quantum dots in dielectric media », *Journal of Chemical Physics*, vol. 121, p. 4310–4315, sept. 2004. [108](#), [110](#), [127](#), [128](#), [143](#)
- [3] R. S. MELTZER, S. P. FEOFILOV, B. TISSUE et H. B. YUAN, « Dependence of fluorescence lifetimes of  $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$  nanoparticles on the surrounding medium », *Physical Review B*, vol. 60, p. R14012–, nov. 1999. [108](#)
- [4] D. E. ASPNES, « Local-field effects and effective-medium theory : A microscopic perspective », *American Journal of Physics*, vol. 50, p. 704–709, août 1982. [109](#), [110](#), [130](#)
- [5] G. RUSSAKOFF, « A derivation of the macroscopic maxwell equations », *American Journal of Physics*, vol. 38, p. 1188–1195, oct. 1970. [109](#), [110](#), [113](#)
- [6] G. NIENHUIS et C. T. J. ALKEMADE, « Atomic radiative transition-probabilities in a continuous medium », *Physica B & C*, vol. 81, no. 1, p. 181–188, 1976. [110](#)
- [7] D. TOPTYGIN, « Effects of the solvent refractive index and its dispersion on the radiative decay rate and extinction coefficient of a fluorescent solute », *Journal of Fluorescence*, vol. 13, p. 201–219, mai 2003. [110](#), [112](#), [127](#)
- [8] J. KNOESTER et S. MUKAMEL, « Intermolecular forces, spontaneous emission, and superradiance in a dielectric medium - polariton-mediated interactions », *Physical Review A*, vol. 40, p. 7065–7080, déc. 1989. [110](#), [127](#)
- [9] R. J. GLAUBER et M. LEWENSTEIN, « Quantum optics of dielectric media », *Physical Review A*, vol. 43, p. 467–491, jan. 1991. [110](#), [127](#), [128](#)
- [10] M. E. CRENSHAW et C. M. BOWDEN, « Effects of local fields on spontaneous emission in dielectric media », *Physics Review Letters*, vol. 85, p. 1851–, août 2000. [110](#), [128](#)
- [11] Z. HASHIN et S. SHTRIKMAN, « A variational approach to the theory of the effective magnetic permeability of multiphase materials », *Journal of Applied Physics*, vol. 33, p. 3125–3131, oct. 1962. [110](#)
- [12] D. E. ASPNES, « Optical properties of thin films », *Thin Solid Films*, vol. 89, p. 249–262, mars 1982. [110](#)
- [13] D. E. ASPNES, « Bounds to average internal fields in two-component composites », *Physical Review Letters*, vol. 48, p. 1629–1632, juin 1982. [110](#)
- [14] W. G. EGAN et D. E. ASPNES, « Finite-wavelength effects in composite media », *Physical Review B*, vol. 26, p. 5313–, nov. 1982. [110](#)
- [15] D. E. ASPNES, « Bounds on allowed values of the effective dielectric function of two-component composites at finite frequencies », *Physical Review B*, vol. 25, p. 1358–1361, jan. 1982. [110](#)
- [16] R. ULRICH et R. TORGE, « Measurement of thin film parameters with a prism coupler », *Applied Optics*, vol. 12, p. 2901, 1973. [27](#), [35](#), [111](#), [118](#)

