



**HAL**  
open science

# Films mésoporeux de TiO<sub>2</sub> ou ZrO<sub>2</sub> dopés Eu<sup>III</sup>: de la localisation des ions Eu<sup>III</sup> à l'étude des corrélations entre les propriétés de luminescence et la réactivité de surface

Celine Leroy

► **To cite this version:**

Celine Leroy. Films mésoporeux de TiO<sub>2</sub> ou ZrO<sub>2</sub> dopés Eu<sup>III</sup>: de la localisation des ions Eu<sup>III</sup> à l'étude des corrélations entre les propriétés de luminescence et la réactivité de surface. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2009. Français. NNT: 2009BOR13906. tel-00604673

**HAL Id: tel-00604673**

**<https://theses.hal.science/tel-00604673>**

Submitted on 29 Jun 2011

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

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



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0 International License



# THÈSE

PRÉSENTÉE A

**L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1**

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par **Céline Marie LEROY**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIÈRE CONDENSÉE

---

## **FILMS MESOPOREUX DE TiO<sub>2</sub> OU ZrO<sub>2</sub> DOPES Eu<sup>III</sup>**

**De la localisation des ions Eu<sup>III</sup> à l'étude des corrélations entre les propriétés de  
luminescence et la réactivité de surface**

---

Directeur de recherche : M. CARDINAL Thierry, Mme TREGUER-DELAPIERRE Mona

Sera soutenue le : 4 décembre 2009

Devant la commission d'examen formée de :

Mme JOUBERT Marie-France  
Mme LACOMBE Sylvie  
M. ETOURNEAU Jean  
M. DUCLERE Jean-René  
M. TOUPANCE Thierry  
Mme PELLE Fabienne  
Mme TREGUER DELAPIERRE Mona  
M. CARDINAL Thierry  
M. BACKOV Rénal

Directeur de Recherche, LPCML  
Directeur de Recherche, IPREM  
Professeur, ICMCB  
Maître de Conférence, SPCTS  
Professeur, ISM  
Directeur de Recherche, LCMCP  
Maître de Conférence, ICMCB  
Chargé de Recherche, ICMCB  
Maître de Conférence, CRPP

Rapporteur  
Rapporteur  
Président de Jury  
Examineur  
Examineur  
Examineur  
Directeur de Thèse  
Directeur de Thèse  
Membre Invité



---

## Remerciements

---

Ce travail de recherche a été réalisé à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, au Centre de Recherche Paul Pascal de Bordeaux et au Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris. Je remercie donc les directeurs de ces laboratoires – M. Claude Delmas (ICMCB), M. Philippe Barois puis M. Philippe Richetti (CRPP), M. Clément Sanchez (LCMCP – site du Collège de France) et M. Didier Gourier (LCMCP – site de l'École Nationale Supérieure de Chimie Paris) – de m'avoir accueillie au sein de leurs structures.

Au sein de l'ICMCB, les travaux ont été menés à l'interface entre trois équipes de recherche : l'équipe des Matériaux Fonctionnalisés, l'équipe des Matériaux pour l'Optique et l'Equipe des Fluides Supercritiques. Je remercie donc également les responsables de ces trois équipes, respectivement M. Alain Tressaud puis M. Etienne Duguet, Mme Evelyne Fargin et M. Yves Garrabos.

Cette thèse a été réalisée dans le cadre du réseau d'excellence européen FAME (Functionalized Advanced Materials and Engineering : Hybrid and Ceramics). Cela a notamment permis l'établissement des différentes collaborations mises en jeu dans ce travail. Je remercie donc M. Jean Etourneau, coordinateur de ce réseau.

L'allocation de recherche dont j'ai bénéficié a été intégralement financée par la région Aquitaine. Mes remerciements vont donc au conseil régional d'Aquitaine et à son président est M. Alain Rousset.

Je remercie également vivement l'ensemble des personnes constituant mon jury : M. Claude Delmas, président de ce jury, Mme Marie-France Joubert et Sylvie Lacombe, rapporteurs de ce travail, et Jean-René Duclerc et Thierry Toupance, les examinateurs.

Je remercie tout particulièrement mes directeurs de thèse : Mme Mona Treguer-Delapierre (ICMCB) et M. Thierry Cardinal (ICMCB). Je ne saurais leur exprimer ô combien je leur suis reconnaissante : de la chance qu'ils m'ont offerte de travailler sur un sujet aussi riche et captivant, de l'encadrement admirable – tant scientifiquement qu'humainement – qu'ils m'ont prodigué tout au long de ces trois années.

Je tiens à remercier chaleureusement les personnes qui – avec une grande gentillesse et avec beaucoup de disponibilité – les ont épaulés dans cette tâche, notamment pour la relecture du manuscrit et des publications :

- M. Rénal Backov (CRPP), envers qui j'exprime ma plus profonde gratitude pour son accompagnement et son soutien qu'il m'a constamment offerts depuis mes premiers stages avec lui, durant ma thèse et qui se poursuivent encore aujourd'hui.
- M. Cédric Boissière (LCMCP) et M. David Grosso (LCMCP), qui nous ont également accompagnés pour l'élaboration des couches minces et les analyses par ellipsométrie;
- Mme Fabienne Pellé (LCMCP), M. Bruno Viana (LCMCP) et Mme Véronique Jubéra (ICMCB), qui nous ont également aidés pour la réalisation des mesures de luminescence et l'analyse des données;

Je souhaite également remercier les nombreuses personnes qui ont directement contribué à la réalisation de cette thèse – que ce soit d’un point de vue scientifique, informatique, logistique ou administratif – parmi lesquelles :

- Mme Elisabeth Sellier (CREMEM), Mme Sonia Gomez (ICMCB) et M. Jérôme Majimel (ICMCB), pour les travaux de microscopie électronique à balayage ou en transmission;
- M. Eric Lebraud (ICMCB) et M. Stanislav Pechev (ICMCB), pour les analyses par diffraction des rayons X;
- M. Patrick Aschehoug (LCMCP), M. François Guillen (ICMCB) et M. Alexandre Fargues (ICMCB), pour leur aide dans la réalisation des mesures optiques;
- M. François Dole (CRPP), qui nous a permis de réaliser et d’interpréter les analyses par résonance paramagnétique électronique.
- Mme Christine Labrugère (ICMCB) pour la spectrométrie de photoélectrons X;
- M. Michel Lahaye (ICMCB) pour la spectroscopie des électrons Auger et la microsonde de Castaing;
- M. Jean-Pierre Manaud (ICMCB) pour les dépôts de silice par pulvérisation cathodique;
- M. Cyril Aymonier (ICMCB), qui nous a guidés pour la nucléation-croissance – par voie supercritique – de nanoparticules d’argent au sein des films mésoporeux;
- M. Stéphane Toulin, pour son aide précieuse dans mes recherches bibliographiques;
- Melle Estelle Molières, Melle Kristine Drew, M. Kelvin Lau et M. Hong Feng Wang dont les travaux effectués durant leur stage ont été d’une grande aide.

Je remercie M. Guy Campet et M. Dae Hoon Park pour leur aide dans ma recherche de post-doctorat.

Je souhaite remercier l’ensemble des personnes de l’ICMCB, du CRPP et de l’ENSCP, - que je les ai côtoyées de près ou de loin – car elles ont toutes contribué, d’une manière ou d’une autre, à me faire progresser tant professionnellement que personnellement.

---

## Table des matières

---

### Sommaire

<b>Introduction</b>	1
<b>Chapitre I. Généralités</b>	6
I.1 Intérêts du sujet et des systèmes étudiés	8
I.2 Mise en forme	11
I.2.1 Les solides poreux	11
I.2.2 Les couches minces mésoporeuses	16
I.3 Les synthèses de solides par procédé sol-gel	21
I.3.1 Principe général	21
I.3.2 Mécanismes réactionnels	22
I.3.3 Formation du solide	25
I.4 Composition chimique des matrices	27
I.4.1 Le dioxyde de titane	27
I.4.2 L'oxyde de zirconium	33
I.5 Propriétés des films mésoporeux $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$ et $\text{ZrO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$	36
I.5.1 Luminescence des ions $\text{Eu}^{\text{III}}$	36
I.5.1.1 Les niveaux d'énergies dans les lanthanides	37
I.5.1.2 La luminescence	39
I.5.2 La photocatalyse au sein de matériau à base de $\text{TiO}_2$	47
I.5.2.1 Terminologie	47
I.5.2.2 Mécanismes généraux de la photocatalyse hétérogène	48
I.5.2.3 Photoactivité de $\text{TiO}_2$ en présence de molécules d' $\text{O}_2$ et/ou $\text{H}_2\text{O}$	50
I.6 Objectifs de la thèse	57
<b>Chapitre II. Elaboration des matériaux</b>	58
II.1 Récapitulatif des produits synthétisés	59

II.2 Description des protocoles de synthèse	60
II.2.1 Synthèse des films mésoporeux $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$ et $\text{ZrO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$	60
II.2.2 Synthèse de poudres $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$	62
II.3 Mécanismes de formation des films mésoporeux	63
II.4 Techniques de caractérisation	71
<b>Chapitre III. Etude des films <math>\text{TiO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}</math> mésoporeux</b>	<b>75</b>
III.1 Effets de l'incorporation d'ions $\text{Eu}^{\text{III}}$ sur la structure des films mésoporeux $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$	77
III.1.1 Impact sur la mésostructure	77
III.1.1.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)	77
III.1.1.2 Microscopie électronique à transmission (TEM)	78
III.1.1.3 Ellipsométrie	80
III.1.2 Caractérisation de la microstructure	84
III.2 Propriétés optiques des films mésoporeux $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$	91
III.2.1 Transmission UV-Visible	91
III.2.2 Luminescence en régime continu	93
III.2.2.1 Spectres d'émission	93
III.2.2.2 Spectres d'excitation	105
III.2.3 Luminescence en régime pulsé	107
III.3 Localisation des ions $\text{Eu}^{\text{III}}$ au sein des films mésoporeux $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$	113
III.3.1 Etat de l'art	114
III.3.2 $\text{Eu}^{\text{III}}$ dans $\text{TiO}_2$ : une localisation précise est-elle possible ?	118
III.3.2.1 Phases parasites autres que les variétés allotropiques de $\text{TiO}_2$	118
III.3.2.2 Les variétés allotropiques de $\text{TiO}_2$	129
<b>Chapitre IV. Etude des films <math>\text{ZrO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}</math> mésoporeux</b>	<b>134</b>
IV.1 Effets de l'incorporation d'ions $\text{Eu}^{\text{III}}$ sur la structure des films mésoporeux $\text{ZrO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$	135
IV.1.1 Techniques d'imagerie	136
IV.1.1.1 Microscopie électronique à balayage	136

IV.1.1.2 <i>Microscopie électronique à transmission</i>	139
IV.1.2 Ellipsométrie	140
IV.1.3 Diffraction des rayons X	142
IV.2 Propriétés optiques des films mésoporeux ZrO <sub>2</sub> :Eu <sup>III</sup>	147
IV.2.1 Spectroscopie UV-Visible	147
IV.2.2 Luminescence en régime continu	149
IV.2.2.1 <i>Spectres d'émission</i>	149
IV.2.2.2 <i>Spectres d'excitation</i>	155
IV.2.3 Luminescence en régime pulsé	157
IV.3 Localisation des ions Eu <sup>III</sup> au sein des films mésoporeux ZrO <sub>2</sub> :Eu <sup>III</sup>	160
IV.3.1 Etat de l'art	161
IV.3.2 Autres hypothèses	161
<b>Chapitre V. Corrélation entre les propriétés photocatalytiques et de luminescence des films mésoporeux TiO<sub>2</sub>:Eu<sup>III</sup></b>	166
V.1 Propriétés photocatalytiques des films des films mésoporeux TiO <sub>2</sub> :Eu <sup>III</sup>	167
V.1.1 Etat de l'art sur les méthodes d'évaluation de l'activité photocatalytique	167
V.1.2 Principe du suivi de la photodégradation de composés organiques par ellipsométrie	168
V.1.3 Evolution sous irradiation continue de l'indice de réfraction des films TiO <sub>2</sub> :Eu <sup>III</sup> imprégnés avec de l'acide laurique	169
V.2 Influence des propriétés photocatalytiques de TiO <sub>2</sub> sur la luminescence des ions Eu <sup>III</sup> au sein de films mésoporeux de TiO <sub>2</sub>	174
V.2.1 Mesures de luminescence sous excitation continue et résolues en temps	174
V.2.1.1 <i>Evolution de la luminescence des films         mésoporeux TiO<sub>2</sub>:Eu<sup>III</sup> sous irradiation UV continue et sous air</i>	175
V.2.1.2 <i>Influence de la longueur d'onde d'excitation et de la         nature de la matrice sur les variations de luminescence</i>	176
V.2.1.3 <i>Influence de la cristallinité de la matrice sur les         variations de luminescence</i>	178
V.2.1.4 <i>Influence des molécules présentes dans les pores</i>	



<i>sur les variations de luminescence</i>	179
V.2.2 Résonance paramagnétique électronique	183
V.2.3 Discussion	185
V.2.4 Modèle	187
<b>Conclusion générale</b>	198
<b>Bibliographie</b>	203

---

# INTRODUCTION GENERALE

---

Comprendre, optimiser, innover : tel est le triptyque qui pourrait représenter la ligne conductrice du chercheur notamment dans le domaine de la science des matériaux. Pour mener à bien une telle mission, il est parfois nécessaire d'adopter une stratégie sous peine de s'y perdre.

S'il en est bien une qui est au fait en termes d'optimisation et d'innovation, c'est bien la Nature ! Elle a d'ailleurs souvent été source d'inspiration pour les chercheurs. Sa principale stratégie, nous la connaissons sous le terme d'évolutionnisme (darwinien). Elle repose sur deux mécanismes : des variations aléatoires qui offrent des solutions à un problème, et la sélection naturelle de la meilleure solution. Une telle stratégie est-elle directement applicable par le chercheur ? Non – peut-on lire dans l'Editorial de mars 2008 de la revue *Nature Materials* – car le chercheur ne dispose pas d'une échelle de temps géologique, ni d'un terrain d'essai aussi vaste que la Nature [**Editorial 2008**]. Que l'on se place, par exemple, d'un point de vue économique ou du point de vue de la sécurité, le chercheur ne peut s'en remettre uniquement au hasard !

Ce même éditorial souligne le fait que la stratégie inverse, à savoir la planification rationnelle n'est pas toujours envisageable car :

- d'une part, nous ne connaissons pas toujours l'existence de certaines propriétés, nous n'en comprenons pas toujours les mécanismes ni ne pouvons en prévoir les interactions...
- et d'autre part, les combinaisons de choix possibles sont infinies.

Finalement, pour optimiser des matériaux ou en concevoir de nouveaux, des chercheurs ont adopté des stratégies intermédiaires telles que les approches combinatoire ou intégrative [**Backov 2006, Koinuma 2004**].

L'approche combinatoire a été développée par l'industrie pharmaceutique pour réaliser des médicaments en réduisant le nombre d'expériences, ce qui permet de diminuer les coûts et les temps de recherche [**Baudelle 2000**]. Pour obtenir un composé AB performant, plutôt que de combiner une seule molécule A et une seule molécule B,  $n$  molécules  $A_i$  ( $i$  allant de 1 à  $N$ ) et  $n'$  molécules  $B_j$  ( $j$  allant de 1 à  $N'$ ) partageant la même fonction réactive, sont sélectionnées et mélangées de manière à obtenir  $n*n'$  dimères qui constituent une banque ou

chimiothèque de composés. Les molécules sont testées telles quelles, sans purification ou analyse poussée. Les dimères  $A_iB_j$  intéressants ne sont isolés que si un produit a manifesté une activité intéressante. Appliqué au domaine des matériaux, cela revient à synthétiser et caractériser en parallèle un grand nombre de composés de composition différente. Combinée à un processus sélectif et itératif, dans lequel les meilleurs composés obtenus sont sélectionnés pour subir une nouvelle batterie de tests. Cette approche peut être apparentée à un évolutionnisme intelligent.

La seconde stratégie citée consiste à... combiner ! Ce type d'approche a permis de donner naissance à des familles entières de matériaux parmi lesquelles on peut citer :

- Les matériaux hybrides organique-inorganique, comme le nom l'indique fruits de l'association d'entités organiques et inorganiques.
- Les matériaux composites, qui consistent en des matériaux multiphasiques obtenus par la combinaison artificielle de différents matériaux non miscibles dans le but d'atteindre des propriétés que les composés pris individuellement ne peuvent avoir.
- Les matériaux structurés (ou multi-structurés) ; ils sont obtenus en combinant des approches de synthèse (chimie douce, chimie supramoléculaire...) à des procédés de mise en forme.

Une telle stratégie pouvant faire appel à de nombreux champs disciplinaires scientifiques, nécessite donc d'adopter une approche transdisciplinaire, qui souvent ne peut être réalisée sans la mise en commun de savoirs et/ou savoir-faire au travers de collaborations. Cette seconde stratégie pourrait être réduite à une simple notion : la notion d'interface.

Notre travail portant sur des films mésoporeux  $TiO_2:Eu^{III}$ , constitue un bon exemple du second type d'approche auquel serait ajoutée l'approche sélective de la chimie combinatoire. En effet, un tel travail revêt trois aspects principaux qui illustrent cela :

- Réalisation de matériaux multi-structurés :

Pour commencer, existe-t-il des matériaux qui illustrent mieux la notion d'interface (au sens large) que les *matériaux poreux* ? Ces matériaux étant caractérisés par leur importante surface spécifique, la notion d'interface leur est donc intrinsèquement et littéralement reliée.

La notion d'interface leur est également reliée, au sens figuré, au travers de leur mode d'obtention. Dans notre cas, la mésoporosité découle de l'association d'un squelette inorganique et d'une empreinte organique qui a été sacrifiée pour laisser place à la porosité. Enfin, l'obtention d'un film mésoporeux a été réalisée en combinant chimie hybride, procédés sol-gel et mise en forme bidimensionnelle par trempage retrait (dip-coating).

- Sélection des compositions et structurations optimales pour la réalisation de matériaux potentiellement multifonctionnels :

Au travers du choix des constituants et de la mise en forme des matériaux, de tels systèmes sont susceptibles de combiner des propriétés photocatalytiques et optiques. Une telle association peut permettre d'accroître considérablement le champ des applications notamment dans le domaine des capteurs.

- Synthèse et caractérisation des matériaux en collaboration avec d'autres équipes

Notre étude a nécessité un certain nombre de compétences qui ont pu être apportées au travers de la collaboration entre les équipes « Matériaux fonctionnalisés : fluor, hybrides, nanoparticules » et « Matériaux pour l'optique » de l'ICMCB (Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux), l'équipe « Chimie intégrative et matériaux multi-échelles » du CRPP (Centre de Recherche Paul Pascal) à Bordeaux, les équipes « Matériaux hybrides organique-inorganique » et « Matériaux pour l'Optique » du LCMCP (Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris). Ces collaborations ont pu être initiées grâce au réseau européen FAME.*noe* (Functionalized Advanced Materials and Engineering of Hybrids and Ceramics), qui a également cofinancé ces travaux avec la Région Aquitaine.

Ce mémoire retrace les différentes étapes de notre travail se situant à la frontière entre de nombreuses disciplines, notamment entre optique et photocatalyse. Il existe peu d'études s'intéressant aux liens pouvant exister entre luminescence et photocatalyse, ou entre luminescence et surface spécifique. C'est avec cet angle de vue que nous avons abordé cette étude de films mésoporeux  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$ . Pour corréler d'autant plus l'influence des propriétés de photocatalyse et celles de luminescence, nous avons été amenés à étudier en parallèle des

films mésoporeux  $\text{ZrO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$  dans lesquels ces deux aspects sont découplés, voire inexistantes en ce qui concerne la photocatalyse.

Ce manuscrit se décompose en trois grandes parties. La première partie s'articule autour de trois axes principaux. Dans un premier temps, l'intérêt relatif au choix des systèmes étudiés sera présenté. Ensuite, nous rappellerons un certain nombre de notions générales qu'il est utile de connaître pour entreprendre une telle étude. Enfin, nous développerons les détails des synthèses et des techniques de caractérisation auxquelles nous avons eu recours.

La seconde partie de ce manuscrit traitera des aspects structuraux et optiques relatifs aux différents matériaux étudiés. La luminescence est une propriété où l'environnement structural et chimique des centres émetteurs joue un rôle essentiel. Quant à la photocatalyse, elle est intimement liée à la notion de surface. Par conséquent, nous aborderons cette seconde partie au travers des effets de l'incorporation des ions terre rare sur la structure des matériaux, et sur leur localisation au sein des films mésoporeux.

La troisième partie illustrera l'intérêt de combiner mésoporosité et luminescence, notamment au travers de l'étude des liens pouvant exister entre photocatalyse et luminescence.

Les thèmes auxquels nous nous sommes intéressés dans ce manuscrit sont particulièrement d'actualité. En effet, il existe peu d'études traitant non seulement de la localisation des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  au sein des matrices  $\text{TiO}_2$ , mais aussi du lien pouvant s'établir entre photocatalyse et luminescence dans de tels systèmes. Les travaux portant sur ces sujets sont particulièrement récents et portent sur des matériaux non mésoporeux [**Luo 2008, Tachikawa 2008**].



# Chapitre I

---

## GENERALITES

---





Ce chapitre traite de quelques généralités relatives aux systèmes étudiés durant la thèse. Pour commencer, nous décrivons la démarche qui nous a conduits à sélectionner les films mésoporeux  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$  et  $\text{ZrO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$  comme matériaux centraux de cette étude. Ensuite, nous présenterons un certain nombre de pré-requis utiles pour mener à bien ce travail et situer la contribution de nos recherches. Ces notions seront introduites à travers quatre axes principaux :

- *La mise en forme des matériaux.* Elle revêt deux aspects : porosité et bi-dimensionnalité. Dans un premier temps, les principales caractéristiques propres aux solides poreux seront définies. Puis nous présenterons les méthodes d'obtention de ces types de solides, qui font appel à l'utilisation de tensioactifs. Dans un second temps, les techniques de réalisation de films, qui peuvent être combinées à l'utilisation de tensioactifs pour la formation de la porosité, seront abordées.
- *Les mécanismes réactionnels de formation des matériaux.* Parallèlement aux techniques de mise en forme sélectionnées, l'ensemble des réactions chimiques mises en jeu pour l'obtention des structures hiérarchisées hybrides définissent une discipline de la chimie à part entière : la chimie sol-gel. Une partie sera donc consacrée à la présentation des mécanismes réactionnels spécifiques à cette voie de synthèse.
- *La composition chimique des matrices.* L'organisation, la cristallinité et la stabilité des solides structurés dépendent des conditions de synthèse sélectionnées, mais aussi de la nature chimique des précurseurs mis en jeu et des phases finales obtenues. Les principales phases de  $\text{TiO}_2$  et de  $\text{ZrO}_2$ , leurs caractéristiques structurales et leurs conditions de stabilité seront donc exposées.
- *Les propriétés des matériaux.* L'association de  $\text{TiO}_2$  avec des ions terre rare peut conduire à des matériaux exprimant simultanément des propriétés de luminescence et de photocatalyse. Nous présenterons donc quelques unes des principales notions relatives à ces deux phénomènes.

Enfin, nous terminerons ce chapitre en exposant les objectifs de notre travail.

## I.1 Intérêts du sujet et des systèmes étudiés

Les équipes «Matériaux fonctionnalisés» et «Matériaux pour l'optique» de l'ICMCB, ainsi que les équipes du CRPP et du LCMCP avec lesquelles s'est effectué ce travail, s'intéressent :

- D'une part, au développement et à l'amélioration des performances de matériaux destinés à des applications optiques, dont certaines peuvent faire appel à des propriétés de luminescence.
- D'autre part, à l'élaboration de matériaux structurés pouvant présenter des interfaces aux différentes échelles (nanométrique, microscopique...), caractéristique particulièrement importante du point de vue d'applications (photo-)catalytiques.

La mise en perspective de ces deux thématiques, nous a conduit à mettre en parallèle les notions de nanostructure, de surface et de luminescence. Il existe peu de travaux étudiant la relation entre le milieu extérieur/la surface/la réactivité de surface et les propriétés de luminescence insufflées par l'incorporation de centres activateurs au sein de matrices solides structurées. Nous nous sommes donc intéressés à cette problématique non seulement nouvelle, mais aussi novatrice puisqu'elle est susceptible de déboucher sur la réalisation de matériaux multifonctionnels inédits.

Ces considérations nous ont conduit à sélectionner les films mésoporeux  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$  pour constituer les systèmes centraux sur lesquels nous avons basé notre étude. Deux types de critères nous ont motivés dans notre choix :

- Des critères chimiques :

$\text{TiO}_2$  est l'un des matériaux les plus performants, l'un des plus utilisés, dans le domaine de la catalyse hétérogène. Il est également employé en tant que photo-sensibilisateur de la luminescence d'ions terre rare - notamment des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  - c'est-à-dire que l'excitation du matériau à travers sa bande interdite donne lieu à une intensité d'émission accrue des ions terre rare en comparaison avec une excitation au travers des niveaux internes des ions activateurs.

Les ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  sont particulièrement connus pour leur utilisation en tant que luminophores, en raison de leur émission rouge-orangée. Ils sont également utilisés en tant

que sondes structurales car leur profil d'émission dépendra de la symétrie des sites dans lesquels ces ions sont insérés. Leur émission sera également affectée par la nature chimique de leur environnement, ce qui peut dans certains cas constituer une source d'informations quant aux processus réactionnels se produisant à proximité de ces ions. Enfin, selon certains auteurs, en raison de leur potentiel redox et de leur caractère d'acide de Lewis, l'incorporation des ces ions au sein de catalyseurs permettrait d'en améliorer les performances.

- Des critères structuraux :

Les matériaux poreux sont particulièrement attractifs aussi bien pour des applications en catalyse que pour des applications optiques. L'introduction d'une porosité au sein d'un matériau conduit à une exacerbation de sa surface spécifique. La porosité permet donc d'augmenter les nombres de sites d'adsorption et/ou de sites de transfert de charge, ce qui peut avoir pour conséquence l'amélioration des performances catalytiques par rapport au matériau non poreux correspondant.

Les matériaux poreux peuvent également permettre de réaliser des systèmes composites par nucléation-croissance de nanoparticules au sein des pores. Le confinement spatial lié aux dimensions des pores, et à l'organisation de ces derniers, permettent de contrôler la taille des nanoparticules, voire leur distribution. Ces deux critères sont déterminants du point de vue des propriétés photocatalytiques ou optiques relatives aux nanoparticules. De l'interaction entre la matrice et les nanoparticules peuvent également apparaître de nouvelles propriétés intéressantes.

L'intérêt des films se situe à deux niveaux. D'une part, leur épaisseur peut leur conférer de bonnes propriétés de transmission de la lumière. Cela autorise, par exemple, des utilisations en tant que revêtements transparents, ce qui peut se révéler intéressants pour des applications mettant en jeu des critères optiques. D'autre part, les films sont plus aisément manipulables que les poudres, ce qui dans le cas d'expériences de photocatalyse en solution peut se révéler particulièrement avantageux pour la récupération du catalyseur.

Pour résumer, l'association  $\text{TiO}_2$ -ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  sous forme de films mésoporeux permet de donner naissance à des matériaux aisément manipulables, théoriquement optimaux aussi bien pour la photocatalyse que la luminescence, si l'on considère ces deux propriétés prises séparément et que l'on fait abstraction de l'impact de l'incorporation d'ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  sur la structure et les propriétés d'un matériau à base de  $\text{TiO}_2$ . L'intérêt de ces systèmes réside

surtout dans la cohabitation potentielle de ces deux propriétés, dans la coexistence d'une interface<sup>1</sup> exacerbée grâce à la porosité et de centres luminescents sensibles à leur environnement, ce qui peut nous permettre d'étudier les corrélations pouvant exister entre les différents aspects cités.

Dans le but de disposer d'une plus grande source d'informations permettant d'approfondir notre compréhension des systèmes  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$ , nous avons été amenés à étudier en parallèle des films mésoporeux  $\text{ZrO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$ . Le choix de cette seconde matrice s'explique par deux raisons :

- Dans le cas de  $\text{ZrO}_2$ , la bande interdite étant localisée à plus haute énergie, il est possible de découpler plus aisément la sensibilisation de la luminescence des terres rare, de leur excitation directe. Pour les mêmes raisons, les propriétés photocatalytiques de ce matériau sont moindres au regard de celles de  $\text{TiO}_2$  pour une excitation dans l'ultraviolet. L'étude parallèle des systèmes à base de  $\text{ZrO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$  permet donc d'isoler les effets propres aux deux phénomènes cités (sensibilisation et photocatalyse) et de mettre en évidence leur implication vis-à-vis des comportements susceptibles d'être observés.
- Il est une autre raison pour laquelle l'étude conjointe de films  $\text{ZrO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$  peut se révéler riche en enseignements. En effet, l'un des problèmes majeurs concernant le système  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$  réside dans la différence de taille entre les deux cations mis en jeu ( $r(\text{Ti}^{\text{IV}}) = 0.61 \text{ \AA}$ ,  $r(\text{Eu}^{\text{III}}) = 0.95\text{-}1.12 \text{ \AA}$ ). Cet écart est à l'origine d'une vive polémique sur la localisation des ions europium au sein des systèmes cristallisés  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$ . Dans  $\text{ZrO}_2$ , l'écart entre les rayons est moins important ( $r(\text{Zr}^{\text{IV}}) = 0.84 \text{ \AA}$ ). On peut donc s'attendre à une insertion plus aisée de la terre rare dans cette matrice, ce qui devrait, d'une part, transparaître lors de la caractérisation des matériaux, et d'autre part, devrait nous permettre d'en apprendre d'avantage sur la localisation de la terre rare au sein de ces deux matrices.

A présent qu'ont été exposées les motivations portant sur les choix de notre sujet et des matériaux étudiés, nous allons présenter quelques notions essentielles auxquelles ce travail de thèse a fait appel.

---

<sup>1</sup> Cette interface peut être une interface solide/gaz (ex : film  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$  mésoporeux sous air), solide/liquide (ex : film  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$  mésoporeux imprégné avec une solution quelconque) ou solide/solide (ex : film  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$  mésoporeux contenant des nanoparticules dans les pores)

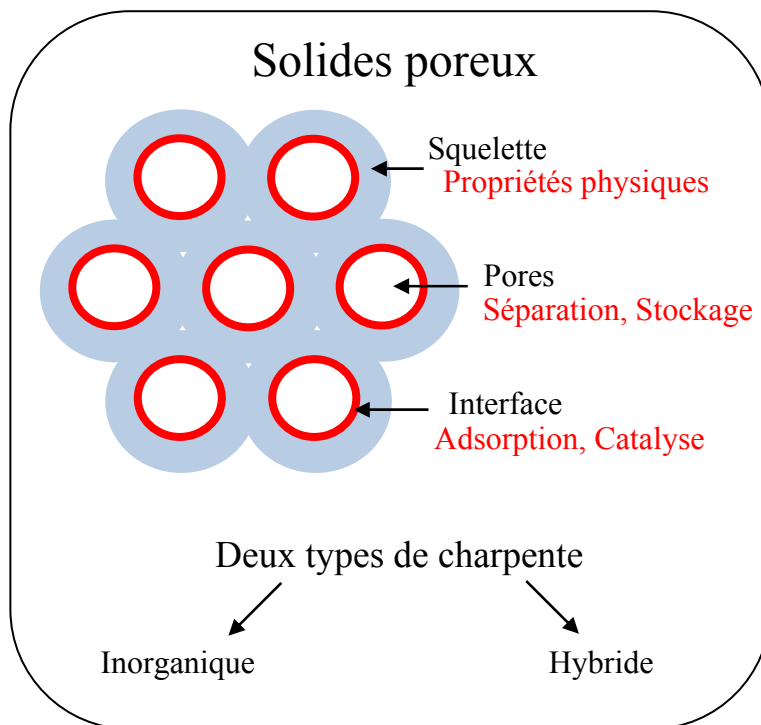
## I.2 Mise en forme

Les matériaux qui constituent les points de départs de notre étude sont des films qualifiés de mésoporeux. Le terme « mésoporeux » correspond à une terminologie employée par la communauté de la chimie sol-gel. Pour expliciter ce terme, nous allons présenter quelques définitions et notions de base sur les objets poreux.

### I.2.1 Les solides poreux

#### Définitions et terminologie – Qu'est-ce qu'un solide poreux ?

Les matériaux divisés se caractérisent par l'étendue de leur surface disponible au contact d'un fluide environnant (gaz ou liquide). Ils se divisent en deux groupes : les matériaux pulvérulents (poudres) et les matériaux poreux (**Figure I-1**).



**Figure I-1:** Schéma représentatif des principaux éléments caractérisant les solides mésoporeux et des applications potentielles rattachées [Ferey 2007]

Les solides poreux se caractérisent par une charpente tridimensionnelle, des cavités (cages ou tunnels) et des interfaces pouvant donner lieu à des réactions de surface. Chacun de ces éléments est porteur d'applications spécifiques :

- Au niveau de la charpente, il est possible de jouer sur sa nature chimique (notamment en substituant les cations constitutifs de ce squelette) afin de modifier la charge électrique et les propriétés acido-basiques, d'introduire de nouvelles propriétés physiques (conductivité, magnétisme, optique...) ou de moduler celles déjà existantes.
- Les pores peuvent être utilisés en tant que sites d'accueil pour diverses molécules. En fonction du choix de la géométrie des pores, il est possible :
  - d'emprisonner des molécules pour des applications dans le domaine du stockage,
  - de filtrer des molécules dans le cadre d'applications de séparation sélective
  - d'utiliser les pores comme nanoréacteurs
- Les interfaces peuvent s'avérer extrêmement intéressantes d'un point de vue catalytique. En effet, les propriétés catalytiques sont exacerbées lorsque la surface spécifique (accessible) est accrue car le nombre de sites réactionnels est de ce fait lui-même accru.

### Classification des solides poreux

Plusieurs critères servent de base à la classification des solides poreux (la nature des constituants de la matrice, la coordinence des cations du réseau...). Néanmoins, il en est un qui revient le plus souvent et sur lequel s'appuie la nomenclature édictée par l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) : la dimension des pores. Partant de là, les architectures poreuses sont classées en trois catégories :

- les *microporeux* qui présentent des tailles de cavités inférieures à 2 nm. Les agents texturants à l'origine de ce type de porosité peuvent être le solvant lui-même ou des petites molécules organiques telles que des amines ou des complexes. L'exemple le plus connu est celui des zéolithes.
- les *mésoporeux* avec des pores allant de 2 à 50 nm. Il existe différentes méthodes d'obtention des pores qui seront détaillées plus en avant. Cependant, on peut dès à présent citer les techniques mettant en jeu des « templates » tels que des micelles ou polymères. Dans ce cas, les cavités sont libérées grâce à la destruction des empreintes.
- les *macroporeux* dont la dimension de la porosité dépasse 50 nm. Comme pour les mésopores, les macropores sont généralement obtenus en faisant appel à des empreintes

de plus grande taille (micelles ou polymères). D'autres techniques sont aussi utilisées telles que le « moussage » ou méthode d'expansion d'un gaz (injection de gaz dans une solution contenant des précurseurs inorganiques et des tensioactifs pour stabiliser les interfaces gaz-liquide), la polymérisation induisant un dégagement gazeux à l'origine de la création de la porosité, mais aussi par séparation de gaz (utilisation d'un porogène, c'est-à-dire une espèce chimique non polymérisable et miscible au mélange de monomères, telle que le cyclohexane ou le toluène, qui laisse place à des pores après son élimination).

Par extension, la communauté de la chimie sol-gel reprend les mêmes préfixes macro-, méso- et micro-, associés aux mêmes échelles de taille, pour parler des différents niveaux de structuration des matériaux. Ainsi, macrostructure et mésotstructure correspondront aux structurations du matériau dont les dimensions des éléments constitutifs (pores, couches...) seront respectivement supérieures à 50 nm et 2 nm. Dans le cas de la microstructure, il fait référence à la cristallisation du matériau.

### Comment élabore-t'on les solides mésoporeux ?

Il existe de nombreuses voies de synthèse permettant d'obtenir des solides poreux, en particulier les films mésoporeux, que ce soit par le biais de techniques physiques dites de *patterning*, par le biais de techniques exclusivement chimiques ou encore grâce à des approches combinant les deux [Innocenzi 2008, Sanchez 2008]. En dresser une liste exhaustive serait laborieux et n'est pas le propos ici. Ce qui nous intéresse, c'est l'obtention de la porosité par voie chimique impliquant le recours à des tensioactifs dont la ségrégation à l'échelle nanométrique leur confère le rôle d'agents structurants.

On distingue deux approches principales permettant la formation de solides mésoporeux recourant à des tensioactifs (Figure I-2). La première correspond au *mécanisme coopératif d'autoassemblage*, pour lequel les molécules de tensioactif et les entités inorganiques se combinent dans un premier temps pour former des oligomères. Ces oligomères se comportent alors comme de véritables briques élémentaires à partir desquelles sera construite la charpente inorganique. La seconde est le *moulage d'un cristal liquide* (Liquid Crystal Templating) : la phase inorganique s'organise autour d'une mésophase stable formée par les tensioactifs.



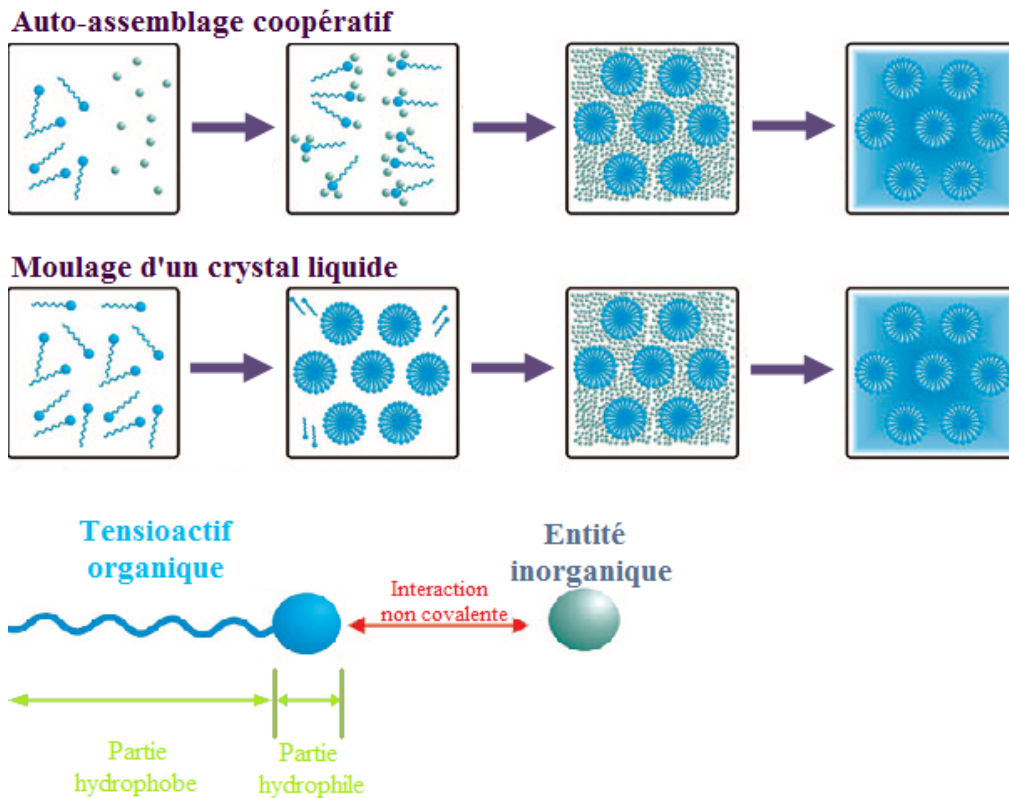


Figure I-2: Les deux principales approches pour la réalisation de solides mésoporeux à partir de tensioactifs [Fan 2008]

Partant de ces deux approches, on peut également définir deux types de voies selon la nature des entités de départ destinées à former les parois des solides mésoporeux (Figure I-3).

Pour la **première voie** (voie A), la mésostructure hybride est obtenue suite à la polymérisation par voie sol-gel de précurseurs moléculaires inorganiques. Les précurseurs les plus couramment utilisés sont des alkoxydes métalliques, des sels métalliques (chlorures...) et des complexes d'alkoxydes métalliques. Une fois la structure hybride obtenue, le retrait complet de la partie organique (A1) et/ou la consolidation du squelette inorganique se fera par traitement thermique (pouvant conduire à la cristallisation des parois (A-1a)), par irradiation (UV...) ou lavage avec des solvants d'extraction.

Le matériau ainsi obtenu va pouvoir servir de support à la croissance de nouvelles entités (organiques ou non) (A-1b). Il pourra ensuite être conservé tel quel, sous forme de composite, ou alors ses parois ayant servi de structure d'accueil pourront être éliminées de façon à en obtenir la réplique (A-1c).

Il est également envisageable d'obtenir un matériau mésoporeux présentant certaines fonctions particulières (organiques ou non), soit par voie directe (one-pot synthesis) en

utilisant des précurseurs modifiés (A-2), soit par une étape de post-fonctionnalisation (A-1d). Dans le cas de fonctionnalisations plus délicates, une étape supplémentaire peut être introduite : dans ce cas une première fonctionnalisation intermédiaire est réalisée via l'une ou l'autre des deux stratégies présentées (A-1d ou A-2) et en utilisant des fonctions terminales réactives (amines, thiol, isocyanate...). Par la suite, des réactions de couplage pourront être réalisées en utilisant des molécules appropriées (amides, imines...) et permettront d'accéder au matériau fonctionnalisé final (A-1e). Enfin, le choix des précurseurs et plus spécifiquement de leur type (position, organisation...) de modification, va permettre de sélectionner l'emplacement futur de la fonctionnalité : dans les pores, dans les murs ou bien encore aux interfaces.

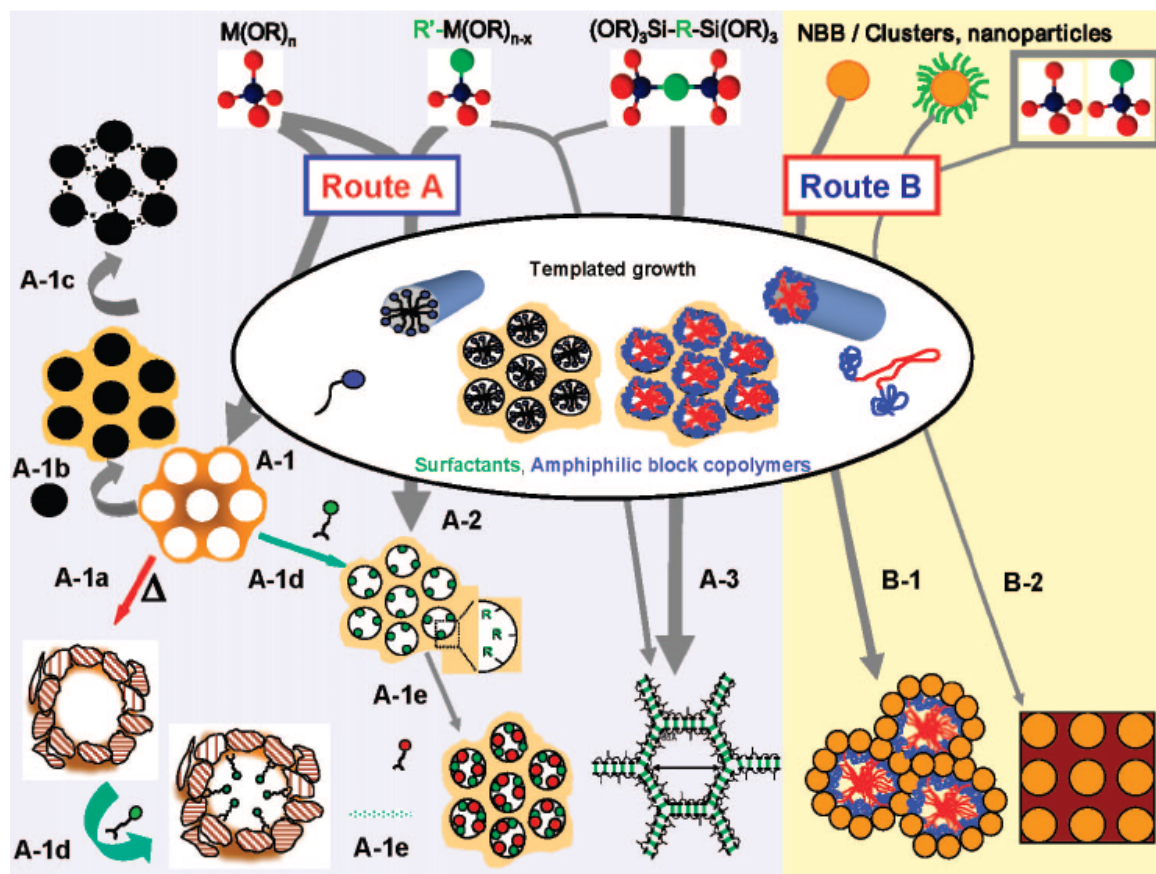


Figure I-3: Les différentes approches pour la réalisation de solides mésoporeux [Sanchez 2008]

En ce qui concerne la **seconde voie** (voie B), les précurseurs moléculaires sol-gel sont remplacés (ou associés) par des sortes d'unités élémentaires nanométriques pré-synthétisées (des clusters, des nanoparticules...). Les devenir des matériaux réalisés par cette voie peuvent être les mêmes que ceux décrits pour la voie A. L'originalité de cette voie vient

surtout du fait que le recours aux entités élémentaires citées permet de conférer au matériau synthétisé de nouvelles fonctionnalités issues des propriétés des éléments constitutifs de départ (effet plasmon des nanoparticules métalliques...).

Dans nos travaux, l'obtention de la porosité s'effectuera par mécanisme d'autoassemblage coopératif faisant appel à des tensioactifs (voie A).

### I.2.2 Les couches minces mésoporeuses

Il est possible de classer les différents solides poreux selon plusieurs critères, en particulier la dimensionnalité du solide obtenu : il peut s'agir soit de particules (0D), de fibres (1D), de films (2D) ou bien encore de monolithes (3D). Parmi les solides poreux, la catégorie des films s'est – depuis plusieurs années – révélée être particulièrement intéressante et prometteuse notamment :

- dans la course à la miniaturisation (composants électroniques...).
- pour l'optimisation des propriétés par rapport à l'utilisation (capteurs, membranes de filtration, revêtements, support optiquement transparents...) : par exemple, les films permettent d'exalter la surface spécifique sans trop sacrifier la tenue mécanique et la maniabilité du matériau.
- pour combiner les propriétés de différents matériaux (synthèse de structures multicouches présentant des propriétés et comportements inédits).

Il existe de nombreuses techniques permettant de réaliser des films mésoporeux. Ci-après sont rapidement recensées les principales méthodes qui font appel à des tensioactifs pour obtenir une structure organisée.

#### Croissance induite par évaporation du solvant (Evaporation Induced Self Assembly ou *EISA*)

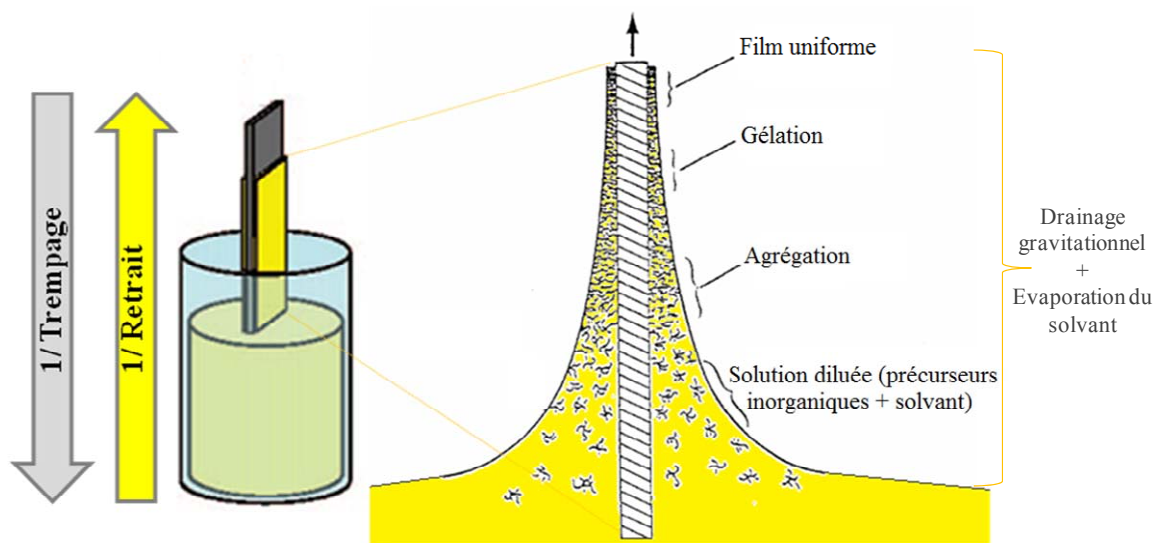
Cette méthode consiste à combiner un procédé de dépôt à l'origine de la mise forme bidimensionnelle avec l'approche d'auto-assemblage coopératif de tensio-actifs qui seront par la suite sacrifiés pour libérer la porosité. Cela nécessite de travailler en phase liquide : c'est l'évaporation du solvant qui est à l'origine de l'organisation de la mésophase, d'où le terme d'*EISA* (Evaporation Induced Self Assembly), et de l'initiation de la polymérisation du

squelette inorganique par le biais des mécanismes réactionnels de type sol-gel seront décrits dans le **Paragraphe I.2**. Après réalisation du sol initial contenant les tensio-actifs et les précurseurs inorganiques, l'obtention des films peut se faire soit par évaporation lente, soit par évaporation rapide.

Dans le premier cas, un sol visqueux est déposé sur un substrat (ou dans une boîte de Pétri). Le solvant s'évapore lentement et le dépôt est ainsi laissé jusqu'à gélification complète. Cette méthode peut nécessiter plusieurs heures et conduit à la formation de films relativement épais (donner un ordre de grandeur)..

La seconde option, la plus appropriée pour obtenir des couches minces présentant une porosité organisée, est la réalisation par évaporation rapide. Contrairement au premier cas cité, dans cette approche, l'organisation des micelles et la gélification sont extrêmement rapides : il a été montré qu'à partir d'une solution très diluée ( $c < c_{mc}$  (concentration micellaire critique)) et suite à l'évaporation du solvant, les micelles peuvent se former en moins de dix secondes [Brinker 1997]. A l'approche *EISA*, on va ajouter un procédé de mise en forme tel que:

- le *trempe-retrait* (dip-coating) qui consiste à immerger un substrat dans une solution puis à le retirer à vitesse constante de manière à obtenir un dépôt d'épaisseur homogène (Figure I-4). L'épaisseur dépend notamment de la viscosité du sol et de la vitesse de dépôt.



**Figure I-4** : Réalisation de couches minces par trempage-retrait [Sanchez 2008, Brinker 1994]

- l'*enduction centrifuge* (spin-coating), qui consiste à déposer la solution en excès au centre du substrat (Figure I-5 (1)). Elle sera alors répartie sur la totalité du support par mise en rotation de ce dernier (Figure I-5 (2,3,4)).