- [17] C.-K. DUAN, M. F. REID et Z. WANG, « Local field effects on the radiative lifetime of emitters in surrounding media : Virtual- or real-cavity model ? », *Physics Letters A*, vol. 343, p. 474–480, août 2005. [112](#), [127](#), [128](#)
- [18] A. GARCIA-MURILLO, C. LE LUYER, C. GARAPON, C. DUJARDIN, E. BERNSTEIN, C. PEDRINI et J. MUGNIER, « Optical properties of europium-doped  $Gd_2O_3$  waveguiding thin films prepared by the sol-gel method », *Optical Materials*, vol. 19, no. 1, p. 161–168, 2002. [6](#), [43](#), [116](#)
- [19] H. YOKOYAMA, K. NISHI, T. ANAN, H. YAMADA, S. D. BRORSON et E. P. IPPEN, « Enhanced spontaneous emission from gas quantum wells in monolithic microcavities », *Applied Physics Letters*, vol. 57, p. 2814–2816, déc. 1990. [126](#)
- [20] R. E. KUNZ et W. LUKOSZ, « Changes in fluorescence lifetimes induced by variable optical environments », *Physical Review B*, vol. 21, p. 4814–, mai 1980. [126](#)
- [21] S. BRORSON, S. BRORSON, H. YOKOYAMA et E. IPPEN, « Spontaneous emission rate alteration in optical waveguide structures », *Quantum Electronics, IEEE Journal of*, vol. 26, no. 9, p. 1492–1499, 1990. [126](#)
- [22] H. BENISTY, H. BENISTY, H. DE NEVE et C. WEISBUCH, « Impact of planar microcavity effects on light extraction-part ii : selected exact simulations and role of photon recycling », *Quantum Electronics, IEEE Journal of*, vol. 34, no. 9, p. 1632–1643, 1998. [126](#)
- [23] I. ABRAM, I. ROBERT et R. KUSZELEWICZ, « Spontaneous emission control in semiconductor microcavities with metallic or bragg mirrors », *Journal of Quantum Electronics*, vol. 34, p. 71–76, 1998. [126](#)
- [24] B. OHNESORGE, M. BAYER, A. FORCHEL, J. P. REITHMAIER, N. A. GIPPIUS et S. G. TIKHODEEV, « Enhancement of spontaneous emission rates by three-dimensional photon confinement in bragg microcavities », *Physical Review B*, vol. 56, p. R4367–, août 1997. [126](#)
- [25] S. M. BARNETT, B. HUTTNER et R. LOUDON, « Spontaneous emission in absorbing dielectric media », *Physical Review Letters*, vol. 68, p. 3698–3701, juin 1992. [127](#)
- [26] G. L. J. A. RIKKEN et Y. A. R. R. KESSENER, « Local-field effects and electric and magnetic dipole transitions in dielectrics », *Physical Review Letters*, vol. 74, p. 880–883, fév. 1995. [127](#)
- [27] G. M. KUMAR, D. N. RAO et G. S. AGARWAL, « Experimental studies of spontaneous emission from dopants in an absorbing dielectric », *Optics Letters*, vol. 30, p. 732–734, avril 2005. [127](#)
- [28] R. R. S. MELTZER, S. FEOFILOV, B. TISSUE et H. YUAN, « Dependence of fluorescence lifetimes of  $Y_2O_3 :Eu^{3+}$  nanoparticles on the surrounding medium », *Physical Review B*, vol. 60, p. 14 012, 1999. [9](#), [127](#)
- [29] F. J. P. SCHUURMANS, D. T. N. de LANG, G. H. WEGDAM, R. SPRIK et A. LANGENDIJK, « Local-field effects on spontaneous emission in a dense supercritical gas », *Physical Review Letters*, vol. 80, p. 5077–, juin 1998. [127](#), [129](#), [132](#)
- [30] M. E. CRENSHAW, « The quantized field in a dielectric and application to the radiative decay of an embedded atom », *Physics Letters A*, vol. 358, p. 438–442, oct. 2006. [128](#)

# Conclusion

Cette thèse a été consacrée à l'étude des interactions entre des nano-objets luminescents (agrégats et nano-films) et leur environnement, tant d'un point de vue structural que diélectrique.

Dans une première partie, des nanoparticules de sesquioxydes dopées terres rares (agrégats  $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$ ) élaborées par évaporation laser, ont été incorporées dans des matrices sol-gel d'oxyde non dopées, de composition similaire ( $Gd_2O_3$ ) ou différente ( $TiO_2$ ). Après dépôt, les agrégats se sont avérés insensibles à leur environnement en raison de la présence d'une couche d'hydroxyde à leur surface. Les spectres d'émission sont composés de bandes larges similaires à celles observées pour les matériaux amorphes. Lorsqu'on traite thermiquement les échantillons, deux processus entrent en compétition : l'agglomération des agrégats et la diffusion dans la matrice des ions. Ce processus de diffusion est limité pour une matrice cristallisée et favorisé lorsque les agrégats sont mis en contact avec le sol lors de leur recouvrement par la technique du dip-coating. A plus haute température, dans le cas d'une matrice de  $TiO_2$ , on observe la dissolution totale des agrégats et l'apparition d'une phase mixte  $Gd_2Ti_2O_7$  de structure pyrochlore. Les films composites ont la structure de guides d'onde optique planaire. Le coefficient d'atténuation de la lumière est élevé lorsque le dépôt d'agrégats est supérieure à 9 nm dans une matrice de  $TiO_2$ .

Cette première étude nous a suggéré une méthode originale d'élaboration de couches d'oxyde ternaire par interdiffusion de couches minces à l'état solide. Nous avons donc appliqué cette technique d'élaboration pour obtenir le composé  $Gd_2Ti_2O_7$  sous forme de film mince. En raison de ses propriétés particulières, ce composé est le sujet de nombreuses études dans des domaines aussi différents que le magnétisme, la catalyse, la luminescence... Nous avons comparé trois méthodes d'élaboration basées sur la voie sol-gel. La première, issue de notre précédente étude, consiste à incorporer des agrégats de  $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$  au centre d'une matrice sol-gel de  $TiO_2$ . La seconde méthode repose sur l'élaboration d'un échantillon multicouche  $TiO_2/Gd_2O_3 : Eu^{3+}/TiO_2$  par la technique du dip-coating. Dans le cas de la troisième méthode, une couche sol-gel issue du mélange des sols de  $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$  et de  $TiO_2$  utilisées précédemment est déposée par la même technique. La température de cristallisation du composé  $Gd_2Ti_2O_7 : Eu^{3+}$  débute à partir de 600°C lorsque la couche de  $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$  est sous forme de couche sol-gel et 650°C sous forme d'un dépôt d'agrégats. Cependant pour un recuit à 1 000°C la phase pyrochlore est mieux cristallisée d'après les analyses par rayons X, lorsque la couche de  $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$  est sous forme d'agrégats. Pour un recuit identique, l'échantillon élaboré à partir du mélange des sols a une structure non pyrochlore. Deux films minces pyrochlore ont ainsi été élaborés par interdiffusion des couches sol-gel/sol-gel et agrégats/sol-gel pour les plus basses températures de cristallisation reportées à notre connaissance.

Ces deux techniques d'élaboration du composé  $Gd_2Ti_2O_7 : Eu^{3+}$ , basées sur le processus d'interdiffusion des couches, offrent une alternative prometteuse aux méthodes classiques de mélange des composés à l'état solide ou liquide, pour lesquelles des températures de recuit supérieures à 1 000°C sont nécessaires pour obtenir un composé cristallisé sous forme de poudre. Il serait donc intéressant de confirmer les résultats obtenus en changeant la composition des couches dans le but de réaliser d'autres types de composés ternaires. Le fait de ne pas avoir obtenu le composé  $Gd_2Ti_2O_7 : Eu^{3+}$  dans le cas de la troisième méthode est un résultat qui nécessite une étude plus poussée afin de comprendre le(s) facteur(s) manquant(s) pour obtenir

la structure pyrochlore. D'autre part, la phase cristalline pyrochlore a des propriétés magnétiques recherchées sous forme de couche mince. L'élaboration sous cette forme de ce composé cristallisé en phase pyrochlore offre de nouvelles perspectives d'études et d'applications. Les films présentés dans ce travail sont actuellement en cours d'analyse.

Dans une dernière partie, nous avons pour la première fois mesuré la distance limite  $R$  d'influence de l'indice de réfraction de l'environnement sur la durée de vie d'émission d'un nano-émetteur. Pour cela, nous avons mis à profit notre connaissance et maîtrise dans l'élaboration de structures multicouches élaborées par voie sol-gel. Nous avons ainsi pu étudier l'évolution de la durée de vie d'un nano film luminescent en fonction de la modification à l'échelle nanométrique de l'indice de réfraction de son environnement. Pour cela, l'émission d'une couche sol-gel nanométrique de  $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$  déposée sur un substrat de Pyrex a été mesurée en fonction de l'épaisseur de la couche de  $TiO_2$  recouvrant l'échantillon. La durée de vie d'émission diminue d'un facteur  $\frac{1}{3}$  lorsque l'épaisseur de la couche de  $TiO_2$  augmente, puis se stabilise à partir d'une épaisseur supérieure à 100-150 nm. On associe cette épaisseur à la valeur  $R$  qui correspond à un quart de la longueur d'onde d'émission enregistrée de l'ion europium. Parmi les différents modèles reliant la durée de vie d'un émetteur à l'indice de réfraction de son environnement, le modèle de la cavité vide (Empty Cavity) donne le meilleur ajustement pour nos mesures malgré la configuration mal adaptée de notre échantillon aux modèles théoriques.

Au vu des résultats obtenus, il serait intéressant de reproduire ces mesures en employant des émetteurs de nature différentes afin de confirmer la valeur de  $R$  mesurée ( $\lambda_{emission}/4$ ) pour différentes longueurs d'onde d'émission. Ces mesures pourraient permettre l'élaboration d'un modèle plus adapté pour décrire la relation entre la durée de vie d'un émetteur et l'indice de réfraction de son milieu dans le cas d'un environnement anisotrope.