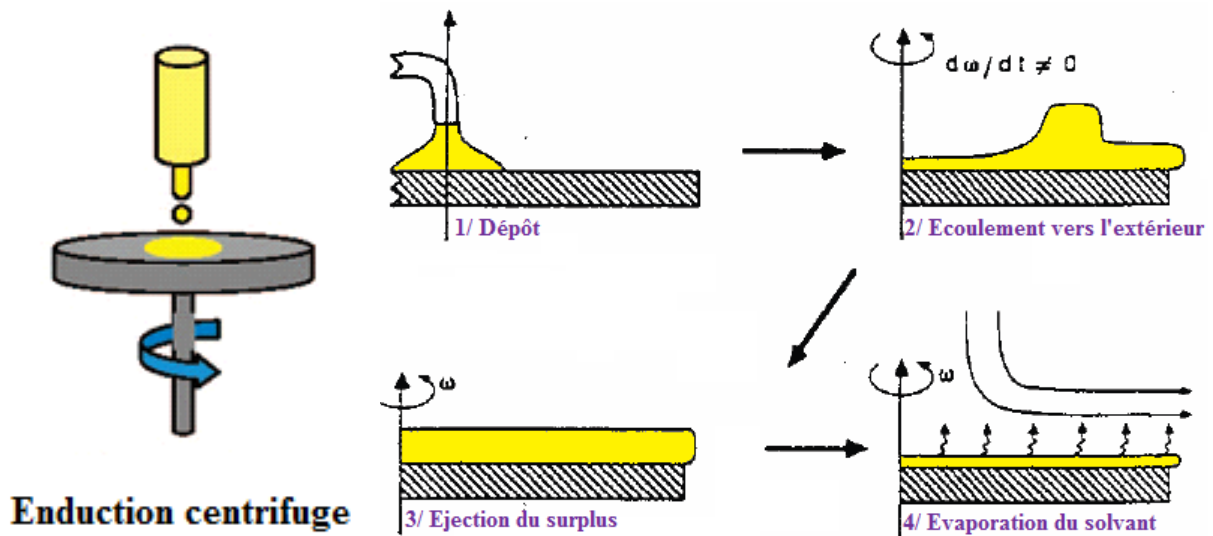


Figure I-5 : Réalisation de couches minces par enduction centrifuge  
[Sanchez 2008, Rabaste 2003]

- l'*enduction laminaire* (meniscus-coating) (Figure I-6), qui consiste à faire défiler un substrat positionné à la surface d'un rouleau dont la moitié baigne dans la solution à déposer.

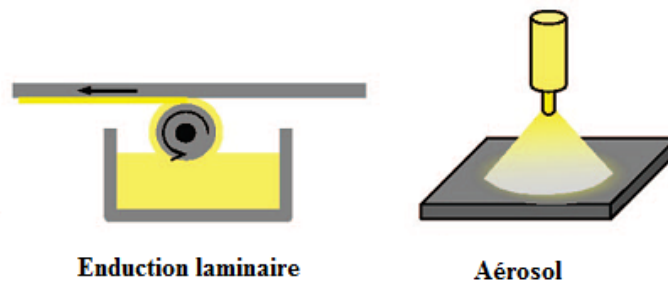


Figure I-6: Réalisation de couches minces par enduction laminaire ou aérosol-gel [Sanchez 2008]

- l'*aérosol-gel* (spray-coating) (Figure I-6), qui consiste à pulvériser la solution sur la surface du substrat.

### Autres méthodes

Pour réaliser des films mésoporeux, il existe des alternatives aux techniques de dépôt présentées ci-dessus : il s'agit des techniques d'*électrodéposition*, d'*imprégnation en phase*

liquide ou vapeur, de croissance par *nucléation hétérogène aux interfaces* ou bien encore de *patterning*.

Dans le cas de l'*électrodéposition* (Figure I-7), le film est formé en solution, à la surface d'une électrode : cela passe par une étape de précipitation d'espèces  $MO_n$  au niveau de l'interface électrode/solution, lieu où s'opèrent les échanges ioniques. En général, l'état d'oxydation d'un cation soluble  $M^{x+}$  (le précurseur inorganique), est modifié par oxydoréduction formant ainsi des espèces insolubles localement au niveau des électrodes.

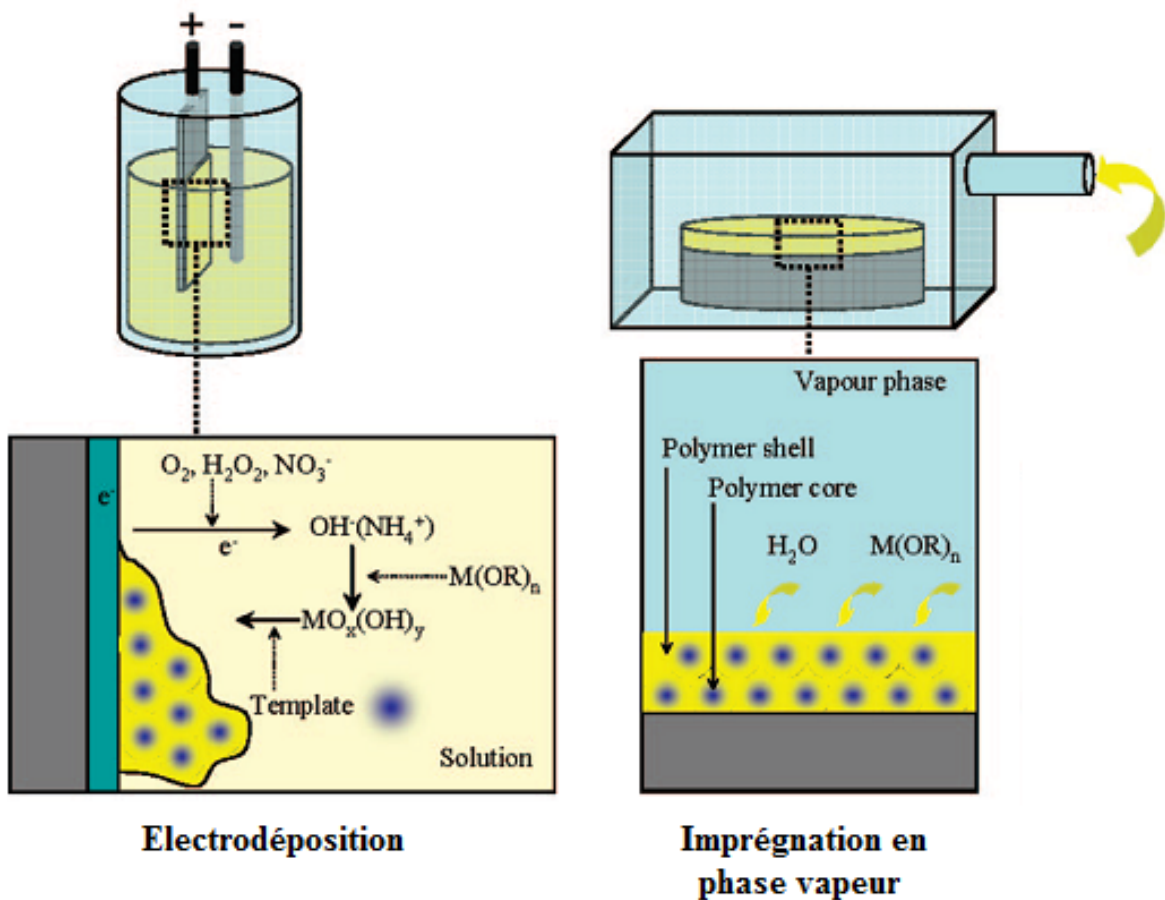
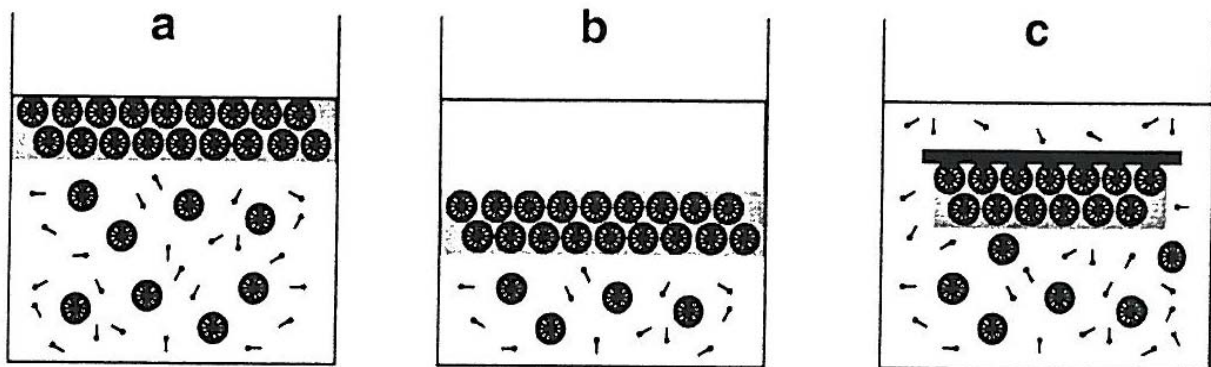


Figure I-7: Réalisation de couches minces par électrodéposition et imprégnation en phase vapeur ou liquide [Sanchez 2008]

Pour ce qui est de l'*imprégnation en phase liquide ou vapeur* (Figure I-7), l'élaboration des films est ici réalisée en deux temps. Dans un premier temps la mésophase est déposée en solution en recourant à l'un des procédés de mise en forme évoqués dans le paragraphe traitant de l'*EISA*. Une fois les agents structurants auto-assemblés, les couches

minces sont imprégnées avec les précurseurs dissous soit en phase liquide, soit en phase vapeur. La condensation va alors s'opérer dans les espaces laissés vacants par la mésophasse.

Enfin, la *croissance induite par nucléation hétérogène aux interfaces* repose sur l'aptitude de certains tensioactifs à former des structures organisées au voisinage d'interfaces entre milieux de nature chimique ou d'état physique différents (**Figure I-8**). Il peut s'agir d'interfaces eau/air, eau/huile ou eau/substrat.



**Figure I-8:** Réalisation de couches minces par croissance par nucléation hétérogène aux interfaces a) eau/air, b) eau/huile et c) eau/substrat [**Besson 2002**]

A l'issue de cette présentation succincte et non exhaustive des différentes techniques de réalisation de films structurés, il ressort que l'expérimentateur dispose d'une vaste étendue de choix possibles pour l'obtention de couches minces poreuses. Ce sont les spécificités de chaque technique, leurs avantages et inconvénients, qui vont motiver le recours préférentiel à une technique.

Le temps d'élaboration est un premier critère de sélection : la réalisation de films mésoporeux par croissance induite par nucléation hétérogène aux interfaces nécessite plus de temps que le trempage-retrait ou l'enduction centrifuge.

L'épaisseur souhaitée est aussi un critère décisif : pour des films très fins, on s'orientera plutôt vers des dépôts par voie physique ; pour des épaisseurs intermédiaires, le trempage-retrait ou l'enduction centrifuge peuvent être sélectionnés ; des méthodes comme l'évaporation lente conduisent à des films plus épais.

Le substrat va lui aussi orienter le choix d'une technique : pour des substrats souples de grande taille, l'enduction laminaire est toute indiquée ; pour des substrats plans, le

trempeage-retrait ou l'enduction centrifuge sont intéressants tandis que pour des surfaces complexes, l'aérosol permettra d'obtenir des dépôts de bonne qualité.

Enfin, les coûts liés à la mise en œuvre ainsi que la simplicité de cette dernière vont également conduire à sélectionner certaines méthodes comme le trempeage-retrait ou l'enduction centrifuge.

Dans notre cas, le meilleur compromis en termes de temps, de facilité de mise en œuvre, d'épaisseur et de qualité de la couche obtenue, a été trouvé en associant *EISA* avec le trempeage-retrait. Les films mésoporeux  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$  et  $\text{ZrO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$  examinés dans nos travaux seront élaborés par ce biais. Ces synthèses font appel à des mécanismes réactionnels de type sol-gel dont le principe est l'objet de la prochaine partie.

### I.3 Les synthèses de solides par procédé sol-gel

Les films étudiés ont été réalisés par voie sol-gel car ce type de procédé est aisé à mettre en œuvre et permet de contrôler finement la structuration des matériaux. Dans cette partie, nous présenterons uniquement les mécanismes généraux de cette chimie sol-gel. Ceux spécifiques à nos systèmes seront développés plus en avant dans le **Chapitre II**.

#### I.3.1 Principe général

Le concept de voie sol-gel regroupe l'ensemble des synthèses qui, à partir de précurseurs moléculaires en solution et *via* des réactions chimiques spécifiques dites d'hydrolyse et de condensation, permettent d'obtenir des réseaux d'oxydes à température ambiante ou proche de l'ambiante. Une analogie peut être faite entre les réactions de polycondensation que subissent les précurseurs hydrolysés et les réactions donnant lieu à la formation de polymères organiques. Cela conduit à parler de procédé sol-gel de polymérisation ou de polymérisation inorganique.

Le terme sol-gel fait référence aux deux états dans lequel le système peut se trouver en fonction des degrés d'avancement des réactions de condensation. Le sol est le premier état qui fait suite à la mise en solution des précurseurs et aux premières réactions de condensation. Il s'agit d'une suspension colloïdale de particules solides dans un liquide. L'expansion par condensation des entités inorganiques solides conduit à la formation d'amas. Ces amas sont



dans les premiers temps de dimension finie. Mais la poursuite des réactions de condensation peut donner naissance à un amas de dimension infinie (i.e. dont la dimension n'est restreinte que par la taille du milieu réactionnel) : à ce seuil de percolation correspond la notion de transition sol-gel. Dès lors on ne parle plus de sol mais de gel, c'est-à-dire une substance qui contient un squelette solide renfermant une phase liquide continue.

### I.3.2 Mécanismes réactionnels

Comme cela l'a été évoqué dans la définition qui en a été donnée, le procédé sol-gel repose sur deux types de réaction : l'hydrolyse et la condensation.

#### L'hydrolyse

L'hydrolyse d'un complexe de cation  $M^{z+}$  (où M est un métal de transition, du silicium par exemple) fait suite à l'exposition du précurseur à une solution aqueuse. Il se produit une substitution nucléophile de tout ou partie des ligands du précurseur  $M-X$  (avec X un alcoxy, un halogénure ou un oxyhalogénure) par des molécules d'eau (**Equation 1**). Si la coordinence du cation est insaturée, il s'agit d'une simple addition nucléophile de molécules d'eau. Mais quoi qu'il en soit, cette première étape de solvatation conduit à la formation d'un groupement aquo  $-(OH_2)$ .

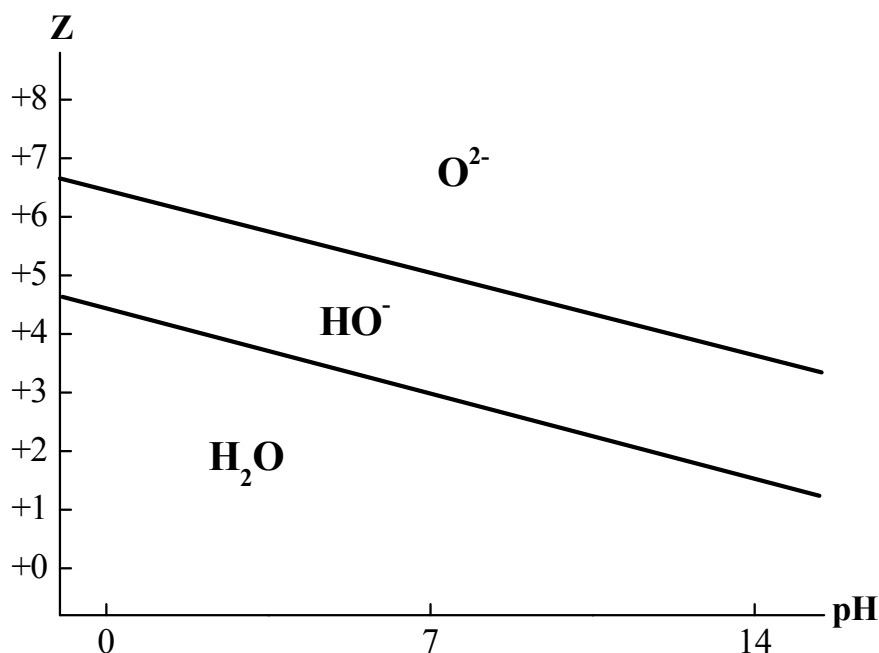


Une fois coordonnées, en raison d'un transfert de charge des orbitales liantes remplies des molécules d'eau vers les orbitales d vides du cation, ces molécules d'eau agissent comme des acides plus forts que les molécules d'eau du solvant. Il en résulte un équilibre de déprotonation ou substitution du groupement aquo qui peut conduire à la formation de groupements hydroxo  $-(OH)$ , ou oxo  $=O$  (**Equation 2**). C'est cette déprotonation que l'on définit par le terme d'hydrolyse.



En fonction de la solvatation et de la déprotonation subie par le précurseur initial, la formule brute du précurseur hydrolysé peut alors s'écrire  $[MX_{n-m}O_mH_{2m-h}]^{(z-n+m-h)+}$ , avec n la

coordinnence maximale,  $m$  le nombre de molécules d'eau coordinées et  $h$  le taux d'hydrolyse ( $0 \leq h \leq 2m$ ). En fonction de la valeur de  $h$ , le précurseur peut être un complexe aquo  $[\text{MX}_{n-m}(\text{OH}_2)_m]^{(z-n+m)+}$  ( $h=0$ ), hydroxo-aquo  $[\text{MX}_{n-m}(\text{OH}_2)_{m-x}(\text{OH})_x]^{(z-n+m-x)+}$  ( $h < m$ ), hydroxo  $[\text{MX}_{n-m}(\text{OH})_m]^{(n-z)-}$  ( $h=m$ ), oxo-hydroxo  $[\text{MX}_{n-m}(\text{OH})_{m-x}(\text{O})_x]^{(n+x-z)-}$  ( $h > m$ ), ou oxy  $[\text{MX}_{n-m}\text{O}_m]^{(n+m-z)-}$  ( $h=2m$ ). Le taux d'hydrolyse et donc la formule du précurseur hydrolysé, dépendent de la charge formelle du cation et du pH du milieu (Figure I-9).



**Figure I-9** : Diagramme indiquant les domaines d'existence des ligands aquo, hydroxo et oxo, en fonction du pH du milieu et de la charge du cation [Jolivet 1994].

Mais si cette étape peut conduire à la formation d'un complexe différent selon le taux d'hydrolyse, seuls les complexes hydroxylés vont pouvoir faire office de précurseurs pour les réactions de condensation. Dans le cas où les solutions initiales contiennent un complexe non hydroxylé, cette hydroxylation peut être réalisée par le biais de réactions acido-basiques (ajout de bases ou d'acides selon le type de complexe de départ).

### La condensation

Dans le paragraphe précédent, il est dit que seuls les précurseurs hydroxylés vont donner lieu à des réactions de condensation. Tel que cela a été présenté jusqu'à présent, tout

laisse à penser que les réactions de condensation nécessitent une étape préalable de solvation et d'hydrolyse. S'il en va ainsi pour des complexes initiaux halogénés, ce n'est pas tout à fait le cas pour les alcoxydes.

Une définition rigoureuse de la condensation consiste à dire qu'il s'agit de la formation de liaisons M—O—M par:

- *substitution nucléophile* dans le cas d'une coordination incomplète du cation. La réaction est schématisée comme suit (Equation 3):



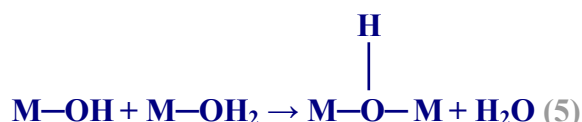
- *addition nucléophile* dans le cas d'une coordination insaturée du cation (Equation 4).



Si de manière stricte, le principe de condensation ne nécessite pas forcément une étape antérieure d'hydrolyse, ou le recours à des précurseurs hydroxylés, c'est néanmoins le cheminement impliquant une étape d'hydrolyse puis de condensation de précurseurs hydroxylés qui constitue la voie royale vers l'obtention de réseaux d'oxydes.

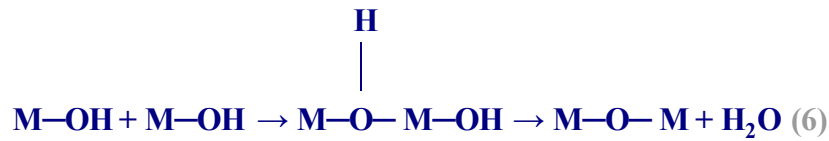
En présence de précurseurs hydroxylés, plusieurs cas de figure peuvent se présenter :

- dans le cas de complexes aquo-hydroxo, les réactions de condensation entre ligands —(OH) et —(OH<sub>2</sub>) vont conduire à la formation de ponts M—OH—M dits ponts « ol ». On parle alors de condensation par *olation* (Equation 5).



- dans le cas de complexes hydroxylés, il peut se produire des réactions entre des groupements —OH et d'autres groupements —OH (Equation 6), ou d'autres ligands —OR (Equation 6') si la synthèse met en jeu des précurseurs alcoxylés. Il en résulte la

formation de ponts M—O—M, dits ponts « oxo ». On parle cette fois-ci de condensation par *oxolation*.



### I.3.3 Formation du solide

On distingue généralement quatre étapes cinétiques permettant l'obtention d'oxydes solides.

#### *Les différentes étapes de synthèse*

La première étape est la **génération d'un précurseur hydroxylé de charge nulle**. Néanmoins il existe certains travaux faisant état de phénomènes de condensation à partir de précurseurs chargés. Le paramètre important est l'hydroxylation. En limitant les phénomènes de répulsion électrostatique, un précurseur de charge nulle est certainement plus favorable – d'un point de vue cinétique – qu'un précurseur chargé.

Lors de l'étape d'hydroxylation, la vitesse de condensation est faible. Lorsque la concentration en précurseur hydroxylé atteint un seuil critique, la vitesse de condensation croît brutalement. *Jolivet* parle d'une explosion de la formation d'entités polynucléaires : les germes ou *nuclei* : la **formation de ces germes** constitue la seconde étape [**Jolivet 1994**].

La troisième étape correspond à la **croissance des germes**. Une fois ces derniers formés, les réactions de condensation vont se poursuivre de manière à faire croître les germes par apport de matière. Une fois les germes formés, l'étape suivante conduit préférentiellement à la condensation des précurseurs sur les germes existant, il n'est pas exclu qu'ils puissent former de nouveaux germes. En réalité, il peut y avoir reprise des phénomènes de nucléation

parallèlement au processus de croissance. Tout est une question de compromis entre la vitesse de formation des précurseurs hydroxylés, la vitesse de germination et la vitesse de croissance. Si les mécanismes de croissance ne consomment pas suffisamment et rapidement les précurseurs, ceux-ci vont pouvoir donner naissance à de nouveaux *nuclei*. Mais pour obtenir des particules homogènes, il est important de limiter la formation de germes secondaires en séparant les phases de germination et de croissance.

La dernière étape est une étape de **vieillessement**. A l'issue des étapes citées précédemment, les particules formées vont pouvoir évoluer de deux manières. Elles vont pouvoir :

- soit voir leur taille augmenter par des phénomènes de mûrissement d'Ostwald,
- soit tout simplement s'agréger.

Outre ces changements de dimension, les particules peuvent aussi changer de morphologie ou d'état cristallin.

### *Les paramètres importants*

A l'issue de cette description, on comprend alors que le résultat final est extrêmement dépendant de certains paramètres inhérents aux conditions de synthèse et à la nature des éléments chimiques mis en jeu.

Le premier paramètre important concerne la nature du cation et des ligands dont est constitué le précurseur. Pour résumer simplement, pour qu'il y ait hydrolyse et condensation, il faut qu'il puisse y avoir des réarrangements au niveau des liaisons. La réactivité des entités présentes dans le milieu initial, va dépendre de l'électronégativité de chacun des constituants et donc de la répartition des charges. Les groupements partants doivent présenter une affinité moindre vis à vis du cation par rapport aux groupements entrants.

Le second paramètre important est le pH de la solution. Il va conditionner les phénomènes de déprotonation et donc la nature du complexe hydrolysé. Si un milieu acide va favoriser les réactions d'hydrolyse, on parle alors de catalyse acide qui favorise la formation de sols de polymères. Un milieu basique va au contraire favoriser les mécanismes de

condensation, on parle alors de catalyse basique qui elle privilégie la formation de sols de particules. Il existe donc des domaines optimaux de pH dans lesquels travailler.

Les trois derniers paramètres importants que l'on peut citer sont : la température, la nature du solvant et la concentration en précurseurs. La température, lorsqu'elle est accrue, permet d'accélérer les cinétiques de réactions. Quant au solvant, la polarité et le caractère protique ou aprotique (capacité à fournir des protons) de ce dernier va jouer sur les mécanismes de substitution. Dans le cas de précurseurs alcoylés, il a été reconnu que l'ajout d'une quantité d'alcool, dont la nature correspond aux ligands, facilite les phénomènes d'hydrolyse. Enfin, la concentration en précurseurs va elle aussi jouer sur les vitesses de réactions : une présence accrue des complexes augmente les probabilités de « rencontres » et donc les cinétiques réactionnelles.

Dans cette partie, nous avons présenté les principes généraux de la chimie sol-gel, qui combinés au procédé de mise en forme décrit dans la [partie I.1](#), permettent de réaliser des films mésoporeux. Au cours de la thèse, comme nous l'avons précédemment évoqué, nous avons élaboré des films mésoporeux  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$  ou  $\text{ZrO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$ . Dans la partie suivante, nous décrirons ces objets du point de vue de la composition chimique des matrices.

## [I.4 Composition chimique des matrices](#)

Les films mésoporeux à base de  $\text{TiO}_2$  et  $\text{ZrO}_2$  sont les systèmes centraux de notre étude. Ces matrices peuvent toutes deux exister sous différentes variétés allotropiques. Or, de la structure cristalline vont dépendre la stabilité et les propriétés des films mésoporeux. Nous allons donc présenter les différentes phases cristallisées pouvant exister dans nos conditions de travail. Certaines phases cristallisées étant plus favorables vis-à-vis de la stabilité du squelette poreux, les méthodes de stabilisation de celles-ci seront abordées.

### [I.4.1 Le dioxyde de titane](#)

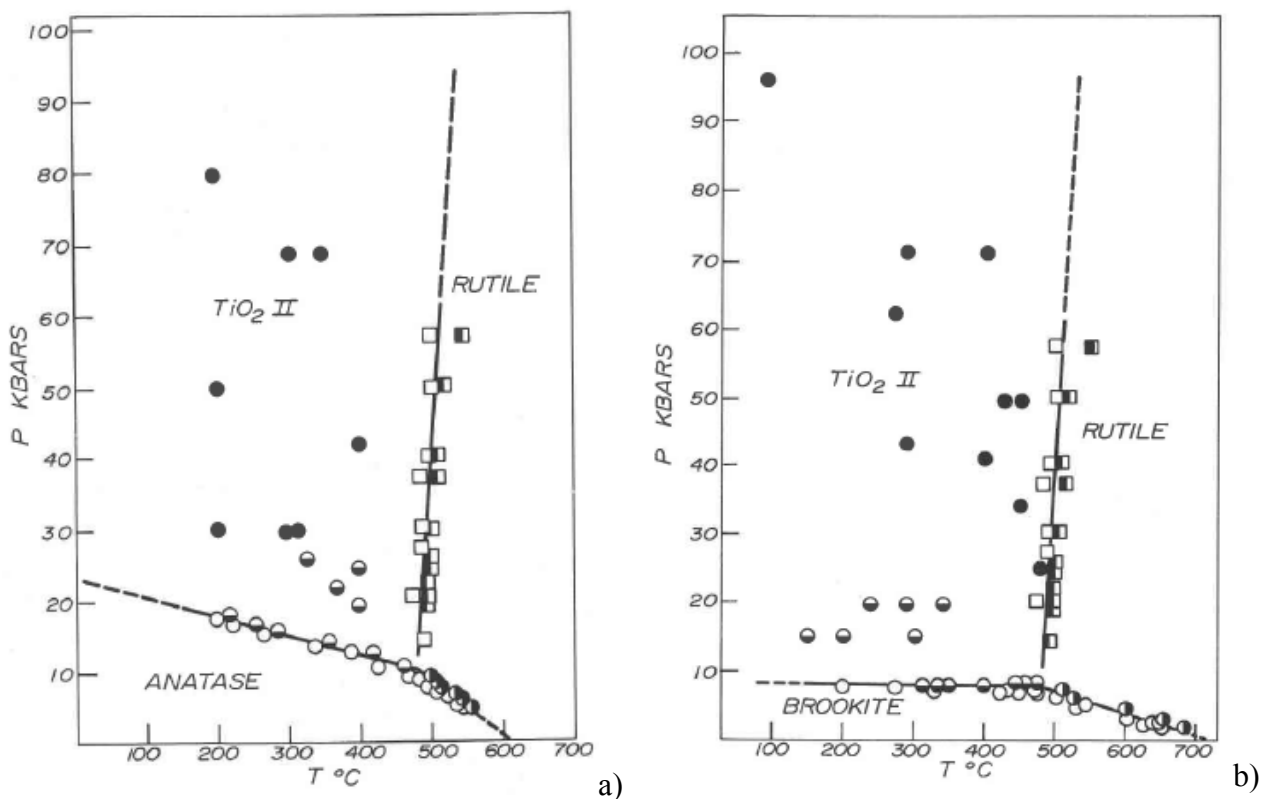
$\text{TiO}_2$  est un matériau semiconducteur extrêmement usité en raison des nombreuses propriétés qu'il présente : inertie chimique et résistance aux acides, absorption dans le proche UV et activité photocatalytique, super-hydrophilie sous irradiation, biocompatibilité et effets

bactéricides... Toutes ces spécificités ont fait de  $\text{TiO}_2$  un acteur incontournable dans des domaines tels que la catalyse hétérogène (dépollution des eaux...), la production d'énergie (cellules photovoltaïques), les revêtements anticorrosion ou autonettoyants, l'électronique (détecteurs de gaz, varistances...), la cosmétique (protection contre les UV), les peintures (pigments blancs)...

Le dioxyde de titane peut être amorphe ou cristallisé. Dans le dernier cas, différents arrangements cristallographiques sont possibles. A chaque type de phase vont correspondre des propriétés particulières qui découlent de leurs caractéristiques structurales propres. Il convient donc de présenter ces phases plus en détail, ainsi que leurs conditions de stabilité.

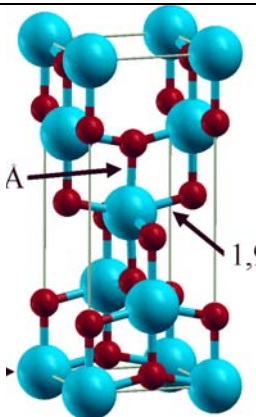
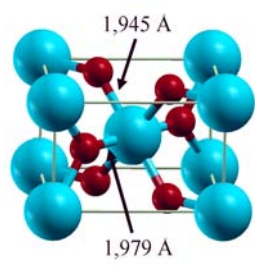
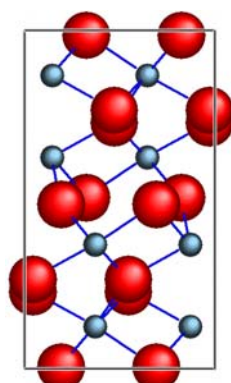
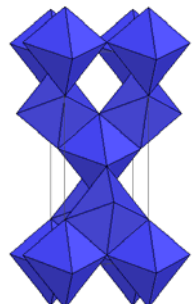
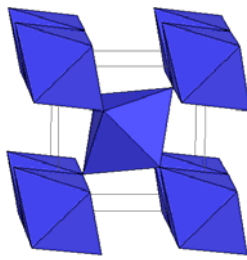
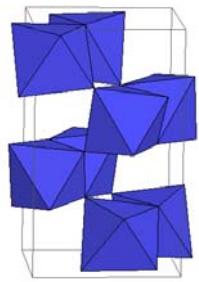
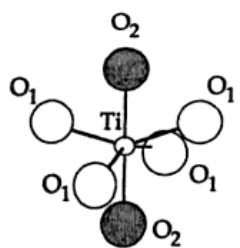
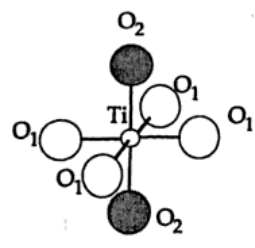
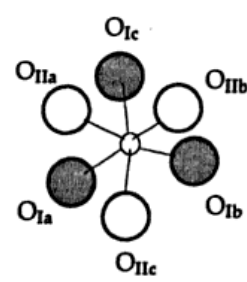
### Les différentes variétés allotropiques de $\text{TiO}_2$

Parmi les variétés de  $\text{TiO}_2$  existantes, le *rutile*, l'*anatase* et la *brookite* sont les formes les plus couramment rencontrées pour des conditions de synthèse « classiques » (**Figure I-10**). Sous certaines conditions de pression et de température, d'autres formes ont également été observées (columbite, baddeleyite, fluorite et pyrite) [**Muscat 2002**].



**Figure I-10:** Diagramme pression-température illustrant les conditions de transformations de a) l'anatase et b) de la brookite en rutile ou en  $\text{TiO}_2$  de type II (type  $\alpha\text{-PbO}_2$ ) [**Dachille 1968**]

**Table I-1:** Caractéristiques structurales des variétés allotropiques les plus courantes du dioxyde de titane [Mo].

	Anatase	Rutile	Brookite
Système cristallin	Quadratique	Quadratique	Orthorhombique
Paramètres de maille	$a = b = 3,784 \text{ \AA}$ $c = 9,515 \text{ \AA}$	$a = b = 4,594 \text{ \AA}$ $c = 2,959 \text{ \AA}$	$a = 9,184 \text{ \AA}$ $b = 5,447 \text{ \AA}$ $c = 5,145 \text{ \AA}$
Groupe d'espace	$I4_1/amd$	$P4_2/mnm$	$Pbca$
Nombre de motifs par maille	4	2	8
Maille élémentaire			
Enchainements des octaèdres			
Forme des octaèdres			
Coordinnence		CN(Ti) = 6 CN(O) = 3	
Longueurs de liaison Ti-O	1,937 \AA (4) 1,965 \AA (2)	1,949 \AA (4) 1,980 \AA (2)	1,87~2,04 \AA (6)
Angles de liaison	77,7° 92,6°	81,2° 90°	77°~105°



Au cours de notre étude, les voies de synthèse mises en œuvre sont de type sol-gel. Dans ces conditions, seules les trois premières phases citées ont été rencontrées. Dans la suite de ce travail, seules les propriétés de ces trois phases seront évoquées.

Généralement, par le biais des synthèses sol-gel, les premières phases formées à température ambiante ou proche de l'ambiante sont l'anatase et/ou la brookite. Ces variétés sont métastables : à haute température, l'anatase et la brookite cèdent la place au rutile. La transition se produit aux alentours de 600 °C d'après les diagrammes de phases de *Dachille et al.* (Figure I-10/a et b) [Dachille 1968]. En réalité, elle dépend de nombreux paramètres comme le mode de synthèse, la mise en forme du matériau, le dopage... Ces facteurs seront détaillés plus en avant.

Les trois variétés allotropiques principales de TiO<sub>2</sub> (anatase, rutile, brookite) – dont les caractéristiques structurales sont présentées dans la **Table I.1** – sont constituées d'octaèdres de TiO<sub>6</sub>. Ce sont les distorsions plus ou moins marquées des octaèdres et les modalités d'enchainements de ces derniers qui sont à l'origine de la différenciation entre les phases. Les octaèdres sont peu distordus dans le cas du rutile et le maximum de déformation est atteint dans le cas de l'anatase [Buchanan 1997]. Les octaèdres de l'anatase présentent néanmoins une symétrie plus élevée que ceux de la brookite.

Dans le cadre de la thèse, nous avons élaboré des films mésoporeux amorphes ou semicristallisés (Figure I-11), dont le diamètre des pores et la largeur des parois sont – en moyenne – respectivement de 8 nm et 5 nm.

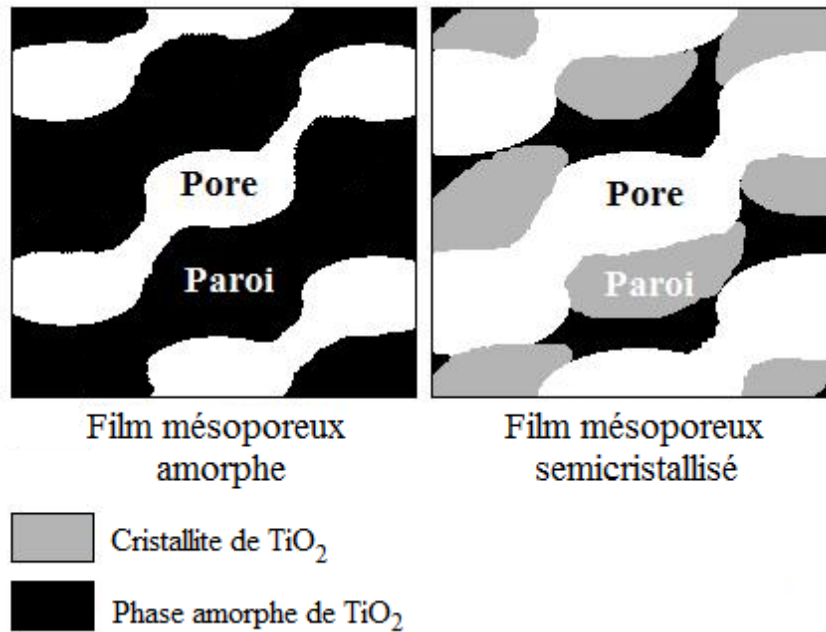


Figure I-11: Schéma représentatif de la structure des films mésoporeux amorphes (à gauche) et semicristallisés (à droite)

Selon le traitement thermique appliqué, au sein des parois initialement amorphes, des cristallites de TiO<sub>2</sub> peuvent donc se former. La phase visée a été l'anatase. Ce choix s'explique par le fait que l'apparition du rutile implique la formation de cristallites dont les dimensions sont nettement supérieures à celles des parois délimitant les mésopores, ce qui nécessite d'importants réarrangements de matière. Ainsi, il a souvent été rapporté la disparition de la mésoporosité avec l'apparition de la phase rutile.

En outre, les propriétés photocatalytiques des films à base de TiO<sub>2</sub> anatase seront mises à contribution dans ce travail. Or la phase anatase est – de ce point de vue – plus intéressante que ne l'est le rutile [Kawahara 2003]. Il est donc important d'éviter la formation du rutile. Pour cela, la connaissance des conditions de stabilité de chacune des phases mises en jeu s'avère nécessaire.

### Stabilisation des phases de TiO<sub>2</sub>

Deux facteurs vont principalement conditionner l'apparition et/ou la stabilisation d'une ou plusieurs phases différentes de TiO<sub>2</sub> : la taille et l'état de surface des cristallites.

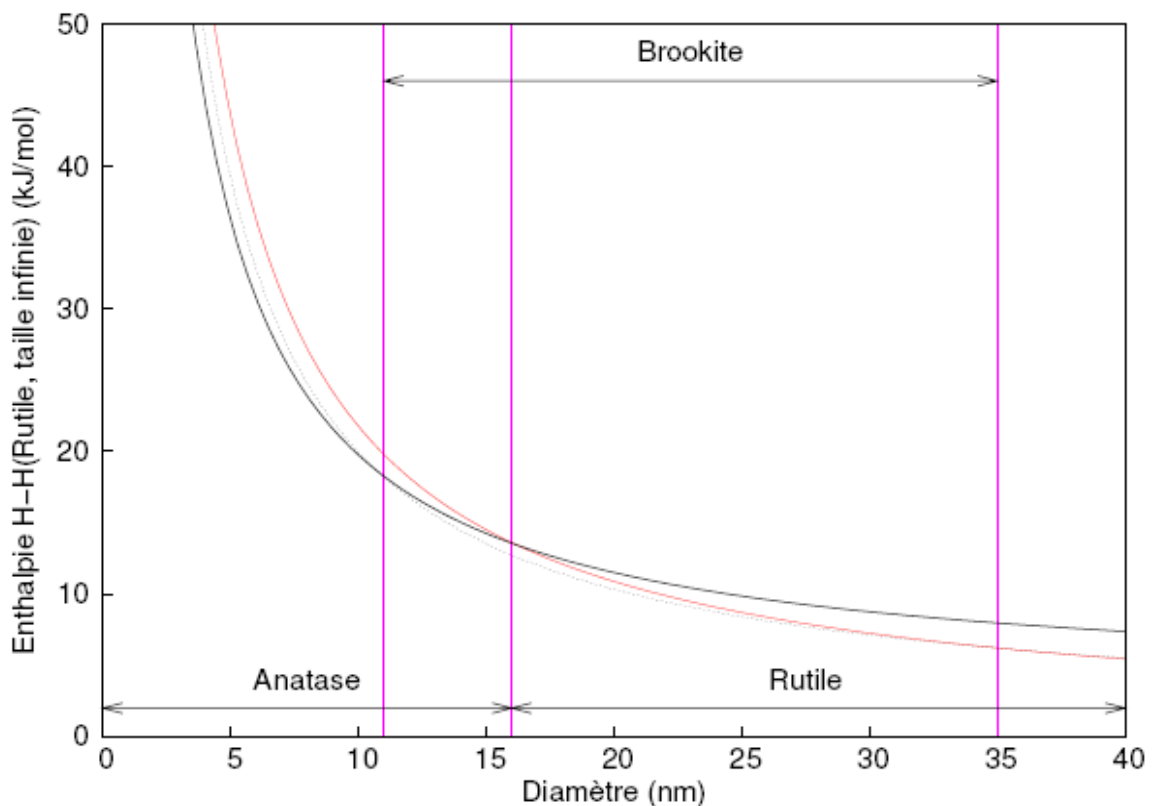
En ce qui concerne la taille des cristallites, leur rôle se situe au niveau de l'énergie libre total du système qui s'exprime comme suit :

$$E = \alpha V + \beta S,$$

Avec  $\alpha$  et  $\beta$  les énergies libres respectivement par volume  $V$  et par surface  $S$ .

Alors que l'énergie libre en volume est inférieure dans le cas du rutile, la tendance est inversée dans le cas de l'énergie libre de surface. En présence de cristallites de petite taille, le rôle de l'énergie de surface est exalté : l'énergie libre est alors minimisée dans le cas de l'anatase, ce qui stabilise cette dernière.

Il a été montré que pour des tailles de cristaux inférieures à 11 nm, la phase anatase est la plus stable (**Figure I-12**) [Zhang 1998-2000]. Entre 11 et 35 nm, la brookite est la phase prédominante. Ce n'est qu'au-delà de 35 nm, que le rutile est la forme la plus favorable. Lorsque de l'anatase est déjà présente et si les cristallites sont recouverts d'une couche d'eau adsorbée ou de groupements hydroxyles, la transition anatase-rutile se situe aux alentours de 15 nm. En l'absence de cette couche d'hydratation, la valeur limite de la taille est ramenée à 9,5 nm [Barnard 2005<sup>a</sup>].



**Figure I-12** : Evolution des enthalpies de l'anatase (—), du rutile (—) et de la brookite (- -) en fonction du diamètre des cristallites [Pighini 2006]

Dès lors, pour stabiliser la phase anatase, on peut :

- soit modifier l'état de surface des cristallites en jouant, par exemple, sur le pH du milieu réactionnel initial. La taille critique est alors de 23 nm en milieu acide contre 7nm en milieu basique [**Barnard 2005<sup>b</sup>**]). Il est également possible d'augmenter la température de traitement, ce qui conduit à une déshydratation favorable à la transition de phase.
- soit limiter la croissance des cristallites en travaillant à température plus basse, en confinant les matériaux synthétisés grâce à un enrobage de silice [**Pottier 2003**], ou en les dopant avec des ions tels que des lanthanides (Eu<sup>III</sup> [**Falcomer 2006, Setiawati 2008, Saïf 2007**], Er<sup>III</sup> [**Bahtat 1998**]) ou du silicium (IV) [**Su 2008**].

#### I.4.2 L'oxyde de zirconium

Outre TiO<sub>2</sub>, la zircone est également connue pour ses propriétés remarquables : matériau réfractaire présentant une haute stabilité thermique, bons comportements mécaniques, résistance chimique (sauf aux acides)... La zircone se distingue en particulier pour ses propriétés optiques très intéressantes : indice de réfraction élevé (n~2), large gap optique (~6eV), phonons de faible énergie (~470 cm<sup>-1</sup>), pertes optiques et diffusion faibles dans l'infrarouge.

Autant de raisons qui expliquent l'engouement que suscite la zircone dans de nombreux domaines tels que les céramiques, l'optique (guides d'ondes...), le stockage d'énergie (électrolytes de piles à combustible), l'électronique (portes diélectriques), la détection de composés (capteurs d'oxygène)...

Comme TiO<sub>2</sub>, la zircone va pouvoir être utilisée directement pour ses caractéristiques propres mais aussi en tant que matrice. Les applications vont dépendre des variétés allotropiques en jeu. Les différentes phases et leurs conditions de stabilité sont décrites ci-dessous.

## Structure de la zircon

En fonction des conditions de température et de pression, la zircon peut adopter plusieurs arrangements cristallins (Figure I-13) [Leger 1993, Ohtaka 2001]).

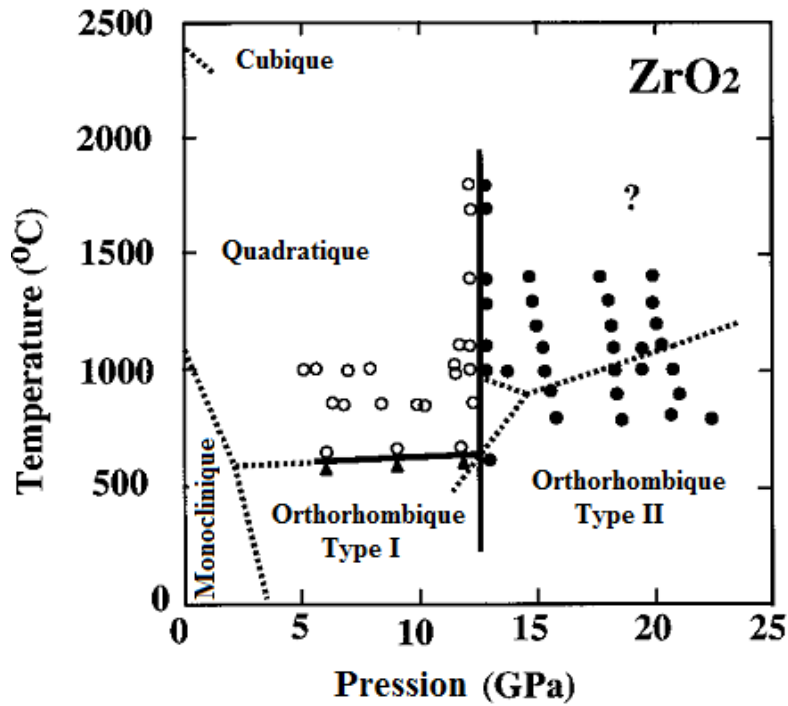


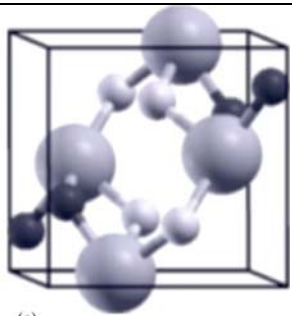
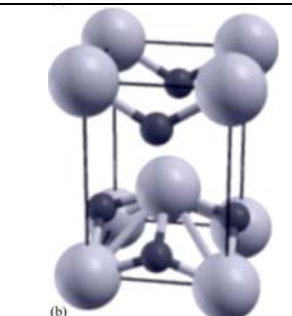

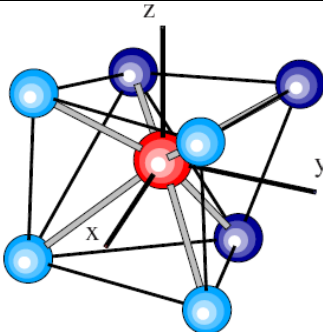
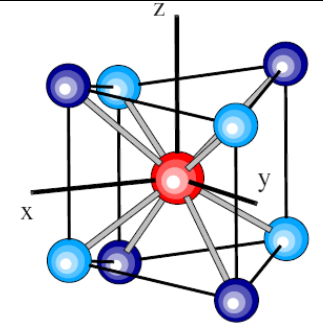
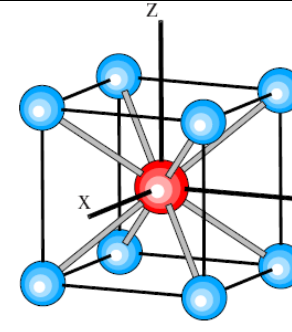
Figure I-13 : Diagramme représentant les différents domaines d'existence des variétés allotropiques de la zircon [Ohtaka 2001]

Là encore, durant notre étude, ce sont les voies de synthèse sol-gel qui ont été sélectionnées pour réaliser les films mésoporeux ZrO<sub>2</sub>:Eu<sup>III</sup>. Pour de telles synthèses, en fonction des gammes de traitement thermique appliquées, les seules phases observées par différents auteurs sont les variétés stables à pression atmosphérique. Par conséquent, nous ne nous intéresserons qu'aux trois phases suivantes :

- la phase *monoclinique* (P2<sub>1</sub>/c) stable à température ambiante jusqu'à 1170°C,
- la phase *quadratique* (P4<sub>2</sub>/nmc) qui prend le relais jusqu'à 2370°C,
- la phase *cubique* (Fm $\bar{3}$ m) stable au-delà de 2370°C jusqu'à la température de fusion à 2680°C.

Les principales caractéristiques cristallographiques de ces différentes phases seront développées dans la (Table I-2).

**Table I-2:** Caractéristiques structurales des variétés allotropiques les plus courantes du dioxyde de zirconium [French 1994, Terki 2006].

Système cristallin	Monoclinique	Quadratique	Cubique (type fluorine)
Paramètres de maille	a = 5,147 Å b = 5,210 Å c = 5,315 Å	a = b = 5,074 Å c = 5,188 Å	a = b = c = 5,117 Å
Groupe d'espace	$P2_1/c$	$P4_2/nmc$	$Fm\bar{3}m$
Nombre de motifs par maille	4	2	1
Représentation de la maille élémentaire			
Forme des octaèdres [Medvedev]			
Coordinance	CN(Zr) = 7 CN(O) <sub>1</sub> = 3 ; CN(O) <sub>2</sub> = 4	CN(Zr) = 8 CN(O) = 4	CN(Zr) = 8 CN(O) = 4
Longueurs de liaison Zr-O	2,05 ~ 2,27 Å (7)	2,07 Å (4) 2,39 Å (4)	2,20 Å (8)
Angles de liaison	99°	90°	90°

### Stabilisation de la phase quadratique

La taille et l'état de surface des cristallites sont – là encore – les paramètres décisifs contrôlant la stabilisation de la phase quadratique à des températures où en principe la phase monoclinique est stable, et sur lesquels nous pouvons jouer. En ce qui concerne la taille des cristallites, la taille critique maximale pour laquelle la phase quadratique est stabilisée est d'environ 30nm [Garvie 1965].

Pour contrôler la taille des cristallites, là encore les dimensions réduites des parois, le choix de la température de traitement thermique (qui affecte également l'hydratation de surface) et le dopage des films mésoporeux avec des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  peuvent permettre de stabiliser la phase quadratique.

En conclusion, la cristallisation des parois peut conduire à la perte de l'architecture poreuse. Pour éviter la dégradation des films mésoporeux, les conditions de synthèse doivent être fixées de manière à privilégier les phases  $\text{TiO}_2$  anatase et  $\text{ZrO}_2$  quadratique plutôt que les phases  $\text{TiO}_2$  rutile et  $\text{ZrO}_2$  monoclinique. La limitation de l'apparition de ces phases se fera, dans notre cas, à travers le choix de la température de travail, le pH de la solution mère et l'incorporation d'ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$ . Le confinement spatial de la matière découlant des dimensions réduites des parois des mésopores et la limitation de la croissance des cristallites que peut induire la présence d'ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$ , peuvent s'avérer être un bénéfice pour élever la température de transition anatase-rutile.

## I.5 Propriétés des films mésoporeux $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$ et $\text{ZrO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$

L'introduction d'ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  dans les matrices  $\text{TiO}_2$  et  $\text{ZrO}_2$  confère aux matériaux ainsi obtenus des propriétés de luminescence. Dans le cas des systèmes à base de  $\text{TiO}_2$ , des propriétés photocatalytiques peuvent également être attendues. Nous allons donc à présent exposer quelques notions élémentaires sur ces deux propriétés en soulignant les spécificités liées aux systèmes étudiés.

### I.5.1 Luminescence des ions $\text{Eu}^{\text{III}}$

L'ion europium trivalent est un ion luminescent couramment utilisé en tant que sonde optique grâce à un schéma simple de ses niveaux d'énergie. A partir du spectre d'émission, il est aisé de déterminer la nature chimique et l'organisation de son environnement (le spectre des autres terres rares existantes dépend également de la nature chimique de leur environnement et de la symétrie de leur site, mais il est plus difficile d'en tirer des conclusions franches).

Avant de présenter les caractéristiques de luminescence de cet ion, commençons par introduire quelques notions de base concernant la luminescence d'ions terre rare.