D'autre part, ces mesures ont été faites en se plaçant dans le cas de l'approximation dipolaire électrique en enregistrant les durées de vie de la transition  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  de l'ion  $Eu^{3+}$  dans une matrice cubique de  $Gd_2O_3$ . Il serait donc intéressant de reproduire ces mesures en se plaçant dans le cas de l'approximation dipolaire magnétique afin de comparer les valeurs obtenues aux modèles développés dans cette approximation. Notre étude réalisée sur la phase pyrochlore, nous permet d'envisager cette étude avec le composé  $Gd_2Ti_2O_7 : Eu^{3+}$  où l'ion  $Eu^{3+}$  occupe le site 16d (groupe 227). Dans ce site, les règles de transition sont respectées, la transition dipolaire magnétique  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  est donc la plus intense.



# Table des figures

1.1	Sites occupés par l'ion terre rare dans une structure cubique : $C_{2v}$ et $S_6$ .	8
1.2	Les trois sites occupés par l'ion gadolinium dans $Gd_2O_3$ [16, 17].	9
1.3	La technique d'évaporation laser assistée par un jet d'hélium.	11
1.4	Chambre de nucléation.	12
1.5	Image HRTEM d'un agrégat unique de $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$ .	13
1.6	Distribution de taille d'un dépôt d'agrégats $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$ .	13
1.7	Photographie d'un dépôt d'agrégat de $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$ de 125 nm d'épaisseur théorique.	14
1.8	Formation d'un film mince sol-gel par la technique de dip-coating.	18
1.9	Montage expérimentale avec le laser à colorant.	22
1.10	Guide d'onde plan.	23
1.11	Répartition de l'énergie lumineuse lors de la propagation des modes $TE_0$ et $TE_1$ dans un guide d'onde.	24
1.12	Courbes de dispersion d'un guide de $TiO_2$ ( $n_{TE} = 2.192$ , $n_{TM} = 2.215$ à 543.5 nm) déposé sur Pyrex ( $n_s = 1.476$ ). L'anisotropie du guide est due à la cristallisation en phase anatase du guide d'onde.	25
1.13	Couplage par prisme.	26
1.14	Dispositif expérimental de la spectroscopie des lignes noires	27
2.1	Spectres d'émission de poudres dopées à 10% de $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$ en phase cubique ( $\lambda_{exc.} = 220$ nm) et monoclinique ( $\lambda_{exc.} = 300$ nm).	37
2.2	Spectres d'excitation de poudres de $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$ dopées à 10%, longueur d'émission centrée sur la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ : 611.6 nm pour la phase cubique et 614.5 nm pour la phase monoclinique.	38
2.3	Spectres d'émission d'une couche sol-gel de $TiO_2 : Eu^{3+}$ dopée à 2.5%, recuite à 200°C et 800°C ( $\lambda_{exc.} = 320$ nm).	39
2.4	Spectres d'émission d'une couche sol-gel de $TiO_2 : Eu^{3+}$ dopée à 2.5%, recuite 800°C, à plusieurs longueurs d'ondes d'excitations.	39
2.5	Spectres d'émission d'un dépôt d'agrégats de 9 nm d'épaisseur théorique sur une matrice cristallisée de $TiO_2$ et de $Gd_2O_3$ ( $\lambda_{exc.} = 260$ nm).	41
2.6	Spectre d'émission à 10K d'un dépôt d'agrégats de 210 nm d'épaisseur théorique déposé sur une matrice de LiF clivée puis recuit à 400°C, 500°C et 600°C, excitation à 190 nm sauf pour le massif 210 nm. Source : thèse de Bruno Mercier 2005 [63].	43