### 1.5.1.1 Les niveaux d'énergies dans les lanthanides

Les lanthanides regroupent l'ensemble des éléments du tableau périodique dont le numéro atomique est compris entre 57 (Lanthane) et 71 (Lutétium), c'est-à-dire les éléments dont les couches 4f sont en cours de remplissage. Leurs configurations électroniques sont du type :  $[\text{Xe}] 4f^N 5d^X 6s^2$  avec  $0 \leq N \leq 14$  et  $X \leq 1$ .

Les électrons sont caractérisés par un jeu de nombres quantiques  $nlms$  avec  $n$  le nombre quantique principal,  $l$  le nombre quantique orbital,  $m$  le nombre quantique magnétique et  $s$  le nombre quantique de spin. Les orbitales 4f sont au nombre de 7 et en vertu du principe d'exclusion de Pauli qui impose que chaque électron d'un même système quantique soit représenté par un jeu unique de nombres quantiques, chaque orbitale 4f compte au maximum deux électrons de spins opposés. Soit au maximum 14 électrons dans les couches 4f.

En fonction de la répartition des électrons dans les orbitales, on parle d'états du système, états auxquels sont associées des énergies. Lorsque l'énergie est minimisée, on parle d'état *fondamental*. Lorsqu'au contraire l'énergie du système n'est pas minimisée, on parle d'état *excité*. Lorsque l'ion est isolé, l'origine de ces différents états provient des interactions des électrons de la couche 4f avec les autres électrons de cette même couche mais aussi avec le noyau et les électrons des autres couches. Lorsque l'ion est introduit dans une matrice hôte, aux causes précédentes s'ajoutent les interactions avec le champ cristallin local, interactions qui dépendent de la symétrie. Ces interactions, dont les effets vont varier en fonction de l'état du système, sont à l'origine de la levée de dégénérescence des niveaux d'énergie.

L'énergie de chaque niveau électronique peut être calculée (approximativement) par le biais de l'équation de Schrödinger  $\mathbf{H}\Psi = E\Psi$ , qui à une fonction d'onde  $\Psi$  caractérisant l'état du système (répartition des électrons, états de spin) associe une énergie  $E$ . L'opérateur hamiltonien tient compte des différentes interactions décrites précédemment et s'écrit :

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_{\text{conf}} + \mathbf{H}_{\text{cb}} + \mathbf{H}_{\text{so}} + \mathbf{H}_{\text{cc}}$$

Avec : -  $\mathbf{H}_{\text{conf}}$ , l'hamiltonien de configuration correspondant à la somme des énergies cinétiques et potentielles des  $N$  électrons de la couche 4f dans le potentiel du noyau vu au travers des couches pleines entourant le noyau.

-  $\mathbf{H}_{\text{cb}}$ , l'hamiltonien traduisant les phénomènes de *répulsion coulombienne* entre les paires d'électrons 4f.



- $H_{so}$ , l'hamiltonien correspondant aux *interactions spin-orbite* (perturbations) des électrons 4f
- $H_{cc}$ , l'hamiltonien qui rend compte des perturbations introduites par le *champ cristallin* au site de l'ion

Chacune des composantes de l'hamiltonien n'exerce pas la même influence du point de vue de la levée de dégénérescence des niveaux d'énergie associés aux orbitales 4f des lanthanides. Pour ce groupe de terres rares, bien que les sous-couches 5s et 5p soient remplies avant les orbitales 4f, ces dernières subissent une contraction de telle sorte que leur rayon est inférieur à celui des orbitales 5s et 5p, qui font ainsi office d'écrans. Contrairement aux orbitales 5s et 5p, les orbitales 4f ne participent donc pas aux liaisons et ne sont que peu affectées par leur environnement. L'influence des phénomènes responsables de l'existence des différents niveaux d'énergie évolue de manière décroissante comme suit :

$$H_{conf} > H_{cb} > H_{so} > H_{cc}.$$

La figure I-14 traduit les effets successifs de chaque composante de l'hamiltonien.

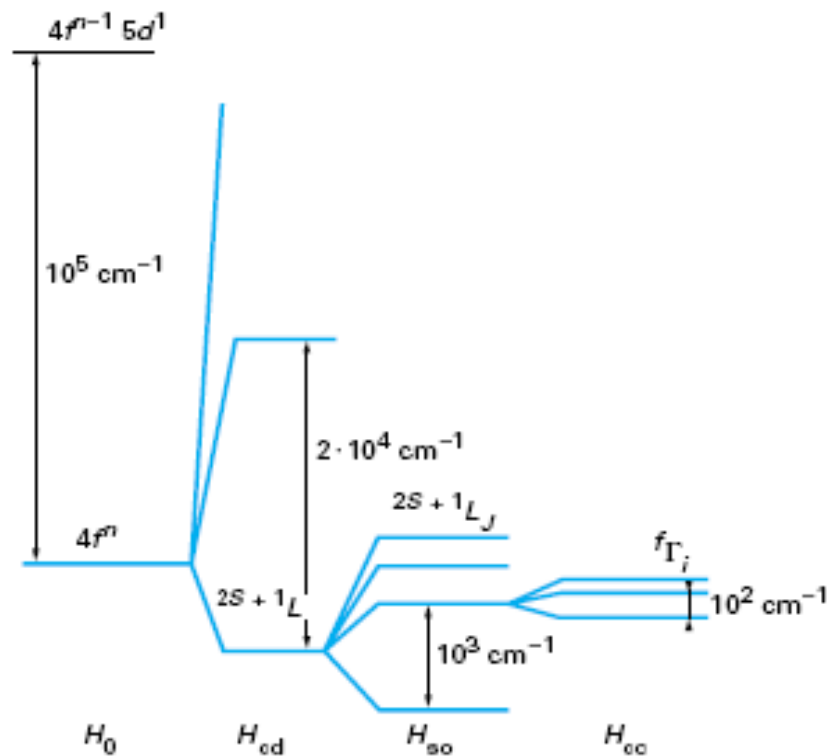


Figure I-14 : Séquence des perturbations conduisant aux niveaux d'énergies de terres rares introduites dans un cristal [Auzel 1998].

A l'issue de l'action de la *répulsion coulombienne*, une première levée de dégénérescence conduit aux niveaux d'énergie dont les *termes spectroscopiques* sont notés :

$$^{2S+1}L$$

Avec : - S le moment de spin total (somme des spins  $s$  des  $N$  électrons de la couche 4f)

- L le moment orbital total (somme des moments orbitaux  $l$  des  $N$  électrons de la couche 4f). L est noté non pas à partir de sa valeur numérique mais à partir des lettres S,P,D,F,G,H,I,K,L,M... qui correspondent successivement à  $L=0,1,2,3,4,5,6,7,8,9\dots$

Vient ensuite le *couplage spin-orbite* qui conduit à l'éclatement de chaque terme  $^{2S+1}L$  en multiplets notés :

$$^{2S+1}L_J$$

Avec J le moment total ( $J=L-S$  si  $N<7$ ,  $J=L+S$  si  $N>7$ )

L'éclatement maximal de chaque niveau  $^{2S+1}L$  est de  $2S+1$  si  $S\leq L$  et  $2L+1$  si  $S>L$ .

Enfin s'applique le *champ cristallin* qui conduit à l'éclatement des niveaux  $^{2S+1}L_J$  en un certain nombre de niveaux appelés composantes Stark. L'amplitude de l'éclatement dépend de la symétrie du site et de la force du champ cristallin. Il est au maximum de  $2J+1$  si  $n$  pair,  $J+1/2$  si  $n$  impair. En pratique, la levée de dégénérescence n'est pas forcément totale et dépend de la symétrie du site dans lequel la terre rare est introduite (**Table I-3**).

**Table I-3:** Nombre de niveaux Stark en fonction du moment total J et de la symétrie ponctuelle du site [**Auzel 1998**].

Symétrie	J entier						J demi-entier							
	0	1	2	3	4	5	1/2	3/2	5/2	7/2	9/2	11/2	13/2	15/2
Triclinique.....	1	3	5	7	9	11	1	2	3	4	5	6	7	8
Monoclinique....	1	3	5	7	9	11	1	2	3	4	5	6	7	8
Rhomboédrique	1	3	5	7	9	11	1	2	3	4	5	6	7	8
Trigonale.....	1	2	3	5	6	7	1	2	3	4	5	6	7	8
Hexagonale.....	1	2	3	5	6	7	1	2	3	4	5	6	7	8
Tétragonale.....	1	2	4	5	7	8	1	2	3	4	5	6	7	8
Cubique.....	1	1	2	3	4	4	1	1	2	3	3	4	5	5

### 1.5.1.2 La luminescence

La luminescence peut être succinctement définie comme l'émission de photons liée au processus de désexcitation d'éléments ayant subi une transition électronique entre des niveaux d'énergies différentes. Les deux étapes clés de ce phénomène sont l'excitation et l'émission.

## Le processus d'excitation

L'origine de l'excitation peut être liée à des photons (photoluminescence), un rayonnement ionisant (radioluminescence), des électrons (cathodoluminescence), un champ électrique (électroluminescence), une réaction chimique en milieu inerte ou vivant (chimiluminescence ou bioluminescence), de l'agitation thermique (thermoluminescence<sup>2</sup>)... Dans notre étude, il sera uniquement question de photoluminescence.

L'excitation des ions luminescents peut être réalisée directement par absorption de photons par les ions activateurs, ou indirectement par absorption d'un tiers qui va transférer ensuite son énergie d'excitation à l'ion activateur : on parle alors de sensibilisation. Dans le second cas, l'excitation peut être réalisée par le biais de transferts (Figure I-15):

- résonants ou assistés par phonons (c'est-à-dire avec dissipation de l'excédent d'énergie par rapport à la quantité nécessaire pour la transition), d'un centre excité donneur vers l'ion luminescent accepteur ; le donneur peut être soit un ion de nature différente (ou pas dans certains cas l'accepteur et le donneur sont de même nature) dit *ion sensibilisateur*, soit un ligand (effet d'antenne).
- par migration de paires électrons-trous créées par excitation du réseau hôte d'un semiconducteur ou isolant

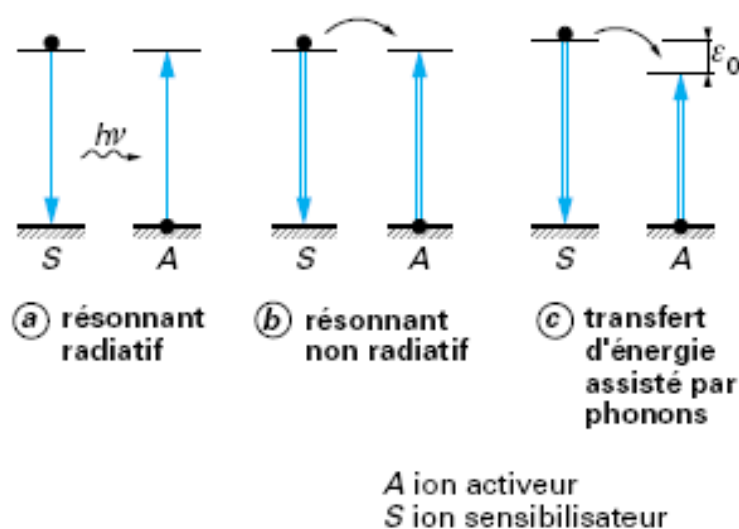


Figure I-15 : Principaux transferts d'énergie permettant conduisant à l'excitation des centres luminescents [Auzel 1998]

<sup>2</sup> L'émission fait suite à la libération, sous l'action de l'agitation thermique, d'électrons piégés qui peuvent ainsi se désexciter en émettant des photons.

L'intérêt de la sensibilisation est de pouvoir :

- obtenir une émission des ions luminescents pour des longueurs d'onde d'excitation en principe non propices à l'observation de la luminescence
- accroître l'intensité du signal émis

Une fois les centres activateurs excités, l'excitation peut être transférée de proche en proche *via* des transferts résonants entre ions de même nature (**Figure I-14**); ce type de transfert peut conduire à des phénomènes de perte partielle ou totale de la luminescence. Lorsque la concentration en ions activateurs est trop importante, la fréquence des transferts est telle qu'elle accroît la probabilité de transferts vers des niveaux d'énergie inférieurs favorisant ainsi la luminescence de défauts ou les phénomènes de désexcitation non radiative au détriment de la luminescence des ions activateurs. On parle d'auto-extinction par concentration.

### Le processus d'émission

L'énergie associée aux photons émis par l'ion luminescent, dit *ion activateur*, correspond à l'écart d'énergie entre un niveau émetteur et un niveau accepteur.

Pour que le processus de désexcitation radiative puisse se produire, la différence d'énergie entre les niveaux accepteurs et émetteurs doit être suffisamment grande au regard de l'énergie de vibration du réseau. Sans cela, la désexcitation est non radiative : il y a émission non pas de photons mais de phonons. Ainsi, il existe des représentations des niveaux d'énergie des terres rares sur lesquelles sont les principaux niveaux émetteurs sont signifiés. La plus courante est donnée pour la matrice  $\text{LaCl}_3$  (**Figure I-16**) [**Dieke 1968**]. La levée de dégénérescence des niveaux d'énergie des terres rares n'affectant que très peu le barycentre des multiplets  $^{2S+1}L_J$ , la répartition des niveaux d'énergie de l'ion  $\text{Eu}^{\text{III}}$  au sein de la matrice  $\text{LaCl}_3$ , est valide pour les autres matrices. Seules des variations des écarts entre les différents niveaux se produisent.

Notons que s'il existe plusieurs niveaux entre le niveau fondamental et le niveau excité atteint à l'issue de l'excitation, et si les écarts d'énergie entre certains niveaux sont trop faibles, une désexcitation non radiative partielle du système va s'opérer jusqu'à atteindre un niveau énergétique permettant la désexcitation radiative. Ceci explique pourquoi l'excitation s'effectue généralement avec une énergie plus grande que celle du photon émis.

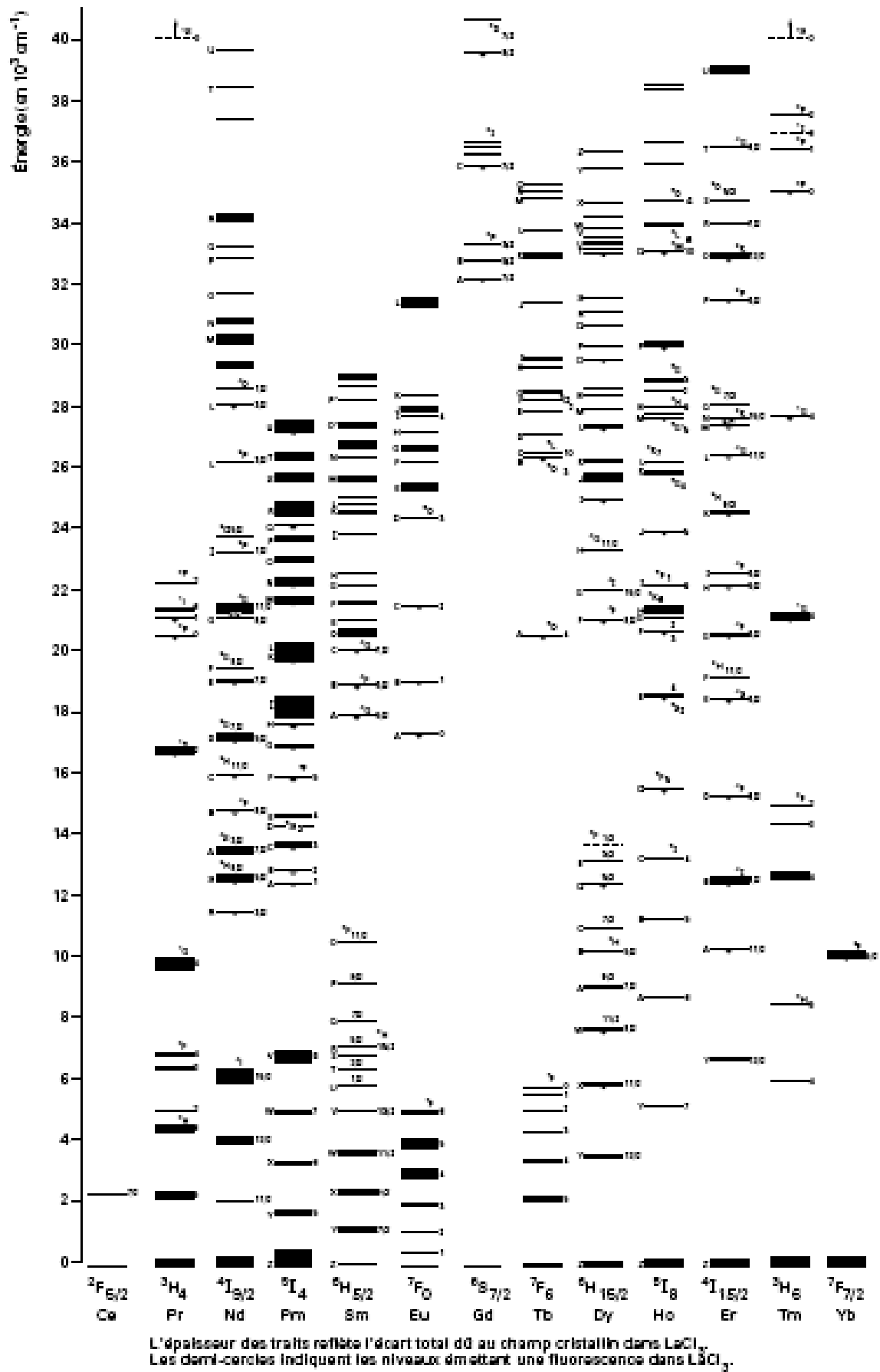


Figure I-16 : Niveaux d'énergie des ions de terre rares trivalents [Dieke 1968]

## Règles de sélection des transitions électroniques

Pour que les transitions électroniques se produisent, la longueur d'onde d'excitation, l'énergie de vibration des phonons du réseau hôte et les écarts d'énergie entre les niveaux ne sont pas les seuls paramètres régissant les transitions optiques. Qu'il s'agisse d'excitation ou d'émission, le passage du système entre états d'énergies quantifiées est soumis à un certain nombre de règles dites *règles de sélection*.

Pour comprendre l'origine de ces règles, il faut revenir à la représentation la plus élémentaire d'une onde optique, à savoir l'association de deux champs magnétique et électrique orthogonaux, se propageant dans la direction perpendiculaire au plan formé par les deux champs. Dès lors, les transitions optiques peuvent être appréhendées en termes d'interactions dipôle-dipôle dépendants des champs électrique et magnétique de l'onde optique impliquée. L'hamiltonien rendant compte de ces interactions comporte donc deux contributions :

- un opérateur anisotrope impair dit *opérateur dipolaire électrique*  $\mu_{DE}$
- un opérateur isotrope pair dit *opérateur dipolaire magnétique*  $\mu_{DM}$

Ces bases très sommaires permettent d'introduire un certain nombre de règles – dites règles de Laporte - régissant les transitions électroniques entre un état initial  $i$  et un état final  $f$ .

Une première catégorie de règles s'applique aux transitions électroniques de manière générale, qu'elles mettent en jeu des niveaux énergétiques des orbitales 4f ou non. Ces règles sont les suivantes :

- l'intensité du signal de la transition est proportionnel à l'intégrale  $\Psi$  de recouvrement des fonctions d'ondes  $\psi_i$  et  $\psi_f$ , respectivement associées aux états  $i$  et  $f$ :

$$\Psi = \int \psi_f^* \mu \psi_i d\tau \text{ avec } \mu = \mu_{DE} + \mu_{DM}$$

La non nullité de cette intégrale est obtenue si la transition électronique est réalisée entre deux états de même spin ( $\Delta s=0$ ).

- $\mu_{DE}$  étant impair, les transitions dipolaires électriques ne sont permises que si  $\psi_i$  et  $\psi_f$  sont de parités opposées ( $\Delta l=2n+1$ );  $\mu_{DM}$  étant pair, les transitions dipolaires magnétiques ne sont permises que si  $\psi_i$  et  $\psi_f$  sont de mêmes parités ( $\Delta l=2n$ ).

Dans le cas des ions lanthanides, le couplage spin-orbite est prononcé. Ceci conduit à introduire un certain nombre de règles supplémentaires qui concernent uniquement les transitions mettant en jeu les niveaux d'énergie relatifs aux configurations  $4f^N$ . En principe, ces transitions se produisant entre états de même parité, les transitions de type dipolaires électriques sont dites interdites au premier ordre tandis que les transitions dipolaires magnétiques sont permises au premier ordre du moment qu'elles respectent les règles de sélection. Dans la pratique, certaines transitions interdites sont malgré tout observées : elles sont dites permises au second ordre.

En effet, sous certaines conditions (par exemple, dans le cas de sites d'accueil non centrosymétriques des ions terre rare), les interdictions peuvent être partiellement levées par un mélange de parité des configurations  $4f^N$  avec des configurations de parité opposée et d'énergie plus élevée ( $4f^{N-1}5d$ ,  $4f^{N-1}nl$ ). Le couplage spin-orbite fort dans le cas des orbitales  $4f$ , les termes impairs de l'hamiltonien du champ cristallin (dans le cas d'un site non centrosymétrique) et les vibrations de symétrie impaire du réseau hôte sont à l'origine de ces phénomènes.

Les règles de sélection sont alors élargies et sont récapitulées dans le tableau donné ci-après (**Table I-4**). Il faut préciser que le couplage spin-orbite conduit au mélange des termes ayant même valeur de  $J$  ( $J$ -mixing) : les règles sur les moments  $S$  et  $L$  ne sont que partiellement respectées.

**Table I-4:** Règles de sélection régissant les transitions électroniques dans les lanthanides

	Transitions dipolaires magnétiques	Transitions dipolaires Electriques
Règles sur le nombre quantique orbital $l$	$\Delta l=0, \pm 2, \pm 4$	$\Delta l= \pm 1, \pm 3$
Règles sur le moment de spin total $S$	$\Delta S=0$	$\Delta S=0$
Règles sur le moment orbital total $L$	$\Delta L=0$	$\Delta L \leq 2l$
Règles sur le moment total $J$	$\Delta J=0, \pm 1$ Avec la transition $J=0 \leftrightarrow J'=0$ interdite	$\Delta J \leq 2l$ Avec : si $J=0$ , $\Delta J=\pm 2, \pm 4$

## Spectres d'excitation, spectres d'émission, déclins de luminescence

Lors de l'étude des propriétés de luminescence d'un composé, des spectres d'émission, des spectres d'excitation et des déclins de luminescence sont classiquement enregistrés.

Les *spectres d'excitation* permettent de visualiser l'ensemble des longueurs d'onde absorbées conduisant à l'émission d'une longueur d'onde donnée. La différence avec un spectre d'absorption classique, est que ce dernier présente toutes les longueurs d'onde absorbées : aussi bien celles donnant lieu à une désexcitation radiative (quelle que soit la longueur d'onde d'émission), que celles n'induisant pas de luminescence.

Les *spectres d'émission* rendent compte de l'ensemble des longueurs d'onde émises pour une excitation à une longueur d'onde donnée. Les spectres d'émission correspondant aux transitions 4f-4f des lanthanides sont constitués de raies fines. Dans le cas des lanthanides, les orbitales 4f étant écrantées par les orbitales 5s et 5p, ce sont ces dernières qui sont impliquées dans les liaisons et non les orbitales 4f, elles sont donc très peu sensibles aux fluctuations dynamiques (couplage électron-phonon faible) ou statiques de l'environnement. Par conséquent, les transitions 4f-4f n'induisent pas de modification de liaison. Or ce sont ces modifications qui sont en général à l'origine de l'élargissement des signaux de luminescence donnant lieu à des bandes d'émission.

Les *déclins de luminescence* sont obtenus en suivant l'évolution de l'intensité du signal émis pour une transition donnée en fonction du temps. Ils rendent compte du temps nécessaire pour dépeupler les niveaux excités : on parle de « durée de vie ». Les durées de vie sont inversement proportionnelles à la probabilité de la transition considérée. Dans le cas d'une transition permise (probabilité élevée), une durée de vie courte est attendue. Dans le cas d'une transition interdite, une durée de vie longue est attendue.

La probabilité de désexcitation est en réalité une somme de probabilités correspondant aux différents chemins de désexcitation possibles que l'on peut regrouper en deux catégories principales : les processus radiatifs et les processus non radiatifs (transferts résonants ou quasi-résonants, auto-extinction par concentration, transferts vers des niveaux pièges...). Dès



lors on définira une durée de vie radiative  $\tau_R$  et une durée de vie non radiative  $\tau_{NR}$  qui sont reliées comme suit :

$$1/\tau = 1/\tau_R + 1/\tau_{NR}$$

avec  $\tau$  la durée de vie mesurée.

Plusieurs durées de vie pourront exister si les ions sont localisés dans plusieurs types d'environnement, ou selon la nature des transferts mis en jeu. Dans ce cas, la durée de vie  $\tau_i$  et leur amplitude  $\alpha_i$  de pondération, relatives au site  $i$ , sont accessibles grâce au paramétrage des déclins avec des fonctions du type :

$$I(t) = \sum_i \alpha_i \exp(-t/\tau_i)$$

Jusqu'à présent, les notions portant sur la luminescence qui ont été introduite concernent tous les lanthanides. A cela s'ajoute des spécificités propres à chaque terre rare, en particulier en ce qui concerne la nature de leurs transitions optiques. C'est pourquoi les transitions caractérisant la luminescence des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  vont être brièvement présentées dans le prochain paragraphe.

### Luminescence de l'ion $\text{Eu}^{\text{III}}$

L'euporium est un lanthanide de numéro atomique  $Z=63$ . Sa configuration électronique est  $[\text{Xe}] 4f^7 5d^0 6s^2$ . L'ion  $\text{Eu}^{\text{III}}$  est donc de configuration  $[\text{Xe}] 4f^6 5d^0 6s^0$ . Les transitions électroniques mises en jeu dans le cadre de la luminescence de l'ion  $\text{Eu}^{\text{III}}$  sont reportées dans la **Table I-5** donné ci-après. Leur nature y est également précisée.

**Table I-5:** Transitions optiques et nature de ces transitions au sein de l'ion  $\text{Eu}^{\text{III}}$  occupant un site centro-symétrique. Les transitions sont données du haut vers le bas du tableau par ordre décroissant d'énergie (ordre croissant de longueur d'onde)

Absorption		Emission	
Transition	Nature	Transition	Nature
${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$	Dipolaire électrique	${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$	Interdite
${}^7\text{F}_1 \rightarrow {}^5\text{L}_6$	Interdite	${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$	Dipolaire magnétique
${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_3$	Interdite	${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$	Dipolaire électrique
${}^7\text{F}_1 \rightarrow {}^5\text{D}_3$	Dipolaire électrique	${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$	Interdite
${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$	Dipolaire électrique	${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$	Dipolaire électrique
${}^7\text{F}_1 \rightarrow {}^5\text{D}_2$	Dipolaire magnétique	${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_5$	Interdite
${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$	Dipolaire magnétique	${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_6$	Dipolaire électrique
${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_0$	Interdite		
${}^7\text{F}_1 \rightarrow {}^5\text{D}_0$	Dipolaire magnétique		

Classiquement dans les oxydes, les transitions radiatives s'effectuent à partir du niveau  $^5D_0$  vers le multiplet fondamental  $^7F_J$ . Il arrive que de faibles émissions à partir des niveaux  $^5D_2$  ou  $^5D_1$  soient visibles ; elles ne le sont que pour de très faibles concentrations en raison des phénomènes de relaxation croisée, et pour des réseaux hôtes présentant des phonons d'énergie appropriée (faible).

Nous ne traiterons pas ici en détail de chacune des transitions  $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ . Nous le ferons au moment de la présentation des spectres de luminescence de nos composés, ce qui clarifiera la démarche d'interprétation des résultats expérimentaux.

### 1.5.2 La photocatalyse au sein de matériau à base de $TiO_2$

Pour comprendre les spécificités des processus photocatalytiques impliquant des matériaux à base de  $TiO_2$ , il est nécessaire de commencer par définir un certain nombre de termes relatifs à cette discipline. Ensuite, les mécanismes relatifs aux propriétés photocatalytiques de  $TiO_2$  seront détaillés.

#### 1.5.2.1 Terminologie

La catalyse est un processus par lequel un composé dénommé catalyseur accélère une réaction thermodynamiquement favorable mais cinétiquement lente. Le catalyseur est entièrement régénéré à la fin de ce processus. Si des photons sont impliqués dans ce processus, on parle alors de photocatalyse. Lorsque les mécanismes photocatalytiques impliquant des photons se produisent à la surface d'un catalyseur, il s'agit de *photocatalyse hétérogène*. Dans la plupart des cas, les catalyseurs mis en jeu sont des semiconducteurs.

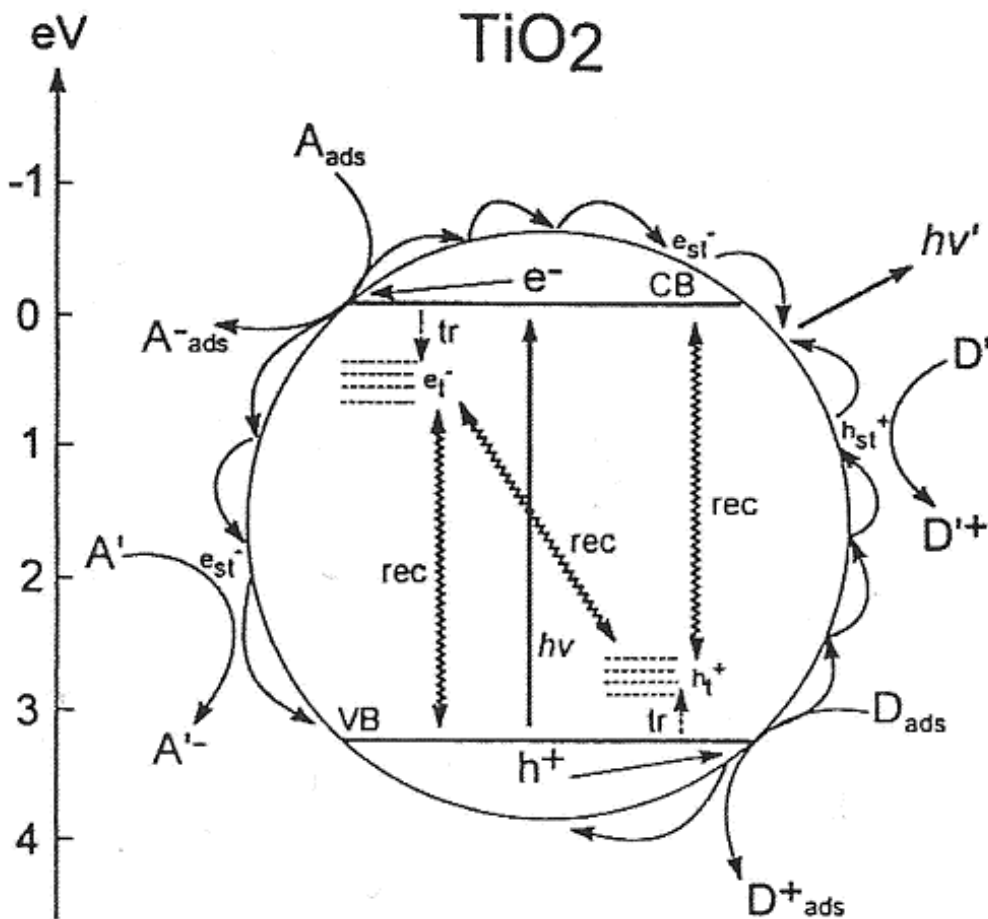
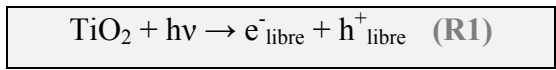
Selon le mode d'excitation initial, on distingue deux catégories de réactions photocatalytiques. Si la photoexcitation initiale se produit sur une molécule adsorbée qui va ensuite réagir avec le catalyseur dans son état fondamental, on parle de photoréactions catalysées. Lorsque la photoexcitation prend place directement dans le catalyseur, qui transférera ensuite son excitation (*via* des transferts de charge ou d'énergie) à une molécule adsorbée, on parlera alors de photoréactions sensibilisées.

$TiO_2$  est l'un des acteurs principaux de la photocatalyse hétérogène. Par conséquent, dans le prochain paragraphe, les mécanismes relatifs à ce type de catalyse seront détaillés.

### I.5.2.2 Mécanismes généraux de la photocatalyse hétérogène

Dans le cas de la photocatalyse hétérogène mettant en jeu des semiconducteurs et des photoréactions sensibilisées, l'absorption d'un photon d'énergie supérieure ou égale à l'énergie de la bande interdite entraîne le passage d'un électron  $e^-_{\text{libre}}$  de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC), ce qui crée simultanément un trou  $h^+_{\text{libre}}$  dans la bande de valence (**Réaction 1**). Les paires  $e^-_{\text{libre}}/h^+_{\text{libre}}$  ainsi créés sont appelées excitons.

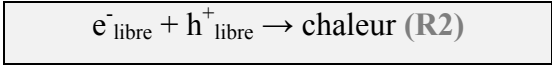
Remarque : l'ensemble des équations bilan présentées dans ce manuscrit – ayant trait avec les processus photocatalytiques, la formation de radicaux à partir de matériaux à base de  $\text{TiO}_2$  –, ont été extraites des publications suivantes : Archer 2008, Berger 2005, Fujishima 2008, Hoffmann 1995.



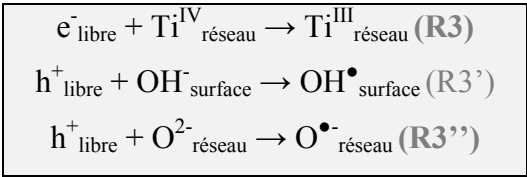
**Figure I-17** : Schéma représentant les principaux événements photophysiques se produisant dans une particule de semiconducteur tel que  $\text{TiO}_2$  ( $e_{\text{st}}$  signifie self trapped) [Archer 2008]

Une fois les charges générées, on distingue trois possibilités de désexcitation du système (Figure I-17) :

- Les  $e^-_{\text{libre}}$  et les  $h^+_{\text{libre}}$  peuvent se recombiner directement en libérant de la chaleur (Réaction 2).

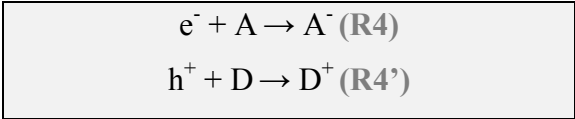


- A la surface des cristallites, il existe une forte densité de sites correspondant à des défauts du réseau, et des états dits de surface. Les porteurs de charge peuvent y être piégés : on parlera d' $e^-_{\text{piégé}}$  et  $h^+_{\text{piégé}}$  (Réactions 3, 3' et 3'').



Une fois libérés, ces derniers peuvent soit se recombiner avec d'autres porteurs de charges préalablement piégés ou non (en libérant de la chaleur (Réaction 2) ou par émission de photon), soit réagir avec des donneurs ou accepteurs d'électrons (Réaction 4 et 4').

- Les charges (libres ou dé-piégées) peuvent migrer vers la surface et initier des réactions redox avec des espèces présentes dans les pores ou adsorbées. Le bas de la bande de conduction détermine le potentiel de réduction des électrons, le haut de la bande de valence détermine le potentiel d'oxydation des trous. Une espèce présentant un potentiel redox supérieur au potentiel de réduction des électrons sera considérée comme accepteur d'électrons (A) (Réaction 4). Une espèce ayant un potentiel redox inférieur au potentiel d'oxydation des trous sera considérée comme donneur d'électrons (D) (Réaction 4').



Ces trois chemins de désexcitation sont en compétition les uns avec les autres. La probabilité d'occurrence de chacun d'eux dépend des conditions expérimentales (température, nature du milieu environnant (vide, présence ou non d'eau ou de dioxygène), pH du milieu

(s'il s'agit d'un liquide), fluence de la source lumineuse, potentiel redox des composés à dégrader...) mais aussi de la nature et de la quantité de défauts présents dans le matériau.

Dans le cas de TiO<sub>2</sub>, la présence de dioxygène et d'eau dans le milieu environnant va être déterminante pour favoriser l'une ou l'autre des réactions citées, mais aussi au niveau du type de réactions interfaciales pouvant se produire. La prochaine partie va donc être consacrée aux mécanismes photocatalytiques spécifiques à ces conditions expérimentales.

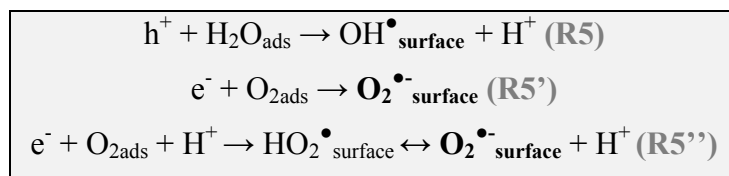
### *1.5.2.3 Photoactivité de TiO<sub>2</sub> en présence de molécules d'O<sub>2</sub> et/ou H<sub>2</sub>O*

Dans de nombreux cas, la présence de dioxygène et d'eau s'est révélée décisive du point de vue de l'amélioration des propriétés photocatalytiques. Les principaux modes d'action de ces molécules vis-à-vis des propriétés photocatalytiques vont donc être décrits ci-après.

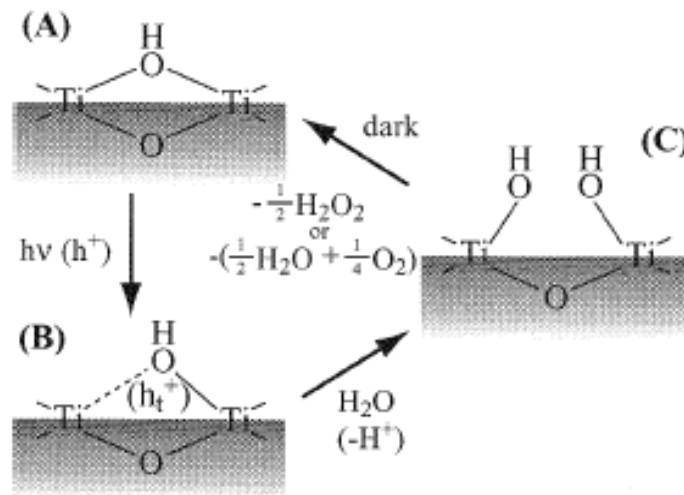
#### Formation d'espèces oxygénées réactives

En présence de molécules O<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O, il se produit un certain nombre de réactions conduisant à la formation d'espèces hautement réactives qui permettent d'accroître l'efficacité photocatalytique de TiO<sub>2</sub> [Hoffman 1995, Litter 1999, Fujishima 2008].

Dans un premier temps, il peut se produire une adsorption de molécules d'eau et/ ou de dioxygène (**Réaction 5 et 5''**).



L'adsorption d'eau au niveau de lacunes d'oxygène conduit à l'augmentation du nombre de groupements hydroxyles de surface par un mécanisme décrit par Sakai *et al.* (**Figure I-18**) [Sakai 2003]. C'est ce processus qui donne à TiO<sub>2</sub> son caractère « super-hydrophile » sous irradiation UV.

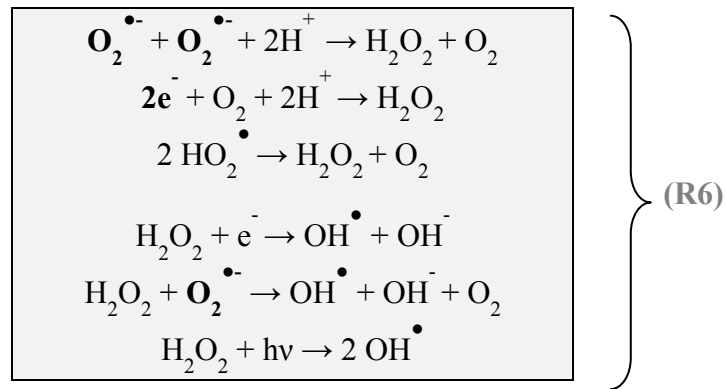


**Figure I-18 :** Modélisation du processus d’adsorption-désorption d’eau à la surface de TiO<sub>2</sub> [Sakai 2003]

Dans ce cas, l’adsorption d’eau – à l’origine de la formation de groupements hydroxyles supplémentaires et donc des propriétés de superhydrophilie – nécessite la consommation de trous. De fait, jusqu’à ce que la quantité de groupements hydroxyles de surface ait atteint son niveau maximal, l’adsorption d’eau est en compétition – vis-à-vis de la capture des trous – avec le mécanisme de formation de radicaux OH<sup>•</sup> (**Réaction 3’**).

Une fois la surface saturée en groupements hydroxyles, les autres processus impliquant les trous (capture, oxydation...) ont à nouveau le champ libre. L’adsorption d’eau présente donc le double bénéfique suivant : elle permet non seulement d’augmenter le nombre de sites de formation d’OH<sup>•</sup>, mais aussi de libérer des protons H<sup>+</sup> qui vont jouer ensuite un rôle dans la formation de nouvelles espèces oxygénées oxydantes (**Réaction 5**).

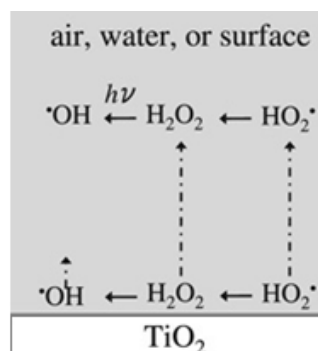
L’adsorption de dioxygène conduit à la formation de radicaux superoxydes O<sub>2</sub><sup>•-</sup> (**Réaction 5’ et 5’’**). Ces groupements agissent comme des pièges et augmentent ainsi la durée de vie des porteurs de charge. Ces groupements, en réagissant notamment avec les protons issus de l’adsorption de molécules d’eau, vont également être le point de départ principal de la formation d’espèces oxygénées fortement réactives (**Réactions 6**). Ceci permet d’accroître considérablement les rendements photocatalytiques.



Il faut noter qu'il existe deux points problématiques concernant ces réactions. Pour commencer, il existe une très grande inhomogénéité dans l'écriture de ces réactions selon les auteurs. L'une des principales raisons provient du fait que l'on ne sait pas toujours quelles espèces radicalaires sont adsorbées ou non.

Le second point concerne l'identification de l'espèce majoritairement oxydante. Ce rôle a longtemps été dévolu aux radicaux  $\text{OH}^{\bullet}$ . D'après *Fujishima et al.*, ce ne serait pas toujours le cas. En réalité, les deux principales espèces oxydantes à considérer sont les radicaux  $\text{OH}^{\bullet}$  et les trous  $\text{h}^+$ . Dans certains cas, seule l'une de ces espèces peut agir. Dans d'autres cas, l'action sera combinée ( $\text{h}^+$  et  $\text{OH}^{\bullet}$ ) ou relayée ( $\text{h}^+$  puis  $\text{OH}^{\bullet}$ ). En ce qui concerne les radicaux  $\text{O}_2^{\bullet-}$ , bien que ces espèces puissent parfois initier des réactions d'oxydation, leur rôle est surtout cantonné à celui de pièges à  $\text{e}^-$  et d'intermédiaires réactionnels pour la formation des autres espèces oxygénées.

Finalement, les processus majoritaires vont dépendre des potentiels redox des composés à dégrader, mais aussi de leur localisation dans les pores, puisque les espèces neutres peuvent migrer plus que les espèces chargées (Figure I-19).



**Figure I-19** : Modélisation des espèces oxygénées actives produites à la surface de  $\text{TiO}_2$ . Les flèches en pointillés symbolisent leur distance de diffusion à partir de la surface : les espèces neutres  $\text{H}_2\text{O}_2$  et radicalaires  $\text{HO}_2^{\bullet}$  sont supposées pouvoir s'éloigner de manière plus importante de la surface que les radicaux  $\text{OH}^{\bullet}$ , hautement réactifs [Fujishima 2008]

Notons enfin que les espèces réactives oxygénées décrites jouent avant tout le rôle d'initiateurs. Une fois les radicaux organiques formés, leur dégradation pourra se poursuivre directement par réaction avec les molécules d'O<sub>2</sub>.

### Action sur la recombinaison des porteurs de charge

Le contact entre un semiconducteur et une autre phase (liquide, gaz ou métal) entraîne aux interfaces une redistribution des porteurs de charges (mobiles ou piégés) et la formation d'une double couche de charges à la manière d'une jonction pn. Dans le cas de TiO<sub>2</sub>, il existe un certain nombre d'états de surface favorisant la capture d'électrons : la surface se retrouve négativement chargée dans le cas de l'adsorption d'O<sub>2</sub>, positivement chargée dans le cas d'adsorption d'H<sub>2</sub>O. Pour assurer l'électroneutralité, il se forme une couche de surface intermédiaire, de signe opposée, appelée couche de déplétion si la surface est chargée négativement (O<sub>2</sub>), couche d'accumulation si la surface est chargée positivement (H<sub>2</sub>O).

La formation de couches chargées a pour conséquence un déplacement des potentiels électrostatiques associés aux frontières des bandes de conduction et de valence : on parle de courbure de bande (Figure I-20).

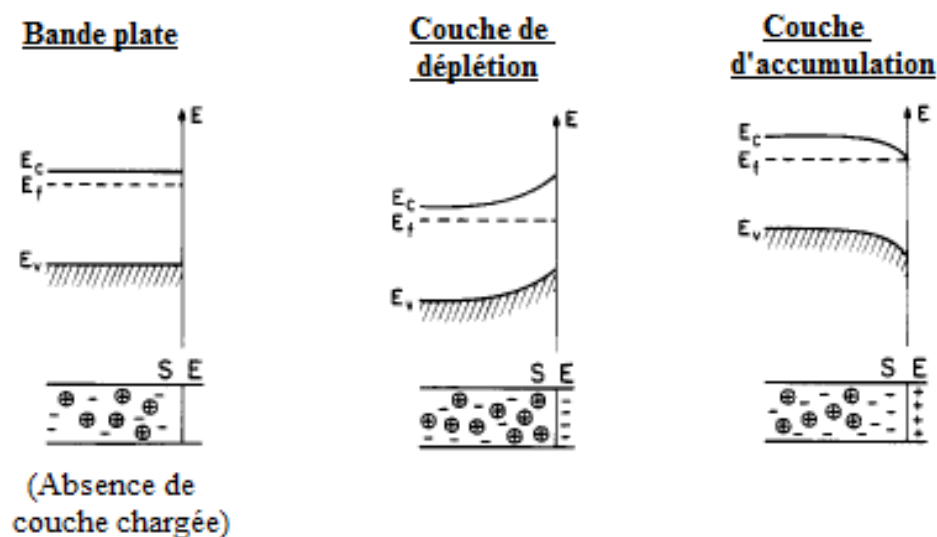
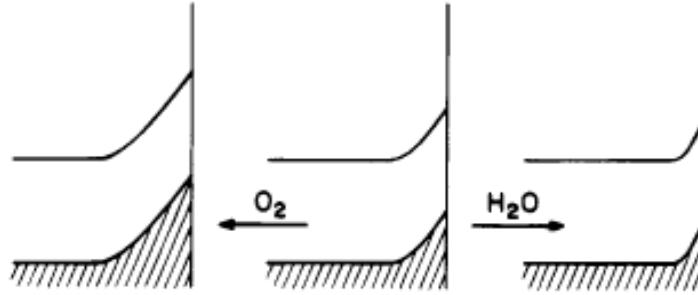


Figure I-20 : Schéma représentant la courbure de bande en fonction du signe de la couche de surface chargée

Dans TiO<sub>2</sub>, cette courbure agit à la manière d'un puits de potentiel vis-à-vis des charges piégées. L'orientation de la courbure dépend du type de couche formée et donc des espèces adsorbées (Figure I-21).





**Figure I-21** : Schéma représentatif des modifications de la courbure de bande en présence de molécules d'O<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub>O adsorbées [Linsebigler 1995]

L'adsorption de molécules d'eau conduit à un abaissement de la courbure, ce qui facilite le retour des électrons piégés dans la bande de conduction de cœur. Les phénomènes de recombinaison sont ainsi favorisés, ce qui entraîne une perte d'efficacité en terme de photoactivité. En réalité, cet inconvénient est largement contrebalancé par la participation des molécules d'eau à la formation d'espèces réactives.

En présence d'O<sub>2</sub>, il se produit au contraire une élévation de la courbure. Les phénomènes de recombinaison sont ainsi défavorisés au profit des processus de capture des électrons et de transferts interfaciaux.

#### Accroissement du nombre de porteurs de charges séparés

Une fois générés, les porteurs de charge mettent environ 10<sup>-12</sup>s à atteindre la surface [Archer 2008], puis, selon le cas, de 10<sup>-3</sup>s à 10<sup>-10</sup>s pour réagir en surface [Linsebigler 1995, Fujishima 2008]. Les phénomènes de recombinaison mettent en moyenne 10<sup>-6</sup>s à se produire. Il s'en suit une compétition entre les processus de recombinaison et de transferts interfaciaux qui diminue l'efficacité photocatalytique. Pour augmenter les transferts de charge interfaciaux, l'une des possibilités est d'accroître la durée de vie et le nombre de porteurs de charge. C'est à ce niveau que la capture des porteurs de charge intervient.

Les temps de capture et de relaxation des porteurs de charge sont différents selon qu'il s'agit d'e<sup>-</sup><sub>libre</sub> ou de h<sup>+</sup><sub>libre</sub> :

- Pour les e<sup>-</sup><sub>libre</sub>, les données sont assez variables. La capture des e<sup>-</sup><sub>libres</sub> au niveau du réseau cationique, s'effectuerait entre 10<sup>-10</sup>s [Hoffman 1995] et 10<sup>-13</sup>s [Fujishima

**2008]** et la durée de relaxation donnée par *Fujishima et al.* est de  $10^{-10}$ s [**Fujishima 2008**].

- Pour les  $h^+$ <sub>libre</sub>, les temps de capture vont de  $10^{-8}$  à  $10^{-9}$ s [**Archer 2008, Hoffman 1995**] à  $10^{-13}$ s [**Fujishima 2008**], le temps de relaxation serait de  $10^{-9}$ s [**Fujishima 2008**].

Les temps relatifs à la capture des  $h^+$ <sub>libre</sub> sont généralement plus longs que ceux correspondant à la capture des  $e^-$ <sub>libre</sub>. Il en résulte un découplage temporel quant à la disponibilité des porteurs de charge. De plus, la capture des porteurs de charge est souvent plus rapide que leur recombinaison. Tout ceci fait que les transferts interfaciaux peuvent être accrus par le biais de pièges.

A  $T > 140$ K et sous vide, du fait de l'agitation thermique, les électrons ne restent pas piégés au niveau des sites  $Ti^{III}$  et repartent rapidement dans la bande de conduction. La répulsion coulombienne ne permet pas la coexistence avec un nouvel électron dans la bande de conduction. Dans ces conditions, il ne peut y avoir au maximum qu'une paire  $e^-/h^+$  dissociée par particule.

Sous oxygène, l'adsorption d' $O_2$  permet de capturer des électrons pour former des radicaux  $O_2^{\bullet-}$ . Le temps de relaxation au niveau de ces pièges est bien plus long qu'au niveau des sites  $Ti^{3+}$  : jusqu'à 50s d'après *Ishibashi et al.* [**Ishibashi 2000**]. Or la localisation des électrons au niveau des radicaux superoxydes permet de limiter leurs interactions. Ce n'est plus la répulsion coulombienne qui limite le nombre de paires  $e^-/h^+$  dissociées mais le nombre de sites d'adsorption d' $O_2$ . Selon *Berger et al.* [**Berger 2005**], le nombre de paires  $e^-/h^+$  dissociées est dix fois plus important en présence de dioxygène. La présence d' $O_2$  permet donc d'accroître le nombre et la durée de vie des porteurs de charges séparés.

Dans cette partie, ont été montrés quelques uns des principaux mécanismes photocatalytiques inhérents à  $TiO_2$ . L'une des informations essentielles est que les cinétiques de réaction associées à chacun des processus cités sont différentes, en témoigne le schéma présenté par *Fujishima et al.* donné ci-après (**Figure I-22**) [**Fujishima 2008**].

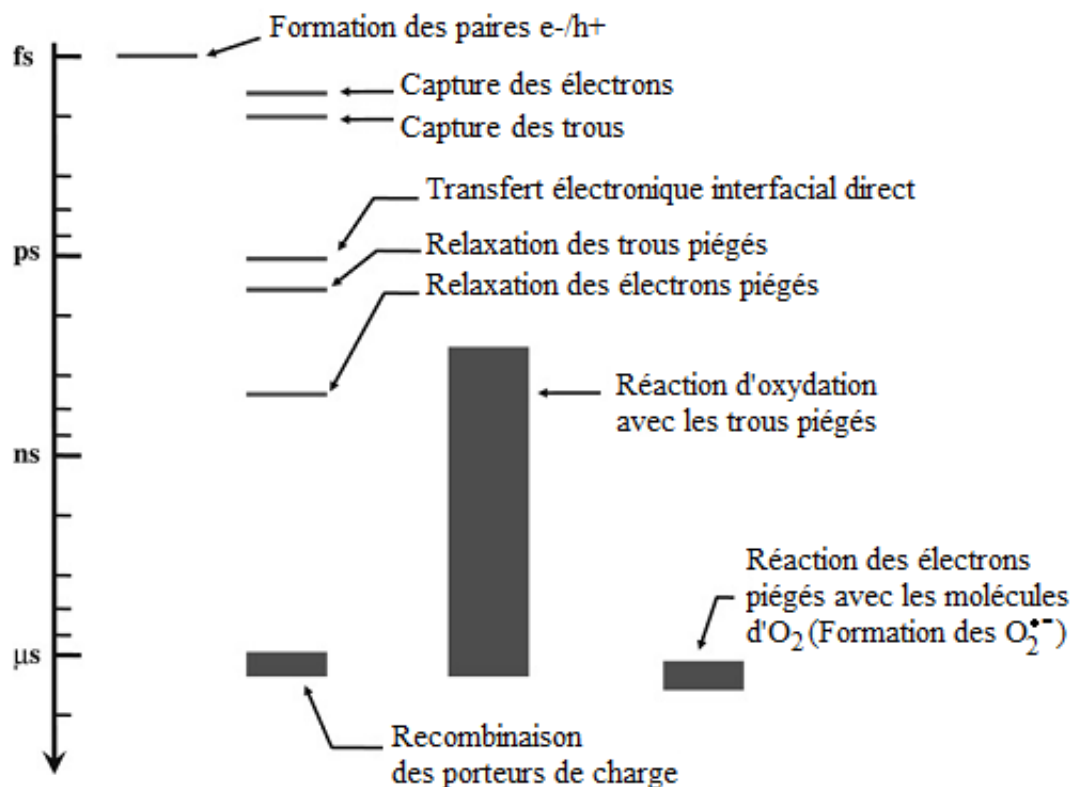


Figure I-22 : Diagramme représentant les temps caractéristiques associés aux différents évènements impliqués dans les processus photocatalytiques [Fujishima 2008]

Certains évènements nécessitant un certain temps à se mettre en place, d'autres chemins de désexcitation disparaissant (saturation irréversible de pièges, consommation de tous les réactifs à photodégrader...), il peut donc exister une évolution temporelle des probabilités relatives à chaque évènement. Cette évolution va s'en ressentir au niveau de l'expression de certaines grandeurs ou propriétés dépendantes du mécanisme de création des paires  $e^-/h^+$ . On peut par exemple citer les variations du photo-courant liées aux transferts interfaciaux [Xie 2005].

La sensibilisation de la luminescence des ions étant elle-même dépendante du processus de génération des paires  $e^-/h^+$ , Song *et al* assimilant même les niveaux des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  à des pièges [Song 2003], on peut donc s'attendre à ce que la luminescence de ces ions soit elle-même en compétition avec les autres chemins de désexcitation cités, et donc avec la photocatalyse.

## I.6 Objectifs de la thèse

L'objectif de la thèse est – rappelons le – d'étudier :

- l'incorporation d'ions terre rare au sein de matériaux mésoporeux semi-cristallins
- la relation entre le milieu extérieur/la surface/la réactivité de surface et les propriétés de luminescence.

Les films mésoporeux  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$  sont apparus être d'excellents candidats pour réaliser cette étude puisque :

- des phénomènes compétitifs entre luminescence et photocatalyse sont susceptibles de se produire
- si la compétition évoquée a bien lieu, la mésoporosité – en exacerbant la surface spécifique d'un matériau, paramètre clé vis-à-vis des performances photocatalytiques – y joue très certainement un rôle essentiel.

L'influence d'une propriété sur l'autre sera dépendante de la structure du matériau. Par conséquent, la mise en évidence d'une relation entre la sensibilisation de la luminescence des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  et l'activité photocatalytique éventuelle des films mésoporeux nécessitera, en amont, un bon contrôle des caractéristiques structurales des films et une connaissance approfondie de ces systèmes.

Ce manuscrit sera donc découpé en trois grandes parties qui correspondent aux trois principaux objectifs de notre travail :

- la première partie sera dédiée à la synthèse des films mésoporeux  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$  et  $\text{ZrO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$ .
- la seconde partie traitera de la caractérisation des films mésoporeux à travers trois axes principaux : l'examen des effets de l'incorporation des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  sur la structure des films, l'étude des propriétés de luminescence et la localisation des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  au sein des films mésoporeux.
- la troisième partie sera consacrée à l'étude des corrélations existant entre luminescence et activité photocatalytique.

A l'issue de ce travail de ce travail, notre volonté est de répondre à la question suivante : peut-on utiliser les ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  – incorporés dans les parois des films mésoporeux – comme sondes pour livrer des informations sur les réactions se produisant à la surface des pores ?



## Chapitre II

---

# ELABORATION DES MATERIAUX

---



Dans cette partie sont détaillés tous les aspects « techniques » relatifs à l'élaboration et à la caractérisation des matériaux  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$  et  $\text{ZrO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$  étudiés.

Dans un premier temps, tous les matériaux synthétisés seront recensés. Puis, en complément des notions générales introduites dans le premier chapitre, une description plus détaillée des différentes étapes d'élaboration des films mésoporeux sera donnée en tenant compte des spécificités de nos conditions de synthèse (précurseurs, traitements thermiques...).

Dans un second temps, les principes généraux et les appareillages des techniques de caractérisation employées seront présentés.

## II.1 Récapitulatif des matériaux synthétisés

Les films mésoporeux  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$  et  $\text{ZrO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$  ont été synthétisés pour différentes concentrations en ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  et deux traitements thermiques différents.

Dans le cas de la variation du taux d'ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$ , l'objectif visé est d'avoir une vision plus fine des effets de l'ajout d'ions terre rare sur la structure et les propriétés optiques des films mésoporeux. Cela permet notamment de mettre en évidence des taux à partir desquels se produit une diminution de l'intensité du signal d'émission, phénomène mieux connu sous le nom d'extinction par concentration.

Pour sélectionner les températures de travail, nous nous sommes référés aux travaux de *Crepaldi et al.* [**Crepaldi 2003<sup>a,b</sup>**]. D'après les auteurs – dont l'objectif était l'élaboration de films mésoporeux à base de  $\text{TiO}_2$  – les parois de leurs films sont :

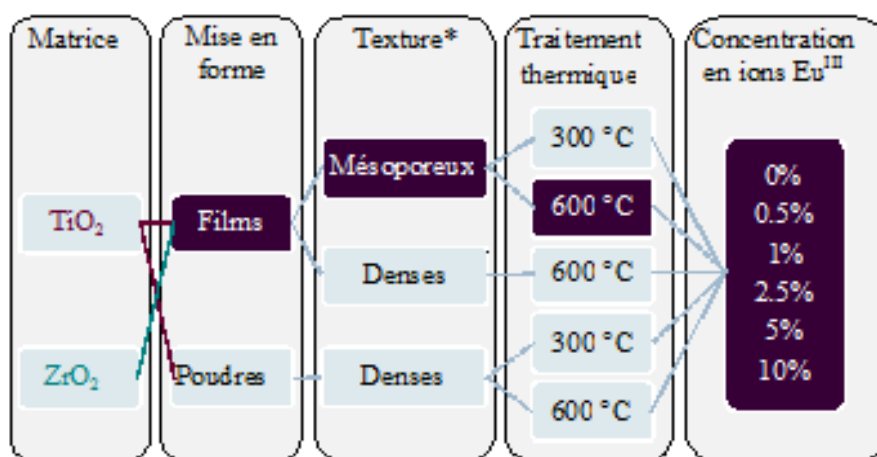
- amorphes à 300°C
- totalement cristallisées à partir de 500°C

A 730°C, la mésoporosité est perdue. Une étude bibliographique préliminaire nous a conduits à considérer la possibilité de modifications des températures de cristallisation sous l'effet de l'ajout d'ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  au sein de telles matrices. Par conséquent, nous avons choisi de travailler à deux températures qui initialement correspondent à des états cristallins différents : 300 et 600°C. La seconde température a été sélectionnée par compromis entre les 500°C et 730°C évoqués précédemment, mais aussi de manière à permettre le départ d'éventuels résidus chlorés (oxychlorures).



Parallèlement aux films mésoporeux, nous avons réalisé des films et poudres (uniquement des poudres  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$ ) non mésoporeux, dits denses. L'objectif est de pouvoir isoler les effets liés à la mise en forme et à la porosité. De plus, les films denses ont également servi de référence, notamment pour l'ellipsométrie qui, pour une composition donnée, nécessite la connaissance de l'indice de réfraction du film dense pour accéder au volume poreux du film texturé.

Tous les matériaux synthétisés au cours de notre travail sont récapitulés dans la figure donnée ci-après (Figure II-1).



**Figure II-1** : Récapitulatif des matériaux synthétisés au cours de notre travail. La texture fait référence à la mise en forme « interne » (présence ou non de porosité) du matériau par opposition à la mise en forme « externe » (films, poudres...). Le terme dense signifie non poreux.

## II.2 Description des protocoles de synthèse

Tous les matériaux ont été réalisés par voie sol-gel au Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris (LCMCP). Depuis deux décennies, les films mésoporeux d'un grand nombre d'oxydes métalliques ont été produits dans ce laboratoire.

### II.2.1 Synthèse des films mésoporeux $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$ et $\text{ZrO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$

Le protocole de synthèse suivi a été extrait de la publication de *Crepaldi et al.* [Crepaldi 2003<sup>a,b</sup>]

Les réactifs utilisés ainsi que leurs proportions sont décrits dans les **Tables II-1**. – Dans le cas des films mésoporeux, la préparation des solutions mères débute avec la dissolution de l’agent structurant – ici du pluronic F127<sup>3</sup> (Aldrich) – dans de l’éthanol. Pour améliorer la dissolution du tensioactif, la solution est chauffée pendant quelques minutes à 80°C dans une étuve. Le précurseur inorganique (soit du tétrachlorure de titane TiCl<sub>4</sub> (Fluka) pré-dilué dans de l’éthanol ou du tétrachlorure de zirconium ZrCl<sub>4</sub> (Fluka), selon la matrice désirée) est alors ajouté au mélange F127/Ethanol. Dans le cas des films denses, le précurseur est directement dissous dans l’éthanol.

Par la suite, les étapes suivies sont similaires quels que soient les films synthétisés : du chlorure d’euporium hexa hydraté EuCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (Aldrich) est ajouté dans des proportions dépendant du taux final escompté (**Tables II-1**). De l’eau déminéralisée est alors ajoutée.

**Tables II-1** : Constituants et ratios utilisés pour la préparation des solutions mères

Matrice TiO <sub>2</sub>		Matrice ZrO <sub>2</sub>	
Réactifs	Proportions molaires relatives à TiCl <sub>4</sub>	Réactifs	Proportions molaires relatives à ZrCl <sub>4</sub>
Ethanol	40	Ethanol	40
Pluronic 127	5.10 <sup>-3</sup>	Pluronic 127	5.10 <sup>-3</sup>
TiCl <sub>4</sub> , 5EtOH	1	ZrCl <sub>4</sub>	1
EuCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0/ 0,005/ 0,01/ 0,025/ 0,05 et 0,01	EuCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0/ 0,005/ 0,01/ 0,025/ 0,05 et 0,01
H <sub>2</sub> O	10	H <sub>2</sub> O	10

En ce qui concerne le solvant, l’éthanol a été sélectionné car il présente de bonnes propriétés de mouillabilité vis à vis des surfaces sur lesquelles les solutions doivent être déposées, mais aussi parce que les tensioactifs et précurseurs inorganiques ont une bonne solubilité dans ce milieu.

Pour ce qui est du choix des précurseurs inorganiques, des chlorures ont été sélectionnés par opposition à des alcoxydes car l’absence d’entités organiques facilite la préservation de la mésostructure lors du processus délicat de cristallisation, et ce malgré la finesse des parois [Fan 2008]. Lors du processus d’auto-assemblage de la mésophase\*, la présence de chlorures entraîne que la partie inorganique n’existe que sous forme de

<sup>3</sup> Tensioactif de formule PEO<sub>106</sub>-PPO<sub>70</sub>-PEO<sub>106</sub>

monomères ou d'oligomères de faible connectivité qui se comportent comme des briques élémentaires. Ces blocs vont interagir avec les tensioactifs pour s'organiser autour de la mésophase<sup>4</sup>. On parle d'assemblage coopératif. L'utilisation de chlorures conduit à des blocs s'adaptant mieux aux courbures de la mésophase (plus les blocs sont de dimension réduite, plus il est aisé d'épouser les courbures de la mésophase).

Une fois la solution préparée, les films sont mis en forme par trempage-retrait (dip-coating). Le dépôt se fait à la vitesse constante de  $3,2\text{mm.s}^{-1}$ , avec un taux d'humidité inférieur à 20%. Vient ensuite une étape de vieillissement à température ambiante à 60-70% d'humidité, pendant une nuit. Les films sont alors placés à l'étuve à  $130^\circ\text{C}$  pendant une journée. Ils subissent ensuite une calcination à  $300^\circ\text{C}$  pendant 3h (rampe de montée de  $10^\circ\text{C.min}^{-1}$ ). C'est au terme de ce traitement que sont obtenus les films mésoporeux dont les parois présentent un caractère morphe. Les films semicristallisés sont obtenus à l'issue d'un traitement thermique réalisé directement à  $600^\circ\text{C}$  pendant 10 min.

Un protocole similaire a été suivi pour la réalisation des films denses. La différence avec les films mésoporeux réside dans les étapes du traitement thermique appliqué : après dépôt de la solution mère (ne contenant pas de tensioactif) par dip-coating, dans les mêmes conditions de température, d'humidité et de vitesse de dépôt, les films sont alors directement traités à  $600^\circ\text{C}$  pendant dix minutes.

### II.2.2 Synthèse de poudres $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$

Afin d'élaborer des systèmes de référence aux propriétés optiques connues, des poudres  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$  ont également été synthétisées. Les protocoles suivis ont été extraits de la publication de *Gartner et al.* [**Gartner 1995**].

La réalisation du sol débute avec la réalisation d'un mélange de tétraéthoxyorthotitanate (TEOT) et d'éthanol. Après 30min, de l'eau additionnée d'acide nitrique est ajoutée au premier mélange. La solution est à nouveau laissée sous agitation pendant 30min au terme desquelles du nitrate d'euporium pentahydraté est introduit. Les valeurs des ratios TEOT/EtOH/H<sub>2</sub>O/HNO<sub>3</sub> sont 1/10/2/4. Des poudres ont été synthétisées avec et sans europium. Dans le cas des poudres avec europium, plusieurs concentrations ont été réalisées allant de 0,2% à 10%.

---

<sup>4</sup> Phase ségréguée constituée par des agents texturants (micelles, polymères, cristal liquide)

Une fois la solution obtenue, elle est laissée dans un bécher en téflon, sur un bain de sable chauffant, jusqu'à évaporation totale du solvant. Comme pour les films, deux types de poudres ont été obtenus en fonction du traitement thermique subi. Dans un premier temps, toutes les poudres ont été calcinées pendant 3h à 300°C (montée à 150°C/h). Dans un second temps, une partie des poudres a été placée directement à 600°C pendant 10 min.

### II.3 Mécanismes de formation des films mésoporeux

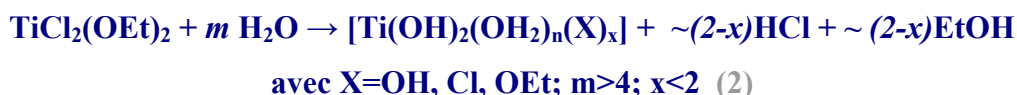
Dans cette partie, sont reprises les étapes importantes de la synthèse des films mésoporeux de TiO<sub>2</sub> et ZrO<sub>2</sub> non dopés afin d'expliciter les différents mécanismes mis en jeu pour obtenir de tels solides<sup>5,6</sup>.

#### *Préparation de la solution mère : hydrolyse*

La première partie de cette étape consiste à mélanger tensioactifs et précurseurs inorganiques dans de l'éthanol. A ce stade, les tensioactifs sont bien dispersés car pour le moment, leur concentration trop faible ne permet pas leur organisation. Quant aux tétrachlorures de titane et de zirconium, ces derniers vont subir une « alcoolyse » partielle (Equations 1, 1').

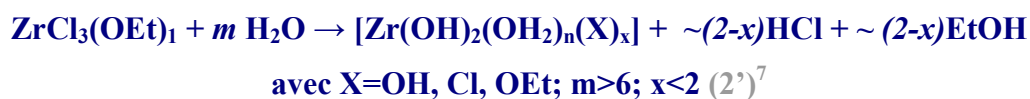


En raison de l'utilisation de chlorures, l'ajout d'eau conduit à une solution de pH très acide (proche de 0), condition nécessaire pour permettre la dissolution d'éléments d<sup>0</sup>. Du fait de cette forte acidité et de la charge formelle élevée des cations Ti<sup>IV</sup> et Zr<sup>IV</sup>, l'ajout d'eau aboutit à une hydrolyse spontanée (Equations 2, 2').



<sup>5</sup> Références inhérentes aux paragraphes sur l'hydrolyse et la condensation : Brinker 1990, Crepaldi 2003<sup>b</sup>, Grosso 2003, Jolivet 1994

<sup>6</sup> Références inhérentes aux paragraphes sur la formation de la mésostructure : Crepaldi 2001, 2003<sup>a,b,c</sup>, Grosso 2001, 2003, Soler-Illia 2006



La coordinence du titane est alors de 6 (octaédrique), celle du zirconium de 8 (anti-prismatique à base carrée). A ce stade, la forte acidité du milieu et la présence de ligands chlorés freine fortement, voire annihile toute condensation. Seuls de petits oligomères peuvent être formés.

### *Dépôt des films : formation des micelles et organisation de la mésophase*

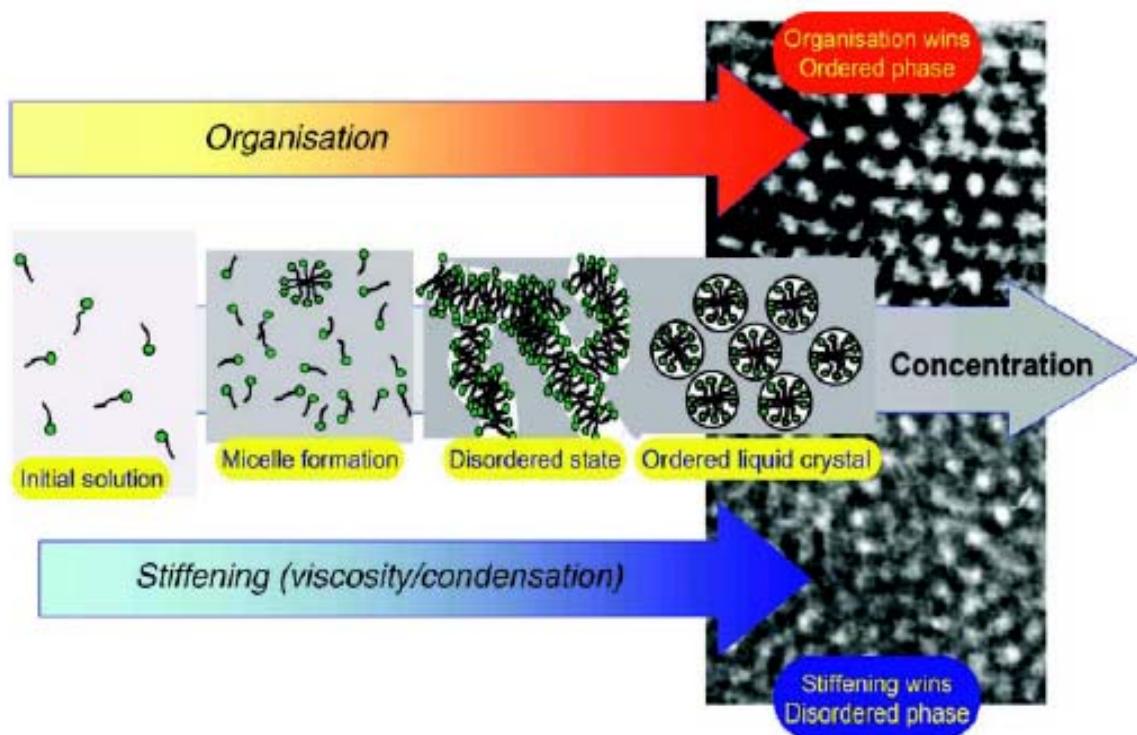
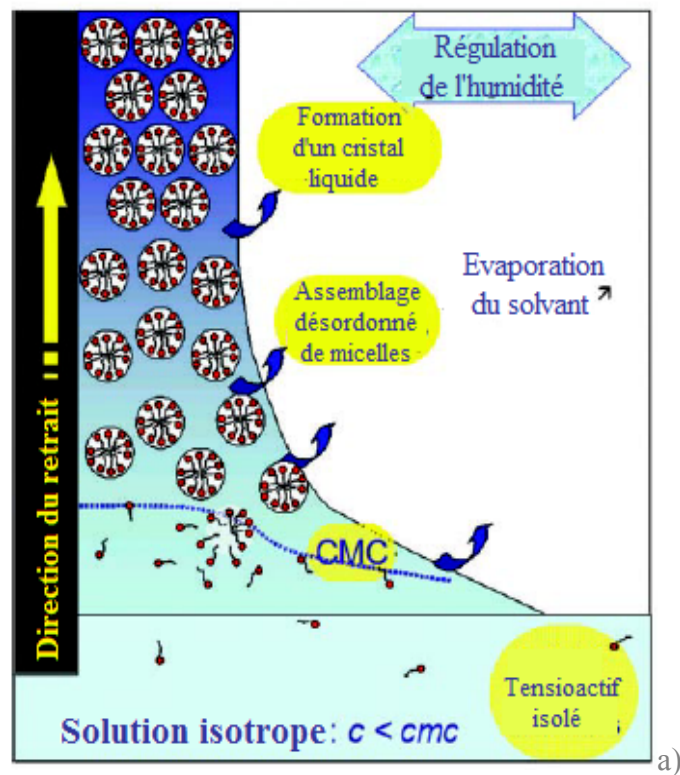
Comme nous l'avons décrit précédemment, une fois la solution mère réalisée, celle-ci est déposée par trempage retrait. Le dépôt s'effectue à vitesse constante et sous humidité contrôlée.

Dans un premier temps, l'éthanol s'évapore entraînant avec lui une partie de l'eau et de l'acide chlorhydrique. Dans un second temps, c'est au tour d'une vapeur constituée d'H<sub>2</sub>O et de HCl d'être libérée. Lors de ces étapes, lorsque le solvant s'évapore, la présence d'impuretés (fibres de papiers et autres poussières), en se gorgeant de l'humidité environnante, peut conduire à la formation de trous dans la couche. Un dépôt à faible humidité permet de limiter ce phénomène. Cela conduit également à une évaporation rapide du solvant ce qui favorise une meilleure homogénéité de l'épaisseur. Néanmoins, à l'issue de l'évaporation du solvant, le taux d'humidité doit être remonté pour permettre l'organisation de la mésophase.

Dans le cas de TiO<sub>2</sub>, l'évaporation du solvant permet de progressivement augmenter la concentration en tensioactifs et précurseurs inorganiques du milieu restant. Cette élévation de la concentration n'entraîne pas d'effet sur la condensation. La quantité d'ions Cl<sup>-</sup> suffit à inhiber les phénomènes de polymérisation. En revanche, lorsque la concentration micellaire critique est dépassée (**Figure II-2/a**), les tensioactifs s'assemblent pour former un premier réseau intermédiaire (**Figure II-2/b**). Il n'a pas été déterminé s'il s'agit de canaux désorganisés ou d'agrégats micellaires.

---

<sup>7</sup> Dédution de l'équilibre réactionnel de l'hydrolyse de ZrCl<sub>3</sub>(OEt) à partir de celui donné pour TiCl<sub>2</sub>(OEt)<sub>2</sub> par Crepaldi et al. [Crepaldi 2003]



b)

**Figure II-2** : Représentation a) de l'auto organisation des tensioactifs lors de l'évaporation du solvant faisant suite au dépôt des films, b) des différents stades d'organisation des tensioactifs [Soler-Illia 2006].

Quoi qu'il en soit, cette organisation n'est pas conservée, et la migration des entités organiques se poursuit jusqu'à obtenir une organisation des micelles en réseau tridimensionnel cubique centré ( $Im3m$ ) (Figure II-3).

Pour certains types d'oxydes, une transition d'une organisation cubique de la mésophase vers une organisation bidimensionnelle hexagonale peut se produire. Dans le cas du titane, bien qu'à ce stade, la présence de petites quantités d'HCl résiduel inhibe fortement le processus de condensation, il ne l'élimine pas totalement. En effet il se produit des phénomènes de condensation par oxolation. Ces oxolations sont lentes et permettent d'obtenir un réseau de pores cubique centré. Mais une fois ces oxolations réalisées, ces dernières forment des connexions inorganiques suffisamment stables et nombreuses pour empêcher la transition vers une organisation bidimensionnelle hexagonale des pores.

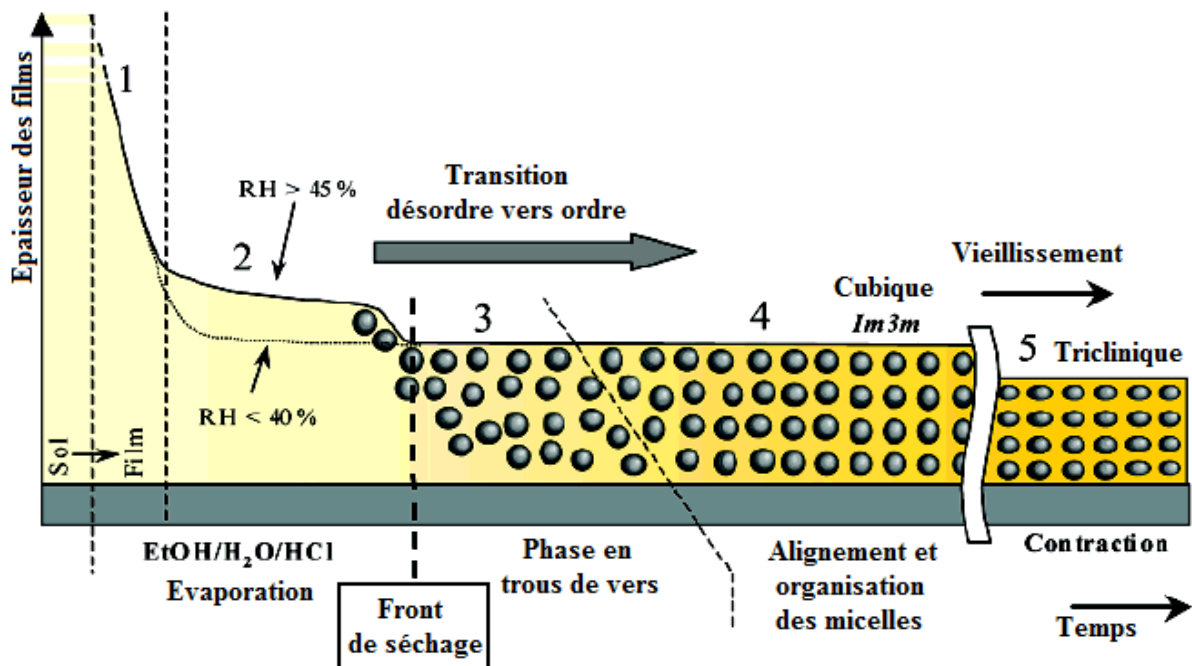


Figure II-3 : Schéma représentatif des différentes étapes de l'organisation de la mésophase dans les films  $TiO_2$  [Crepaldi 2003<sup>b</sup>].

Dans le cas de  $ZrO_2$ , contrairement à  $TiO_2$ , l'élévation de la concentration en précurseur qui fait suite à l'évaporation du solvant, suffit à initier des processus de condensation. Les tensioactifs peuvent commencer à s'auto-assembler mais leur organisation reste figée à l'état intermédiaire décrit pour  $TiO_2$ .

Néanmoins, la condensation de  $ZrO_2$  s'effectuant essentiellement par olation, les ponts hydroxo formés à ce stade ne sont pas irréversibles et peuvent être en quelque sorte re-dissous. Les films sont alors passés quelques secondes au dessus d'un bain de vapeur de manière à gorger le film d'eau (celui-ci gonfle), re-diminuer temporairement la concentration, dissocier les ponts hydroxo et permettre à la mésophase d'acquérir son organisation définitive.

En réalité, bien que la condensation des cations  $Zr^{IV}$  soit plus rapide que pour les cations  $Ti^{IV}$ , la re-dissolution des ponts hydroxo formés rend possible la transition d'une première organisation en réseau cubique centré à l'organisation bidimensionnelle hexagonale définitive (P6m) (Figure II-4).

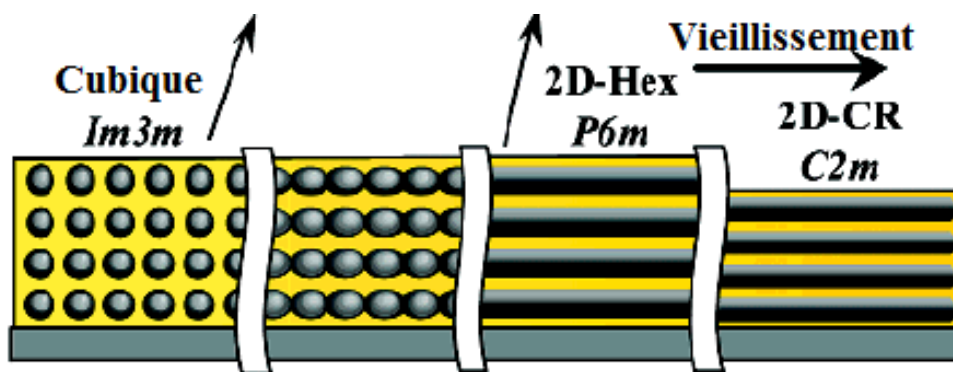
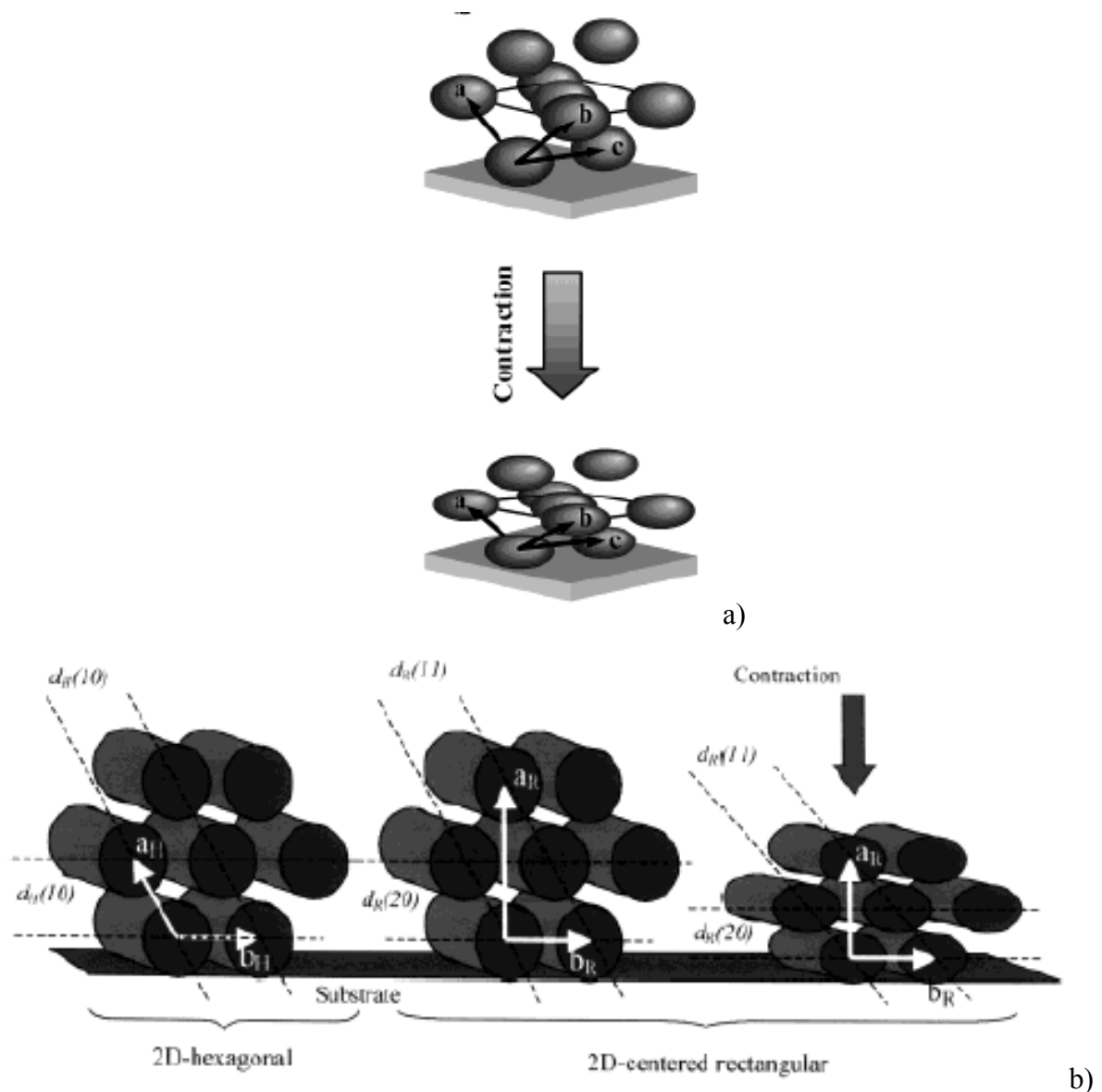


Figure II-4 : Schéma représentatif des différentes étapes de l'organisation de la mésophase dans les films  $ZrO_2$  [Crepaldi 2003<sup>b</sup>].

Il est à noter que le type d'organisation de la mésophase ne dépend pas des phénomènes de drainage de la solution se produisant lors du dépôt. Il dépend au contraire des interactions air/film et air/substrat. En effet, un alignement des plans les plus denses parallèlement aux substrats a été constaté. De plus, l'adhésion de la couche au substrat conduit peu à peu à la contraction du film perpendiculairement au substrat (Figure II-5/a,b).

Il en résulte une distorsion de l'organisation des pores qui sera accentuée par le traitement thermique. Les réseaux cubiques devenant tricliniques, les réseaux bidimensionnels hexagonaux devenant bidimensionnels rectangulaires centrés (C2m).





**Figure II-5 :** Représentations des effets de la contraction des films perpendiculairement au substrat dans les films de a)  $\text{TiO}_2$  et b)  $\text{ZrO}_2$  [Crepaldi 2003<sup>b</sup>, Grosso 2001].

*Vieillessement sous atmosphère humide et pré-traitement thermique: stabilisation de la mésostructure*

Lorsque les films ont été déposés et que le degré d'organisation de la mésophase est atteint, l'application directe d'un traitement thermique conduit à des films mal densifiés, avec une mésostructure fragile : la condensation du réseau inorganique est insuffisante. En effet lors de l'évaporation du solvant, la majeure partie de l'acide chlorhydrique s'évapore également. Mais les faibles quantités restantes sont confinées dans les faibles volumes de

solvant restant, ce qui suffit à limiter la condensation. Une exposition prolongée à un taux d'humidité élevé (70%), conduit à des échanges d'eau entre la couche et l'environnement qui favorise le départ de l'acide chlorhydrique encore présent dans le film. La condensation peut ainsi être poussée plus en avant.

Cette exposition est suivie d'un étuvage à 130°C qui permet non seulement de poursuivre cette condensation mais aussi d'initier la dégradation des parties organiques et le départ des molécules de solvant restant. La combinaison de ces deux traitements permet de limiter la contraction des films lors du traitement thermique et d'augmenter la stabilité en température de la mésoporosité.

### *Traitement thermique à 300°C : élimination des composés organiques et consolidation de la mésostructure*

Le premier traitement à 300°C permet de protéger la mésostructure de deux manières. Tout d'abord, un traitement thermique brutal causerait un départ brutal des parties organiques et solvants restants. La combinaison de l'étuvage à 130°C et de la montée graduelle à 300°C permet une élimination progressive des entités citées, ce qui est un premier facteur de stabilité de la mésostructure. Au cours de ce traitement, il a été constaté une poursuite de la contraction des films perpendiculairement au substrat. Jusqu'à 260°C, cette contraction est lente, mais à partir de 260°C à 300°C, elle s'accélère en raison de l'élimination majeure et complète du tensioactif. A 300°C, en raison de la contraction, les pores sont elliptiques et les distorsions de leur réseau sont à leur maximum, mais il n'y a pas d'interconnexion entre les pores.

Le traitement prolongé à 300°C agit sur la stabilité de la mésostructure d'une autre manière. En effet, la stabilité de la mésoporosité dépend de la taille des cristallites formées (cf. chapitre 1). De trop grosses cristallites entraînent un effondrement de la porosité. Pour limiter ce phénomène, il existe plusieurs stratégies : retarder la cristallisation et/ou favoriser la croissance de petites cristallites.

Le recours au vieillissement, au pré-traitement à 130°C puis un traitement prolongé à une température située juste en dessous de la température de cristallisation, permettent de retarder la cristallisation. En effet, avant traitement thermique, les parois sont amorphes. Les

étapes citées permettent de mener plus en avant les mécanismes de condensation : ce sont autant de réticulations et de liaisons supplémentaires à rompre pour permettre des réarrangements de matière. Or ces réarrangements sont nécessaires pour passer de connexions Ti-O-Ti désordonnées à des enchaînements ordonnés formant le réseau cristallisé. Plus la condensation des parties inorganiques est développée, plus l'énergie à apporter au système pour permettre la cristallisation sera importante. Cela conduit à une élévation de la température de cristallisation et par conséquent permet de préserver plus longtemps la mésostructure.

### *Traitement thermique à 600°C : cristallisation*

L'autre méthode citée pour préserver la mésostructure est de favoriser la nucléation-croissance de nombreuses petites cristallites. C'est le traitement spécifique à 600°C qui va permettre d'obtenir cet effet. Les films sont directement exposés à cette température de manière à rompre de manière homogène et rapide la cohésion de la phase amorphe. Contrairement à un traitement thermique lent, il se produit une réorganisation rapide des atomes en germes de plus petite dimension, ce qui ne provoque pas de distorsion de la mésostructure et ainsi préserve cette dernière. En favorisant la formation de cristallites de plus petite dimension cela permet également de stabiliser certaines phases telles que la phase quadratique de la zircone au lieu de la phase monoclinique [Liu 2002].

Dans le cas de TiO<sub>2</sub>, la mésoporosité est conservée mais elle est tout de même modifiée. Jusqu'ici non interconnectée, la cristallisation va conduire à la fusion des pores au niveau des parois les plus fines (selon la direction [111] dans le cas de TiO<sub>2</sub>) [Grosso 2003]. La cristallisation s'accompagne d'une densification de la matière ce qui se traduit par une contraction supplémentaire de la couche et par la formation d'espaces vides entre les germes cristallisés. Ces espaces vacants autorisent une certaine mobilité des *nuclei*. Les particules plus petites situées au niveau des parois les plus fines, vont migrer vers les espaces disponibles entre les particules les plus grosses. On parle alors de frittage diffus. La porosité, ainsi ouverte, forme des canaux tandis que les parois les plus épaisses sont consolidées. On obtient une structure finale où la porosité forme un système de grilles parallèles.

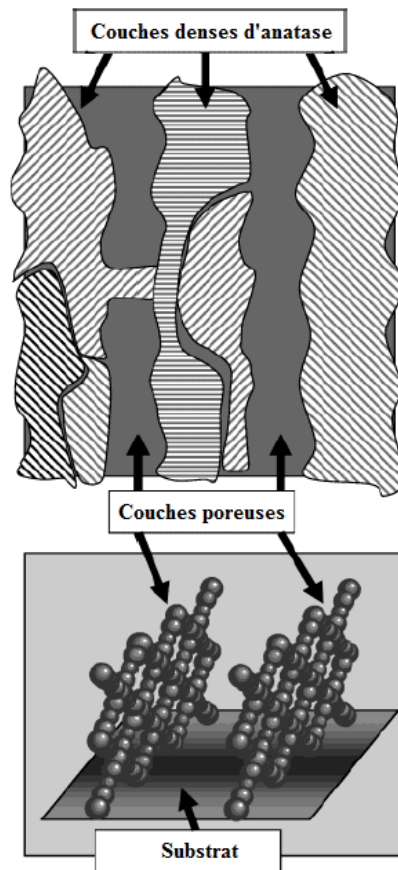


Figure II-6 : Structure de la porosité les films mésoporeux de  $\text{TiO}_2$  [Grosso 2003].

Un autre aspect important du traitement à  $600^\circ\text{C}$  est la nature de la phase cristallisée. Dans le cas de  $\text{TiO}_2$ , il s'agit d'anatase et non de rutile [Crepaldi 2003<sup>b</sup>, Grosso 2003]. Le processus de cristallisation s'effectue en l'absence de solvant ce qui n'est pas favorable au processus de dissolution-cristallisation permettant l'évolution vers la phase rutile (cf. chapitre I). De plus, les dimensions des parois ( $<10\text{nm}$ ) et des germes font de l'anatase la phase thermodynamiquement la plus stable (taille critique de transition anatase-rutile  $\sim 15\text{nm}$ , cf. chapitre I). Dans le cas de la zircone, la phase cristallisée correspond à la variété quadratique [Yang 1998].

#### II.4 Techniques de caractérisation

La Table II-2 récapitule l'ensemble des techniques de caractérisation mises en œuvre durant la thèse. Dans chaque cas, les appareillages, les conditions d'utilisations spécifiques à nos échantillons et les informations recueillies par le biais de ces techniques sont détaillées.

Table II-2 : Récapitulatif des techniques de caractérisation employées durant la thèse

Technique	Appareillage	Conditions d'utilisation particulières	Informations
<b>Microscopie Electronique à Balayage Haute Résolution (MEB)</b> (E. Sellier – CREMEM, Bordeaux S. Gomez – ICMCB, Bordeaux)	<i>MEB-HR JEOL 6700F</i>	Tension d'accélération 5kV	Morphologie de surface des films : - Vérification de l'accessibilité des pores en surface - Mise en évidence de la présence de défauts (craquelures...)
<b>Microscopie Electronique à Transmission Haute Résolution (MET)</b> (J. Majimel, S. Gomez – ICMCB, Bordeaux)	<i>MET-HR JEOL 2200 FS</i>	Tension d'accélération 200kV	Morphologie des films en coupe : - Visualisation des parois (mise en évidence des plans cristallins) - Visualisation des pores (morphologie des pores, diamètre...)
<b>Spectrométrie à Dispersion d'Energie (EDS)</b>			Analyse élémentaire de surface
<b>Ellipsométrie</b> (avec l'aide de C. Boissière, D. Grosso – LCMCP, Paris)	Ellipsomètre spectroscopique à angle variable <i>Woollam M2000U</i>		Mesure de l'épaisseur des films, des indices de réfraction, des volumes poreux et des diamètres des pores
<b>Diffraction des rayons X</b> (E. Lebraud, S. Pechev – ICMCB, Bordeaux)	Diffractomètre <i>Philips X'PERT MPD</i> en géométrie Bragg-Brentano (montage $\theta$ - $\theta$ ) Détecteur <i>X'Celator</i>	- Anti-cathode en cuivre ( $K_{\beta}Cu$ , $\lambda=1,39222$ Å) - Tension de travail 40 kV, intensité 40 mA - Vitesses de balayage : $0,0357$ °.s <sup>-1</sup> (condition de routine) et $0,0025$ °.s <sup>-1</sup> (acquisition accrue) - Incidence normale (poudres) ou incidence rasante $2,5^{\circ}$ (films)	Analyse de la structure cristalline des matériaux : - Identification des phases en présence - Estimation des tailles de cristallites (méthode Debye-Scherrer)

Technique	Appareillage	Conditions d'utilisation particulières	Informations
4 5 Spectroscopie UV-Visible	CARY 5000 UV-VIS-NIR	0 Mesures en transmission 1	- Réalisation de spectres de transmission UV-Visible des films - Mise en évidence des longueurs d'onde de coupure de la bande interdite de la matrice
5 6 Luminescence en régime d'excitation continu	- Spectrofluorimètre <i>Edinburgh Instruments FL 900 CDT</i> - Lampe xenon <i>Edinburgh Instruments Xe-900 (450W)</i> - monochromateur <i>Edinburgh Instruments M30 0</i> - Tube photomultiplicateur <i>R955 Hamamatsu PMT</i>	Correction des spectres : - d'émission par une fonction qui tient compte de la variation de transmission du second monochromateur et de la réponse du photomultiplicateur - d'excitation par une fonction qui tient compte du flux de la lampe et de la variation de transmission du premier monochromateur	- Spectres d'excitation et d'émission - Suivi de l'intensité de luminescence sous excitation continue (mesure résolue en temps - mode cinétique)
3 Luminescence en régime d'excitation pulsé	- Laser <i>Thalès Q-switched 2 tripled Nd:YAG</i> , 355 nm, 10Hz - Caméra <i>ICCD Roper Scientific</i> - Monochromateur <i>HR 250 Jobin Yvon</i>	0 1	Collecte des déclins de luminescence pour l'évaluation des durées de vie
6 7 Puvérisation cathodique radiofréquence (Avec l'aide de J.P. Manaud-ICMCB, Bordeaux)	<i>Appareil Leybold L560</i>	- Générateur radiofréquence 13,56 MHz, densité de puissance 2 W.cm <sup>-2</sup> - Vide limite avant dépôt: 5×10 <sup>-5</sup> Pa - Dépôt sous argon : P=0,5 Pa - Cible en silice (99,97%) <i>Cerac</i>	Dépôt d'une couche de silice

Technique	Appareillage	Conditions d'utilisation particulières	Informations
<b>Résonance paramagnétique électronique</b> (F. Dole – CRPP, Bordeaux)	Spectromètre <i>Bruker EMX</i> avec un pont microonde en bande X et un cryostat en bande X	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Puissance : 2 mW</li> <li>- Amplitude de modulation : 2 Gauss</li> <li>- Gain : <math>2 \cdot 10^4</math></li> <li>- Irradiation <i>in situ</i> dans la cavité EPR avec une lampe <i>UVGL-58 MINERALIGHT®</i> multi-bande (UV-254/365 nm)</li> </ul>	Etude des espèces radicalaires présentes dans les films mésoporeux, avant et après irradiation UV, sous air ou sous argon
<b>Microsonde à spectrométrie de rayons X ou microsonde de Castaing</b> (M. Lahaye – ICMCB, Bordeaux)	<i>Cameca SX 100</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Tension d'accélération : 10 kV</li> <li>- Utilisation d'un programme d'analyse de couches minces (sous programme Layer Quant, programme Peaksight de <i>Cameca</i>)</li> </ul>	Analyse élémentaire quantitative

0

1

2

## Chapitre III

---

# ETUDE DES FILMS



# MESOPOREUX

---





Les films mésoporeux de  $\text{TiO}_2$  synthétisés par la voie décrite dans le chapitre précédent, sont des systèmes dont la structure et les propriétés sont finement connues et contrôlées [Grosso 2003]. Cependant, l'ajout d'ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  au sein de tels systèmes conduit à se demander :

- quels sont les effets de l'incorporation des ions terre rare sur la structure des films ?
- où et sous quelle forme se localisent les ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  au sein des films mésoporeux (Figure II.1) ?

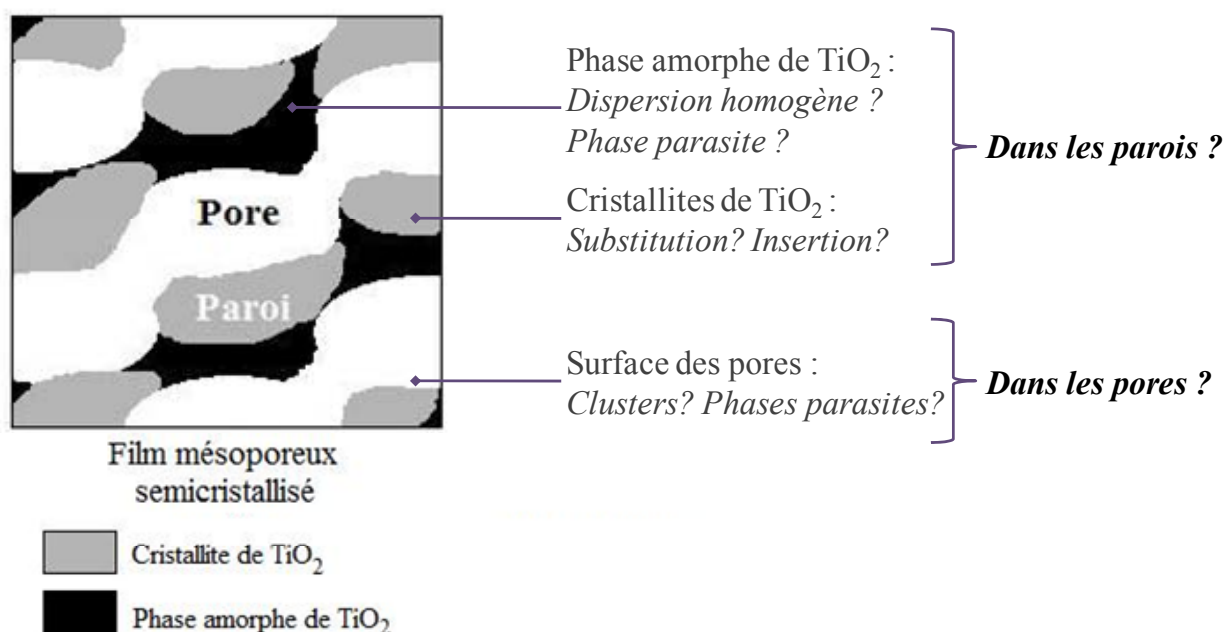


Figure III-1 : Schéma représentant les différentes hypothèses de localisation des ions au sein de films mésoporeux  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$  semicristallisés.

Par ailleurs, il existe bon nombre d'études relatives à des matériaux mésoporeux à base de  $\text{TiO}_2$ , mais les effets de la mésoporosité en elle-même, par comparaison à un matériau dense, n'y sont que peu abordés [Bass 2008]. Cela suffit néanmoins à dire que l'on ne peut appliquer directement à des films mésoporeux les conclusions émises pour des matériaux pulvérulents ou non mésoporeux. Or les études abordant conjointement tous ces aspects ne sont pas légion. A notre connaissance, les seuls exemples de films mésoporeux  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$  préparés dans des conditions comparables aux nôtres sont décrits dans les publications de Frindell *et al.* [Frindell 2002, 2003].

Au terme de notre étude bibliographique, il nous est donc paru opportun de caractériser nos matériaux puis de confronter nos résultats à ceux obtenus dans la littérature.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés aux effets de l'insertion d'ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  sur la structure des matériaux. Dans un second temps, nous nous sommes penchés sur la question de la localisation de ces ions terre rare au sein des matrices mésoporeuses.

### III.1 Effets de l'incorporation d'ions $\text{Eu}^{\text{III}}$ sur la structure des films mésoporeux $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$

Les effets de l'ajout d'ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  peuvent se manifester à deux niveaux : du point de vue de la mésostructure, d'une part, et du point de vue de la microstructure, d'autre part. Nous avons donc étudié ces deux aspects.