2.7	Spectres d'émission d'une poudre cubique de $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$ (a), d'un dépôt d'agrégats de 9 nm d'épaisseur théorique sur une matrice sol-gel de $Gd_2O_3$ cristallisée (b), amorphe (c) et recouvert d'une seconde couche sol-gel de $Gd_2O_3$ (d). Les échantillons b, c et d sont recuits à 600°C pendant 30 min ( $\lambda_{exc.} = 260 \text{ nm}$ ). . . . .	44
2.8	Spectres d'émission d'une poudre cubique de $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$ (a), d'un dépôt d'agrégats de 9 nm d'épaisseur théorique sur une matrice sol-gel de $Gd_2O_3$ cristallisée (b), amorphe (c) et recouvert d'une seconde couche sol-gel de $Gd_2O_3$ (d). Les échantillons b, c et d sont recuits à 1 000°C pendant 30 min ( $\lambda_{exc.} = 260 \text{ nm}$ ). Spectre d'émission d'une poudre monoclinique de $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$ ( $\lambda_{exc.} = 320 \text{ nm}$ )(e). . . . .	46
2.9	Spectres d'émission d'un dépôt d'agrégats de 9 nm d'épaisseur théorique sur une matrice de $TiO_2$ amorphe, recouvert d'une seconde couche puis recuit à : 200°C (a), 600°C (c & d ), 800°C (e) et 1 000°C (f)( $\lambda_{exc.} = 260 \text{ nm}$ ). Spectre de luminescence d'une couche sol-gel de $TiO_2 : Eu^{3+}$ recuite à 600°C (b) ( $\lambda_{exc.} = 320 \text{ nm}$ ). . . . .	48
2.10	Spectres d'émission d'un dépôt d'agrégats de 9 nm d'épaisseur théorique sur une matrice sol-gel de $TiO_2$ amorphe ou cristallisée en fonction de la température de recuit des échantillons : 200°C (a), 400°C (b ), 600°C (c) et 800°C (d)( $\lambda_{exc.} = 260 \text{ nm}$ ). . . . .	49
2.11	Cliché de diffraction par rayons X d'un dépôt de 60 nm d'agrégats d'épaisseur théorique dans une couche de $TiO_2$ recuite à 1 000°C. . . . .	50
2.12	Propagation d'un faisceau laser de 632.8 nm dans une matrice de $TiO_2$ recuite à 200°C sur une distance de 4.6 cm. Le couplage est réalisé à l'aide d'un prisme LaSF à haut indice à droite de la photographie. . . . .	52
2.13	Intensité de la propagation du faisceau laser dans un guide d'onde de $TiO_2$ . . . . .	53
2.14	Propagation d'un laser à 632.8 nm dans une couche de $TiO_2$ contenant un dépôt d'agrégats de $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$ de 5 nm d'épaisseur théorique à 3 cm du dépôt. La zone du dépôt est localisée par le cercle noir. . . . .	54
2.15	Propagation d'un laser à 632.8 nm dans une couche de $TiO_2$ contenant un dépôt d'agrégats de $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$ de 5 nm d'épaisseur théorique à moins de 1 cm du dépôt. La zone du dépôt est localisée par le cercle noir. . . . .	55
2.16	Spectre Raman d'un dépôt d'agrégats d'épaisseur théorique de 3 nm piégé au centre d'une matrice sol-gel de $TiO_2$ , recuite à 400°C, en configuration guidée ( $\lambda_{exc.} = 514.5 \text{ nm}$ ). . . . .	56
2.17	Spectre d'émission d'un dépôt d'agrégats de 3 nm d'épaisseur théorique de $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$ entre deux couches de $TiO_2$ de 60 nm d'épaisseur, en configuration guidée ( $\lambda_{exc.} = 514.5 \text{ nm}$ ). . . . .	56
3.1	Structure pyrochlore $Gd_2Ti_2O_7$ . Les sphères bleues sont associées aux ions $Gd^{3+}$ , les sphères jaunes aux ions $Ti^{4+}$ , les sphères rouges aux ions $O^{2+}$ occupants les sites 48f et les sphères vertes les ions $O^{2+}$ occupants les sites 8b. . . . .	69
3.2	Sites octaédriques occupés par l'ion $Ti^{4+}$ dans la structure pyrochlore $Gd_2Ti_2O_7$ . Les sites octaédriques sont représentés par les volumes jaunes. . . . .	70
3.3	Site occupé par l'ion $Ti^{4+}$ dans la structure pyrochlore $Gd_2Ti_2O_7$ . Le site est représenté par le volume bleu. . . . .	71