#### III.1.1 Impact sur la mésostructure

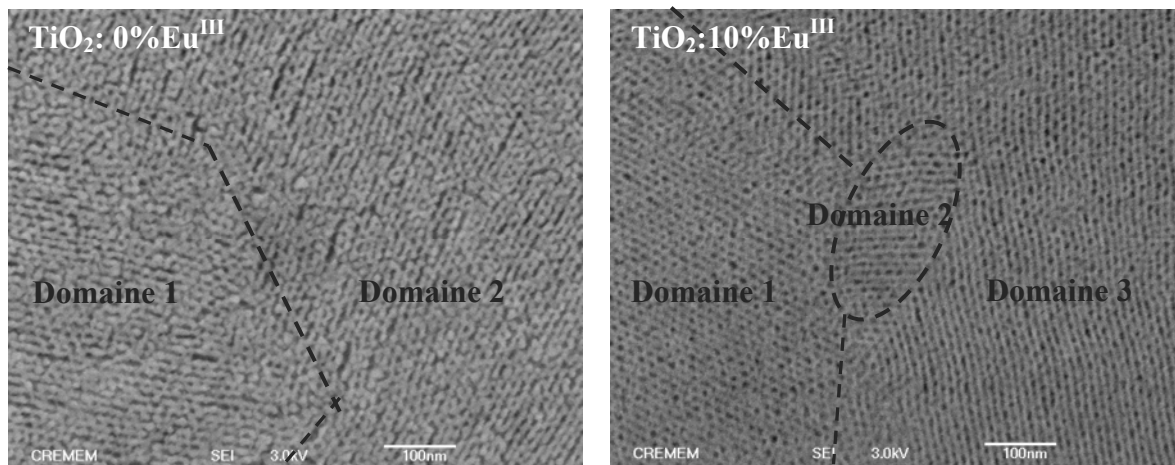
Pour mettre en lumière une quelconque influence des ions europium sur la porosité, nous avons eu recours à des techniques d'imagerie haute résolution (Microscopie Electronique à Balayage ou en Transmission) ainsi qu'à une technique spectroscopique, l'Ellipsométrie.

##### *III.1.1.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)*

Les observations ont été réalisées pour tous les films mésoporeux  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$  enrichis en ions terre rare aux taux suivants : 0%, 0,5%, 1%, 2,5%, 5% et 10% atomique. Seuls, les clichés correspondant aux films contenant 0 et 10% d'ions europium sont présentés (**Figure III-2**).

Dans tous les cas, les clichés montrent la présence d'une porosité, du moins en surface. Sur les clichés, on devine une organisation de surface en nid d'abeille, typique de ce type de matériaux, qui semble régulière et homogène. On peut déceler des domaines de dimension irrégulière. Généralement, tous les films mésoporeux comportent des domaines orientés par rapport à la surface du film mais présentant différentes rotations autour d'un axe perpendiculaire au substrat. Sur un substrat de surface isotrope et avec des formulations ayant eu beaucoup de temps pour relaxer leur mésostructure (c'est le cas des films à base de  $\text{TiCl}_4$ ), la taille des monodomains dépend principalement de limites thermodynamiques telles que les énergies de bords des domaines. Les films n'ayant pas été fait en salle blanche, il peut

également se trouver des impuretés à la surface qui « ancrent » certains domaines dans une orientation.



**Figure III-2 :** Micrographies de films mésoporeux traités à 600°C sans ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  (à gauche) et avec ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  (à droite) – Les pointillés délimitent les domaines où l’organisation de surface des pores est homogène.

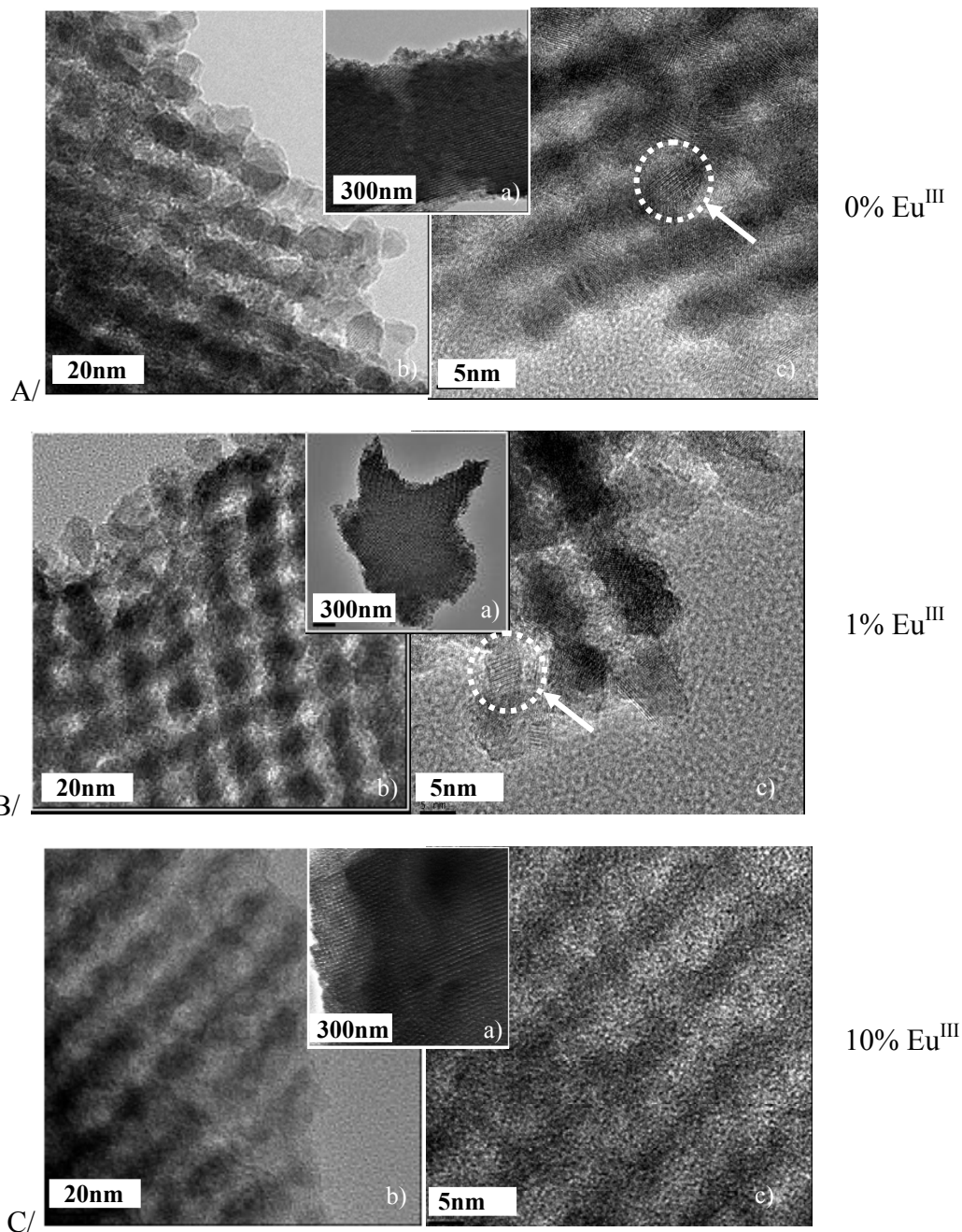
Aucune autre modification significative de l’organisation de la porosité en surface n’a été constatée. Les analyses par Spectrométrie à Dispersion d’Energie (EDS) ont révélé une dispersion globalement homogène des ions terre rare au sein du matériau.

### III.1.1.2 Microscopie électronique à transmission (TEM)

L’existence d’une porosité accessible en surface ayant été confirmée grâce au MEB, nous avons souhaité confirmer sa présence en réalisant une étude par MET. Les clichés ont été obtenus à partir de lambeaux de films mésoporeux – prélevés en grattant les couches minces déposées – contenant différentes concentrations en ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  (**Figure III-3**).

Quelle que soit la quantité d’ions europium introduite, les clichés montrent la présence d’une porosité organisée en canaux parallèles telle qu’elle est décrite dans la littérature pour des films de  $\text{TiO}_2$  non dopés [**Grosso 2003**]. On relève également une alternance de zones présentant des plans cristallins avec des zones n’en contenant pas, ce qui est cohérent avec le caractère semicristallin constaté par *Frindell et al.* pour des films mésoporeux dont les taux en ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  et les traitements thermiques subis sont comparables [**Frindell 2002**].

Les pores ont une dimension moyenne de 5 à 10 nm ce qui est en accord avec les valeurs récoltées par le biais de l'ellipsométrie. La résolution des images ne permet pas de confirmer la diminution de la taille des pores lorsque la concentration en ions terre rare augmente.



**Figure III-3** : Clichés MET-HR de fragments de films mésoporeux de  $\text{TiO}_2$  A/sans ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  et B/ dopés avec 1%, C/ 10% d'ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  (grossissements : a)  $\times 25000$ , b)  $\times 200000$ , c)  $\times 400000$ ) Les cercles mettent en exergue les plans cristallins.

En revanche, les premiers signes des effets des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  sur la cristallinité du matériau peuvent être mis en évidence. En l'absence d'ions europium ou pour un dopage s'élevant à

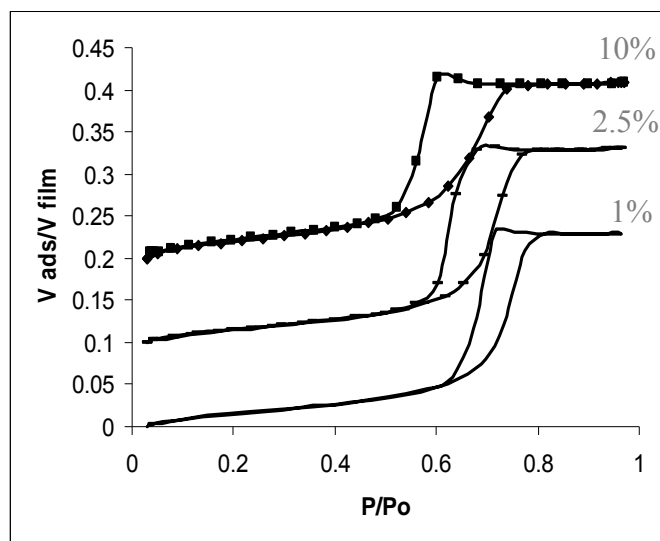
1%, des stries caractéristiques correspondant aux plans de réseaux cristallins sont nettement visibles. A 10%, aucune cristallite n'est visible sur les clichés. Cela suggère que la cristallisation des parois est moins importante pour des taux élevés en ions europium.

### III.1.1.3 Ellipsométrie

La porosité a été étudiée par ellipsométrie-porosimétrie, à la fois en utilisation normale (mesure simple avec un taux d'humidité constant inférieur à 5%) mais aussi en utilisation « environnementale » c'est-à-dire en faisant varier le taux d'humidité entre 0 et 100%.

Le premier type de mesure permet d'accéder aux épaisseurs, aux indices de réfraction (notés  $n$ ) et aux volumes poreux<sup>8</sup> moyens des films mésoporeux. Le calcul de  $n$  a été réalisé en prenant pour référence les films denses correspondants (même composition, même température de calcination).

Le second type de mesure, à travers des phénomènes d'hystérèse liés à des comportements des films différents lors des processus d'adsorption et de désorption d'eau, donne accès à la taille des pores et à leur distribution (**Figure III-4**).



**Figure III-4** : Isothermes d'adsorption/désorption d'eau pour des films  $TiO_2:Eu^{III}$  mésoporeux traités à  $600^\circ C$  et pour différentes concentrations en ions  $Eu^{III}$  (les ordonnées des isothermes correspondant à des taux de 2,5 et 10% en ions  $Eu^{III}$ , ont été respectivement décalées de 0,1 et 0,2).

<sup>8</sup> A condition que les matériaux constitutifs des films denses et des parois des films mésoporeux soient identiques

Toutes les valeurs obtenues ont été reportées dans la table donnée ci-après (Table III-1).

**Table III-1** : Paramètres structuraux des films mésoporeux traités à 600°C. En gris clair et gris foncé sont présentés les résultats obtenus respectivement par le biais des expériences menées en utilisation normale et environnementale.

Films	Taux d'ions Eu <sup>III</sup> (%atomique)	Indice de réfraction (à 700 nm) (± 0,02)	Epaisseur (nm) (± 20)	Porosité moyenne (%) (± 4)	Taille des pores (nm) (± 0,3)
TiO <sub>2</sub> Dense	0	2,17	77	/	/
	0,5	2,17	78	/	/
	1	2,14	87	/	/
	2,5	2,14	85	/	/
	5	2,12	77	/	/
	10	2,1	105	/	/
TiO <sub>2</sub> mésoporeux	0	1,95	200	20	9,5
	0,5	1,90	185	25	9,0
	1	1,94	175	22	8,0
	2,5	1,95	200	23	6,5
	5	1,99	170	20	6,0
	10	1,93	200	18	5,8

### Cas des films denses

Les films denses servent de références pour déterminer le volume poreux des films mésoporeux et pour l'interprétation des résultats obtenus dans le cas des films mésoporeux.

Il ressort que les films denses présentent une épaisseur moyenne de 80 nm. Mise à part la couche qui contient 10% d'ions Eu<sup>III</sup> et qui présente une épaisseur supérieure, les valeurs sont relativement homogènes. Il est possible qu'au-delà de 5% en ions Eu<sup>III</sup>, la viscosité de la solution déposée soit exacerbée par la présence accrue en sel de terre rare, d'où une épaisseur plus importante.

Du côté des indices de réfraction,  $n$  est compris entre 2,1 et 2,17. Ceci est en-dessous des valeurs rapportées dans la littérature pour TiO<sub>2</sub> cristallisé massif dont  $n$  est généralement supérieur à 2,4 [Hemissi 2009]. La présence d'une porosité « résiduelle » favorisée par la

méthode de synthèse pourrait expliquer ces valeurs inférieures. En effet, les voies de synthèse sol-gel conduisent à des matériaux moins densifiés et présentant de ce fait une importante microporosité, qui aurait notamment pour effet de réduire l'indice de réfraction.

Si l'on s'intéresse à présent aux effets de la concentration en ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$ , on note que  $n$  diminue à mesure que le taux d'ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  croît. Pour comprendre cette évolution, il faut prendre en considération les polarisabilités des cations mis en jeu ( $\text{Ti}^{\text{IV}}$  et  $\text{Eu}^{\text{III}}$ ) et la cristallinité des films en fonction du taux d'ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  présents.

Concernant le premier point, dans le cas d'une réponse linéaire d'un matériau soumis à une onde optique, la polarisabilité au premier ordre (1) et l'indice de réfraction (2) sont exprimés comme suit :

$$\vec{\mathbf{P}}^{(1)} = \epsilon_0 \chi^{(1)}_{(\omega)} \vec{\mathbf{E}}_{(\omega)} \quad (1)$$

$$n_0^2 = 1 + \chi^{(1)}_{(\omega)} \quad (2)$$

Avec  $\epsilon_0$  la permittivité diélectrique du vide,  $\chi^{(1)}_{(\omega)}$  la susceptibilité au premier ordre, et  $\vec{\mathbf{E}}_{(\omega)}$  le champ électrique.

En première approximation, au travers des équations (1) et (2) par un modèle simplement additif, on comprend qu'une polarisabilité plus faible conduit à un indice de réfraction plus faible. Or les liaisons Eu-O présentent effectivement une polarisabilité moindre par rapport aux liaisons Ti-O, ce qui explique que l'indice de réfraction de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (~1,9, [Medenbach 2001]) est inférieur à celui de  $\text{TiO}_2$  (~2,4, [Hemissi 2009]). La diminution de  $n$  lorsque la concentration en ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  croît est cohérente.

Concernant le second point, l'indice de réfraction d'une phase cristallisée de  $\text{TiO}_2$  est supérieur à celui d'une phase amorphe. Or, non seulement les films sont constitués de cristallites noyés dans une phase amorphe, mais une étude par diffraction des rayons X, présentée plus loin dans ce manuscrit (cf. §III.1.2), montre que la fraction cristallisée diminue au profit de la phase amorphe lorsque le taux d'ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  augmente. Encore une fois, il apparaît logique que l'indice de réfraction suive la tendance, c'est-à-dire converge vers l'indice de réfraction plus faible de la phase amorphe lorsque la quantité d'ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  présents est plus importante.



### Cas des films mésoporeux

Dans les cas des films mésoporeux, leur épaisseur moyenne est de 180 nm. Celle-ci n'est pas affectée par les modifications de la concentration en ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$ . Par contre, on constate que la valeur est deux fois plus élevée que pour les films denses. Cette plus grande épaisseur peut s'expliquer par la présence des tensioactifs dans la solution mère, qui est à l'origine d'une augmentation de sa viscosité et donc d'un dépôt plus épais. D'autre part, la mésoporosité pourrait être à l'origine d'un recul du processus de cristallisation, lui-même en partie responsable de la contraction des films.

Concernant les indices de réfraction, on constate que les valeurs recueillies sont plus faibles que dans le cas des films denses. La mésoporosité est à l'origine de ce comportement. En effet, l'indice de réfraction total d'un matériau mésoporeux peut souvent être approximé par la somme pondérée des fractions volumiques des indices de réfraction des parois et du contenu des pores. Dans ce cas, les pores sont remplis d'air : cet indice tendant vers 1, il conduit à minimiser la valeur totale de l'indice du film mésoporeux.

Contrairement aux films denses, les indices de réfraction ne présentent pas de changement que l'on puisse relier aux variations du taux d'ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$ . Une diminution du volume poreux, en favorisant la fraction liée aux parois dans le calcul de  $n$ , aurait tendance à rehausser la valeur de  $n$  en même temps que l'ajout d'euporium aurait lui tendance à la diminuer. Il en résulterait alors une compensation des deux phénomènes qui expliquerait la stabilité de l'indice.

Pourtant, il n'a pas été constaté d'effet du taux d'ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  sur le volume poreux, estimé en moyenne à 20%. Seule la valeur correspondant à un taux de 10% en terre rare semble légèrement plus faible.

La diminution de la taille des pores lorsque le taux d'ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  augmente s'explique grâce aux informations structurales apportées par la diffraction des rayons X (cf. §III.1.2). Ces analyses indiquent une diminution du caractère cristallin des films lorsque la quantité d'ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  introduite croît. Or, les deux paramètres, taille des pores et cristallinité, sont liés.

A partir de travaux réalisés sur des films de  $\text{TiO}_2$  purs dont le taux de cristallisation a été modulé par la température de traitement, *Sakatani et al.* sont arrivés à la conclusion que l'augmentation de la taille des pores est favorisée par la contraction locale des parois

inorganiques induite par le processus de densification de la matière lors du passage d'une phase amorphe à cristallisée [Sakatani 2006].

Plus en détail, l'application d'un traitement thermique peut avoir pour conséquence première d'induire la germination-croissance de particules cristallisées. Une fois, ces particules obtenues, la poursuite du traitement thermique a pour conséquence le frittage des particules. Ce frittage peut être décomposé en trois étapes clé :

- 1/ le réarrangement et l'agglomération des particules,
- 2/ la densification (qui induit l'élimination de la porosité intergranulaire)
- 3/ le grossissement des grains (qui s'accompagne de l'élimination de la porosité fermée).

L'ordre microstructural apporté par la cristallisation combiné au processus de densification lors du frittage, permettent de diminuer le volume occupé par la matière et donc d'augmenter le volume des mésopores.

Or les ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  limitent non seulement la croissance des cristallites mais diminuent également les phénomènes d'agrégation nécessaires au frittage [Saïf 2007, Xie 2004]. L'ajout d'ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  est donc un frein au processus de contraction des parois et conduit à des films dont les pores sont plus petits.

A ce stade, la combinaison des techniques d'imagerie et d'ellipsométrie permettent de conclure à l'innocuité des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  vis-à-vis de l'organisation des pores, de l'épaisseur des films et des indices de réfraction. En revanche, il est apparu que l'augmentation de la concentration en ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  conduit à la réduction de la taille des pores. Les aspects mésostructuraux ayant ainsi été décrits, il est à présent nécessaire de compléter les résultats par l'étude des effets de l'insertion d' $\text{Eu}^{\text{III}}$  sur la microstructure.

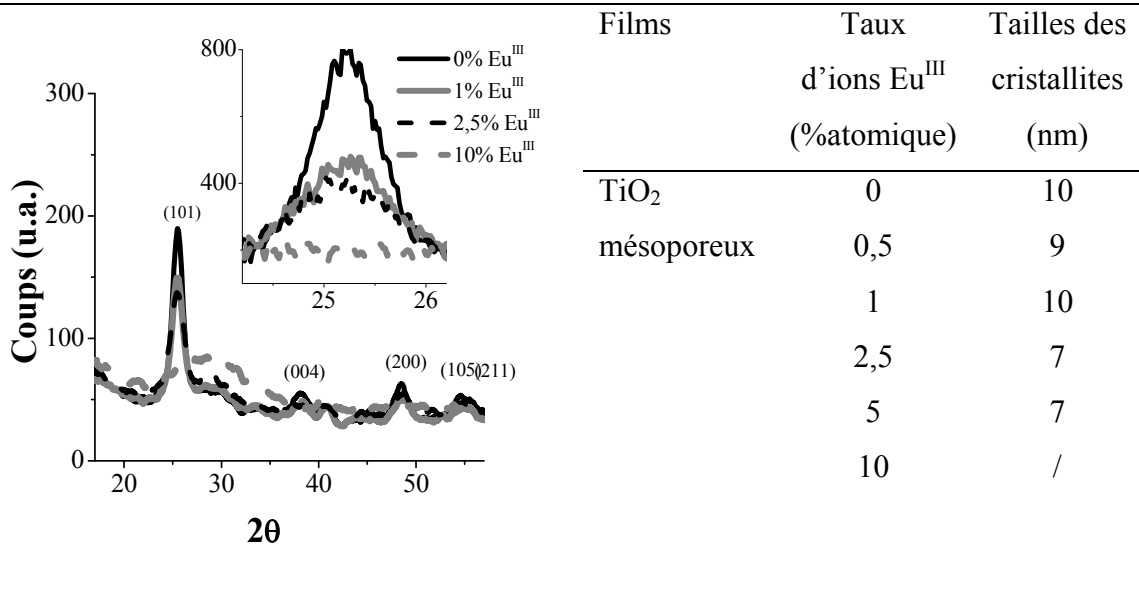
### III.1.2 Caractérisation de la microstructure

Les effets de l'ajout d'ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  sur la microstructure ont été étudiés par diffraction des rayons X (DRX), en incidence rasante. L'incidence normale est ici impossible en raison de l'épaisseur des couches déposées, le signal lié au substrat recouvrant totalement celui du film. Les mesures ont été effectuées à partir de films déposés sur wafer de silicium monocristallin plutôt que sur quartz (les contributions du premier sur le diffractogramme étant plus faciles à séparer de celles de la couche mince).

### Cas des films mésoporeux

Bien que les analyses aient été réalisées sur tous les films mésoporeux traités à 600°C, par soucis de clarté, ne sont présentés ici que les diffractogrammes correspondant aux échantillons contenant 0%, 1%, 2,5% et 10% d'ions europium (Figure III-5 et Table III-2). Néanmoins, pour affiner l'analyse, il a été tenu compte des résultats obtenus dans le cas des compositions qui ne sont pas montrées.

**Table III-2 (à droite) :** Tailles des cristallites d'anatase évaluées à partir de la réflexion (101) grâce à la formule de Debye-Scherrer pour des films mésoporeux  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$  traités à 600°C et pour différents taux d'ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$ .



**Figure III-5 (à gauche) :** Diffractogrammes des films mésoporeux  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$  traités à 600°C – L'encart à droite montre le diffractogramme réalisé avec un temps de comptage accru (1000s) sur le domaine angulaire correspondant à la réflexion (101) de l'anatase.

Hormis les films contenant 10% d'ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$ , on relève – sur les diffractogrammes – la présence de larges signaux dont l'abscisse correspondant à l'intensité maximale est située autour de 29°. Ces pics sont caractéristiques de l'anatase (fiche JCPDS n°00-021-1272) (sur le diffractogramme sont indexés les pics avec une contribution majoritaire située à 25,3° correspondant à la réflexion (101)). La présence de cristallites d'anatase cohabitant avec une phase amorphe est cohérente avec ce qui est rapporté dans la littérature, quelle que soit la voie de synthèse ou la mise en forme du matériau [Frindell 2002/2003, Rocha 2005].

Contrairement à certains auteurs, notamment *Frindell et al.* qui, comme nous, ont étudié des films mésoporeux  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$  réalisés par voie sol-gel et calcinés aux mêmes températures, aucun élément n'atteste de la présence de rutile ou de brookite. Nous n'avons pas non plus noté la présence d'autres phases parasites contenant des ions europium telles que  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Eu}_2\text{TiO}_7$ ,  $\text{Eu}_2\text{TiO}_5$  ou  $\text{EuTiO}_3$ .

Les pics correspondant à la phase cristallisée sont relativement larges : cela peut se justifier par la petite taille des cristallites. Les dimensions de ces dernières ont été estimées en appliquant la formule de Debye-Scherrer\*<sup>9</sup> à partir des largeurs à mi-hauteur du pic de diffraction majoritaire, extraites de diffractogrammes réalisés avec un temps de comptage accru. Les tailles des cristallites sont en moyenne de 7-10 nm. Malgré l'incertitude liée à la méthode de calcul, il est possible de considérer que plus la quantité d'europium augmente, plus ces dimensions sont réduites ce qui est en accord avec la littérature [**Falcomer 2006**, **Setiawati 2008**, **Saïf 2007**].

Ce comportement peut s'expliquer par les différences de taille des cations :  $r(\text{Ti}^{\text{IV}}) = 0,605 \text{ \AA}$  et  $r(\text{Eu}^{\text{III}}) = 0,947-1,12 \text{ \AA}$ . Au regard de ces valeurs, l'accommodation des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  au sein du réseau cristallisé de l'anatase paraît très défavorable. On peut donc s'attendre à une accumulation d'ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  à la surface des cristallites, ce qui aurait pour effet de freiner la croissance des cristallites. Plus la quantité d'ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  incorporée est conséquente, plus le ralentissement de la croissance des cristallites est prononcé.

Les analyses par diffraction des rayons X (au niveau des évolutions des intensités de diffraction et des tailles des cristallites) et des clichés de microscopie électronique en transmission, confirment donc le modèle structural proposé par *Frindell et al.*, à savoir que les parois des pores sont constituées de cristallites noyées dans une phase amorphe, un mur étant en général constitué d'une cristallite unique. Lorsque la quantité d'europium augmente, on assiste à une diminution de l'intensité du pic de diffraction ainsi qu'à un élargissement de ce dernier : cela se traduit concrètement par une élévation de la température de transition amorphe-cristallisé et donc par une exacerbation de la proportion de phase amorphe au sein du matériau [**Xie 2005<sup>a</sup>**].

---

<sup>9</sup> Formule de Debye-Scherrer :  $D = k\lambda / (H \cdot \cos(\theta))$ , avec D le diamètre des cristallites, k facteur de forme (k = 0,9),  $\lambda$  la longueur d'onde de l'onde incidente ( $\lambda_{\text{CuK}\alpha 1} = 1,5406 \text{ \AA}$ ), H la largeur à mi-hauteur du pic et  $\theta$  l'angle de Bragg.

Parallèlement à cela, la littérature nous apprend que l'ajout d'ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  ne conduit pas seulement à un recul de la température de transition amorphe-anatase, mais également à une élévation des températures d'apparition du rutile par comparaison aux mêmes matériaux non dopés [Ovenstone 2001, Xu 2005-2008, Zhang 2003-2006].

Or, d'une part, il est apparu que la phase amorphe représente un atout en termes de cohésion de l'ensemble mésoporeux dans la mesure où elle joue le rôle de joint entre les cristallites. En effet, *Yin et al.* ont montré que l'amélioration de la cristallisation de l'anatase, sans atteindre le rutile, conduisait dans leur cas à une destruction de la mésoporosité [Yin 2007]. D'autre part, il a été montré que dans les systèmes mésoporeux, l'apparition du rutile est un inconvénient puisqu'elle s'accompagne fréquemment d'une perte de la mésostructure [Crepaldi 2003].

Dans notre cas, les étapes de calcination appliquées aux films favorisent l'apparition de petites cristallites. Pour de telles tailles de cristallites, la phase anatase est la plus stable (cf. chapitre 1, §I.1.1). Lorsqu'on prolonge et élève la température de traitement thermique, on favorise les réarrangements de matière, ce qui se traduit par la croissance des cristallites. Cette croissance a alors plusieurs conséquences :

- 1/ la perte de la phase amorphe qui joue le rôle de ciment,
- 2/ l'accentuation des distorsions qui conduit à la perte de la mésostructure
- 3/ l'apparition du rutile qui conduit à l'écroulement de la mésostructure.

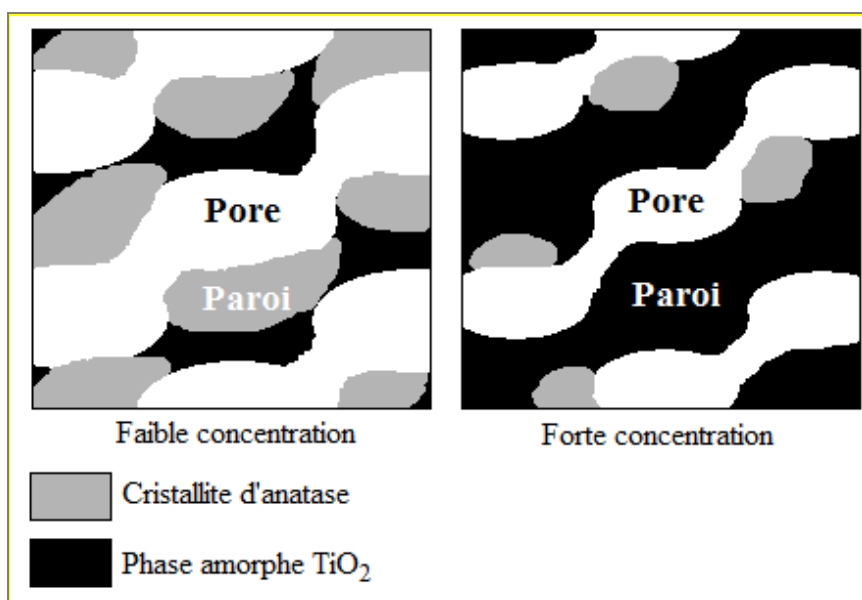
Finalement, en limitant la taille des cristallites et les réarrangements de matière [Saïf 2007, Xie 2004], ce qui revient à accentuer le caractère amorphe des matériaux, l'incorporation d'ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  permet une meilleure stabilité en température de la mésostructure.

Enfin, si l'on s'intéresse aux répercussions de l'incorporation d'ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  sur les paramètres de maille, les comportements observés et rapportés dans la littérature sont assez contradictoires. Certains font état d'une dilatation de la maille [Diamandescu 2008, Falcomer 2006, Wu 2007, Xu 2005], tandis que d'autres ne constatent aucune modification des paramètres de maille [Ovenstone 2001, Zalas 2005].

En ce qui nous concerne, nous n'avons pas observé de déplacement des positions des pics de l'anatase lorsque la concentration en terre rare change. Cependant, face à la faiblesse et à la largeur de nos signaux et au regard de l'état d'avancement de notre étude, il serait

inopportun et prématuré d'en conclure quoi que ce soit sur une éventuelle (non) modification de la maille.

A ce stade de notre étude, les informations collectées dans la littérature et lors des différentes caractérisations, permettent de schématiser un premier modèle simplifié qui permet de visualiser non seulement la structure du matériau avec les parois semicristallisées et les pores interconnectés, mais aussi les effets des ions europium sur cette même structure (**Figure III-6**). A faible concentration en ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$ , les parois sont plus fines, mieux cristallisées, et les pores plus larges. A plus forte concentration en ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$ , les parois sont plus larges car moins bien cristallisées, ce qui conduit à des pores plus petits.



**Figure III-6** : Schéma soulignant les effets de la concentration en europium sur la méso- et la microstructure des films mésoporeux, à faible (à gauche) et forte concentration (à droite) en ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$ .

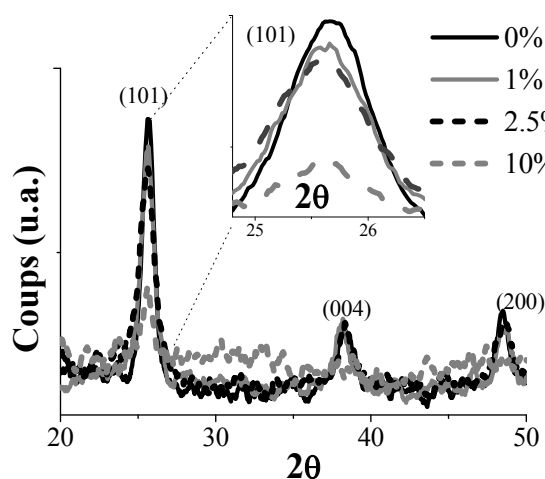
### Cas des films denses

Les volumes poreux des films mésoporeux sont calculés à partir de leurs indices de réfraction obtenus par ellipsométrie. La formule permettant le calcul du volume poreux comprend également l'indice de réfraction d'un matériau de référence non poreux. Pour obtenir une évaluation du volume poreux la plus juste possible, le matériau pris pour référence doit présenter des caractéristiques structurales comparables à celles du film mésoporeux. Nous avons donc synthétisé des films sans tensioactif (films denses), afin de les utiliser comme

références. Néanmoins, même si ces films présentent les mêmes taux d'ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  et températures de traitement thermique, nous devons quand même comparer la cristallinité des films denses par rapport à celles des films mésoporeux, de manière à pouvoir commenter plus pertinemment les valeurs de volume poreux obtenues.

Les diffractogrammes des films denses ont donc été enregistrés dans les mêmes conditions que les films mésoporeux (**Figure III-7**). Les signaux sont de plus faible intensité que ceux obtenus dans le cas des films mésoporeux, en raison de l'épaisseur plus faible des films denses (**cf. chapitre 3, §III.1.1.2**). On retrouve néanmoins les raies attestant de la présence d'anatase (fiche JCPDS n°00-021-1272), avec la contribution majoritaire toujours localisée à  $25,3^\circ$  (plan cristallographique (101)). En revanche, en raison de la faiblesse des signaux collectés, on ne devine la présence de la phase amorphe qu'à partir de 10% en ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$ .

**Table III-3 (à droite)** : Tailles des cristallites d'anatase évaluées à partir du plan (101) grâce à la formule de Debye-Scherrer pour des films mésoporeux  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$  traités à  $600^\circ\text{C}$  et pour différents taux d'ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$ .



Films	Taux d'ions $\text{Eu}^{\text{III}}$ (%atomique)	Tailles des cristallites (nm)
$\text{TiO}_2$	0	12
mésoporeux	0,5	10
	1	8
	2,5	9,5
	5	10
	10	9

**Figure III-7 (à gauche)** : Diffractogrammes des films denses  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$  traités à  $600^\circ\text{C}$  contenant 0% (—), 1% (—), 2,5% (- -) et 10% (- -) d'ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  – L'encart à droite montre le diffractogramme réalisé avec un temps de comptage accru sur le domaine angulaire correspondant à la réflexion (101) de l'anatase.

Comme dans le cas des films mésoporeux, l'intensité des pics de diffraction diminue à mesure que le taux d'ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  croît. Cette diminution ne peut être imputée à des variations

des épaisseurs des films puisque celles-ci sont stables jusqu'à 5% d'ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$ , voire augmentent dès 10% en ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  (cf. chapitre 3, §III.1.1.2, Table III.1). On peut donc penser que, là encore, la présence accrue d'ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  conduit à un recul de l'apparition de la phase anatase.

Ce recul est cependant moins marqué que dans le cas des films mésoporeux puisqu'il ne se traduit pas au niveau des tailles de cristallites (Table III-3). Les dimensions semblent relativement stables mais il s'agit d'approximations obtenues en appliquant la formule de Debye-Scherrer. L'incertitude liée à cette méthode de calcul ne permet pas de mettre en évidence des évolutions ténues des tailles de cristallites, si celles-ci existent. Le recul du processus de cristallisation est moins prononcé pour les films denses. A 10% d'ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$ , le pic associé à la réflexion (101) de l'anatase n'était plus visible dans le cas des films mésoporeux, alors qu'il est toujours présent sur les diffractogrammes des films denses.

La différence de cristallinité constatée entre les films denses et mésoporeux est donc à prendre en compte pour l'interprétation des valeurs calculées des volumes poreux. En effet, si les modifications de la cristallinité liées à l'introduction d'ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$ , n'évoluent pas dans les mêmes proportions entre les films denses et les films mésoporeux, cela introduit une certaine erreur dans le calcul des volumes poreux qui deviennent alors surestimés pour les échantillons contenant 5 et 10% de centres europium. Cette incertitude selon la concentration en ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$ , c'est-à-dire selon l'importance de l'écart entre les caractéristiques structurales des films denses et mésoporeux de compositions identiques. Ceci permet d'expliquer pourquoi le volume poreux semble stable alors que la taille des pores diminue et l'épaisseur des films est constante.

Le premier volet de ce travail a permis de montrer que l'incorporation des ions terre rare au sein des films mésoporeux n'est pas un obstacle, mais plutôt un bénéfice pour le maintien de la mésoporosité grâce aux effets de limitation de la croissance des cristallites. Certains auteurs rapportent même que l'ajout d'ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  aurait l'avantage supplémentaire de ralentir les cinétiques de condensation, ce qui permettrait d'obtenir une meilleure organisation des micelles et *in fine* moins de défauts dans la méso structuration finale [Frindell 2003].

Partant uniquement des effets des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  sur la cristallinité, les propriétés optiques d'un matériau pouvant dépendre de sa microstructure, on peut s'attendre à une influence de la concentration en ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  sur celles-ci. Tel est l'objet de la prochaine partie.

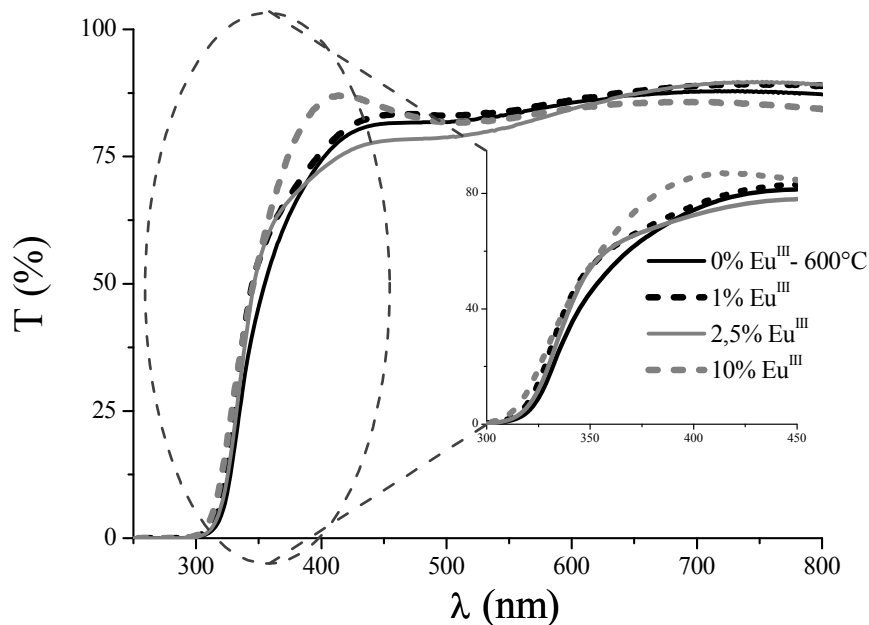


## III.2 Propriétés optiques des films mésoporeux $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$

Le système  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$  est l'association d'un semiconducteur, avec sa bande interdite (gap) séparant les bandes de valence et de conduction, et d'un ion luminescent, avec ses niveaux discrets d'énergie. Les propriétés optiques de ces matériaux vont revêtir deux aspects : d'une part des phénomènes d'absorption, et d'autre part, des phénomènes d'émission. Afin de couvrir tous ces aspects, des mesures de transmission UV-Visible, de luminescence en régimes continu et stationnaire ont été réalisées.

### III.2.1 Transmission UV-Visible

Ci-dessous sont présentés les spectres de transmission UV-Visible des films mésoporeux dopés et non dopés (Figure III-8). Les données ont été collectées en transmission à partir de films déposés sur des substrats en quartz fondu.



**Figure III-8** : Spectres de transmission UV-Visible de films mésoporeux  $\text{TiO}_2$ , dopés et non dopés avec des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  (En encart : zoom du spectre sur la gamme de longueurs d'onde allant de 200 à 260 nm).

Sur tous les spectres, une forte augmentation conduisant à une saturation de l'absorption se produit autour de 360 nm (3,45 eV) (projection sur l'axe des abscisses du point

d'inflexion de la pente). Cette valeur correspond à la longueur d'onde de coupure de nos matériaux et sont en accord avec les valeurs rapportées dans la littérature. Selon les auteurs, les bandes interdites de l'anatase, du rutile et de la brookite sont respectivement situées aux environs de 380-390 nm (3,2eV), 410-415 nm (3eV) et 365-405 nm (3,4-3,1 eV) (cf. **Annexe B.2.2.1**) [Grätzel 1985, Reyes-Coronado 2008]. Ces valeurs peuvent être décalées vers les plus hautes longueurs d'onde dans le cas de la présence de défauts, et vers les faibles longueurs d'onde, lorsque des effets quantiques de taille<sup>10</sup> se produisent [Wang 1991].

Ainsi, les intervalles de valeurs que peuvent prendre les bandes interdites de chaque phase de TiO<sub>2</sub>, cristallisée ou non, se recouvrent et par conséquent, les spectres de transmission ne permettent pas à eux seuls de révéler les caractéristiques structurales des films mésoporeux. On peut uniquement considérer cette valeur de 360 nm comme cohérente avec notre modèle de films mésoporeux dont les parois sont constituées de cristallites d'anatase et d'une phase amorphe de TiO<sub>2</sub>. Ces valeurs sont également cohérentes vis-à-vis de celles données dans la littérature pour des films mésoporeux dopés synthétisés dans des conditions identiques, avec des concentrations semblables en ions Eu<sup>III</sup> [Frindell 2002].

Concernant les effets de la concentration en ions Eu<sup>III</sup> sur la bande interdite des films mésoporeux, comme le soulignent *Bellardita et al.*, cet aspect fait l'objet de controverses entre les auteurs ayant étudiés des matériaux à base de TiO<sub>2</sub> dopés avec des ions Eu<sup>III</sup> [Bellardita 2007]. Certains en concluent à un décalage vers les faibles longueurs d'onde [Bellardita 2007, Zeng 2006]. D'autres observent un décalage vers les longueurs d'onde plus élevées [Štengl 2009, Tsuboi 2008]. D'autres enfin ne constatent aucun effet de la présence d'ions Eu<sup>III</sup> [Frindell 2002]. En ce qui nous concerne, l'allure (pente, position du début du gap) des courbes varie peu quelle que soit la concentration en ions terre rare. La concentration en ions Eu<sup>III</sup> ne semble donc pas avoir d'effet sur le front d'absorption des films mésoporeux, ce qui corrobore les résultats exposés par *Frindell et al.* [Frindell 2002].

En plus des observations relatives à la longueur d'onde de coupure des films mésoporeux, des modulations larges de la transmission sont apparentes et sont attribuables

---

<sup>10</sup> Les effets quantiques de taille se manifestent par un élargissement de la bande interdite lorsque l'une des dimensions au moins d'un matériau est de l'ordre du rayon de Bohr de l'exciton. Dans le cas de phases cristallisées de TiO<sub>2</sub>, ce phénomène est soumis à controverse puisque certains auteurs en réfutent l'existence [Monticone 2000], tandis que d'autres divergent sur les dimensions maximales en dessous desquelles ces phénomènes apparaissent. Cette limite est généralement située à 10 nm pour le rutile et la brookite [Kormann 1988, Peng 2008, Satoh 2008] mais, *Zallen et al.* ont montré que des modifications du gap sont déjà perceptibles pour des tailles de cristallites allant de 30 à 500 μm [Zallen 2006].

aux phénomènes d'interférences de type Fabry-Perot\* typiques des matériaux présentant des épaisseurs de l'ordre de la longueur d'onde.

Les transitions 4f-4f des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  ne sont pas observées en raison de la finesse des films et de la faible section efficace d'absorption du dopant.

A l'issue de cette première série d'expériences, quelle qu'ait été la concentration en ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$ , nous n'avons pas pu constater d'effet de l'ajout d'ions terres rares sur le profil des courbes d'absorption. Mais si la spectroscopie UV-Visible est en accord avec les caractérisations réalisées auparavant, elle ne nous a pas fourni de nouvelles informations : la question de la localisation de la terre rare au sein des matrices est toujours en suspens. L'étude des propriétés luminescentes des films mésoporeux dopés avec des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$ , peut nous permettre d'en apprendre d'avantage.

### III.2.2 Luminescence en régime continu

L'étude complète de la luminescence en régime continu d'un matériau repose sur la réalisation de deux types de spectres : les spectres d'émission d'une part, et les spectres d'excitation d'autre part (cf. Chapitre 1, §I.1.3.2). Ces deux types d'expériences complémentaires ont donc été menés pour tous nos matériaux et sont présentés ci-après.

#### III.2.2.1 Spectres d'émission

La réalisation de spectres d'émission de matériaux luminescents nécessite de sélectionner au préalable la longueur d'onde d'excitation appropriée. Pour des matériaux de composition  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$ , trois modes d'excitation sont possibles :

- deux indirects *via* le réseau ou la bande de transfert de charge O-Eu ; en réalité ces deux modes ne sont pas différenciables dans notre cas.
- et un directement dans les niveaux 4f de l'euporium.

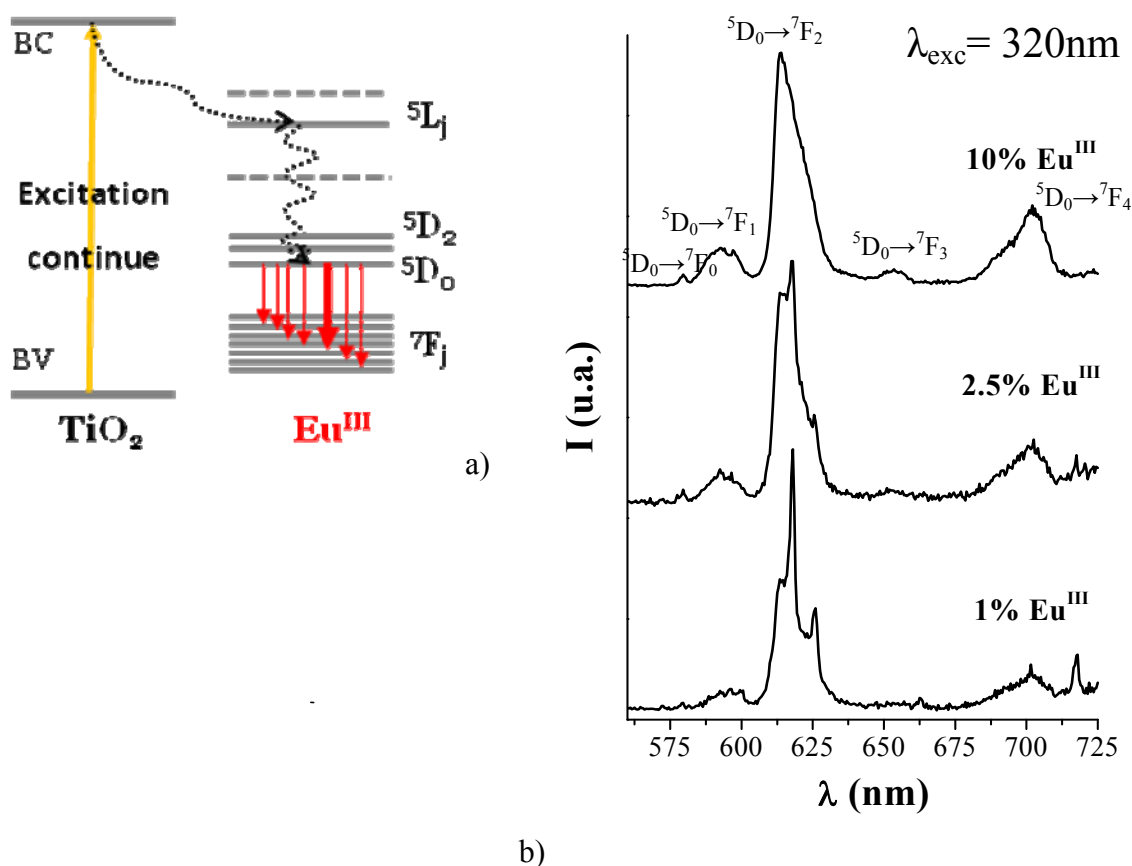
Cependant, en raison de la faible section efficace d'absorption des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  et du peu de matière constituant les films mésoporeux, la dernière voie d'excitation n'est pas présentée ici car peu pertinente du fait de la faiblesse des signaux obtenus lors des mesures réalisées.

Le recours aux excitations par sensibilisation de la matrice vers l'ion activateur permettant de contourner ce problème et d'obtenir des signaux plus intenses (soit par transfert d'énergie, soit

par transfert de charge), les spectres d'émission ont donc été réalisés par ce biais, plus précisément pour une excitation à 320 nm. Là aussi, bien que les tous les échantillons synthétisés aient été étudiés et utilisés pour dégager les tendances, par soucis de clarté, seuls sont montrés les spectres correspondant à des dopages de 1, 2,5 et 10% en ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$ .

### Description générale des spectres

La figure donnée ci-dessous regroupe les spectres d'émission des films mésoporeux traités à 600°C ainsi qu'un schéma rappelant que le mode d'excitation utilisé s'effectuait grâce au transfert de la matrice vers la terre rare (**Figure III-9**). Sur chacun des spectres présentés se retrouvent les transitions  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$  caractéristiques des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$ .



**Figure III-9 :** a) Schéma représentatif des niveaux d'énergie mis en jeu lors d'une excitation *via* la matrice hôte induisant des transitions radiatives et non radiatives *via* les niveaux de l'ion  $\text{Eu}^{\text{III}}$ . b) Spectres d'émission de films mésoporeux  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$  traités à 600°C, pour des concentrations de 1, 2,5 et 10%, pour une excitation à 320 nm (résolution spectrale de 0,9 nm).

Pour comparer, l'usage voudrait que les spectres soient normalisés par rapport à la transition dipolaire magnétique  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ , indépendante de l'environnement. Or il ne serait pas judicieux de le faire dans notre cas de figure compte tenu de la faible intensité de cette raie. Les évolutions les plus importantes concernant la transition  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ , l'ensemble des données a donc été normalisé par rapport au maximum d'émission de cette raie afin de mettre en valeur les résultats les plus significatifs. A présent, regardons plus en détail les différentes transitions.

### Etude de la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$

L'examen des spectres d'émission au niveau de cette transition est source d'information pour deux raisons.

Premièrement, la transition  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  est une transition strictement interdite par les règles de sélection (transition entre deux niveaux avec  $J=0$ ). Seul un environnement distordu de type  $C_n$ ,  $C_{nv}$  ou  $C_s$  peut rendre l'observation possible en favorisant le mélange des configurations et en levant de ce fait partiellement l'interdiction. La présence d'une ou de plusieurs raies correspondant à cette transition sur un spectre d'émission renseigne donc sur le nombre de sites non centrosymétriques dans lequel l'ion  $Eu^{3+}$  se trouve.

Deuxièmement, lorsqu'un ion luminescent est localisé dans un solide, sous l'effet du champ cristallin, il en résulte une levée de dégénérescence de ses niveaux d'énergie  ${}^{2S+1}L_J$  en composantes Stark (cf. Chapitre 1, §1.3.2). Cela se traduit au niveau de chaque transition visible sur les spectres de luminescence par l'apparition de plusieurs raies pour une même transition. Le nombre de composantes et leur étalement spectral vont dépendre respectivement de la symétrie du site et de l'intensité du champ cristallin. Le nombre de composantes Stark est au maximum de  $2J+1$  si  $n$  pair,  $J+1/2$  si  $n$  impair.

Dans le cas de la transition  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0(Eu^{3+})$ ,  $n$  est pair ( $n=6$ ), pour  $J=0$ ,  $2J+1=1$ . Cela signifie que pour un site non centro-symétrique donné, il ne peut y avoir qu'une raie correspondant à la transition  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ . Le nombre de raies correspondant à la transition  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  est un premier indicateur du nombre de sites différents dans lesquels les ions luminescents se trouvent.

Dans notre cas, nous ne distinguons qu'un seul pic, ce qui signifie qu'une partie des ions  $Eu^{III}$  est localisée dans un site de type  $C_n$ ,  $C_{nv}$  ou  $C_s$ . Le signal étant faible au niveau de

cette transition, la résolution ne nous permet pas de savoir s'il existe un seul ou plusieurs sites permettant d'observer cette transition.

Lorsque la concentration en ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  est accrue, il semble que le pic correspondant à cette transition soit légèrement plus intense au regard de l'intensité des autres transitions. Deux explications sont plausibles :

- Soit il existe (au moins) un second type de site pour lequel cette transition n'est pas observable et donc de symétrie autre que  $C_n$ ,  $C_{nv}$  ou  $C_s$ . La répartition des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  entre les deux sites varierait alors en fonction de leur concentration.
- Soit la diminution du rapport signal sur bruit induit par l'augmentation de la concentration en ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  permet de mieux distinguer le pic relatif à cette transition.

A ce stade de l'étude, il est impossible de dire quelle hypothèse est la bonne, ni même si elles s'appliquent toutes les deux. L'analyse des autres transitions permettra peut-être de trancher.

### Etude des transitions ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ e ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$

#### *Règles de sélection*

La transition  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  est une transition dipolaire magnétique permise au premier ordre (car  $\Delta J=1$ ), tandis que la transition  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ , de type dipolaire électrique, est interdite au premier ordre. Mais lorsque des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  sont localisés dans des sites ne présentant pas de centre d'inversion, les composantes impaires du champ cristallin conduisent à un mélange entre les états de configuration  $4f^N$  avec ceux pour lesquels les configurations sont d'énergie plus élevée et de parité opposée. Il en résulte une levée partielle des règles de sélection et la transition  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  devient alors permise au second ordre.

La transition  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  est donc peu affectée par son environnement tandis que l'intensité de la transition  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  va être modulée en fonction de la symétrie du site de l'ion  $\text{Eu}^{\text{III}}$ . La transition  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  est donc qualifiée « d'hypersensible ». Dans le cas de composés dont le site de l'ion est centrosymétrique, elle ne sera pas détectable. Lorsque le site est non centrosymétrique, elle deviendra alors prédominante par rapport à la transition  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ . Le rapport des intensités est donc un bon indicateur de la symétrie ou de la distorsion du site de

l'ion  $\text{Eu}^{\text{III}}$  et sera donc étudié plus en avant. Mais pour l'heure, la transition  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  étant prédominante dans nos composés, l'allure de cette transition va être étudiée de manière plus détaillée.

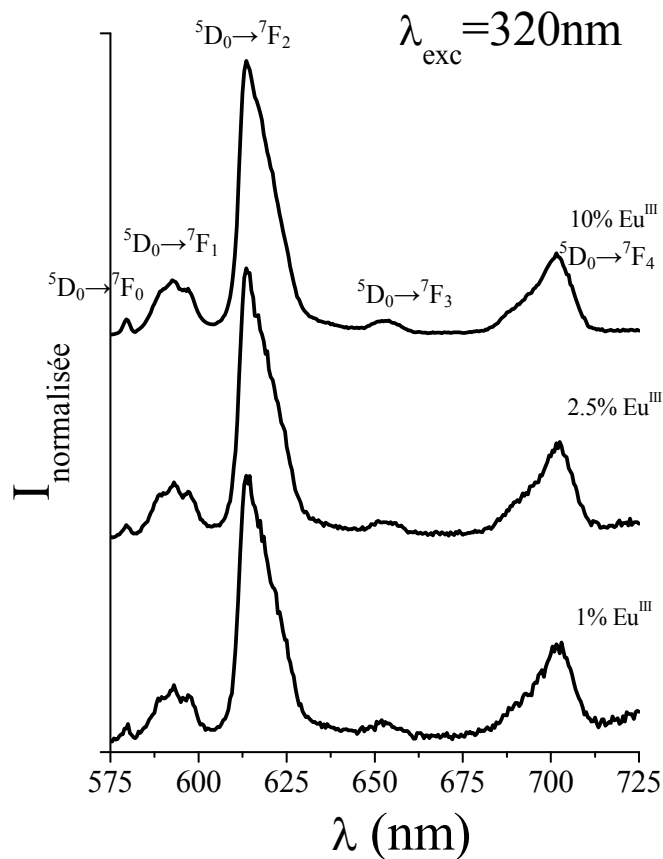
#### *Etude de la forme de la transition ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$*

Si l'on s'intéresse aux effets de la concentration en terre rare sur la forme de cette transition  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ , on peut voir qu'il existe une évolution évidente de la forme des courbes (**Figure III.9**).

Pour de faibles concentrations en ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$ , deux des cinq composantes Stark sont visibles, celle de plus forte intensité étant située à 618 nm. Le fait de distinguer plusieurs composantes Stark est le signe d'un environnement cristallisé. Néanmoins, les raies sont relativement larges ce qui est le signe d'une cristallisation imparfaite.

Lorsque le taux d'ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  croît, une seconde contribution centrée autour de 613 nm apparaît, jusqu'à masquer totalement la première lorsque la concentration en ions activateurs atteint 10%. Cette seconde composante est bien plus large et l'on ne distingue plus de composante Stark. Cette enveloppe traduit la superposition d'une multitude de raies correspondant à de nombreux sites différents aux environnements mal définis. Une localisation d'une partie des ions luminescents dans la phase amorphe pourrait être à l'origine d'un tel signal.

Pour vérifier ce dernier point, nous avons étudié les spectres d'émission de films mésoporeux traités à 300°C, c'est-à-dire amorphes (**Figure III-10**). Si l'on regarde l'allure de la transition  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  des films traités à 300°C, on s'aperçoit que quelle que soit la concentration en ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$ , seule le second type de contribution décrit est présent. Cela correspond donc à des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  dispersés dans une phase amorphe.



**Figure III-10** : Spectres d'émission de films mésoporeux  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$  traités à  $300^\circ\text{C}$ , pour des concentrations de 1, 2,5 et 10%, et pour une excitation à 320 nm (résolution spectrale de 0,9 nm).

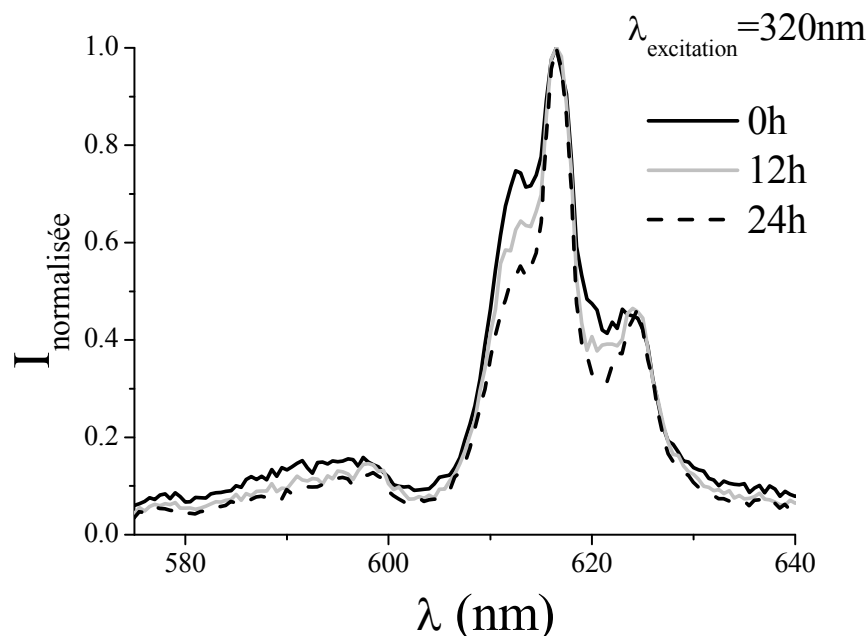
A ce stade de notre étude, l'étude de l'allure de la transition  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  a révélé l'existence d'au moins deux types de sites accueillant les ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$ . Il semblerait qu'une partie des ions soit localisée dans une phase amorphe (contribution à 613 nm), tandis qu'une autre partie des ions se trouve dans une phase cristallisée (contribution à 618 nm).

#### *Evolution des spectres d'émission sous attaque acide*

Pour valider l'existence des deux types d'environnements précédemment cités, nous sommes partis de l'idée que les phases dans lesquelles peuvent se trouver les ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  (cf. III.3), présentent très certainement une solubilité différente vis-à-vis de l'acide nitrique, selon leur composition chimique ou leur cristallinité. Un film contenant 2,5% d'euporium a donc été immergé dans un bain d'acide



nitrique (65%volumique) pendant 24h, de manière à étudier les effets de l'acide sur chaque composante. Des spectres d'émission ont alors été réalisés à intervalles réguliers afin de suivre l'évolution de la luminescence dans le temps (**Figure III-11**).



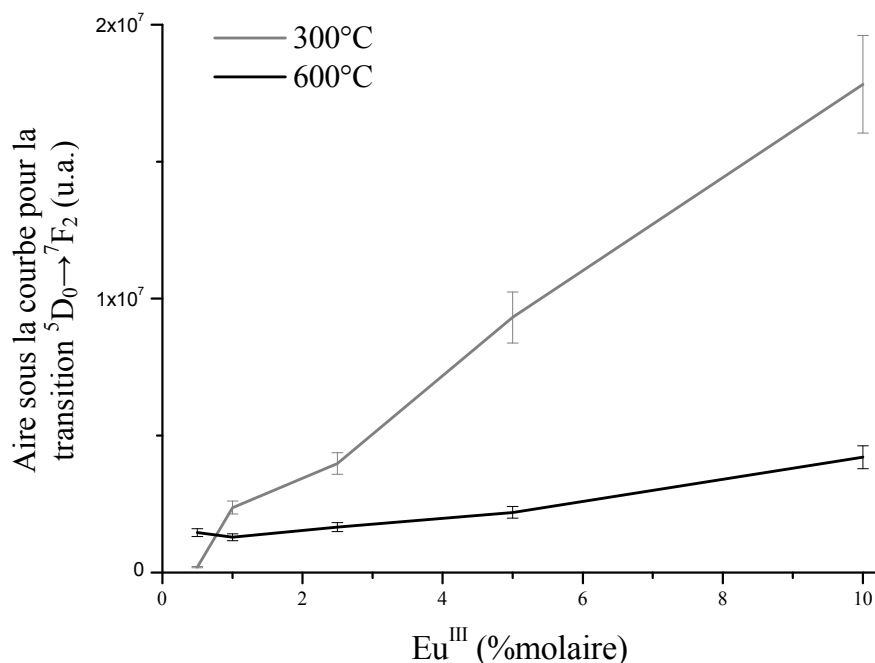
**Figure III-11** : Spectres d'émission d'un film mésoporeux  $\text{TiO}_2:2,5\%\text{Eu}^{\text{III}}$  lavé à l'acide nitrique (65% volumique) (le spectre a été normalisé par rapport au maximum de l'intensité d'émission afin de s'affranchir des variations résultant de l'incertitude expérimentale et de faciliter l'analyse ; cela ne change en rien les conclusions émises).

Au terme du traitement à l'acide nitrique il est apparu qu'au niveau de la transition  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ , la composante amorphe (613 nm) a diminué de manière significative tandis que la contribution cristallisée (618 nm) est quasiment inchangée. Cette expérience confirme donc bien l'existence de deux types de sites pour les ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$ .

#### *Evolution de l'intensité de la transition ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$*

L'évolution de l'intensité du signal en fonction de la concentration en ions terre rare revient à s'intéresser à l'évolution de l'aire sous la courbe au niveau de la transition  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  (**Figure III-12**). L'intégration des signaux a été réalisée sur les films mésoporeux traités à  $600^\circ\text{C}$  et sur ceux calcinés à  $300^\circ\text{C}$ . L'étude des seconds – qui ne présentent pas de composante cristallisée – apporte un complément d'informations permettant de mieux

discerner les effets propres à la cristallisation et ceux liés à d'autres phénomènes induits par le traitement thermique (élimination des parties organiques ou des groupements –OH).



**Figure III-12** : Evolution de l'aire sous la courbe correspondant à la transition  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  (les barres d'erreur ont été fixées en tenant compte des fluctuations de l'épaisseur des couches).

En ce qui concerne les films traités à  $300^\circ\text{C}$ , l'augmentation de la concentration en ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  s'accompagne d'un accroissement linéaire de l'intensité d'émission. Il ne semble donc pas se produire de phénomènes d'extinction par concentration. Ceci est en accord avec les observations rapportées dans la littérature, faites à partir de matériaux synthétisés par voie sol-gel ou solvothermale, pour des traitements thermiques similaires aux nôtres et engendrant des diffractogrammes comparables.

*Yi et al.* et *Moon et al.* situent la limite d'apparition des phénomènes d'extinction par concentration, à 25% dans des poudres nanométriques [Yi 2006, Moon 2008]. Wang et al. constatent une perte de l'intensité lumineuse à partir de 10% dans des nanotubes [Wang 2007]. Quant à *Li et al.* ou *Frindell et al.*, les premiers travaillant sur des poudres mésoporeuses et les seconds sur des films mésoporeux, ils n'ont pas constaté d'extinction pour des dopages allant respectivement jusqu'à 16% et 10% [Frindell 2002, Li 2008].

Lorsque les films sont traités à 600°C, hormis pour le film contenant 0,5% d'ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$ , une diminution de l'intensité d'émission a été constatée. De plus, la comparaison entre les deux courbes indique un changement de pente, ce qui signifie que la chute de l'intensité d'émission est d'autant plus importante que la concentration en ions terre rare l'est également.

En ce qui concerne l'échantillon contenant 0.5% d'ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$ , l'élévation de l'intensité d'émission est cohérente avec l'élévation du rapport R qui sera décrite ultérieurement pour les films traités à 600°C (**Figure III-13**). Après cristallisation, le site majoritairement occupé par les ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  est distordu et s'éloigne donc de la centrosymétrie. Il s'en suivrait alors une levée partielle de l'interdiction associée à cette transition et donc une augmentation de son intensité. L'élimination des résidus organiques et/ou de groupements hydroxyles pourrait également être responsable de l'intensification du signal [**Li 2008**]. Ces propositions doivent être néanmoins modérées puisque ce comportement n'a été constaté que pour une concentration donnée. Ceci pourrait donc être le résultat de l'erreur sur la mesure.

Au-delà d'1% d'ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$ , la chute de l'intensité d'émission accompagnant la cristallisation des films mésoporeux pourrait être liée à une limite de solubilité des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  dans la phase cristallisée à l'origine de la contribution cristallisée visible sur les spectres d'émission. Il s'en suivrait une surconcentration de la phase amorphe par rapport à la phase cristallisée qui donnerait lieu à des phénomènes d'extinction par concentration, dans la phase amorphe, à l'origine de la chute de l'intensité d'émission constatée.

Cependant, ce phénomène n'est pas seul responsable des évolutions d'intensité constatées lorsque les films sont traités à 600°C. En effet, la divergence des courbes d'intensité est – de prime abord – en contradiction avec la convergence des courbes concernant les rapports R des films mésoporeux (**cf. Figure III-13**). Lorsque la concentration en ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  est accrue, le recul du processus de cristallisation aurait dû contrebalancer les effets liés à la limite de solubilité. Les courbes devraient donc converger comme ce sera le cas plus tard pour les rapports R (**cf. Figure III-13**). A forte concentration en ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$ , des intensités plus élevées dans le cas des films traités à 600°C auraient même pu être attendues compte tenu de leur similarité micro-structurale avec les films mésoporeux traités à 300°C et de l'élimination des résidus organiques et/ou groupements hydroxyles.

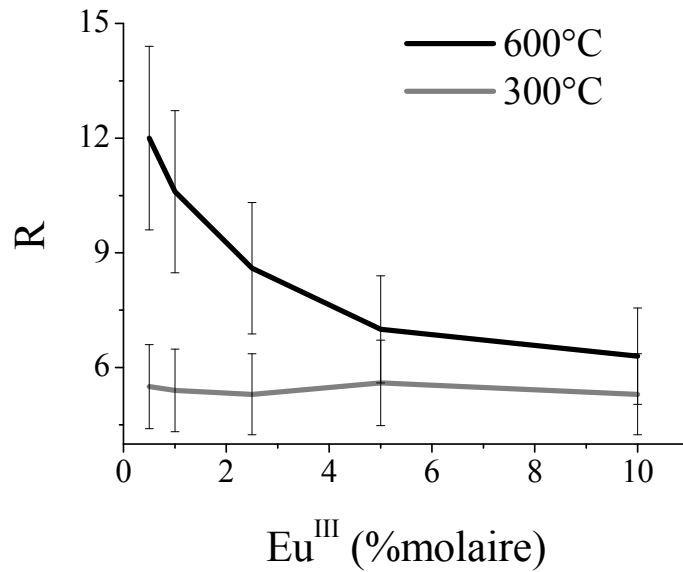
Parallèlement à la proposition d'une limite de solubilité, il est donc possible d'envisager d'autres phénomènes supplémentaires pour expliquer ces comportements :

- Dans l'hypothèse où les ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  à l'origine de la composante cristallisée seraient localisés dans les cristallites d'anatase (cf. §III.3.2), il est tout à fait plausible que leur répartition ne soit pas homogène. Les différences de taille entre les cations mis en jeu rendant défavorable l'accommodation des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  au sein d'une telle phase, la ségrégation des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  vers la surface des cristallites est donc tout à fait plausible comme le suggèrent *Yin et al.* [Yin 2007]. Ceci viendrait accentuer la diminution de l'intensité d'émission.
- L'augmentation du traitement thermique pourrait également être à l'origine d'une migration des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  (notamment vers les différentes interfaces) et donc à la ségrégation de ces derniers [Rocha 2007].
- Il est également envisageable que la cristallisation s'accompagne de comportements donnant lieu à une modification de l'intensité lumineuse et que nous n'avons pas encore mis en évidence à ce stade de l'étude (cf. chapitre V).

Quoiqu'il en soit, qu'il y ait une ou plusieurs de ces hypothèses valides, les informations disponibles pour le moment ne permettent pas de conclure. L'analyse doit être poussée plus en avant.

#### *Etude du rapport $I(^5D_0 \rightarrow ^7F_2)/I(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)$*

Dans le paragraphe portant sur les règles de sélection et les transitions optiques relatives aux ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$ , il avait été signalé que la transition dipolaire magnétique  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  est indépendante de l'environnement de l'ion activateur tandis que la transition dipolaire électrique  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  est elle qualifiée d'hypersensible. Le rapport  $R = A(^5D_0 \rightarrow ^7F_2)/A(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)$  rend donc compte des évolutions d'intensités liées non pas aux changements de concentration en ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$ , mais aux modifications de la symétrie du site de la terre rare. Plus le rapport R est élevé, plus le site en question est distordu et s'éloigne d'une symétrie avec un centre d'inversion. Le calcul a donc été réalisé à la fois pour les films mésoporeux traités à 300°C et pour ceux chauffés à 600°C (Figure III-13).



**Figure III-13** : Evolution du rapport R dans les films mésoporeux  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$  en fonction de la concentration en ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$ . Les valeurs ont été reportées aussi bien pour les films traités à 300°C que pour ceux traités à 600°C.

Dans le cas des films traités à 600°C, pour une concentration de 0,5%, le rapport adopte une valeur initiale de 12. Ensuite, à mesure que la quantité d'ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  croît, R diminue progressivement jusqu'à 7, pour un taux d'ions europium équivalent à 10%. En ce qui concerne les films calcinés uniquement à 300°C, R peut être considéré comme constant, avec une valeur moyenne située autour de 5.

Lorsque l'on souhaite comparer les valeurs de R mettant en jeu des sites différents, il est préférable, pour calculer R, de diviser les aires sous les courbes plutôt que les maxima d'intensité. Cela nécessite donc de disposer des données expérimentales. Il ne serait alors pas rigoureux d'estimer R à partir des intensités maximales visibles sur les spectres fournies par les auteurs. C'est pourquoi, nous ne comparerons nos valeurs de R qu'à celles fournies par les autres auteurs eux-mêmes.

Abstraction faite de la mise en forme, nos valeurs sont globalement plus élevées que celles trouvées dans la littérature pour des matériaux sous forme de poudre. La plupart du temps, les auteurs rapportent des valeurs de R inférieures à 4. Les plus hautes valeurs rapportées sont de 6,2 pour *Falcomer et al.* (poudres contenant 1% d'ions europium traitées à 500°C), 7,5 pour *Betinelli et al.* (poudres contenant 1% d'ions europium traitées à 500°C), 9

pour *Setiwati et al.* (poudres contenant 1 à 5% d'ions europium traitées entre 400 et 900°C) [Betinelli 2006, Falcomer 2006, Setiwati 2008]. Les variations obtenues peuvent être issues des corrections et calibrations des appareillages. En tenant compte des barres d'erreurs, nous pouvons considérer que nos valeurs sont proches de celles reportées dans la littérature.

En comparant les valeurs de R à 300°C et 600°C, on s'aperçoit qu'à faible concentration en ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$ , les valeurs obtenues à 600°C sont nettement plus élevées qu'à 300°C. A mesure que la concentration en ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  augmente, cet écart est progressivement réduit, jusqu'à quasiment s'annuler à 10% d'ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$ . Ce comportement est cohérent avec l'évolution de la cristallisation des parois et avec l'existence des deux sites d'accueil des ions terres rares.

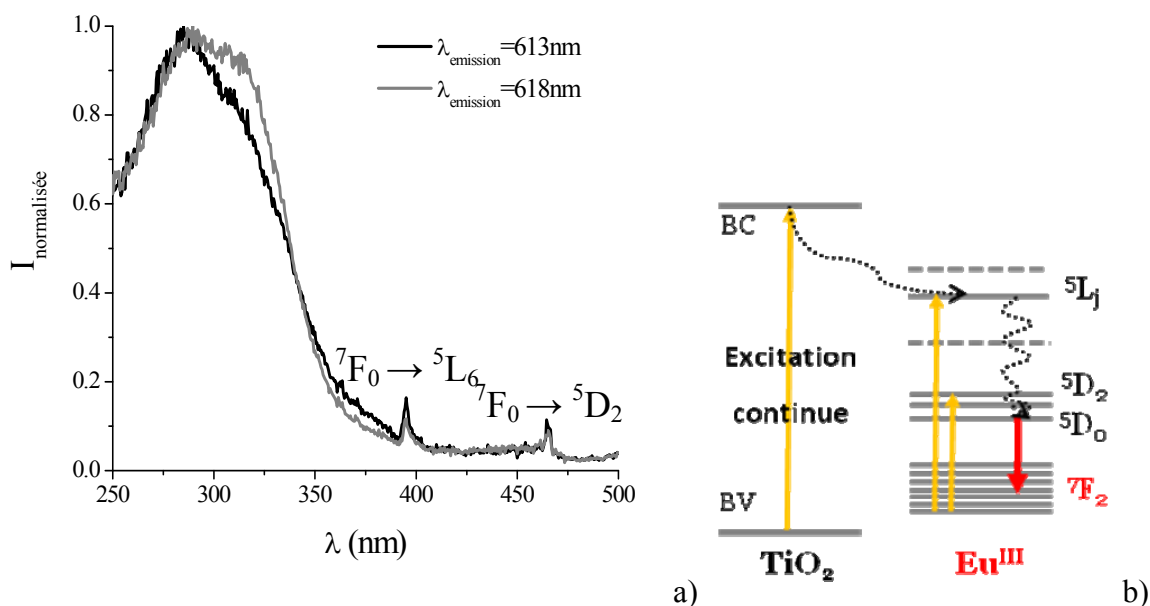
A 600°C et à faible concentration en ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$ , la majorité des ions terre rare est localisée dans la phase cristallisée pour laquelle R est plus élevé. Lorsque la concentration en ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  augmente, avec le recul du processus de cristallisation, la localisation dans la phase amorphe, qui présente un R plus faible, est de plus en plus majoritaire. Pour des taux élevés en ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$ , la microstructure des films traités à 600°C se rapprochant de celle des films calcinés à 300°C, les valeurs de R s'égalisent.

La cristallisation induit donc une élévation de R comme cela a déjà été constaté par *Setiwati et al.* [Setiwati 2009].

Au terme de l'analyse des spectres d'émission des films mésoporeux  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$  traités à 600°C, deux informations essentielles sont à retenir. Premièrement, une partie des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  est localisée dans une phase amorphe tandis qu'une autre partie est localisée dans une phase cristallisée. L'identification de la phase donnant lieu à la composante cristallisée visible sur les spectres d'émission n'est pas triviale : en raison de la différence de taille entre les cations  $\text{Eu}^{\text{III}}$  et  $\text{Ti}^{\text{IV}}$ , il n'est pas dit que les ions terre rares soient localisés dans l'anatase. Deuxièmement, des modifications de l'intensité des signaux ont été observées suite à la cristallisation des matériaux. Leur origine n'a pas été clairement identifiée. Pour tenter de lever ces indéterminations, nous avons complété cette étude de la luminescence par l'enregistrement des spectres d'excitation et des déclins de luminescence.

### III.2.2.2 Spectres d'excitation

Les spectres d'excitation correspondant à chacune des contributions observées au niveau de la transition  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  (soit pour des émissions à 613 nm (environnement amorphe) et 618 nm (environnement cristallisé)), ont été réalisés. Ci-après sont présentés les spectres correspondant aux films mésoporeux contenant 1% d'ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  et traités à 600°C (Figure III-14).



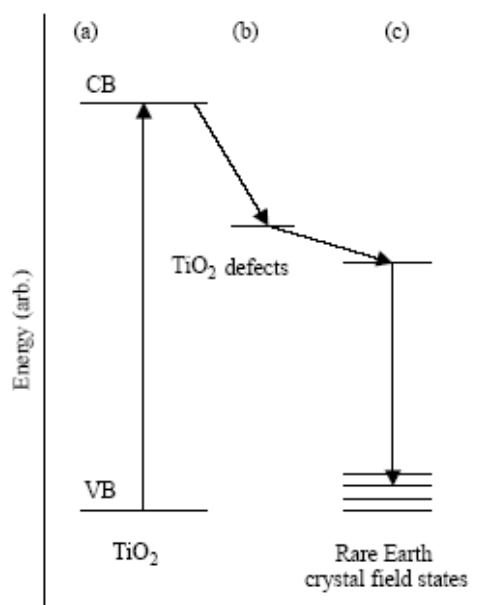
**Figure III-14 :** a) Spectres d'excitation de films mésoporeux  $\text{TiO}_2:1\%\text{Eu}^{\text{III}}$  traités à 600°C et réalisés pour une émission à travers chaque type de composante de la transition  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  (résolution spectrale de 1,4 nm), b) Schéma symbolisant les différentes voies d'excitation conduisant à l'émission de la transition  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$

Pour les deux émissions, les spectres peuvent être décomposés en deux parties :

- une bande correspondant à l'excitation à travers le réseau de  $\text{TiO}_2$  observée aux longueurs d'onde inférieures à 400 nm (cette bande couvre la bande de transfert de charge O-Eu, c'est pourquoi cette dernière n'est pas visible),
- deux raies correspondant aux transitions internes  ${}^7F_{0,1} \rightarrow {}^5L_6$  et  ${}^7F_{0,1} \rightarrow {}^5D_2$  des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  situées respectivement à 394 nm et 466 nm.

En ce qui concerne l'excitation *via* le gap de  $\text{TiO}_2$ , nous ignorons quels sont les mécanismes permettant la sensibilisation de la luminescence des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$ . Pour commencer, nous ne savons pas si ce transfert est un transfert direct des charges ou s'il s'agit d'un transfert

d'énergie issu de la recombinaison des excitons. De même, nous n'avons pas d'élément pour dire si le transfert entre la matrice et les ions activateurs est direct. *Frindell et al.* proposent un modèle dans lequel ce transfert est un transfert d'énergie qui s'effectue par l'intermédiaire de défauts (**Figure III-15**) [**Frindell 2003**].



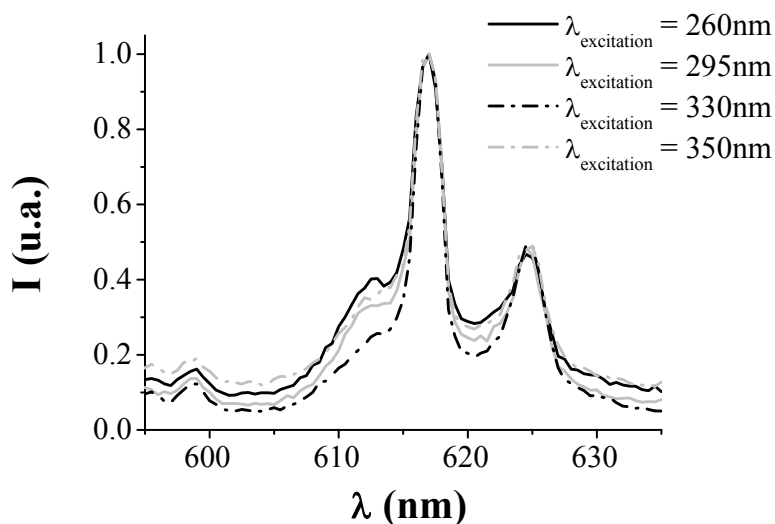
**Figure III-15** : Schéma de photosensibilisation de la luminescence d'ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  [**Frindell 2003**]

En ce qui concerne les effets de la modification de la longueur d'onde d'émission, ils ne peuvent être mis en évidence au niveau des raies correspondant aux transitions internes des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$ , en raison de la faiblesse des signaux. En revanche, il est tout à fait possible de voir ces effets au niveau de la forme des bandes correspondant au gap de la matrice. Par conséquent, pour faire ressortir ces effets, les spectres d'excitation – pour des émissions à 613 nm et 618 nm – ont été enregistrés et normalisés par rapport au maximum d'intensité de cette bande.

La forme de la bande correspondant au gap des films varie selon la longueur d'onde d'émission considérée (Figure III-14). Lorsque l'émission est décalée vers les grandes longueurs d'onde, un épaulement apparaît au niveau de la moitié de la bande correspondant aux longueurs d'onde les plus élevées. On retrouve donc bien sur les spectres d'excitation la coexistence des deux contributions déjà mises en évidence sur les spectres d'émission. De plus, pour une émission à 613nm, la bande présente une trainée qui se poursuit plus loin vers



les grandes longueurs d'onde et qui s'explique par le caractère amorphe de la phase dans laquelle se trouvent les ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  qui sont majoritairement à l'origine de l'émission à 613nm. Cette dernière bande se superpose donc d'avantage à la raie  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$  de l'euporium.



**Figure III-16** : Evolution de l'allure du spectre d'émission au niveau de la transition  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  en fonction du choix de la longueur d'onde d'excitation à travers le gap.

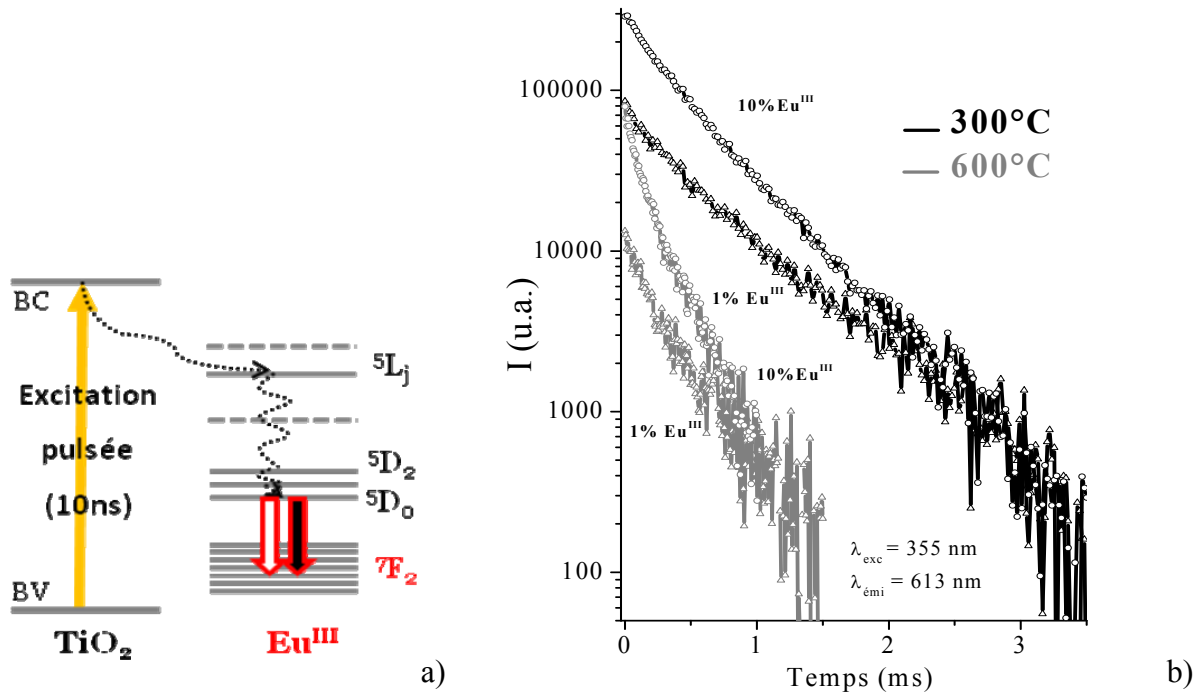
Cette série d'expérience nous montre qu'il est possible de favoriser l'émission de l'une ou l'autre des composantes en jouant sur le choix de la longueur d'onde d'excitation dans le gap (**Figure III-16**).

Nous avons tenté de mettre à profit cette possibilité d'excitation sélective lors de l'étude des durées de vie associées à la luminescence des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  incorporés dans nos films mésoporeux. Les résultats de ce travail sont développés ci-après.

### III.2.3 Luminescence en régime pulsé

Pour compléter les résultats obtenus par le biais de la luminescence en régime continu, nous avons réalisé des mesures de luminescence en régime pulsé. Ces travaux ont été réalisés au LCMCP à Paris. Les déclinés de luminescence ont été enregistrés pour une excitation à travers le gap de  $\text{TiO}_2$  – à 300 nm - et l'émission  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  des deux phases (cristalline et

amorphe) observée à 613 nm et 618 nm respectivement (**Figures III-17/a et b**). Les effets de la concentration en ions terre rare ont été étudiés pour chaque contribution. Nous nous sommes également intéressés aux effets de la température de traitement thermique.



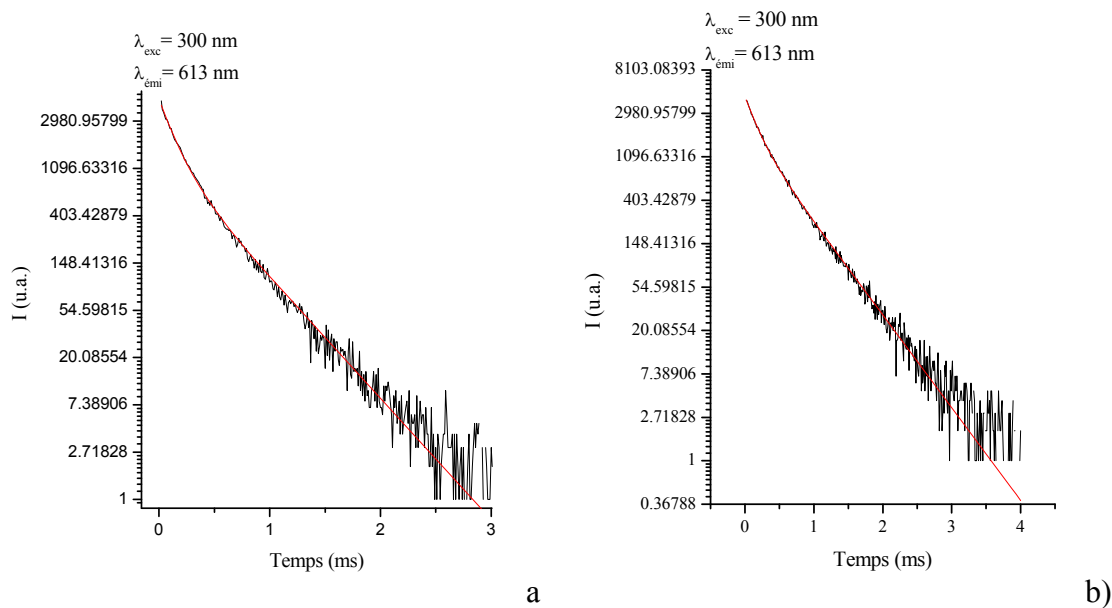
**Figure III-17 :** a) Schéma résumant les transitions mises en jeu pour obtenir les durées de vie associées aux deux composantes de la transition  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  à 613 nm et 618 nm. b) Exemple de déclin dont le paramétrage permet de calculer les durées de vie des émissions.

Les durées de vie ont été extraites en paramétrant les courbes avec des équations de la forme :

$$y = \sum A_i e^{\frac{-(x-x_0)}{\tau_i}} + y_0$$

Dans tous les cas – quelle que soit la concentration en ions  $\text{Eu}^{III}$  ou le traitement thermique subi – deux durées de vie sont nécessaires pour obtenir un bon paramétrage des courbes (**Figures III-18/a et b**):

- une courte, comprise entre 0,07 et 0,28 ms,
- et une longue, comprise entre 0,35 et 0,8 ms.



**Figure III-18** : Exemple de paramétrage de déclin de la transition  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  pour des films mésoporeux  $TiO_2:10\%Eu^{III}$  traités a) à  $600^\circ C$  et b) à  $300^\circ C$ .

L'ensemble des durées de vie extraites à partir des déclin sont reportées dans la **Table III-4**.

**Table III-4** : Récapitulatif des différents durées de vie calculés en fonction de la longueur d'onde d'émission, du traitement thermique et de la concentration en ions  $Eu^{III}$ .

Film mésoporeux	Taux d' $Eu^{III}$ (%)	$\lambda_{em} = 613nm$ (contribution amorphe)		$\lambda_{em} = 618nm$ (contribution cristallisée)	
		Durée de vie (ms) ( $\pm 10\%$ )	Amplitude	Durée de vie (ms) ( $\pm 10\%$ )	Amplitude
300°C	1	$\tau_1 = 0,27$ $\tau_2 = 0,82$	$A_1 = 990$ $A_2 = 830$	X	X
	2,5	$\tau_1 = 0,2$ $\tau_2 = 0,65$	$A_1 = 920$ $A_2 = 1530$		
	10	$\tau_1 = 0,16$ $\tau_2 = 0,47$	$A_1 = 7800$ $A_2 = 3100$		
600°C	1	$\tau_1 = 0,14$ $\tau_2 = 0,43$	$A_1 = 550$ $A_2 = 500$	$\tau_1 = 0,2$ $\tau_2 = 0,49$	$A_1 = 860$ $A_2 = 280$
	2,5	$\tau_1 = 0,07$ $\tau_2 = 0,39$	$A_1 = 680$ $A_2 = 380$	$\tau_1 = 0,13$ $\tau_2 = 0,44$	$A_1 = 520$ $A_2 = 260$
	10	$\tau_1 = 0,13$ $\tau_2 = 0,44$	$A_1 = 12900$ $A_2 = 2300$	$\tau_1 = 0,1$ $\tau_2 = 0,35$	$A_1 = 12000$ $A_2 = 1800$

Dans la littérature, seule une durée de vie est en général mentionnée : la durée de vie « longue » pour les poudres d'oxyde de titane dopées avec des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  (cf. annexe B.2.3.1). Elle est en accord avec nos valeurs expérimentales. Seuls *Frindell et al.* et *Julián et al.* ont détecté deux durées de vie distinctes, respectivement pour des films mésoporeux ayant un subi un traitement thermique similaire aux nôtres et pour des gels non calcinés [Frindell 2002, 2003]. Dans le cas des gels, l'origine des deux durées de vie détectées est probablement liée à des phénomènes différents (présence de groupements hydroxyles, carbonyles, résidus organiques...) [Julián 2004]. Nous ignorons si les autres auteurs n'ont pas observé ce temps de vie court ou s'ils n'en ont pas tenu compte.

Les tendances observées dans le cas de films mésoporeux traités à  $300^\circ\text{C}$  vont être étudiées en premier car elles apportent un supplément d'information rendant plus aisée l'analyse des données obtenues pour des films traités à  $600^\circ\text{C}$ .

Rappelons que les *films mésoporeux traités à  $300^\circ\text{C}$*  sont amorphes. Pour ces films, comme nous l'avons mentionné ci-dessous, deux durées de vie sont nécessaires pour paramétrer les courbes de déclin. Ces deux durées de vie ne sont donc pas liées aux deux localisations différentes que nous avons mises en évidence. Elles sont probablement liées à des transferts qui peuvent impliquer des défauts et conduisent à une désexcitation non radiative des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$ . Pour *Frindell et al.*, la durée de vie courte serait liée à des transferts donnant lieu à de la luminescence *via* des défauts [Frindell 2002]. Cependant, nous n'avons pas pu mettre en évidence cette luminescence dans notre cas. D'autres phénomènes de désexcitation non radiative - qui n'ont pas été mis en évidence à ce stade de notre étude et qui sont liés à l'activité photocatalytique de  $\text{TiO}_2$  – sont peut-être responsables du caractère bi-exponentiel des déclins (cf. chapitre V).

Lorsque l'on augmente la concentration en ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$ , on observe un raccourcissement des deux durées de vie. La durée de vie courte devient prédominante. La présence accrue d'ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  conduirait à l'augmentation des transferts résonants entre les ions terre rare, ce qui augmente la probabilité de transferts vers des niveaux pièges. On ne peut pas attribuer ce résultat à l'auto-extinction puisque l'on ne constate pas de diminution de l'intensité d'émission en fonction de la concentration en ions terre rare (Figure III.12).

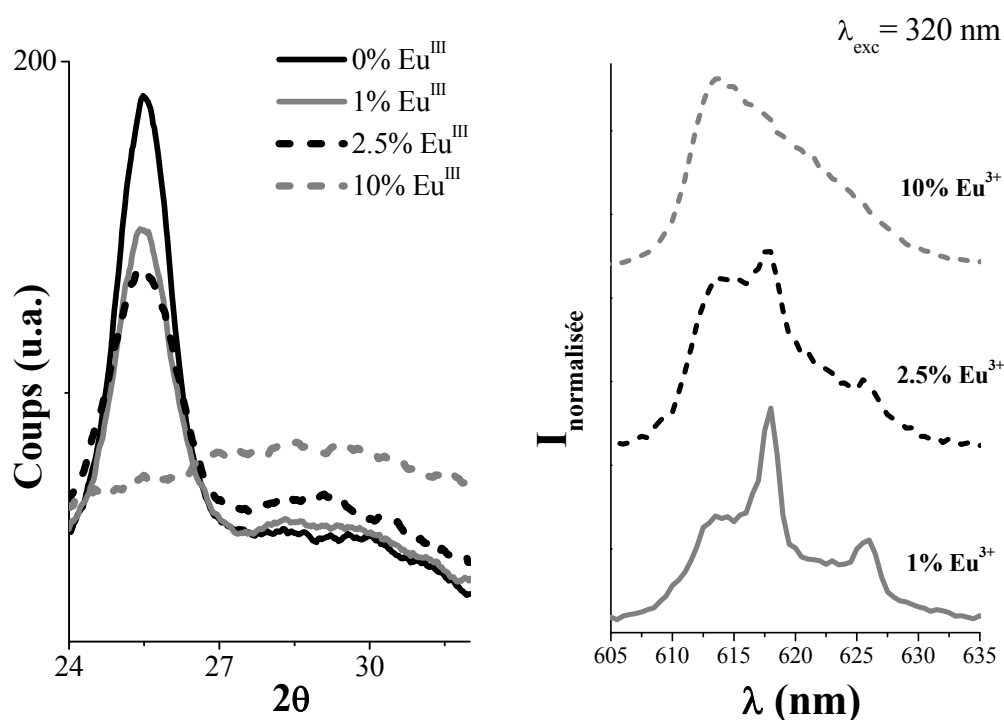
En ce qui concerne *les films traités à 600°C*, deux durées de vie sont également détectées. L'origine de ces deux durées de vie est certainement identique à celle proposée pour les films traités à 300°C. Cependant, les amplitudes associées aux durées de vie courtes sont – à concentration égale en ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  – plus importante pour les films traités à 600°C que pour ceux traités à 300°C. Cela signifie que l'augmentation de la température de traitement thermique conduit à un accroissement des transferts évoqués précédemment. Ceci pourrait être lié à des phénomènes de ségrégation des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  au sein des films traités à 600°C.

Rappelons que les mesures ont été réalisées uniquement à partir de films contenant 1, 2,5 ou 10% d'ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$ . Seuls les films contenant de faibles concentrations en ions europium (1 - 2.5%), présentent des composantes cristallisées et amorphes distinctes. Pour les films contenant 10% d'ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$ , il est délicat de parler de composante cristallisée tant – si elle existe – cette dernière est recouverte par la composante amorphe. Il est également inopportun de parler des effets de la concentration en ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  sur la composante cristallisée.

Si nous examinons les effets de la concentration en ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  sur la composante amorphe, nous constatons que les durées de vies sont similaires, aux alentours de 0.4 ms pour l'ensemble des concentrations. Cette valeur est proche de celle évaluée pour les films amorphes contenant 10% d'ions terre rare. Ce comportement est à rapprocher de celui observé dans le cas de l'étude de sur l'évolution du rapport R (**Figure III.13**). Plus on augmente la concentration en ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$ , plus le recul de la cristallisation des films traités à 600°C est effectif. Il en résulte une réduction de la différence de microstructure entre les échantillons traités à 300°C et 600°C. Ceci est à l'origine de la convergence des valeurs de durées de vie pour les fortes concentrations en ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$ .

Le fait que les valeurs de durée de vie « longues » soient relativement stables pour les différentes concentrations en ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  constitue une information importante. Ce résultat est à rapprocher de l'évolution des allures des diffractogrammes et des spectres d'émission en fonction de la concentration en ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  (**Figure III.19**). De 1% à 2.5% d'ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$ , il n'y a pas de modification significative des bandes de diffraction alors qu'il se produit une forte accentuation de la contribution amorphe au niveau de la transition  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  des spectres d'émission. Ceci va bien dans le sens d'une limite de solubilité des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  dans l'anatase, hypothèse déjà évoquée lors de l'étude des intensités d'émission (**Figure III.12**). Au-delà d'1% d'ions, l'ajout d'ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  supplémentaires enrichira préférentiellement la phase

amorphe. Ceci sera d'autant plus marqué que l'accroissement du taux d'ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  conduit au recul de la cristallisation et donc à la diminution du nombre de site cristallisés disponibles pour accueillir les ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$ .



**Figure III-19** : Effets de la concentration en ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  sur l'allure du pic de diffraction du plan (101) des diffratogrammes (à gauche) et sur celle de la transition  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  des spectres d'émission (à droite), pour des films mésoporeux  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$  traités à  $600^\circ\text{C}$ .

La stabilité des durées de vie de la composante amorphe dans les films traités à  $600^\circ\text{C}$  s'explique probablement par la limite de solubilité des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  dans la phase cristallisée. Ceci induit une surconcentration de la phase amorphe par rapport à la quantité totale d'ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  présents dans le matériau. Pour les faibles concentrations en ions europium, la limite de solubilité dans la phase cristallisée impose une sur-concentration des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  dans la phase amorphe. Le volume de phase amorphe disponible augmentant parallèlement à la concentration globale en ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$ , la concentration effective dans la phase amorphe apparaît au final similaire selon le taux d'ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$ .

En ce qui concerne les effets de la cristallisation, on peut voir que les durées de vie sont équivalentes d'une composante à l'autre. Or, l'étude du rapport  $R = A({}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2) / A({}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1)$  en fonction de la concentration en ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  (**Figure III.13**) indique que R augmente avec le caractère cristallisé des films mésoporeux. La cristallisation

est donc à l'origine de distorsions qui devraient augmenter la section efficace d'absorption et d'émission. Nous aurions dû constater une diminution des durées de vie associées à la composante cristallisée, ce qui n'est pas le cas.

Pour expliquer les incohérences entre les évolutions de R et les durées de vie, on peut proposer que certes, lors de la cristallisation, la section efficace augmente (d'où l'accroissement de R) mais il pourrait se produire simultanément une ségrégation des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  au sein de la phase cristallisée, ce qui pourrait conduire à des phénomènes d'extinction par concentration qui n'affectent que la composante cristallisée.

De plus, dans le **chapitre V**, nous verrons que des phénomènes de photocatalyse sont à l'origine de fluctuations de l'intensité d'émission et que ceux-ci dépendent de la concentration en ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$ , et donc de la cristallisation. Ces phénomènes auraient pour conséquence de minimiser l'intensité d'émission et les durées de vie de la composante cristallisée.

Ceci constitue une seconde explication plausible des incohérences relevées entre les évolutions de l'intensité d'émission et de R, mais cela ne permet pas de comprendre la similarité des durées de vie d'une composante à l'autre. Certes l'augmentation de la section efficace et l'auto-extinction par concentration affectant les ions localisés dans la phase cristallisée, voire les phénomènes de photocatalyse, devraient conduire à une diminution des durées de vie de la composante cristallisée par rapport à celles de la composante amorphe.

Avec les mesures de durées de vie s'achèvent les caractérisations des propriétés structurales et optiques des films mésoporeux que nous avons synthétisés. À la lumière des différentes observations et conclusions, nous sommes à présent en mesure de discuter d'un point essentiel pour le reste de notre travail : la localisation des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  au sein des films mésoporeux.

### III.3 Localisation des ions $\text{Eu}^{\text{III}}$ au sein des films mésoporeux $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$

Lors de l'étude de la luminescence des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$ , en particulier au niveau de la transition  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  visible sur les spectres d'émission, il est apparu que les ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  sont localisés au minimum dans deux environnements différents : l'un étant dans une phase amorphe, l'autre dans une phase cristallisée.

Les caractérisations structurales nous ont indiqué la coexistence de cristallites d'anatase avec une phase amorphe. Intuitivement, on serait tenté de faire directement correspondre les deux résultats et de considérer qu'une partie des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  est située dans la phase amorphe et l'autre partie dans les cristallites d'anatase. Les différences de tailles entre les cations  $\text{Eu}^{\text{III}}$  (de rayon ionique<sup>11</sup> 0,947 Å) et  $\text{Ti}^{\text{IV}}$  (0,605 Å), ainsi que les problèmes de compensation de charge conduisent à douter de l'accommodation des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  au sein du réseau cristallisé d'anatase. En l'absence de toute discussion, il n'est pour le moment pas exclu que la composante cristallisée visible sur les spectres d'émission corresponde à des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  localisés dans une phase cristallisée des diagrammes ternaires Eu-O-Ti ou Eu-O-Cl.

Cette incertitude nous a conduits à mener une discussion sur ce sujet.

### III.3.1 Etat de l'art

De nombreux auteurs se sont penchés sur le sujet de la localisation des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  dans les systèmes  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$  cristallisés ou semicristallisés. Trois courants principaux semblent se démarquer.

Une première catégorie d'auteurs propose la formation d'une nouvelle phase :  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . Tous ont travaillé sur des poudres nanométriques cristallisées : la présence d'une quelconque fraction de phase amorphe  $\text{TiO}_2$  n'est pas spécifiée. La plupart reconnaît ne pas avoir confirmé la présence de la phase  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  que ce soit en diffraction des rayons X ou en MET. Ils justifient cela par le fait que l'oxyde d'euporium serait présent en quantité trop insuffisante pour être détectée par les méthodes de caractérisation mises en jeu, ou que  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  serait présent sous une forme amorphe ce qui le rendrait invisible pour la diffraction des rayons X. Seuls *Zhang et al.* prétendent l'avoir observée au niveau de la diffraction des rayons X, mais l'examen des spectres de la publication ne semble pas attester de ce fait [**Zhang 2003**].

Parmi les chercheurs proposant une localisation au sein d'une phase  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  [**Liu 2005**, **Ranjit 2001**, **Saif 2007**, **Yi 2006**], des divergences apparaissent sur la localisation de la phase même :

- *Yi et al.* proposent la formation d'une particule cœur-couronne, avec la phase  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  au centre et l'anatase en périphérie. Cependant, ils reconnaissent qu'il s'agit uniquement d'une hypothèse.

---

<sup>11</sup> Rayons ioniques pour une coordinence de 6, d'après les tables de Shannon et Prewitt



- *Ranjit et al.* proposent la formation d'îlots de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  en surface et au sein des cristallites. Ils n'ont pas d'élément décisif témoignant de la présence d' $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , mais constatent par XPS un enrichissement en ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  à la surface des cristallites (anatase et rutile dans leur cas).
- *Saif et al.* proposent la formation d'une couche de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  à la surface des cristallites de  $\text{TiO}_2$  car ils constatent la formation d'une liaison Eu-O-Ti par spectroscopie infrarouge. Selon eux, les ions  $\text{Ti}^{\text{IV}}$  viendraient substituer les ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  à l'interface entre les deux couches pour former cette liaison Eu-O-Ti.