3.4	Site octaédrique occupé par l'ion $Gd^{3+}$ et $Eu^{3+}$ dans la structure pyrochlore $Gd_2Ti_2O_7$ . . . . .	72
3.5	Spectres d'excitation (a) et d'émission (b) d'une couche sol-gel de $Gd_{1.82}Eu_{0.18}Ti_2O_7$ recuite à 800°C, 900°C et 1 000°C. Spectres de luminescence extraits des travaux de Pang et al [15]. . . . .	75
3.6	Spectres d'émission de la phase pyrochlore à différentes longueurs d'onde d'excitation : 220 nm, 260 nm, 290 nm et 320 nm (échantillon GC recuit à 1 000°C pendant 30 min). . . . .	77
3.7	Spectres d'émission de l'échantillon GA et GC recuits à 200°C, excités à 224 nm avec le laser U.V.(a) ou 220 nm avec la lampe Xe (b). . . . .	82
3.8	Spectres d'émission des échantillons GA et GC recuits entre 200°C et 800°C ( $\lambda_{exc.} = 220\text{ nm}$ ). . . . .	85
3.9	Spectres d'émission de l'échantillon GA à différentes températures de recuit. Spectre d'émission d'une couche sol-gel de $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$ dopée à 10% recuite à 600°C pendant 30 min ( $\lambda_{exc.} = 224\text{ nm}$ ). . . . .	86
3.10	Spectres d'émission des échantillons GA et GC recuits entre 200°C et 800°C ( $\lambda_{exc.} = 290\text{ nm}$ ). . . . .	87
3.11	Cliché de diffraction de l'échantillon GA en configuration rasante $2\theta$ pour un traitement thermique de 770°C et 1 000°C. . . . .	88
3.12	Spectres d'émission de l'échantillon GC à différentes températures de recuit. Spectre d'émission d'une couche sol-gel de $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$ dopée à 10%, recuite à 600°C pendant 30 min ( $\lambda_{exc.} = 224\text{ nm}$ ). . . . .	90
3.13	Clichés de diffraction de l'échantillon GC en configuration rasante $2\theta$ pour des traitements thermique compris entre 560°C et 1 000°C. . . . .	91
3.14	Spectres d'émission de l'échantillon MS recuit entre 200°C et 1 000°C. Spectre d'émission d'une couche sol-gel de $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$ dopée à 10% recuite à 600°C pendant 30 min ( $\lambda_{exc.} = 224\text{ nm}$ ). . . . .	93
3.15	Spectres d'émission d'une poudre cubique de $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$ à 10% excitée à 260 nm (a), d'un film de $TiO_2 : Eu^{3+}$ à 2.5% (b), de l'échantillon GC recuit à 1 000°C excité à 290 nm (c) et de l'échantillon MS recuit à 605°C excité à 224 nm. . . . .	94
3.16	Cliché de diffraction de l'échantillon MS en configuration rasante $2\theta$ pour un traitement thermique à 1 000°C. . . . .	95
3.17	Spectres d'émission d'une couche sol-gel de $TiO_2 : Eu^{3+}$ à 2.5% recuite à 800°C pendant 30 mn (échantillon a), d'un dépôt d'agrégats de 9 nm d'épaisseur théorique sur une matrice sol-gel de $TiO_2$ amorphe recouvert d'une couche de 20 nm recuit à 600°C pendant 5s (échantillon b), d'un dépôt d'agrégats identique recouvert d'une couche de 60 nm recuit à 600°C pendant 30 mn (échantillon c). . . . .	96
3.18	Spectres d'émission de l'échantillon GC recuit de 200 à 605°C directement (a) et avec 6 paliers intermédiaires (200°C, 422°C, 464°C, 530°C, 570°C et 605°C) (b) ( $\lambda_{exc.} = 290\text{ nm}$ ). . . . .	97
3.19	Clichés de diffraction des échantillons GA, GM et MS, en configuration rasante $2\theta$ , pour un traitement thermique à 1 000°C. . . . .	99
3.20	Clichés de diffraction d'un film sol-gel élaboré par voie sol-gel et recuit à différentes températures par Pang et al. [15]. . . . .	99

4.1	Principe de la mesure de $R$ : empilement de couches d'indice de réfraction $n_r$ sur une nano couche d'indice $n_e$ jusqu'à dépasser la valeur $R$ . La mesure de la durée de vie de la couche luminescente devrait se stabiliser lorsque l'épaisseur des couches d'indice $n_r$ atteindra la valeur $R$ . . . . .	111
4.2	Spectre d'émission d'une poudre de $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$ cubique, dopée à 10% ( $\lambda_{exc.} = 220 \text{ nm}$ ). . . . .	113
4.3	Spectre d'émission d'un dépôt d'agrégats de 9 nm d'épaisseur théorique après dépôt ( $\lambda_{exc.} = 220 \text{ nm}$ ). . . . .	114
4.4	Déclins du composé $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$ sous forme d'un dépôt d'agrégats de 3 nm (a) et 9 nm (b) d'épaisseur théorique non recuits comparés à une poudre cubique, obtenue à partir du sol utilisé pour réaliser les films sol-gel, recuit à 1 100°C pendant 12 heures ( $\lambda_{exc.} = 414.4 \text{ nm}$ , $\lambda_{emi.} = 613 \text{ nm}$ , Laser O.P.O.). . . . .	114
4.5	Déclins d'une couche de $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$ dopée à 2.5% recuite à 400°C, 600°C, 800°C, 1 000°C ; comparé à une poudre cubique dopée à 10% ( $\lambda_{exc.} = 580.4 \text{ nm}$ , $\lambda_{emi.} = 611.6 \text{ nm}$ , Laser à colorant). . . . .	116
4.6	Déclins de la phase cubique $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$ sous forme de couche sol-gel dopée à 2.5% (recuit 600°C) et de poudre dopée à 10% (recuit à 1 000°C) ( $\lambda_{exc.} = 580.4 \text{ nm}$ , $\lambda_{emi.} = 611.6 \text{ nm}$ , Laser à colorant). . . . .	117
4.7	Evolution de l'épaisseur de la couche de $TiO_2$ recouvrant la couche de $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$ , pour le mode TM et TE, mesurées par spectroscopie des lignes noires. Les 13 premières mesures sont réalisées sur un échantillon témoin, ensuite elles ont été effectuées directement sur l'échantillon. . . . .	118
4.8	Mesures de l'indice de réfraction de la couche de $TiO_2$ en fonction du nombre de couches déposées, mode TM et TE. . . . .	119
4.9	Image TEM en champ clair d'une coupe transverse de l'échantillon. . . . .	119
4.10	Image HRTEM de la couche de $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$ (a) et de son cliché de diffraction (b). . . . .	120
4.11	Cliché de diffraction HRTEM de la couche de $TiO_2$ . . . . .	120
4.12	Spectre d'excitation (figure de gauche) et d'émission (figure de droite) d'une couche sol-gel de $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$ dopée à 2.5% recuite à 600°C ( $\lambda_{exc.} = 580.4 \text{ nm}$ , Laser à colorant). . . . .	121
4.13	Déclins de l'ion $Eu^{3+}$ dans la couche de $Gd_2O_3$ en fonction du nombre de couche de $TiO_2$ recouvrant la couche luminescente ( $\lambda_{exc.} = 580.4 \text{ nm}$ , $\lambda_{emi.} = 611.6 \text{ nm}$ , Laser à colorant). . . . .	122
4.14	Déclins $Eu^{3+}$ dans la couche de $Gd_2O_3$ , recouverte de 1, 5 et 9 couches de $TiO_2$ ( $\lambda_{exc.} = 580.4 \text{ nm}$ , $\lambda_{emi.} = 611.6 \text{ nm}$ , Laser à colorant). . . . .	123
4.15	Déclins de l'ion $Eu^{3+}$ dans la couche de $Gd_2O_3$ , recouverte de 5 et 8 couches $TiO_2$ (spectres en pointillés) et de 15, 19, 23 couches (spectres en trait plein)( $\lambda_{exc.} = 580.4 \text{ nm}$ , $\lambda_{emi.} = 611.6 \text{ nm}$ , Laser à colorant). . . . .	123
4.16	Déclin de l'échantillon avant recouvrement, ajustement par deux exponentielles entre 0 - 1.5 ms et 1.5 -12 ms ( $\lambda_{exc.} = 580.4 \text{ nm}$ , $\lambda_{emi.} = 611.6 \text{ nm}$ , Laser à colorant). . . . .	124
4.17	Durées de vie d'émission de l'euporium, ajustées, dans la matrice de $Gd_2O_3$ en fonction de l'épaisseur de la couche de $TiO_2$ . . . . .	126

---

4.18	Mesures des durées de vie radiative de nanoparticules de CdSe en fonction de l'indice de réfraction du milieu dans lequel elles sont immergées. Les valeurs expérimentales sont représentées par les carrés avec leurs barres d'erreurs. Les lignes pleines correspondent aux ajustements faits à partir des modèles VC, EC et FM. Ce graphique est issu de la référence [2]. . . . .	128
4.19	Calcul de l'indice de réfraction à partir du modèle de la cavité virtuelle (VC) pour des valeurs de $R$ comprises entre 50 et 200 nm. . . . .	131
4.20	Calcul de l'indice de réfraction à partir du modèle de la cavité réelle (EC) pour des valeurs de $R$ comprises entre 80 et 200 nm. . . . .	131





## Interactions de nano-objets luminescents (agrégats ou nano-films) avec leurs environnements : *effets structuraux et diélectriques*

Depuis la fin du 20<sup>ème</sup> siècle, l'étude de matériaux nanométrique a permis la découverte de nouvelles propriétés liées à la taille. Ces "effets de taille" sont controversés car ils dépendent fortement de la méthode d'élaboration, de l'état de surface et structural du nano-système. Dans ce travail de thèse, nous étudions l'influence de l'environnement sur les propriétés structurales et diélectriques de nano-couche de  $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$  élaborées par deux techniques différentes.