Une seconde catégorie concerne les auteurs qui ne font pas appel à la formation d'une quelconque phase parasite mais rejettent la possibilité de l'incorporation des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  au sein des cristallites.

Parmi ces auteurs, un premier groupe rassemble ceux dont les matériaux présentent une microstructure similaire à la nôtre : des cristallites noyés dans une phase amorphe. Qu'il s'agisse de poudres mésoporeuses [**Yin 2007**], ou de films mésoporeux [**Frindell 2002, 2003**], pour les auteurs en question, les ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  ne peuvent entrer dans les cristallites en raison de la différence de taille entre les cations. Pour *Yin et al.*, le fait qu'ils ne constatent pas de modification des paramètres de maille (déduits par diffraction des rayons X) en est la preuve. Les ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  résideraient ainsi dans la phase amorphe, de manière plus ou moins bien dispersée en fonction de la concentration des agrégats pouvant se former à forte concentration [**Yin 2007**]).

Suite à des caractérisations par XPS attestant de la formation de liaisons Eu-O-Ti et des caractérisations par diffraction des rayons X ne faisant état d'aucune modification des paramètres de maille, un second groupe pense que les ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  sont rejetés à la surface des cristallites [**Xu 2008, Zeng 2006, 2007**].

Enfin une troisième catégorie concerne les auteurs pour qui les ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  sont localisés dans les cristallites.

Pour certains auteurs, le simple fait que les cristallites diminuent en taille sous l'effet de l'ajout d'euporium est une preuve de la formation de liaisons Eu-O-Ti qui bloque le processus de croissance [**Zhang 2003, 2004, Xu 2005**]. Mais même si la formation de liaisons Eu-O-Ti est démontrée, certains auteurs en arrivent à des conclusions différentes, comme en

témoigne le paragraphe précédent où sont cités des auteurs partisans d'ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  restant à la surface. On a donc bien là la démonstration du fait que la présence d'une liaison Eu-O-Ti ne permet pas, à elle seule, de justifier de la localisation des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$ . Cela permet tout au plus de dire que lorsque la concentration en ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  est accrue, il s'en suit un accroissement des liaisons Eu-O-Ti au détriment des liaisons Ti-O-Ti, ce qui inhibe la formation des phases cristallisées de  $\text{TiO}_2$ .

Parmi les auteurs qui parlent de l'incorporation des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  dans les cristallites, il est un autre problème à soulever. Nombreux sont ceux qui ne précisent pas s'il s'agit d'une substitution ou d'une insertion, ni même si cette incorporation se fait dans toute la cristallite ou dans les premières couches de surface :

- Certains auteurs évoquent le fait que les ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  puissent être en insertion ou en substitution mais sans trancher entre les deux possibilités [Xu 2005], d'autres sont partisans d'une substitution [Diamandescu 2008, Falcomer 2006, Luo 2008, Tsuboi 2009], tandis que d'autres, au contraire, pensent à une insertion dans les espaces laissés vacants entre les octaèdres des phases cristallisées de  $\text{TiO}_2$  [Ovenstone 2001].
- Pour Xie *et al.*, les ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  profiteraient des lacunes d'oxygène des premières couches superficielles pour se lier à des ions oxygène dissociatifs [Xie 2005]. Avec cet angle de vue, la différence de degré d'oxydation entre les cations n'est plus un inconvénient mais devient même un avantage puisque cela permettrait de compenser les pertes de charge induites par la présence de lacunes d'oxygène. En revanche, d'autres auteurs sous-entendent que les ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  sont présents dans tout le cristallite [Ovenstone 2001]. Néanmoins certains d'entre eux pensent que cette substitution est thermiquement instable : l'élévation de la température de calcination entraînerait une migration vers la surface des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  pouvant aller jusqu'à l'expulsion complète [Luo 2008, Tsuboi 2009].

En ce qui concerne les deux environnements, seuls quelques auteurs appartenant à la dernière catégorie ont différencié clairement plusieurs environnements.

Seuls Luo *et al.* et Tsuboi *et al.* ont montré la présence de plusieurs environnements par le biais des différentes contributions observées au niveau de la transition  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  [Luo

**2008, Tsuboi 2009]**. *Ovenstone et al* ont également mis en évidence ces différentes localisations, mais en montrant des spectres d'excitation différents selon que l'émission a été fixée pour une longueur d'onde située dans la transition  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  ou  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$  [**Ovenstone 2001**]. Le nouvel environnement mis en évidence par ces auteurs au travers de la transition  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$  ne correspond probablement pas aux différences que nous observons. En effet, les matériaux étudiés comportent de la brookite en plus de l'anatase, ce qui n'est pas notre cas.

En réalité, si les contributions sont visibles sur les spectres d'émission présentés, elles ne sont pas commentées [**Rocha 2007**]. La plupart du temps, les résolutions des spectres présentés par les auteurs, l'état cristallin ou la forme des matériaux, le choix de la longueur d'onde d'excitation ou tout simplement l'appareillage ne permettent pas de discriminer les deux environnements.

En effet, comme cela est montré par *Luo et al.*, l'excitation par le gap est nécessaire pour voir de manière simultanée tous les environnements. Une excitation directe par le biais des transitions 4f permet une meilleure sélection des composantes, chaque transition en excitation donnant lieu à l'émission préférentielle de l'une des composantes. Dans notre cas, une étude plus approfondie pour des excitations *via* les niveaux 4f est inenvisageable – avec notre dispositif – car les signaux de luminescence mis en jeu par ces biais là sont bien trop faibles.

Pour *Ovenstone et al.* il y a deux sites possibles lorsque l'échantillon est totalement amorphe [**Ovenstone 2001**]. Lorsque l'échantillon est cristallisé à 500°C, celui-ci contient simultanément de l'anatase et de la brookite. Les auteurs ont mis en évidence différents sites en montrant que les émissions correspondant aux transitions  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  ou  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$  donnaient lieu à des spectres d'excitation différents. Il y aurait alors un seul site dans l'anatase qui est à l'origine de l'allure de la transition  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ , et deux sites dans la brookite qui influencent eux la transition  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ . Pour les échantillons cristallisés, il ne s'agirait pas de substitution mais d'insertion entre les octaèdres des phases cristallisées de TiO<sub>2</sub>.

Pour *Tsuboi et al.* ou *Luo et al.*, à partir de la transition  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ , les auteurs, qui n'ont pas d'autre phase que l'anatase, distinguent respectivement deux et trois sites différents, tous correspondant à une substitution [**Luo 2008, Tsuboi 2009**]. Comme dans notre cas, les spectres présentent une bande large, et des raies fines. Tous deux attribuent la première contribution à des ions Eu<sup>III</sup> situés vers la surface des cristallites. L'élargissement inhomogène s'expliquerait par le désordre qui règne à la surface. De même, tous deux attribuent les raies à des ions Eu<sup>III</sup> situés sur des sites cristallisés distordus du titane dans l'anatase. *Tsuboi et al.* ne

voient qu'un seul type d'environnement dont la symétrie s'écarterait de la symétrie  $D_{2d}$  du site régulier du titane dans l'anatase, mais sans préciser quelle serait la nouvelle symétrie. *Luo et al.* distinguent deux sites dont la symétrie dériverait aussi de la symétrie  $D_{2d}$  : un site de symétrie  $C_{2v}$  et un de symétrie  $D_2$ . Néanmoins, toujours dans le cas de *Luo et al.*, il n'y aurait pas coexistence des trois sites à toutes les températures. A  $180^\circ\text{C}$ , ils ne voient que la contribution large, à  $400^\circ\text{C}$  ils voient les trois contributions mais à  $600^\circ\text{C}$  seules la contribution large et celle correspondant au site  $D_2$  sont visibles.

A l'issue de cet inventaire bibliographique portant sur la localisation des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  dans les matrices  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$ , si certaines hypothèses semblent reposer sur des arguments plus solides que d'autres, il est cependant difficile d'en sélectionner une en particulier. Dans la prochaine partie, nous proposons donc de combiner nos résultats à ceux présentés dans la littérature pour voir s'il nous est possible de sélectionner l'une de ces hypothèses.

### III.3.2 $\text{Eu}^{\text{III}}$ dans $\text{TiO}_2$ : une localisation précise est-elle possible ?

Si l'idée d'une dispersion homogène d'une partie des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  dans une phase amorphe de  $\text{TiO}_2$  semble admise, celle d'une incorporation des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  restants au sein des cristallites d'anatase soulève de vives oppositions. C'est donc la localisation de la composante cristallisée qui est la plus problématique.

L'argument principal des opposants à la présence des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  dans l'anatase repose sur le fait que les cations ont des rayons ioniques trop éloignés pour permettre l'accommodation de la terre rare dans le réseau cristallisé. Au lieu de cela, ils suggèrent la présence d'une phase parasite dont la quantité ne permettrait pas d'être détectée par la diffraction des rayons X.

#### III.3.2.1 Phases parasites autres que les variétés allotropiques de $\text{TiO}_2$

Le diagramme ternaire reporté ci-après (**Figure III-20**), donne une idée des deux premières familles de phases pouvant contenir de l'euporium :

- les composés binaires du type  $\text{Eu}_x\text{O}_y$

- les composés ternaires du type  $\text{Eu}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$  qui eux-mêmes appartiennent à une famille plus large : les titanates d'euporium.

Si ce diagramme est donné pour une température de  $1400^\circ\text{C}$ , toutes les phases susceptibles que nous pourrions envisager sont présentes pour cet isotherme. Il est vrai que cela va nous conduire à envisager des phases qui dans les diagrammes sont présentées comme des variétés haute température. Mais il faut rappeler que les méthodes de synthèses auxquelles nous avons eu recours sont des voies sol-gel. Or il n'est pas rare que par ce biais là, des phases aient été stabilisées à des températures plus basses que celles rapportées pour des voies de synthèses plus conventionnelles.

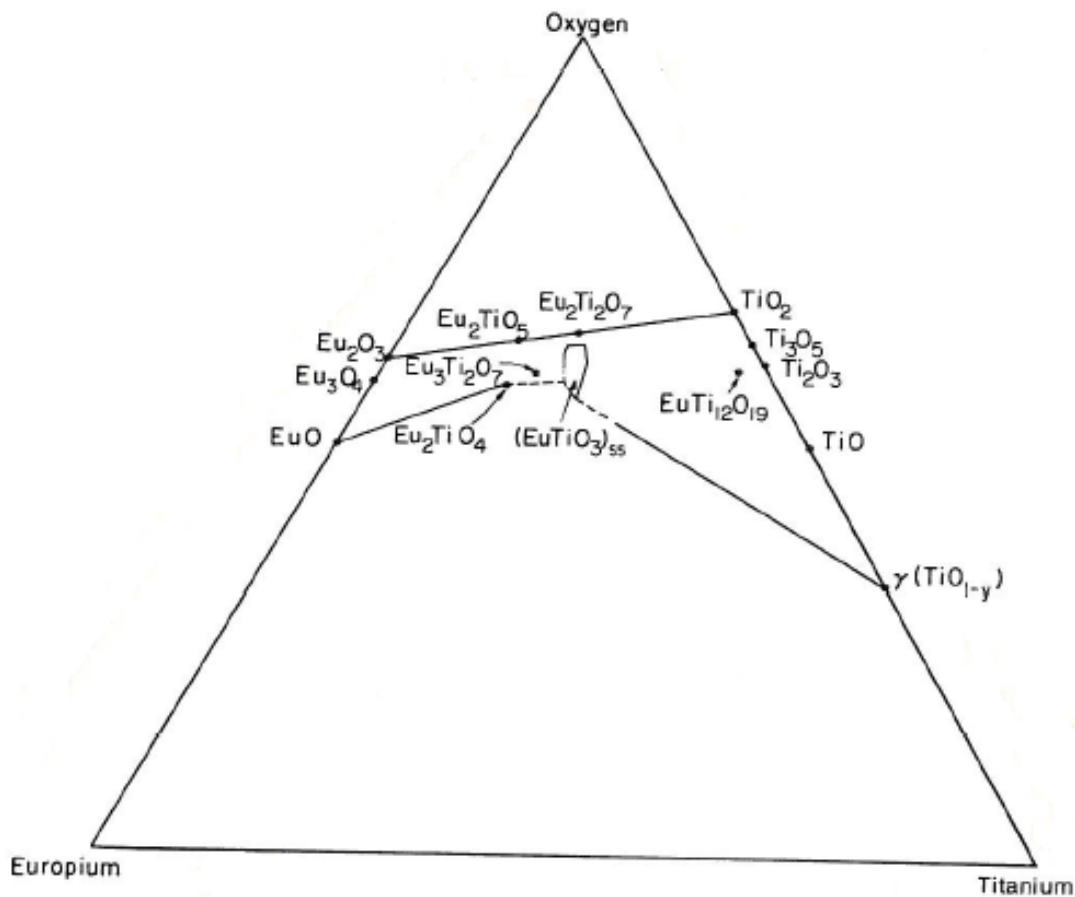


Figure III-20 : Diagramme ternaire Eu-Ti-O à  $1400^\circ\text{C}$  [McCarthy 1969].

Pour discuter des hypothèses de localisation des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  dans les systèmes  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$ , nous sommes partis des composés binaires et ternaires visibles sur le diagramme.

Du chlore étant présent lors de nos synthèses, nous avons également ajouté les chlorures et oxychlorures afin de couvrir tout l'éventail des possibilités. Les deux derniers

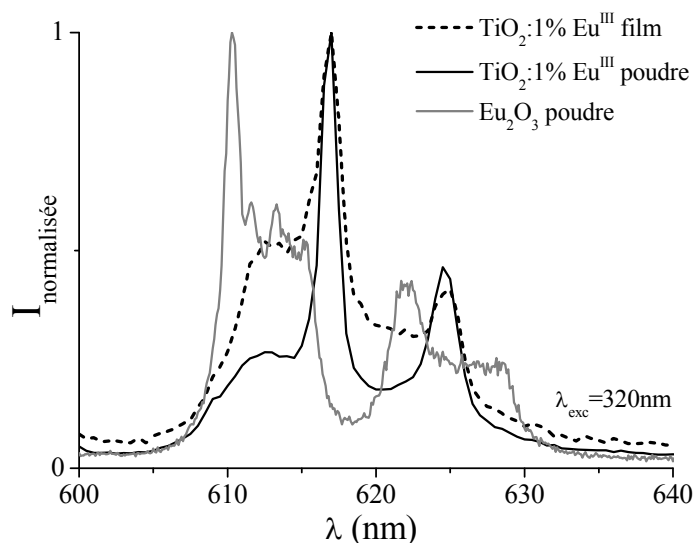
composés sont pris en compte car ils pourraient provenir des précurseurs chlorés utilisés pour la synthèse.

### Les oxydes, chlorures et oxychlorures d'europium

Parmi les oxydes, seul  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  contient uniquement des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$ . Quand aux chlorures et oxychlorures, de part les méthodes de synthèse qui nous ont conduit à utiliser  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en guise de précurseur, nous pouvons envisager la présence de restes de précurseurs ou de produits de dégradation de ce composé, c'est-à-dire  $\text{EuOCl}$ .

*Eu<sup>III</sup> est-il dans Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ?*

Pour savoir si les ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  sont localisés dans une telle phase nous avons comparé les spectres d'émission des films mésoporeux aux spectres d'émission de poudres commerciales (Figure III-21).



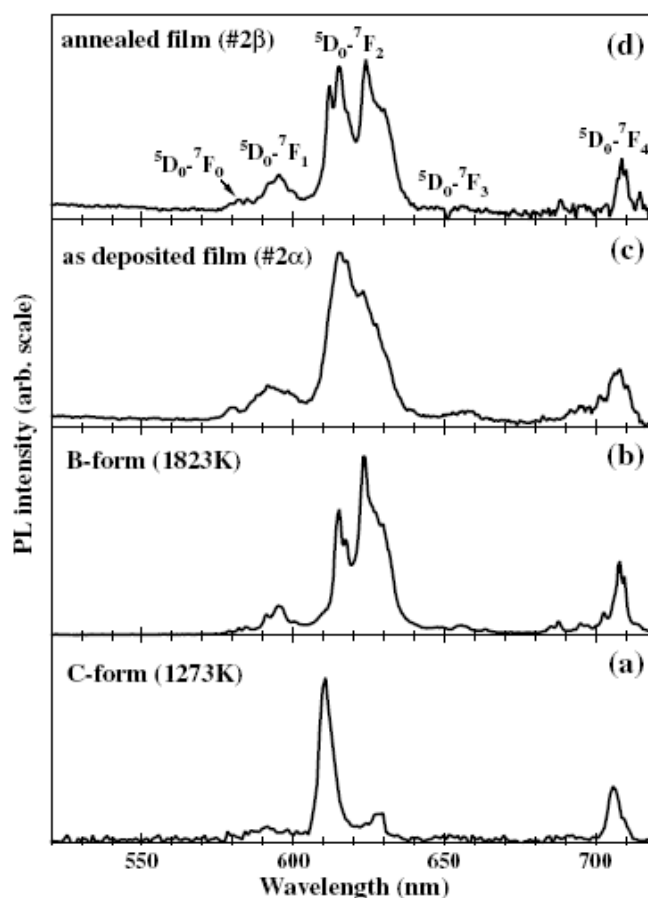
**Figure III-21** : Transition  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  observée pour les films mésoporeux  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$ , les poudres denses  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$  et les poudres commerciales de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (excitation à 320nm)

Il apparaît très clairement que les positions des raies ne correspondent pas : le maximum d'intensité de la transition  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  est localisé à 610 nm dans le cas des poudres de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , tandis que celui de la contribution cristallisée est situé à 617 nm. Ces résultats sont en accord avec la littérature [Li 2006, Tsuboi 2009].

Les poudres commerciales cristallisées utilisées pour réaliser l'étude comparative de l'allure des spectres d'émission, présentent un réseau cubique centré (groupe d'espace Ia-3) dites variété C. C'est la forme cristallisée qui apparait aux températures les plus basses. Or il existe d'autres variétés allotropiques de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  : les variétés B ( $T > 1100^\circ\text{C}$ ), A ( $T > 2040^\circ\text{C}$ ), H ( $T > 2140^\circ\text{C}$ ) et X ( $T > 2280^\circ\text{C}$ ). Pour compléter notre étude, nous avons comparé les spectres de luminescence des films mésoporeux  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$  avec ceux d'autres variétés allotropiques de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , mais aussi, pour aller encore plus loin, avec ceux de matériaux à base de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  présentant d'autres types de mise en forme que pulvérulente.

*Mochizuki et al.* ont synthétisés des films à base de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  par dépôt par ablation laser [Mochizuki 2005]. En modifiant les pressions partielles d' $\text{O}_2$  lors des dépôts, ils ont ainsi synthétisé :

- des films amorphes, en l'absence de traitement thermique
- des films cristallisés après calcination à  $600^\circ\text{C}$ . Trois variétés cristallisées différentes ont ainsi été obtenues : les variétés A, B et C.



**Figure III-22** : Spectres d'émission de films d' $\text{Eu}_2\text{O}_3$  amorphes (c) ou contenant les variétés hexagonale A (d), monoclinique B (b) et cubique C (a) [Mochizuki 2005].

Dans tous les cas (**Figure III-22**), aucun spectre ne correspond à ceux des systèmes  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$ . Le maximum de la phase amorphe se situe à 610 nm, comme dans les poudres commerciales. Quand aux allures des phases cristallisées, la forme et/ou le nombre des raies sont là encore différentes de celles des systèmes  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$ . Par conséquent, les variétés allotropiques A, B ou C d' $\text{Eu}_2\text{O}_3$  et le fait qu'il s'agisse de films ne sont pas à mettre en cause dans le fait que les spectres des films mésoporeux de  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$  et ceux des poudres d' $\text{Eu}_2\text{O}_3$  soient différents. Notons que nous ne considérons pas les variétés X et H d' $\text{Eu}_2\text{O}_3$  qui sont des formes apparaissant à des températures bien plus hautes.

Les variétés allotropiques et la mise en forme des matériaux ne sont pas à mettre en cause dans les différences constatées entre les spectres d'émission des films de  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$  et les spectres de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . La mésoporosité peut toujours être incriminée. *Castro et al.* ont synthétisé des films mésoporeux d' $\text{Eu}_2\text{O}_3$  par les mêmes méthodes de synthèse que celles que nous avons mises en œuvre [**Castro 2007**]. Ils ont alors comparé les spectres d'émission de leurs films mésoporeux à ceux des poudres commerciales. Les formes et positions correspondent ; ou autrement dit, la position des transitions des films mésoporeux de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  diffèrent par rapport à celles des films mésoporeux de  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$ . La mésoporosité est donc étrangère aux différences que nous avons constatées entre les spectres d'émission des poudres de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  et ceux des films mésoporeux  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$ .

Outre les allures différentes des spectres d'excitation, il est d'autres éléments qui nous incitent à penser que l'euporium n'est pas localisé dans la phase  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . Si l'on revient sur les déclin de luminescence des films  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$ , nous avons obtenu deux durées de vie : des valeurs courtes comprises entre 100  $\mu\text{s}$  et 200  $\mu\text{s}$  associées à des valeurs plus longues comprises entre 350  $\mu\text{s}$  et 800  $\mu\text{s}$ . Or des phases  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , les durées de vie attendues sont extrêmement courtes en raison du phénomène d'extinction par concentration. A titre d'exemple, *Castro et al.*, pour des films mésoporeux d' $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , rapportent des valeurs allant de 1,6  $\mu\text{s}$  à 47  $\mu\text{s}$  [**Castro 2007**]. On est bien loin des valeurs les plus courtes données pour les systèmes  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$ .

Pour conclure sur  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , les spectres d'émission et les durées de vie sont en désaccord avec l'hypothèse d'une localisation des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  dans cette phase. Que ce soit nous ou d'autres auteurs ayant travaillé sur des matériaux  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$  synthétisés par des méthodes comparables, pour des conditions et des compositions similaires : la présence de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  n'a



jamais été confirmée par microscopie électronique ou par diffraction des rayons X. Tout porte à croire que les ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  ne sont pas localisés dans une phase  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ .

*Eu<sup>III</sup> est-il dans  $\text{EuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{EuOCl}$ ?*

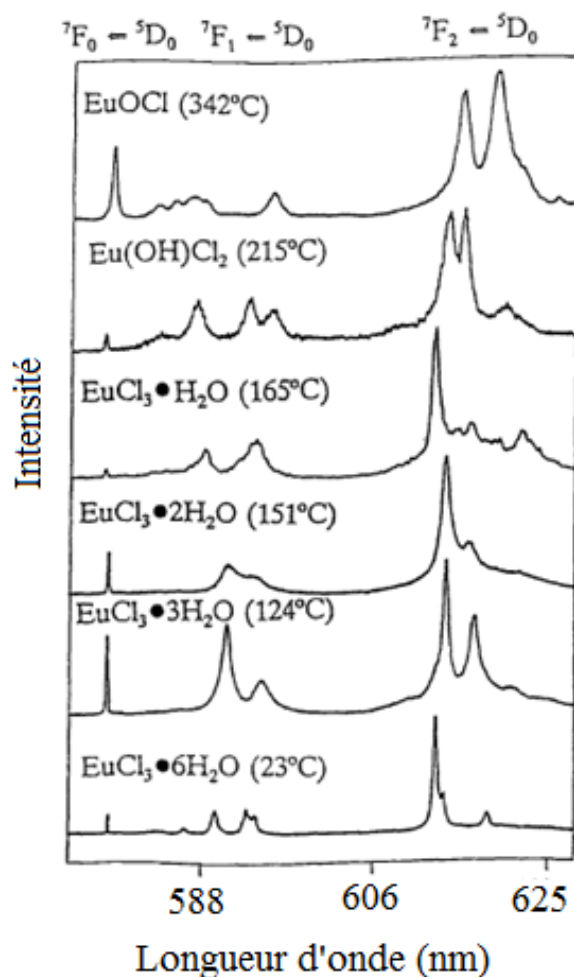
Aucun de ces deux composés n'apparaît sur les diffractogrammes. De plus, d'autres auteurs ont mis en évidence les deux contributions (à 612 nm et 617 nm) au niveau de la transition  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ , sans avoir introduit de chlorures dans leur système [Luo 2008]. Cette hypothèse est donc très peu probable. Et nous allons montrer que ces deux arguments ne sont pas les seuls qui soient en défaveur de la présence de ces deux phases.

En ce qui concerne  $\text{EuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , l'évaporation d'une solution (aqueuse, éthanolique,...) de ce sel conduit à la formation de cristaux. L'application d'un traitement thermique à ces cristaux conduit dans un premier temps à la déshydratation du composé puis, dans un second temps, à la formation du composé  $\text{EuOCl}$ . Selon le type d'atmosphère et la rampe de chauffage, l'obtention de l'oxychlorure survient entre 230 et 480°C [Stump 1994].

A 300°C, l'allure des spectres d'émission et l'absence de tout pic de diffraction, indique très clairement qu'il n'y a aucune cristallite de  $\text{EuCl}_3$ . Par conséquent, si la composante cristallisée observée sur les spectres d'émission à 600°C correspondait à cette phase, cela signifie que l'apparition de cette dernière se produit au-delà de 300°C, c'est-à-dire bien au-delà de la température de formation usuelle. Mais ce qui serait tout aussi surprenant est qu'elle apparaîtrait à une température (600°C) qui dépasse de beaucoup son domaine de stabilité. Si la composante cristallisée est due à un des composés chlorés cités, il semblerait plus logique que ce soit  $\text{EuOCl}$ , surtout que ces derniers sont dégradés à des températures plus élevées, généralement entre 550 et 600°C.

Si l'on ne souhaitait pas écarter cette hypothèse à ce stade du raisonnement, on pourrait confronter les spectres de luminescence des films mésoporeux  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$  avec ceux obtenus dans la littérature pour  $\text{EuCl}_3$ . Stump *et al.* ont étudié la luminescence de ce composé [Stump 1992,1994]. Il se sont notamment intéressés à la décomposition en température d'un sel d' $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Pour chaque composé observé durant ce processus, les spectres d'émission ont été réalisés. Aucun de ces spectres ne correspond avec l'allure de la composante cristallisée des systèmes  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$  (Figure III-23).

Les travaux de ces auteurs nous permettent également de voir que le spectre de EuOCl ne correspond pas non plus (Figure III-23). D'autres auteurs se sont intéressés à la luminescence de ce composé. Dans tous les cas, l'allure des spectres ne correspond pas [Berdowski 1985].



**Figure III-23** : Spectres d'émission des composés apparaissant lors de la décomposition thermique d' $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  [Stump 1994].

De la confrontation entre nos données expérimentales et celles rapportées dans la littérature, il est ressorti que les ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  à l'origine des spectres de luminescence dans les systèmes  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$  ne sont sans doute pas localisés au sein de phases  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{EuCl}_3$ , ou  $\text{EuOCl}$ . Les expériences étudiant l'évolution de l'allure des spectres d'émission sous attaque acide nous conforte dans cette opinion. En effet,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{EuCl}_3$ , ou  $\text{EuOCl}$  sont solubles dans l'acide nitrique. Si la composante cristallisée était liée à ce type de phase, son intensité aurait été largement affectée par un tel traitement.

D'aucun pourrait objecter que la composante cristallisée pourrait tout de même être reliée à ces phases sans qu'il y ait de modification de leur intensité, tout simplement parce que ces phases ne seraient pas accessibles depuis les pores : elles seraient alors protégées par la phase amorphe ou pourquoi pas à l'intérieur des cristallites d'anatase comme certains auteurs l'ont suggéré.

Lors de la thèse, nous avons été amenés à introduire différentes entités chimiques dans les pores (composés organiques, nanoparticules d'argent). Une extinction préférentielle de la luminescence correspondant à la contribution cristallisée a été observée. Tout porte donc à croire que la phase cristallisée contenant les ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  à l'origine de la contribution cristallisée des spectres de luminescence, est bien accessible depuis la surface des pores. Cette phase n'est pas affectée par la présence d'acide nitrique. Par conséquent, il ne peut s'agir des phases  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{EuCl}_3$ , ou  $\text{EuOCl}$ .

### Titanates d'euporium

Parmi les titanates d'euporium appartenant au diagramme ternaire Eu-O-Ti, seules deux phases contiennent de l'euporium trivalent :  $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  et  $\text{Eu}_2\text{TiO}_5$ . Nous allons donc commencer par débattre de la localisation des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  au sein de ces deux composés. Ensuite sera proposé un titanate n'appartenant pas à ce diagramme mais qui a été observé dans la littérature lors de synthèses semblables aux nôtres.

*$\text{Eu}^{\text{III}}$  est-il dans  $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ?*

Des titanates d'euporium, c'est finalement le plus plausible à envisager. En effet, dans la littérature, pour des conditions de synthèse et de composition chimique similaires aux nôtres, hormis les variétés allotropiques de  $\text{TiO}_2$ , c'est la seule autre phase cristallisée qui a été observée. Même pour des synthèses sol-gel qui facilitent l'apparition de la phase pyrochlore par rapport à des voies solides [Setiawati 2009], cette phase n'a été observée qu'à des températures plus hautes que celles auxquelles nous avons travaillé (Table III-5). On pourrait expliquer cela par le fait que les liaisons Ti-O-Ti sont plus rapidement formées que les liaisons Ti-O-Eu. Les phases cristallisées de  $\text{TiO}_2$  s'organisent donc à des températures plus basses. La formation de la phase  $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  nécessite la rupture des liaisons Ti-O-Ti, ce

qui est coûteux en énergie. On peut donc dire que les températures de traitement thermiques appliquées aux films mésoporeux ne sont pas favorables à l'apparition de  $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ .

La température de traitement thermique n'est pas le seul argument qui ne soit pas en faveur de la présence de  $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . Cette phase, qui cristallise selon un réseau cubique, appartient au groupe d'espace  $Fd-3m$ . L'euporium occupe un site centrosymétrique de type  $D3d$ . Or pour un tel site, la transition  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  devrait être majoritaire, tandis que les transitions  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$  et  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  ne devraient pas être observées [Berdowski 1986].

**Table III-5** : Exemples de températures d'apparition de la phase  $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  dans le cas de synthèses sol-gel.

Forme	Synthèse	Précurseurs	Taux d'ions $\text{Eu}^{\text{III}}$	Températures de traitement	Température d'apparition de $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	Publication
Poudre	Sol-gel	Tetrachlorure de titane, nitrate d'euporium	0.04 à 0.8%	300 à 1000°C	1000°C	[Ovenstone 2001]
Poudres	Sol-gel	Tetraisopropoxyde de titane, chlorure d'euporium	1%	400 à 1200°C	950°C	[Setiawati 2009]
Poudre	Sol-gel	Tetrabutyl ortho titanate, chlorure d'euporium	0.05 à 1%	500°C à 1200°C (par pas de 100-200°C)	1200°C	[Xu 2005]
Poudre	Sol-gel	Tetrabutyl ortho titanate, oxyde d'euporium	0.25 à 10%	400°C à 1100°C (par pas de 100°C)	800°C	[Zhang 2003]

*Berdowski et al.* ont néanmoins constaté la présence de ces deux dernières transitions. La présence de la transition  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$  s'explique par le fait qu'il existe un certain degré de désordre anionique au sein de la structure. Dans la structure pyrochlore il existe 8 sites a et 8 sites b pour 8 ions oxygène. Dans la structure idéale, seuls les sites a devraient être occupés. Dans le cas de *Berdowski et al.*, certains sites b seraient occupés, ce qui induit la présence de lacunes au niveau des sites a. La symétrie du site des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  seraient abaissée d'une symétrie  $D3d$  à une symétrie  $C3v$ . Quant à la transition  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ , ils attribuent sa présence par des transitions de type vibronique. Mais même si ces deux transitions sont observées, leur intensité reste très faible au regard de la transition  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ . Dans la mesure où les spectres

d'émission des films présentent au contraire une transition  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  majoritaire, on serait tenté de dire qu'il ne s'agit pas d' $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ .

Néanmoins, si pour *Berdowski et al.*, le rapport R n'est pas renversé, il en va autrement pour certains auteurs. *Li et al.* ont synthétisé des poudres présentant des spectres similaires aux nôtres [Li 2006]. Ils ont, à partir du même procédé, synthétisé de la poudre d' $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . Mais dans leur cas, la diffraction des rayons X montre un désordre tel au sein de cette phase, que le spectre d'émission correspondant présente une transition  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  majoritaire. La comparaison entre les spectres similaires aux nôtres et ceux obtenus pour la phase  $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  conduit à la même conclusion : il ne s'agit pas d' $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (Figure III-24).

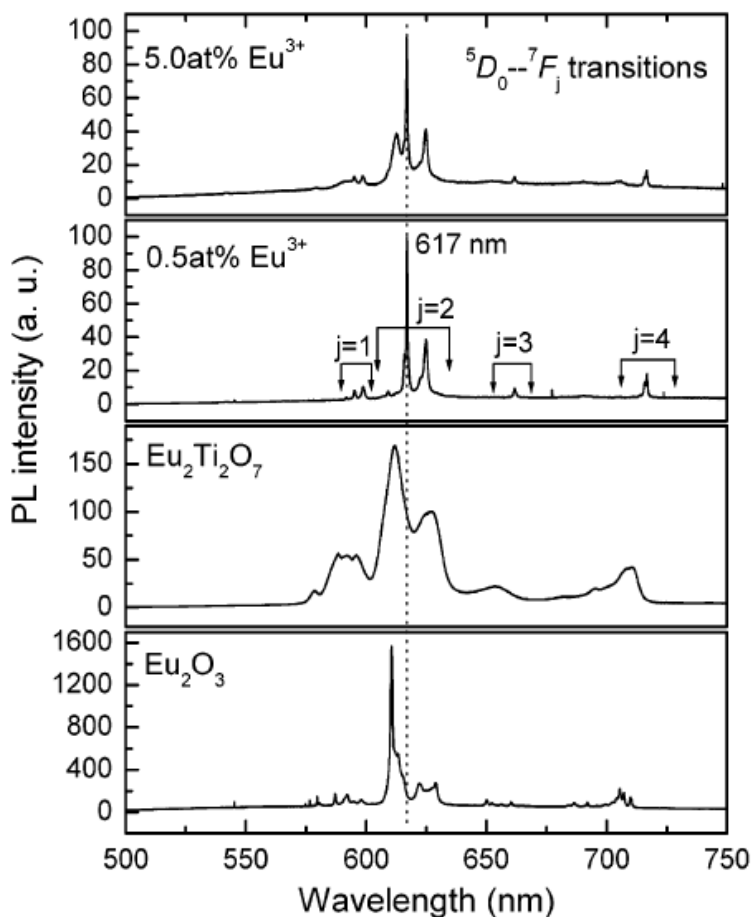


Figure III-24 : Spectres d'émission de poudres  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$ ,  $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  et  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  pour une excitation à 325nm [Li 2006].

Pour conclure, la température de traitement appliquée aux films, le fait que la phase  $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  n'apparaisse pas sur les diffractogrammes et la non concordance au niveau des

spectres d'émission, tout cela conduit à dire que les ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  ne sont pas localisés dans la phase pyrochlore.

*$\text{Eu}^{\text{III}}$  est-il dans  $\text{Eu}_2\text{TiO}_5$  ?  $\text{Eu}_{2/3}\text{TiO}_3$  ?*

Avant toute chose, il faut préciser que nous n'avons pas trouvé de référence faisant état de l'existence d'une phase  $\text{Eu}_{2/3}\text{TiO}_3$ . Or pour beaucoup, l'hypothèse de la localisation des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  au sein d'une phase pérovskite  $\text{ABO}_3$  est assez tentante en raison de la place disponible au niveau du site A. Or si nous n'avons pas trouvé de traces de l'existence de la phase  $\text{Eu}_{2/3}\text{TiO}_3$ , cette hypothèse n'est pas pour autant incongrue dans la mesure où des phases  $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ ,  $\text{Ce}_{2/3}\text{TiO}_3$ ,  $\text{Pr}_{2/3}\text{TiO}_3$  et  $\text{Nd}_{2/3}\text{TiO}_3$  ont été décrites dans la littérature [Park 2001, Yoshii 2000<sup>a,b</sup>]. Nous n'avons pas trouvé de phases de ce type avec un lanthanide de numéro atomique supérieur à celui de l'euporium. De plus, toutes ces phases ont été synthétisées à des températures supérieures à 1300-1400°C.

S'il n'y a pas de références portant sur une phase  $\text{Eu}_{2/3}\text{TiO}_3$ , il en existe sur des pérovskites dopées avec des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  :  $\text{SrTiO}_3:\text{Eu}^{\text{III}}$  et  $\text{BaTiO}_3:\text{Eu}^{\text{III}}$  ( $r_{\text{SrII}}=1.26\text{Å}$ ,  $r_{\text{BaII}}=1.4\text{Å}$ ). Dans tous les cas, une localisation des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  dans ce type de phase conduit à des spectres qui ne correspondent pas à ceux des films mésoporeux [Feofilov 2007].

Pour ce qui est de la phase  $\text{Eu}_2\text{TiO}_5$ . Cette dernière apparaît après la phase  $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  dans le diagramme de phase, lorsque la concentration en ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  croît. La seule phase mise en évidence par d'autres auteurs travaillant sur des systèmes  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$  synthétisés avec des concentrations similaires aux nôtres est la phase  $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , qui est déjà une phase fortement enrichie en ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  par rapport à nos concentrations initiales. Et cette phase n'est pas apparue en dessous de 800°C.

Nous ne disposons pas de spectres d'émission correspondant à la phase  $\text{Eu}_2\text{TiO}_5$ . En revanche, il existe des références à propos de la luminescence de l'euporium trivalent au sein de composés de type  $\text{La}_2\text{TiO}_5$  et  $\text{Y}_2\text{TiO}_5$  ( $r_{\text{SrII}}=1.26\text{Å}$ ,  $r_{\text{BaII}}=1.4\text{Å}$ ) [Alarcon 1992, 1993]. Les spectres de ces deux composés sont similaires, et là encore, l'allure des spectres ne correspond pas avec celle des spectres des systèmes  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$ . Pour cette raison, mais également, aux vues des températures de calcination et des concentrations en ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  que nous avons

choisies, du fait que cette phase n'apparaît pas sur nos diffractogrammes, nous en concluons que les ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  ne sont pas localisés dans ce type de phase.

### *III.3.2.2 Les variétés allotropiques de $\text{TiO}_2$*

A ce stade de notre travail, les seules phases cristallisées pouvant contenir de l'euporium et être à l'origine de la contribution cristallisée visible sur les spectres d'émission sont les phases cristallisées de  $\text{TiO}_2$ . Parmi les phases en question, pour de telles conditions de synthèse, seules l'anatase, le rutile et la brookite sont à prendre en compte.

Or, est toujours présent en toile de fond, le problème de la différence de taille entre les cations mis en jeu. On pourrait se demander si plutôt que dans l'anatase, les ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  ne pourraient pas être localisés dans du rutile ou de la brookite ; ces dernières étant présentes en quantité si faibles qu'elles ne seraient pas observables sur les diffractogrammes : encore faudrait-il que les sites pouvant accueillir les ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  présentent des dimensions plus favorables que dans le cas de l'anatase !

#### *Etude des sites pouvant accueillir les ions $\text{Eu}^{\text{III}}$ au sein des phases cristallisées de $\text{TiO}_2$*

Pour savoir dans quelle phase les ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  peuvent s'accommoder de manière plus favorable, à partir des groupes d'espace et des positions atomiques données dans la littérature, nous avons reconstruit les trois structures afin de mettre en évidence les espaces pouvant accueillir les ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  et d'en évaluer les dimensions.

Pour chaque phase, il est possible de distinguer deux types de sites pouvant accueillir l'euporium :

- les sites réguliers du titane nécessitant une substitution des ions  $\text{Ti}^{\text{IV}}$  par les ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$ ,
- les cavités présentes entre les octaèdres de  $\text{TiO}_6$  qui permettent une « simple » insertion des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$ .

Dans le cas de l'anatase, la position des cavités pouvant accueillir les ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  correspond aux sites 8d de l'anatase. Pour les deux autres phases, il n'existe pas de correspondance entre les cavités disponibles et des positions cristallographiques particulières

des deux phases. Les caractéristiques des sites réguliers et des cavités susceptibles d'accueillir la terre rare ont été reportées dans le tableau donné ci après (Table III-6).

**Table III-6** : Récapitulatif de la nature, de la symétrie et des distances interatomiques des différents sites envisageables pour une accommodation des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  au sein de l'anatase, de la brookite et du rutile

Phase (Groupe d'espace)	Type de site	Position de Wyckoff	Symétrie	Rayons de la 1 <sup>ère</sup> sphère de coordination	Rayons de la 2 <sup>nde</sup> sphère de coordination
Anatase ( $I4_1/amd$ )	Site régulier de Ti(IV)	4a	$D_{2d}$	$d^1_{\text{X-O}} = 1.93 \text{ \AA}$ (x2) $d^2_{\text{X-O}} = 1.94 \text{ \AA}$ (x4)	$d_{\text{X-Ti}} = 3.04 \text{ \AA}$ (x6)
	Site cristallographique vacant = Lacune entre les octaèdres de $\text{TiO}_6$	8d	$C_{2h}$	$d^1_{\text{X-O}} = 1.89 \text{ \AA}$ (x2) $d^2_{\text{X-O}} = 2.24 \text{ \AA}$ (x4)	$d_{\text{X-Ti}} = 2.43 \text{ \AA}$ (x4)
Brookite ( $Pbca$ )	Site régulier de Ti(IV)	8c	$C_1$	$d^1_{\text{X-O}} = 1.87 \text{ \AA}$ (x1) $d^2_{\text{X-O}} = 1.93 \text{ \AA}$ (x1) $d^3_{\text{X-O}} = 1.94 \text{ \AA}$ (x1) $d^4_{\text{X-O}} = 1.98 \text{ \AA}$ (x1) $d^5_{\text{X-O}} = 2 \text{ \AA}$ (x1) $d^6_{\text{X-O}} = 2.03 \text{ \AA}$ (x1)	$d^1_{\text{X-Ti}} = 2.97 \text{ \AA}$ (x1) $d^2_{\text{X-Ti}} = 3.06 \text{ \AA}$ (x2)
	Lacune entre les octaèdres de $\text{TiO}_6$	8c	$C_1$	$d^1_{\text{X-O}} = 1.40 \text{ \AA}$ (x1) $d^2_{\text{X-O}} = 1.88 \text{ \AA}$ (x1) $d^3_{\text{X-O}} = 2.12 \text{ \AA}$ (x1) $d^4_{\text{X-O}} = 2.43 \text{ \AA}$ (x1) $d^5_{\text{X-O}} = 2.45 \text{ \AA}$ (x1) $d^6_{\text{X-O}} = 2.62 \text{ \AA}$ (x1) $d^7_{\text{X-O}} = 2.64 \text{ \AA}$ (x1)	$d^1_{\text{X-Ti}} = 1.98 \text{ \AA}$ (x1) $d^2_{\text{X-Ti}} = 2.47 \text{ \AA}$ (x1) $d^3_{\text{X-Ti}} = 2.54 \text{ \AA}$ (x1) $d^4_{\text{X-Ti}} = 2.76 \text{ \AA}$ (x1)
Rutile ( $P4_2/mnm$ )	Site régulier de Ti(IV)	2a	$D_{2h}$	$d^1_{\text{X-O}} = 1.95 \text{ \AA}$ (x4) $d^2_{\text{X-O}} = 1.97 \text{ \AA}$ (x2)	$d^1_{\text{X-Ti}} = 2.95 \text{ \AA}$ (x2)
	Lacune entre les octaèdres de $\text{TiO}_6$	16k	$C_1$	$d^1_{\text{X-O}} = 1.66 \text{ \AA}$ (x2) $d^2_{\text{X-O}} = 2.22 \text{ \AA}$ (x4)	$d^1_{\text{X-Ti}} = 2.3 \text{ \AA}$ (x2) $d^2_{\text{X-O}} = 2.73 \text{ \AA}$ (x4)



La seconde raison invoquée réside dans le fait qu'il n'y a pas de modification du paramètre de maille dans le cas d'un dopage de l'anatase ou de la brookite, par contre il y en aurait un dans le cas du rutile. Cela s'explique par le fait que les cavités entre les octaèdres sont plus grandes dans le cas de l'anatase et de la brookite que dans le cas du rutile. Selon lui, une substitution conduirait dans tous les cas à une modification du paramètre de maille. Son argument sur la taille supérieure des cavités est vrai si l'on s'arrête à la première sphère de coordination des oxygènes. Mais cela n'est plus vrai si l'on regarde la deuxième sphère de coordination qui correspond aux  $Ti^{IV}$  les plus proches : ceux-ci sont plus rapprochés dans le cas des cavités que pour le site régulier de  $Ti^{IV}$ . Donc il n'y a aucune raison que la substitution induise plus de distorsion qu'une insertion. Donc là encore, il nous est impossible de choisir entre une insertion et une substitution.

L'étude des sites d'accueil potentiels de la terre rare au sein des cristallites d'anatase, de brookite ou de rutile ne suffit pas à elle seule à arrêter un choix sur un site en particulier. Il faut donc faire appel à d'autres arguments pour sortir de ce *statu quo*.

#### *Proposition d'un modèle de localisation de la terre rare*

Pour savoir dans quelle phase se situe les ions  $Eu^{III}$  donnant lieu à la composante cristallisée visible sur les spectres d'émission, il est nécessaire de récapituler l'ensemble des informations obtenues expérimentalement et dans la littérature.

Pour commencer, l'évaluation de la taille des cristallites dans les films mésoporeux est inférieure à 10 nm. Or pour de telles tailles de cristallites, la phase la plus stable thermodynamiquement est l'anatase [Zhang 2000]. A cela s'ajoute le fait que l'anatase est la seule phase observée sur le diffractogramme ; l'évolution des pics de diffraction de cette phase corrèle parfaitement l'évolution de la composante cristallisée des spectres d'émission. De plus, en travaillant sur des échantillons mixtes anatase/brookite et des échantillons contenant uniquement de l'anatase, *Ovenstone et al.* ont montré que la transition  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  correspond à un site dans l'anatase et non à un site dans la brookite [Ovenstone 2001].

Parallèlement à cela, des études ont montré l'apparition du rutile s'accompagne d'une extinction de la luminescence [Jia 2006, Rocha 2005]. Cette information est néanmoins à nuancer car d'autres études ont montré que la présence des ions  $Eu^{III}$  dans le site

correspondant à la composante cristallisée est thermiquement instable [Luo 2008, Setiawati 2009]. Donc en plus de favoriser l'apparition du rutile, un accroissement de la température de traitement thermique conduit à une expulsion des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  à la surface des cristallites qui contiennent ces ions [Rocha 2005, 2007], ce qui peut provoquer l'extinction de luminescence.

Au regard de cette première série d'arguments, il n'y a aucune raison de considérer que les ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  soient dans une autre phase cristallisée que l'anatase. Cependant, si la présence des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  au sein des cristallites est confirmée grâce à certains travaux mettant en évidence l'existence d'une liaison Eu-O-Ti par spectroscopie infrarouge ou XPS [Saif 2007, Xu 2008, Zhang 2004], et grâce à d'autres travaux montrant par EXAFS la présence de titane en deuxième sphère de coordination [Diamandescu 2008, Luo 2008], nous n'avons toujours aucune information sur la distribution des ions dans les cristallites et sur le site précis.

En ce qui concerne la distribution des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  dans les cristallites, il a été montré par XPS une présence accrue de la terre rare en surface des cristallites [Ranjit 2001]. A côté de cela, il faut garder à l'esprit que s'il a été montré qu'une présence des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  dans les cristallites est possible malgré les différences de tailles de cations, cette incorporation n'en est pas pour autant moins problématique, en témoigne l'instabilité thermique qui entraîne une migration des ions vers la surface des cristallites. Que ce soit une insertion ou une substitution et outre les problèmes de taille, le problème de la compensation de la charge existe. Et pour se faire, cela nécessite l'introduction de lacunes dans le système. Or la surface est une zone moins bien organisée et par conséquent, elle présente bien souvent un plus grand nombre de lacunes. Les premières couches de surface sont le lieu où l'introduction de la terre rare aura le plus de chance de se produire.

A présent, considérons l'insertion ou la substitution. Une insertion conduit à un excès de charges positives qui nécessite des lacunes de titane pour assurer la compensation de charge. Une substitution conduit quant à elle, à un excès de charges négatives qui doit être compensé par des lacunes d'oxygène. Or, il a été montré que les matériaux à base d'anatase, en particulier ceux réalisés par voie sol-gel, ont une tendance à la sous-stoechiométrie en oxygène [Gartner 1995]. Ceci est un premier argument en faveur d'une substitution. Par ailleurs, Luo *et al.* en travaillant sur des poudres bien cristallisées et à basses températures, ont montré que les éclatements des différentes transitions visibles sur les spectres d'émission ainsi

que l'allure des spectres au niveau de la transition  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ , sont tous deux cohérents avec des sites distordus dérivant du site régulier du titane [Luo 2008].

En conclusion, même s'il faut reconnaître qu'une certaine incertitude subsiste, l'hypothèse qui nous semble la plus plausible est que les deux localisations mises en évidence dans ce travail correspondent aux deux cas décrits ci-dessous (Figure III-25) :

- des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  dispersés dans une phase amorphe Ti-O-Eu (composante amorphe)
- des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  en substitution des ions  $\text{Ti}^{\text{IV}}$  au niveau des premières couches de surface des cristallites d'anatase (composante cristallisée).

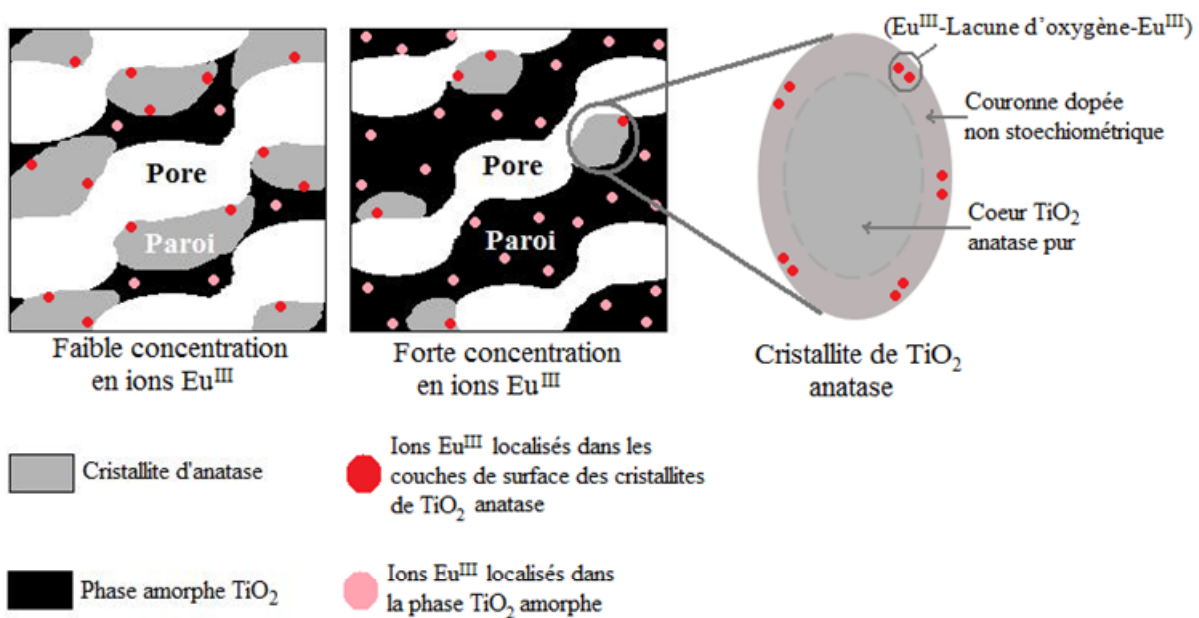


Figure III-25 : Schéma représentatif des localisations des sites correspondant aux contributions amorphe et cristallisée visibles sur les spectres d'émission des films mésoporeux  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$

Partant de cette proposition, nous pouvons aller encore plus loin. Du fait qu'une substitution des ions  $\text{Ti}^{\text{IV}}$  par des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  nécessite la formation de lacunes d'oxygène, la stricte compensation de charge implique qu'à deux ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  correspondent une lacune d'ions  $\text{O}^{\text{II}}$ . Il est donc possible que les ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  localisés à la surface des cristallites d'anatase forment des paires autour des lacunes d'oxygène. Une étude plus approfondie serait nécessaire pour confirmer ou infirmer cette hypothèse.