Dans une première partie, nous analysons le comportement d'agrégats de  $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$ , élaborés par la technique d'évaporation laser assistée par un jet d'hélium, au contact de matrices sol-gel de  $Gd_2O_3$  et de  $TiO_2$ . On observe après traitements thermiques, la diffusion des agrégats dans leurs environnements. Dans une matrice de  $TiO_2$ , il y a formation du composé cristallisé  $Gd_2Ti_2O_7 : Eu^{3+}$  de structure pyrochlore. Nous avons alors comparé deux méthodes d'élaboration de ce composé, sous forme de film mince, basées sur l'interdiffusion de couches nanométriques d'oxydes : une couche sol-gel ou d'agrégats de  $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$  piégée entre deux couches de  $TiO_2$ . Le composé ternaire cristallise à plus basse température dans le premier cas mais le film est mieux cristallisé dans le second. Les propriétés des nano-systèmes dépendent donc fortement des méthodes d'élaboration.

Dans une seconde partie, nous nous intéressons à la relation reliant la durée de vie d'émission d'un émetteur à l'indice de réfraction de son environnement. Pour la première fois, nous avons mesuré la distance limite d'influence de cet effet en enregistrant les durées de vie d'émission d'une nano-couche de  $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$  en fonction du nombre de couche de  $TiO_2$  recouvrant la couche luminescente. Lorsque l'épaisseur de  $TiO_2$  augmente, la durée de vie radiative diminue jusqu'à saturation. Le rayon de la sphère d'influence de l'indice de réfraction est alors estimé à 150 nm, soit un quart de la longueur d'onde d'émission. Cette distance correspond à la dimension critique où la définition de l'indice de réfraction à l'échelle macroscopique doit être considéré à l'échelle nanométrique.

*Mots clés* : Nano-systèmes, sol-gel, dépôt d'agrégats, spectroscopie, europium, optique, indice de réfraction, multicouches, interdiffusion, structure pyrochlore.

---

## Interactions of luminescent nano-objects (clusters or nanofilms) with theirs surroundings : *structural and dielectric effects*

Since the end of latest century, interest has shifted towards nano-crystals because of the observed modifications of their properties as compared to those of bulk materials, called size effects. Some changes are still quite controversial and depend strongly on the preparation method and the influence on the surface states and the structural disorder. My thesis is focused on the influence of surroundings of the  $Eu^{3+} : Gd_2O_3$  nanomaterial (nano clusters or nanofilms) on their physical properties from the structural and dielectric point of view.

In the first part of my thesis, we study the interactions of  $Eu^{3+} : Gd_2O_3$  clusters deposited by low energy clusters beam deposition embed in sol-gel  $Gd_2O_3$  or  $TiO_2$  matrix film. After heat treatments, we observe clusters diffusion in surroundings and crystallisation of  $Eu^{3+} : Gd_2Ti_2O_7$  pyrochlore structure for  $TiO_2$  matrix. So we studied the fabrication of this compound through two ways based on segregation and inter-diffusion of oxide nanometric thin films :  $Eu^{3+} : Gd_2O_3$  clusters between two  $TiO_2$  sol-gel layers and a  $TiO_2 / Eu^{3+} : Gd_2O_3 / TiO_2$  multilayer.  $Gd_2Ti_2O_7 : Eu^{3+}$  crystallises at lowest temperature in first way but the second way gives best crystallised samples. Then nanomaterial properties are strongly linked to elaboration process.

In the second part of my work, we investigate the relationship between the radiative lifetime of a luminescent center and the surrounding refractive index. For the first time, we evaluate experimentally this critical distance by using a fluorescence sol gel nano-layer of  $Eu^{3+} : Gd_2O_3$  as a local probe. After each record, an additional high index passive thin layer of  $TiO_2$  recovers the film. As the number of passive layers increases, the lifetime decreases until we reach stabilization. Then the influence sphere diameter of the refractive index is estimated to be 150 nm or a quarter of emission wavelength. These values correspond to the critical dimension where the macroscopic definition of the refractive index should be applied at the nanometric scale.

*Key words* : Nanosystems, sol-gel, clusters deposition, spectroscopy, optic, refractive index, multilayers, interdiffusion, pyrochlore structure.