## Chapitre IV

---

# ETUDE DES FILMS



# MESOPOREUX

---



Parallèlement aux films mésoporeux  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$ , des films mésoporeux  $\text{ZrO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$  ont également été synthétisés pour deux raisons principales :

- $\text{ZrO}_2$  présente une bande interdite d'énergie plus élevée que  $\text{TiO}_2$  et des prédispositions photocatalytiques moindres pour une excitation dans l'ultraviolet. L'étude conjointe de films mésoporeux  $\text{ZrO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$  et  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$  permet de comparer les résultats pour deux matrices possédant une bande interdite différente.
- En raison d'une différence de taille de cations moins marquée dans les systèmes  $\text{ZrO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$  par rapport aux matériaux  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$ , l'accommodation des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  dans la zircone est supposée être moins problématique. L'étude parallèle de ces systèmes pourrait constituer une source d'information complémentaire quant à la localisation des ions terre rare dans ces matériaux.

Comme pour  $\text{TiO}_2$ , l'étude des films mésoporeux  $\text{ZrO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$  nécessite une bonne connaissance de leurs caractéristiques structurales et optiques. De nombreux auteurs se sont intéressés à l'association de la zircone et des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$ , le plus fréquemment sous la forme de poudres ou de films denses.

Il existe également un grand nombre de travaux portant sur des films mésoporeux  $\text{ZrO}_2$ , dopés ou non, mais seuls *Qu et al.* ont étudié des opales inverses à base de  $\text{ZrO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$  [Qu 2009]. La nature chimique de la matrice, sa mise en forme, les conditions de synthèse et l'incorporation des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  dans ce type de matrice ont une influence telle sur les caractéristiques finales des matériaux qu'il est impossible de transposer directement les résultats que nous avons obtenus pour les films mésoporeux  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$ , ni ceux reportés dans la littérature pour des systèmes  $\text{ZrO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$ .

Pour connaître les caractéristiques structurales et les propriétés optiques des films mésoporeux  $\text{ZrO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$ , l'étude doit être réalisée comme dans le cas de  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$ . Néanmoins elle ne sera pas aussi détaillée.

#### IV.1 Effets de l'incorporation d'ions $\text{Eu}^{\text{III}}$ sur la structure des films mésoporeux $\text{ZrO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$

Cette première partie a deux objectifs : d'une part, vérifier la présence de la porosité et l'état cristallographique des parois, et d'autre part, mettre en évidence tout effet éventuel lié à

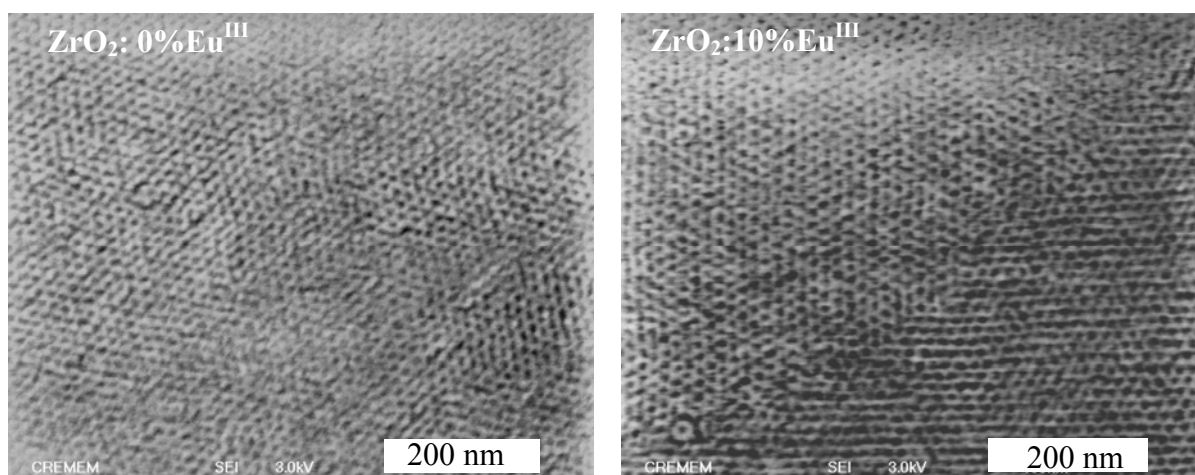
la présence d'euporium. Comme dans le cas du système  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$ , nous avons eu recours aux mêmes techniques d'imagerie haute résolution (MEB et MET), à l'ellipsométrie et à la diffraction des rayons X.

#### IV.1.1 Techniques d'imagerie

Que ce soit dans le cas du MEB ou du MET, les observations ont été réalisées pour toutes les concentrations en ions terre rare.

##### IV.1.1.1 Microscopie électronique à balayage

Quelle que soit la concentration en ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$ , une porosité accessible depuis la surface est visible (**Figure IV-1**). Cette dernière forme un réseau en nids d'abeille comme dans le cas des films mésoporeux  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$ . Cet agencement semble incompatible avec une porosité constituée de canaux organisés en réseau bidimensionnel hexagonal ou rectangulaires, et parallèles au substrat tel que cela a été décrit dans la littérature (*cf.* §II.3).



**Figure IV-1** : Micrographies de films mésoporeux traités à 600°C sans ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  (à gauche) et avec 10% d'ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  (à droite).

On peut penser que, dans notre cas, la transition de l'organisation cubique centrée des micelles vers l'organisation bidimensionnelle n'a pas eu lieu. En réalité, les étapes d'hydrolyse-condensation et d'auto-assemblage dans le cas de films mésoporeux de  $\text{ZrO}_2$  sont plus délicates que dans le cas de  $\text{TiO}_2$ , en témoignent des publications qui, pour un même tensioactif et des conditions de synthèse similaires, font état aussi bien d'une organisation

tridimensionnelle cubique centrée [Angelomé 2005], que d'une organisation bidimensionnelle [Crepaldi 2003].

Dans le chapitre II, nous évoquons la sensibilité du processus de condensation vis à vis de la concentration. Une fois la couche déposée et une partie du solvant évaporée : une condensation trop rapide conduit au « gel » de la mésophase qui ne peut alors s'organiser. C'est pour cela que les films sont passés quelques instants au dessus de vapeur d'eau : l'eau réintroduite dans les films conduit à une « re-dissolution » des oligomères, ce qui permet aux tensioactifs de poursuivre leur organisation.

Une fois les films retirés du bain, l'eau s'évapore à nouveau, la condensation peut reprendre et ainsi bloquer à nouveau le processus d'organisation de la mésophase. On peut donc se retrouver dans une situation où on a dépassé le stade de non organisation des tensioactifs, sans pour autant atteindre l'organisation bidimensionnelle hexagonale : on se retrouve dans le cas d'une organisation cubique centrée (Figure IV-1).

Dans certains cas, l'exposition à un bain de vapeur est insuffisante pour permettre ne serait-ce qu'une organisation en réseau cubique centré. En effet, lorsque les dépôts ont été effectués à des températures trop basses ( $<20^{\circ}\text{C}$ ), les films une fois calcinés ne présentaient pas de porosité ou une porosité désorganisée, et parfois des craquelures (Figure IV-2).

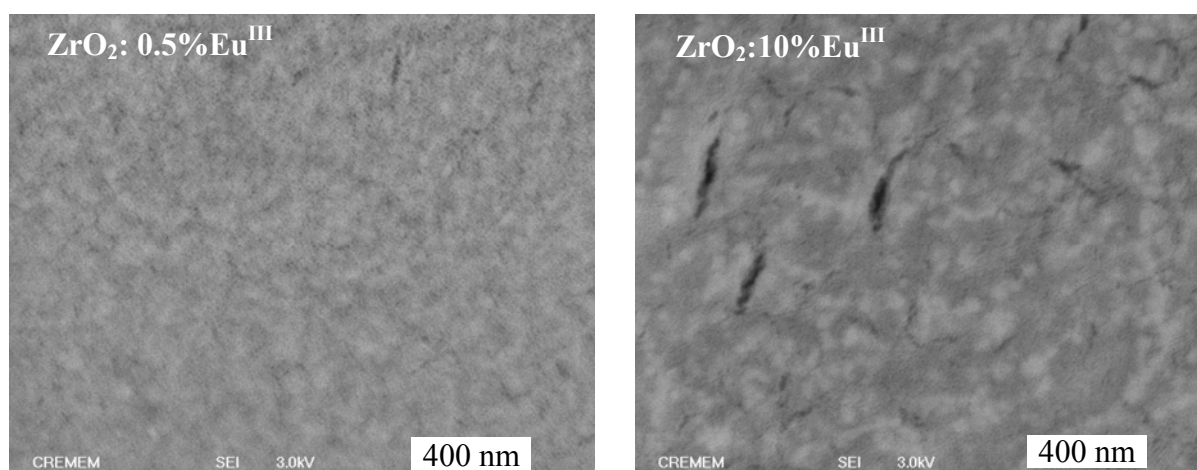


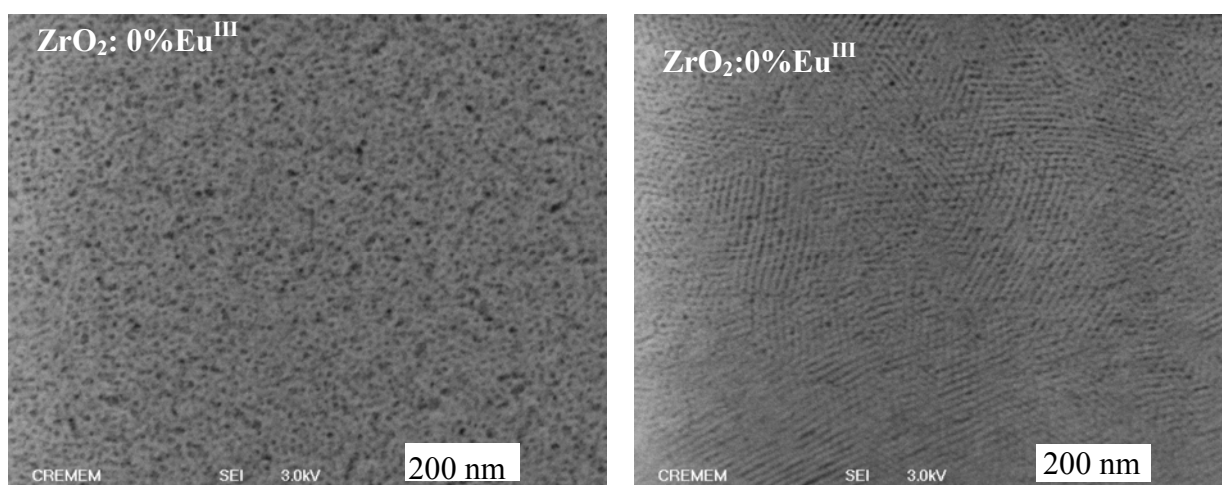
Figure IV-2 : Micrographies de films mésoporeux traités à  $600^{\circ}\text{C}$  sans ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  (à gauche) et avec ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  (à droite)

L'explication viendrait de la sensibilité des tensioactifs à la température ambiante. En effet, lors de certaines synthèses, les solutions ont été stockées au réfrigérateur ( $<5^{\circ}\text{C}$ ) en attendant d'être déposées. A de telles températures, les solutions initialement translucides, présentaient



en leur sein une phase en suspension, d'un blanc laiteux : sans doute s'agit-il d'un phénomène de floculation. Notons que nous avons toujours attendu que les solutions retrouvent leur aspect translucide avant d'être déposées. Néanmoins il semble que ce passage à basse température ait des conséquences.

Nous avons synthétisé des films à partir d'une même solution mère. Une partie de cette solution a été stockée au réfrigérateur (Lot 1) et l'autre a été conservée à température ambiante (Lot 2). A partir de ces deux solutions, deux lots de films ont été réalisés simultanément. Au final, l'organisation des films du premier lot est apparue plus anarchique que pour les films du second lot (Figure IV-3).



**Figure IV-3** : Micrographies de films mésoporeux traités à 600°C sans  $\text{Eu}^{\text{III}}$  réalisés à partir de solutions mères stockées (à gauche) ou non stockées (à droite) au réfrigérateur

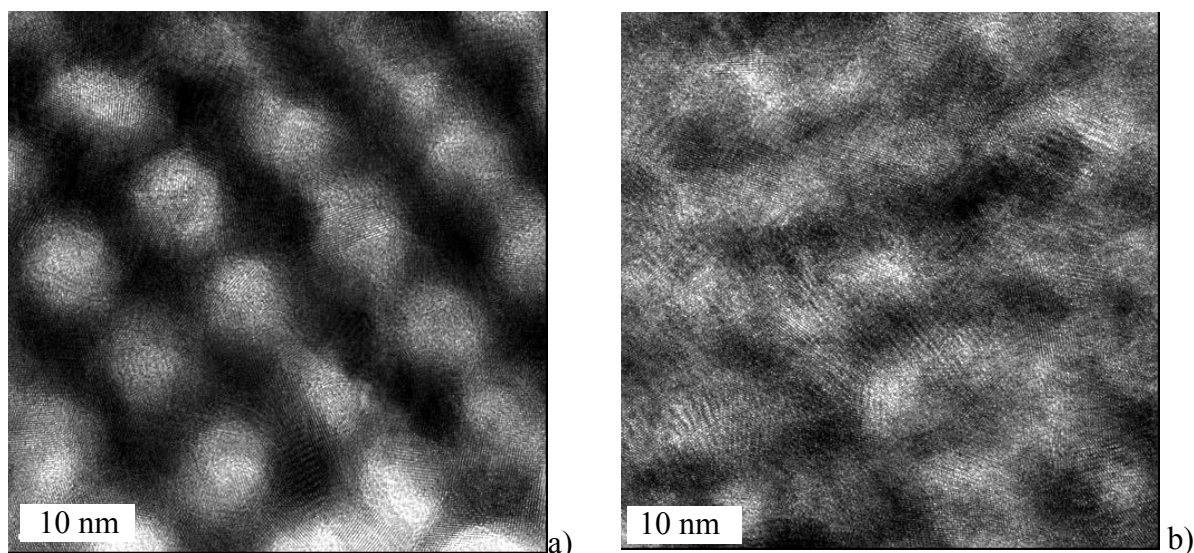
Par la suite, nous n'avons pas stocké les solutions au réfrigérateur, et nous avons aussi constaté une porosité anormale lorsque les films sont déposés à basse température. Cela pourrait provenir du fait que l'évaporation du solvant conduit à un refroidissement de la matière restante. Lorsque la température ambiante est déjà basse, le refroidissement pourrait alors être à l'origine de phénomènes de floculation similaires à ceux que nous avons observés pour des solutions stockées au réfrigérateur. Ce refroidissement pourrait aussi être à l'origine d'une perte de mobilité par augmentation de la viscosité du milieu restant ou diminution de l'agitation thermique.

Nous n'avons pas menés plus en avant l'étude de la structuration des films mésoporeux de  $\text{ZrO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$ , car l'optimisation et l'approfondissement de la compréhension des synthèses de tels systèmes constitue une étude en soi.

Ce que nous pouvons retenir de cette étude est que l'organisation de la porosité semble similaire à celle observée pour des films  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$ . Nous n'avons pas constaté d'effets liés à l'ajout d'ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$ .

#### *IV.1.1.2 Microscopie électronique à transmission*

La présence de la porosité a été confirmée grâce à une étude par MET (**Figure IV-4/a**). Les problèmes inhérents à l'organisation des pores mis en évidence lors de notre étude par MEB, ont été confirmés puisqu'un certain nombre d'échantillons ont présenté une porosité désorganisée (**Figure IV-4/b**).



**Figure IV-4** : Clichés MET-HR de fragments de deux films mésoporeux à base de  $\text{ZrO}_2$  dopé avec 1% d'ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  (grossissement  $\times 200000$ ), l'un présentant une bonne organisation des pores (à gauche), l'autre présentant une porosité désorganisée.

Dans le cas d'échantillons présentant une bonne organisation des pores, les dimensions des pores sont comprises entre 5 et 10 nm, les parois aux alentours de 5 nm. Ces valeurs sont similaires à celles observées dans le cas des films  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$ . De même, nous n'avons pas mis en évidence d'effets liés à la présence des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$ .

**Les informations essentielles à retenir des analyses par MEB et par MET sont que :**

- **l'organisation et la morphologie des pores des films  $\text{ZrO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$  semblent similaires à celles des films  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$  ;**

- mais l'obtention de films mésoporeux présentant une bonne organisation des pores est plus délicate dans le cas de matériaux à base de  $ZrO_2:Eu^{III}$ , que dans le cas de matériaux à base de  $TiO_2:Eu^{III}$ .

#### IV.1.2 Ellipsométrie

Les mesures des épaisseurs, des indices de réfraction, du volume poreux et de la taille des pores des films mésoporeux  $ZrO_2:Eu^{III}$  traités à 600°C, ont été réalisées une nouvelle fois par ellipsométrie (Table IV-1).

**Table IV-1** : Paramètres structuraux de films mésoporeux traités à 600°C. En gris clair et gris foncé sont présentés les résultats obtenus respectivement par le biais des expériences menées en utilisation normale et environnementale (NM= Non Mesuré).

Films	Concentration en ions $Eu^{III}$ (%atomique)	Indice de réfraction à 700nm ( $\pm 0,02$ )	Epaisseur (nm) ( $\pm 20$ )	Porosité moyenne (%) ( $\pm 4$ )	Taille des pores (nm) ( $\pm 0,3$ )
$ZrO_2$ dense	0	1.93	70	/	/
	0.5	1.93	77	/	/
	1	1.97	60	/	/
	2.5	1.94	75	/	/
	5	1.96	70	/	/
	10	1.97	75	/	/
$ZrO_2$ mésoporeux	0	1.76	129	15	9,4
	0.5	1.69	151	20	NM
	1	1.75	127	17	NM
	2.5	1.69	153	20	8,5
	5	1.67	153	24	8,5
	10	1.69	139	22	3,5

#### Cas des films denses

Là encore les films denses ont servi de référence pour déterminer le volume poreux des films mésoporeux. Ils présentent une épaisseur comprise entre 70 et 75 nm. Contrairement aux films denses  $TiO_2:Eu^{III}$ , l'épaisseur des films dense  $ZrO_2:Eu^{III}$  est moins affectée par la présence des ions  $Eu^{III}$ .

En ce qui concerne les indices de réfraction,  $n$  est compris entre 1,93 et 1,97. Ceci est cohérent au regard des indices de réfraction reportés par *Ehrhart et al.* pour des films denses  $\text{ZrO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$  synthétisés dans des conditions similaires aux nôtres :  $n_{633} \sim 1.97$  pour une épaisseur de l'ordre de 100nm [**Ehrhart 2007**]. En revanche, même pour notre échantillon ne contenant pas d'ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$ , la valeur de  $n$  est inférieure à celles reportées pour des matériaux non dopés, massifs ( $n > 2,15$ ) ou sous forme de couches minces denses élaborées par voie physique ( $n_{650} \sim 2,05$  pour une épaisseur  $\sim 160\text{nm}$ ) [**Pascal 1963, Venkataraj 2002**].

La faiblesse de nos valeurs n'est cependant pas liée à la présence des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  puisque  $n$  augmente lorsque la concentration en ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  croît et que l'échantillon non dopé présente également un indice de réfraction de 1,93. Comme pour les films  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$ , la faiblesse des valeurs de  $n$  est attribuée au procédé d'élaboration des films qui se caractérise par la présence d'une porosité résiduelle importante.

Pour revenir à l'évolution de  $n$  en fonction du taux d'ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  présents dans les films. Contrairement aux films  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$ , l'indice de réfraction n'est pas affecté par la présence des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$ . Rappelons que l'indice de réfraction des matériaux massifs à base de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  ( $n \sim 1,9$ ) est plus faible que celui des matériaux à base de  $\text{ZrO}_2$  ( $n \sim 2,15$ ) [**Medenbach 2001, Pascal 1963**].

Dans le cas des films denses à base de  $\text{ZrO}_2$ , le fait que nous n'observons pas de diminution de  $n$  lorsque la concentration en ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  croît, signifie probablement qu'un modèle additif ne permet pas de décrire complètement l'indice de réfraction des films dopés. Il faut également souligner que les variations sont proches des barres d'erreur et que la différence de polarisabilité entre  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  et  $\text{ZrO}_2$  massif ne permet sûrement pas de mettre en évidence une influence des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  sur la valeur finale de  $n$ .

#### Cas des films mésoporeux

Dans le cas des films mésoporeux, leurs épaisseurs sont comprises entre 140 et 160 nm. Là encore, les épaisseurs ne semblent pas être affectées par la présence d'ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$ . En revanche, les épaisseurs sont inférieures à la moyenne de 180nm obtenue dans le cas du système  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$ . Deux explications sont plausibles :

- Cela pourrait être lié à la nature même des précurseurs métalliques utilisés : la viscosité de la solution déposée serait alors supérieure dans le cas du système  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$ .
- Une cristallisation plus importante des films  $\text{ZrO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$  conduisant à une contraction plus importante de la couche lors du traitement thermique pourrait également expliquer cette épaisseur plus faible par rapport aux films  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$ .

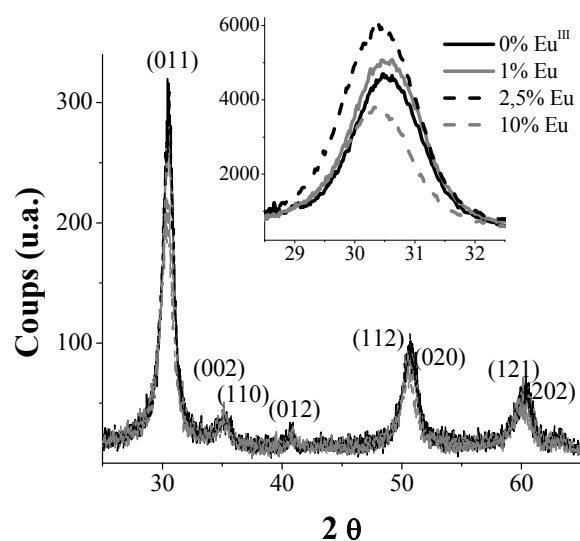
En ce qui concerne les indices de réfraction, les valeurs sont comprises entre 1,84 et 1,87. Comme pour les films  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$ , les indices de réfraction sont plus faibles dans le cas des films mésoporeux que dans le cas des films denses. Là encore, c'est la mésoporosité qui conduit à cette diminution de la valeur de  $n$ . Nos observations sont donc cohérentes d'une matrice à l'autre mais aussi vis-à-vis de la littérature puisque *Angelomé et al.* ont également obtenu des valeurs basses pour des films mésoporeux de  $\text{ZrO}_2$  non dopés (1,719 à 700 nm pour des films réalisés dans des conditions similaires aux nôtres mais traités à 700°C) [**Angelomé 2005**].

Enfin, concernant les effets du taux d'ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  présents sur les autres grandeurs étudiées, la variation de la concentration n'induit pas de modification du volume poreux. En revanche, comme dans le cas des films mésoporeux  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$ , une réduction de la taille des pores est observée pour 10% d'ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$ . L'étude par diffraction des rayons X va permettre de savoir si l'origine de cette diminution de la taille des pores avec le taux croissant d'ions europium peut, comme dans les films de  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$ , être reliée à la perte de cristallinité des parois.

#### IV.1.3 Diffraction des rayons X

L'étude par diffraction des rayons X a été menée sur les films  $\text{ZrO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$  dans les mêmes conditions que celles fixées pour les films  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$ . Les diffractogrammes et les tailles de cristallites qui en ont été extraites par l'application de la formule de Debye-Scherrer sont présentés ci-après (**Figure IV-5, Table IV-2**). Par souci de lisibilité, seules les diffractogrammes correspondant aux films contenant 0, 1, 2.5 et 10% sont présentés.

**Table IV-2 (à droite) :** Tailles des cristallites de  $ZrO_2$  quadratique évaluées à partir de la réflexion (011) grâce à la formule de Debye-Scherrer pour des films mésoporeux  $ZrO_2:Eu^{III}$  traités à  $600^\circ C$  et pour différents taux d'ions  $Eu^{III}$ .



Films	Taux d'ions $Eu^{III}$ (%atomique)	Tailles des cristallites (nm)
$ZrO_2$	0	6.1
mésoporeux	0.5	6.0
	1	6.1
	2.5	5.8
	5	5.8
	10	6.1

**Figure IV-5 (à gauche) :** Diffractogrammes des films mésoporeux  $ZrO_2:Eu^{III}$  traités à  $600^\circ C$  – L'encart à droite montre le diffractogramme réalisé avec un temps de comptage accru (1000s) sur le domaine angulaire correspondant à la réflexion (011) de la zircone quadratique.

Sur les diffractogrammes sont visibles des pics dont la contribution majoritaire se situe à  $30,5^\circ$ . Pour de telles conditions de synthèses, trois variétés allotropiques de la zircone sont envisageables : monoclinique, quadratique ou cubique. S'il ne fait aucun doute qu'il ne s'agit pas de la variété monoclinique de la zircone, il est plus délicat de trancher entre les phases quadratique et cubique.

Une première confrontation aux bases de données nous donne une phase quadratique (fiche JCPDS n°00-050-1089). Cela est cohérent avec la majorité des résultats obtenus dans la littérature, quoi que de nombreux auteurs soient en présence de matériaux biphasés quadratique/monoclinique (**Bibliographie Table B.2.1.2**). Cependant, certains auteurs soulignent le fait que les phases quadratique et cubique présentent parfois des profils de diffraction dont les raies se superposent ce qui peut conduire à remettre en question la validité de l'identification des phases dans certains travaux [**Garcia-Hipolito 2001, Kuratani 2006, Moon 2007**]. Il est alors nécessaire de réaliser un affinement pour pouvoir confirmer la nature des phases [**Riello 2006, Salas 2008**]. Dans notre cas, les raies de diffraction sont peu intenses

et larges, il ne serait pas opportun de réaliser un tel affinement. Pour se conforter dans l'idée que les films mésoporeux  $\text{ZrO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$  sont bien constitués de cristallites de zircon quadratique, d'autres arguments sont nécessaires.

Le recours au diagramme de phase « conventionnel » ne permet pas à lui seul de lever cette indétermination. La température de traitement appliquée correspond au domaine d'existence de la phase monoclinique. Donc que nous soyons en présence de la phase quadratique ou cubique, dans les deux cas nous nous situons hors de leur domaine d'existence usuel. L'argument selon lequel, il s'agirait de la phase dont le domaine d'existence en température est le plus proche, c'est à dire la phase quadratique, n'est pas recevable à lui seul. En effet, pour l'anatase et le rutile, il a été montré que par voie sol-gel, en jouant simplement sur le pH, il est possible de favoriser l'une ou l'autre phase à des températures identiques et en dessous de leur domaine d'existence usuel.

L'identification des phases est en revanche sans ambiguïté par le biais de la spectroscopie Raman [**Kuratani 2006, Ehrhart 2007, Ovenstone 2008**]. En compilant ainsi les informations recueillies à partir des travaux où l'identification est formelle, même dans le cas de synthèses par voie sol-gel, il est apparu que la stabilisation de la phase cubique nécessite une forte concentration en ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$ , ou un traitement thermique élevé, ou les deux.

Pour des systèmes  $\text{ZrO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$ , il n'a pas été rapporté la présence de la phase cubique en dessous de  $2680^\circ$  (domaine de stabilité donné par les diagrammes de phase) pour des concentrations en ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  inférieures à 5%. En effet, *Gutzov et al.* (poudres synthétisées par voie solide) n'observent cette phase cubique qu'à partir de 5% d'ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  pour des échantillons traités à  $1600^\circ\text{C}$  [**Gutzov 2003**].

Les travaux rapportant la présence de la phase cubique à des températures de traitement inférieure à  $1600^\circ\text{C}$ , montrent que la quantité d'ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  alors nécessaire pour rendre observable cette phase doit être plus importante :

- *Ovenstone et al.* (poudres synthétisées par coprécipitation), ne signalent la présence de la phase cubique qu'à partir de 10% en ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  pour des échantillons traités à  $1100^\circ$  [**Ovenstone 2008**].
- *Riello et al.* (poudres synthétisées par voie sol-gel), pour des échantillons traités à  $1000^\circ\text{C}$  n'observent pas la phase cubique pour un taux de 9.5%, mais la détectent pour un taux de 42% [**Riello 2006**].

- *Kuratani et al.*, pour des échantillons contenant 11% d'ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$ , situent la transition quadratique  $\rightarrow$  cubique vers  $800^\circ\text{C}$  [**Kuratani 2006**].
- *Ehrhart et al.* qui ont travaillé sur des films synthétisés dans des conditions proches des nôtres, c'est-à-dire en combinant chimie sol-gel et trempage-retrait, pour des concentrations en ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  allant jusqu'à 10%, ces derniers montrent, par le biais de la spectroscopie Raman, que les films sont amorphes pour un traitement à  $400^\circ\text{C}$ , et constitués de cristallites de zircon quadratique associés à une phase amorphe entre  $450$  et  $550^\circ\text{C}$  [**Ehrhart 2007**].

Au vu de ces informations, au regard des traitements thermiques appliqués aux films et dans la mesure où les quantités d'ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  introduites n'ont pas dépassé 10%, tout tend à confirmer que les films sont bien cristallisés selon un réseau quadratique et non cubique. Comme pour  $\text{TiO}_2$ , il n'a pas été décelé la présence d'une quelconque phase parasite cristallisée contenant ou non des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$ .

L'examen des tailles de cristallites, calculées à partir de la formule de Debye Scherrer, montre que cette dernière ne dépend pas de la quantité d'ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  introduite. Pour une température de  $600^\circ\text{C}$ , les cristallites mesurent en moyenne 6 nm. Le fait que les valeurs de taille de cristallites soient stables est en contradiction avec les résultats avancés dans la littérature qui indiquent que les ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  tendent à limiter la taille des cristallites [**Ghosh 2006, Gutzov 1994, Maschio 2000, Moon 2007**].

Si l'on s'intéresse non plus à la valeur calculée de la taille des cristallites mais à l'intensité des pics de diffraction, là encore l'augmentation de la concentration en ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  ne s'accompagne pas de modification significative de l'intensité. C'est une nouvelle fois en contradiction avec les travaux d'*Ehrhart et al.* pour qui l'incorporation d'ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  au sein de matrices  $\text{ZrO}_2$  conduit à un recul du processus de cristallisation [**Ehrhart 2007**].

Il est possible que, dans notre cas, le processus de cristallisation ne soit pas suffisamment avancé pour observer les effets de la présence ou de la concentration en ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  rapportés par les autres auteurs. Il est très probable que les parois des films mésoporeux  $\text{ZrO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$  soient semicristallisés comme *Ehrhart et al.* l'ont rapporté pour leur films  $\text{ZrO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$  ou comme nous l'avons constaté pour les films mésoporeux  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$ . Cette



hypothèse sera confirmée lors de l'étude des propriétés de luminescence des films mésoporeux  $\text{ZrO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$ . Bien que les températures de traitement thermique soient similaires avec celles employées par certains des auteurs cités, la mésoporosité pourrait être à l'origine d'un retard de cristallisation masquant les effets de la quantité d'ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$ .

**En conclusion, contrairement aux films  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$ , la quantité d'ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  n'a pas d'effet sur la cristallinité des films  $\text{ZrO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$ . De plus, l'incorporation des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  au sein des films mésoporeux est moins problématique dans le cas de  $\text{ZrO}_2$  que dans le cas de  $\text{TiO}_2$ .** Ceci n'est pas surprenant dans la mesure où la différence de taille entre les cations mis en jeu est moins importante dans le cas de la zircone ce qui favorise un processus de substitution.

Si le calcul de la taille des cristallites n'a pas permis de mettre en évidence des effets du taux d'ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$ , la valeur moyenne estimée à 6 nm est néanmoins une information importante. Pour certains auteurs, c'est la présence d'ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  qui permet la stabilisation de la phase quadratique [Ghosh 2006, Maschio 2000, Salas 2008] Selon Ghosh *et al.*, la limite quadratique → monoclinique se situe à 30nm pour de la zircone pure [Ghosh 2006]. D'après Maschio *et al.*, cette limite se déplacerait dans le cas d'échantillons dopés avec des terres rares trivalentes (Er, Y, Eu et La). Les auteurs indiquent qu'en dessous de 2% de dopage, la taille critique reste basse et ce ne serait pas le recours au dopage par les terres rares qui permettrait de stabiliser la phase quadratique. En revanche, au delà de 2% de dopage, cette limite s'en trouverait nettement élevée, et ce de manière d'autant plus marquée que le rayon de la terre rare est faible. Dans le cas d'un dopage supérieur à 2% d'ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$ , cette taille critique serait d'environ 350nm. Avec une taille de 6nm, nous sommes bien loin des valeurs limites annoncées. Par conséquent, c'est bien la taille des cristallites qui, dans notre cas, est à mettre en cause dans la stabilisation de la phase quadratique.

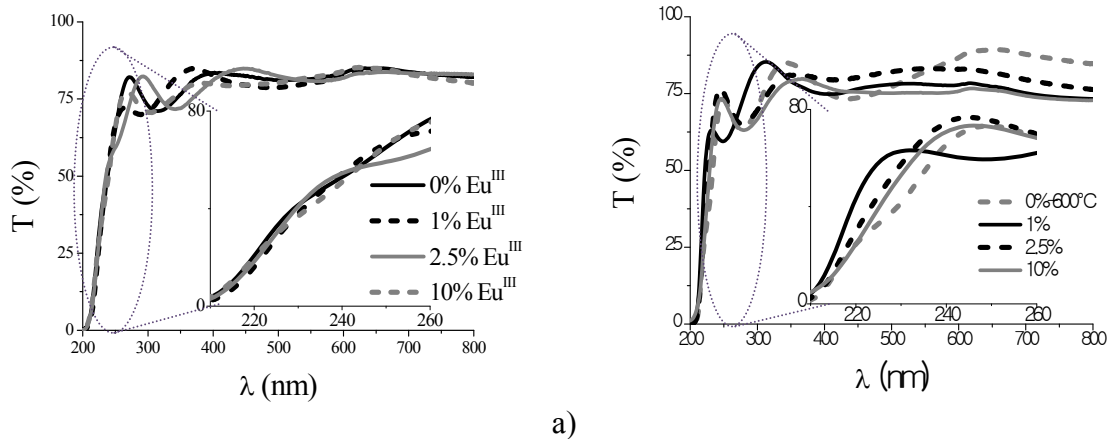
En revanche, dans la mesure où cette taille est stable, quel que soit le taux d'ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  introduits dans les films mésoporeux, les ions terre rares ne sont sans doute pas responsables des faibles dimensions des cristallites et donc, ne sont pas à l'origine de la stabilisation de la phase quadratique. A ce stade nous ne pouvons pas dire si c'est la température de traitement thermique, la rapidité du traitement thermique (un traitement rapide permettant d'obtenir des

cristallites plus petites [Liu 2002]) ou le confinement spatial des murs apporté par la mésoporosité qui est à l'origine de la petitesse des cristallites.

## IV.2 Propriétés optiques des films mésoporeux $ZrO_2:Eu^{III}$

### IV.2.1 Spectroscopie UV-Visible

Les Figures I6-5 a) et b) présentent les spectres de transmission UV visibles obtenus pour des films mésoporeux traités à 300°C et 600°C, donc pour des films respectivement amorphes et semi-cristallisés ( $ZrO_2$  quadratique).



**Figure IV-6:** Spectres de transmission UV-visible de films mésoporeux  $ZrO_2:Eu^{III}$  traités à a) 300°C et b) 600°C, pour différentes concentrations en ions  $Eu^{III}$  (En encart : zoom des spectres sur la gamme de longueurs d'onde allant de 200 à 260 nm).

Le profil des courbes peut être décomposé en deux parties. De 800 à 250 nm (1.55 à 6.21eV), les oscillations caractéristiques des phénomènes d'interférences de Fabry-Perot se produisant dans les couches minces sont visibles. Pour cette première portion du spectre, les valeurs moyennes de transmission se situent autour de 80%. A partir de 250nm (4.97eV), l'augmentation à saturation de l'absorption correspondant à la longueur d'onde de coupure de la zircone est visible. La projection orthogonale du milieu de la pente se situe vers 230nm (5.4eV).

*French et al.* rendent compte de la difficulté à évaluer la valeur de la bande interdite pour des matériaux à large gap, car les techniques de spectroscopie UV-Visible sont limitées aux longueurs d'ondes supérieures à 200nm (énergies inférieures à 6eV) à cause de

l'absorption de l'air [French 1994]. Or le gap de la zircone se situe aux alentours de cette valeur. Les travaux concernant cet aspect de la zircone sont donc assez limités et plutôt récents en comparaison à la profusion d'écrits traitant de ce sujet dans le cas de TiO<sub>2</sub>.

Outre les techniques d'absorption UV-Visible, il existe d'autres méthodes de détermination de la valeur du gap, certaines expérimentales, telle que la spectroscopie de perte d'énergie des électrons, d'autres calculatoires. Dans le cas de la zircone, les méthodes calculatoires conduisent à des valeurs fortement sous-évaluées de la bande interdite (énergies calculées sont généralement inférieures à 4eV [Garcia 2006, Jaffe 2005]). C'est pourquoi pour interpréter l'allure des spectres de transmission, nous ne nous sommes intéressés qu'aux publications donnant une valeur expérimentale de la bande interdite.

Quoi qu'il en soit, les valeurs reportées dans la littérature pour la zircone pure couvrent un intervalle assez large allant de 175 à 310nm (3.9 à 7.1eV), avec une valeur moyenne de 250nm (5eV). Nous n'avons trouvé que deux références relatives à la bande interdite de systèmes ZrO<sub>2</sub>:Eu<sup>III</sup> [Liu 2008, Zhang 2002]. Bien que pour les deux publications les phases cristallines diffèrent (dans un cas il s'agit de zircone cubique, dans l'autre d'un mélange de phase monoclinique et quadratique avec la seconde phase majoritaire), les intervalles de valeurs sont dans les deux cas comprises entre 230 et 250nm (4.9 et 5.5 eV). Les valeurs extraites de nos spectres de transmission sont donc cohérentes avec celles reportées dans la littérature.

Nulle part il n'est fait mention des effets de l'incorporation d'ions Eu<sup>III</sup> sur la bande interdite par rapport à des échantillons non dopés. Dans notre cas, nous ne constatons aucun effet de la présence d'ions Eu<sup>III</sup> que ce soit en termes de position du front d'absorption ou en termes d'apparition de pics supplémentaires correspondant aux transitions 4f des ions terre rare.

En revanche, certains auteurs ont étudié l'évolution de la valeur du gap de la zircone pure en fonction de la température de traitement thermique. Ils se sont intéressés aux modifications liées aux changements de phases et notamment à ceux opérant lors de la transition amorphe-phase quadratique [Ciuparu 2000, Liang 2007, Lopez 2005]. Dans tous les cas, la cristallisation induit une diminution en énergie de la valeur du gap. Ceci est assez surprenant dans la mesure où en principe, la cristallisation permettant de réduire les défauts, la valeur du gap en énergie est généralement accrue. Aucune explication n'est donnée par les auteurs. En ce qui nous concerne, quelle que soit la concentration en ions Eu<sup>III</sup>, entre les

échantillons amorphes (traités à 300°C) et ceux semi-cristallisés (traités à 600°C), il ne semble pas y avoir de différence du comportement en transmission des matériaux.

## IV.2.2 Luminescence en régime continu

### IV.2.2.1 Spectres d'émission

Les spectres d'émission des films mésoporeux  $\text{ZrO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$  ont été réalisés pour des excitations d'énergie supérieure à celle de la bande interdite des films mésoporeux. L'objectif est, comme dans le cas des matériaux à base de  $\text{TiO}_2$ , de bénéficier de l'effet de sensibilisation de la luminescence grâce au transfert de l'excitation de la matrice vers les ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$ . L'excitation a été réalisée non pas à 320 nm mais à des longueurs d'onde inférieures dans la mesure où la bande interdite de  $\text{ZrO}_2$  est située plus bas en longueur d'onde que pour  $\text{TiO}_2$ .

Une étude préliminaire sur les films traités à 600°C a comme dans le cas des films mésoporeux mis en évidence des modifications de l'allure des spectres d'émission en fonction du choix de la longueur d'onde d'excitation. Afin de pouvoir illustrer ce propos, les spectres d'émission des films mésoporeux traités à 600°C seront présentés pour des excitations à 250nm et à 278nm (longueurs d'onde permettant de favoriser plus ou moins l'intensité de certaines contributions de la transition  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ ) (**Figure IV-7 a) et b)**).

Rappelons que l'objectif est d'étudier les effets de la concentration en europium sur les propriétés optiques des films et que les matériaux centraux de cette étude sont les films traités à 600°C. Pour pouvoir se servir de l'allure des spectres de luminescence comme base de comparaison, il est nécessaire que les conditions d'acquisition des spectres soient identiques dans tous les cas. Les concentrations en ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  allant de 0.5% à 10%, il existe une différence très importante entre les intensités des signaux des films les plus faiblement dopés et ceux des films les plus fortement dopés. Par conséquent, si le choix des valeurs des fentes en excitation et en émission permettant une bonne résolution spectrale (<1 nm) ont permis d'acquérir la totalité des spectres d'émission des échantillons traités à 600°C, pour les échantillons traités à 300°C, les spectres d'émission n'ont pu être réalisés que pour des échantillons contenant au plus 2,5% d'ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  dans le cas d'une excitation à 250 nm, et 5% pour une excitation à 278 nm.

## Description générale des spectres

Les spectres d'émission des films mésoporeux  $\text{ZrO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$  ont été enregistrés pour des longueurs d'onde en émission comprises entre 570 et 725 nm. Les émissions relatives aux transitions  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$  des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  sont alors visibles pour  $0 \leq j \leq 4$  et ont été indexées sur les spectres. Comme lors de l'étude de l'émission des films  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$ , les intensités sont normalisées par rapport au maximum de l'émission.

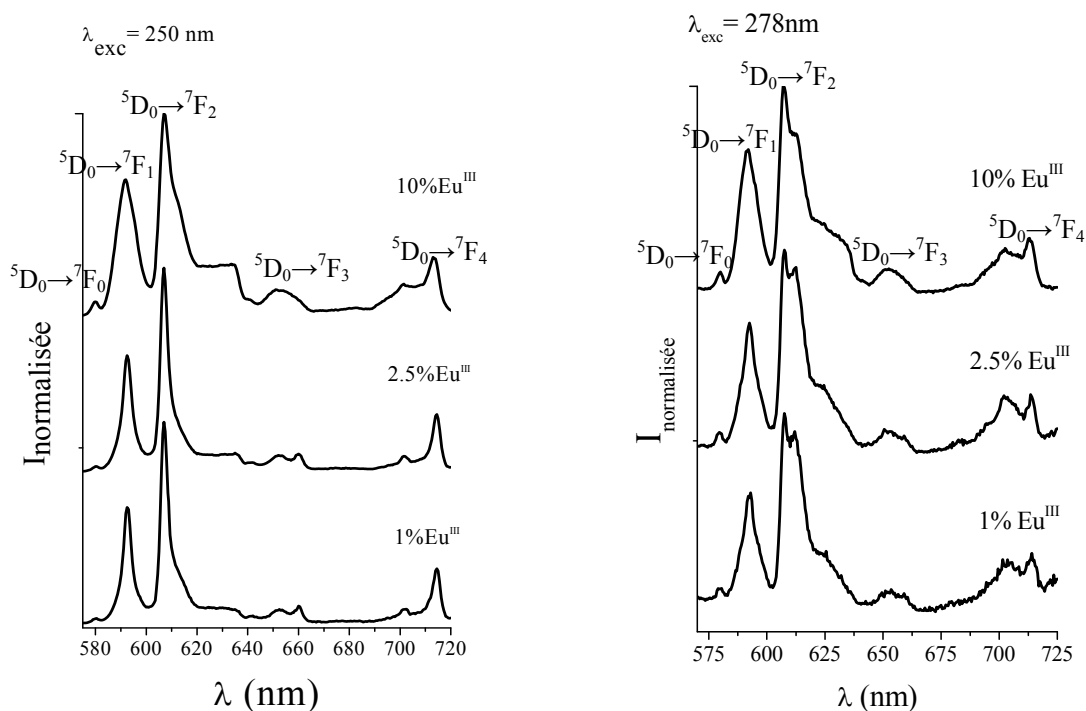
### Etude de la transition ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$

Quel que soit la concentration en ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$ , un pic correspondant à la transition  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$  est visible sur les spectres à 580 nm. Cela signifie que tout ou partie des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  siège dans un environnement de symétrie  $C_n$ ,  $C_{nv}$  ou  $C_s$ . Néanmoins, les signaux correspondant à cette transition sont peu intenses et plutôt larges, ce qui ne permet pas de conclure s'il s'agit d'un pic unique ou de la somme de plusieurs pics.

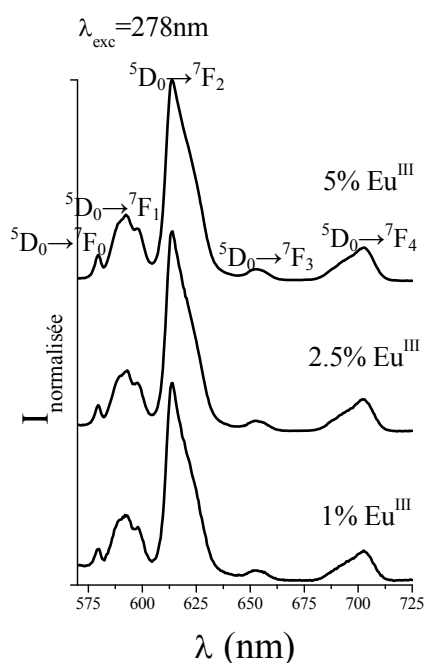
### Etude des transitions ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ et ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$

En ce qui concerne la forme des raies correspondant à la transition  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ , pour tous les films mésoporeux traités à 600°C, elle peut être découpée en trois parties : le maximum de la transition à 606nm, puis un épaulement à 612 nm suivi d'une bande large moins intense. La modification de la longueur d'onde d'excitation ou de la concentration en ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  se traduit par la modification du rapport d'intensité entre le maximum de la raie et l'épaulement. Il ne s'agit donc pas de deux composantes Stark mais de deux contributions correspondant à deux localisations différentes des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$ , comme cela l'a déjà été observé dans les films  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$  (cf. chapitre III).

L'examen de l'allure de la transition  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  des films mésoporeux traités à 300°C, que ce soit pour des excitations à 250 ou 278 nm, ne montre qu'une seule des deux contributions : celle située à 612 nm (Figure IV-8). Pour un tel traitement thermique, les films mésoporeux  $\text{ZrO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$  sont amorphes, contrairement aux films traités à 600°C qui sont vraisemblablement semi-cristallins.



**Figure IV-7** : Spectres d'émission de films mésoporeux  $\text{ZrO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$  traités à  $600^\circ\text{C}$ , pour des concentrations en ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  de 1%, 2,5% et 10% et pour des excitations *via* le gap de  $\text{ZrO}_2$  à a)  $\lambda_{\text{exc}}=250$  nm b)  $\lambda_{\text{exc}}=278$  nm (Résolution spectrale de 0,9 nm).



**Figure IV-8** : Spectres d'émission de films mésoporeux  $\text{ZrO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$  traités à  $300^\circ\text{C}$ , pour des concentrations de 1%, 2,5% et 5% d'ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  ( $\lambda_{\text{exc}}=278$  nm, résolution spectrale de 0,9nm).

Parallèlement à l'évolution de la forme de la transition  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ , on peut voir que l'allure de la transition  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  évolue elle aussi. A 300°C, des épaulements laissent deviner la présence de 3 composantes Stark, ce qui correspond au nombre maximum des composantes que l'on peut observer pour cette transition. Leur nombre maximal, leur recouvrement et leur intensité très faible en comparaison avec l'intensité de la transition  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  sont autant d'indicateurs d'un environnement de faible symétrie. A 600°C, on ne distingue plus qu'une seule raie, dont l'écart d'intensité par rapport à la transition  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  s'est réduit. Ceci est donc bien révélateur de l'existence d'un second site de symétrie plus élevée à 600°C.

On peut donc penser que la contribution à 612 nm de la transition  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  correspond à des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  localisés dans une phase  $\text{ZrO}_2$  amorphe, tandis que celle localisée à 606 nm correspond à une localisation des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  dans un environnement cristallisé. L'excitation à 250 nm permet de favoriser l'émission de ce dernier environnement.

Le recours à la littérature permet de conforter ce sentiment. Certains auteurs ont étudié l'émission des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  au sein de matrices de  $\text{ZrO}_2$  amorphes : qu'il s'agisse de films [Reisfeld 2000] ou de poudres [Gedanken 2000, Gonçalves 1999, Julian 2005], à la transition  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  correspond une bande large dont le maximum se situe selon les auteurs entre 612 et 617nm (les variations dans la position peuvent s'expliquer par la différence de calibration des appareillages).

Dans le cas de poudres cristallisées selon un réseau quadratique, le maximum de la transition se situe vers 606 nm [Chen 2004, Quan 2005]. Enfin, certains auteurs ont montré la présence des deux contributions à 605 nm et 612 nm, dans des poudres où la phase quadratique a été mise évidence [Liu 2007], et plus important, dans des films mêlant cristallites de zircone quadratique et zircone amorphe [Ehrhart 2007]. Dans le dernier cas, à partir de profils spectraux similaires aux nôtres, les auteurs en concluent à une localisation double des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  : la composante à 612 nm correspondrait aux ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  localisés dans la phase amorphe et celle à 606 nm aux ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  situés dans la phase quadratique. Ces conclusions sont donc identiques à celles que nous avons établies dans le cas des films mésoporeux  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$ .

Dans le chapitre précédent portant sur les matériaux  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$ , forts de nos observations et des conclusions relevées dans la littérature nous en concluons à la localisation

d'une partie des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  dans l'anatase. Dans la mesure où la différence de taille de cations et moins marquée dans le cas de la zircon, il serait tentant de proposer le site régulier des ions  $\text{Zr}^{\text{IV}}$  (avec création de lacunes d'oxygène) comme localisation correspondante à la composante cristallisée. De telles conclusions sont prématurées à ce stade et, de ce fait, un paragraphe sera consacré plus en avant à la localisation des ions terre rare dans les matrices de zircon. Il s'agira de confirmer ces conclusions en explorant les autres hypothèses de localisation et en confrontant des données issues d'expériences supplémentaires.

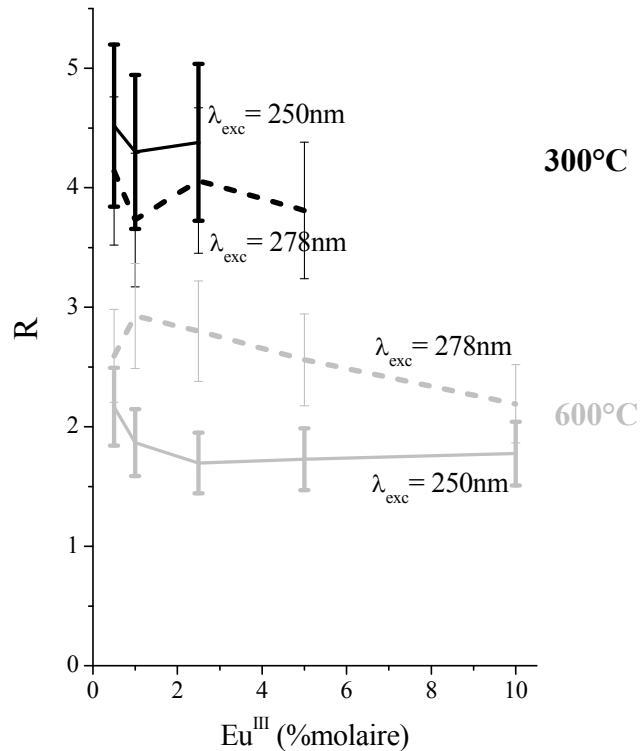
En ce qui concerne les effets de la concentration en ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  sur la forme des raies, on s'aperçoit que l'augmentation de celle-ci n'entraîne pas de modification significative de la forme des raies, en particulier en ce qui concerne la largeur des raies ou les rapports d'intensité entre les composantes amorphe et cristallisée. Ceci est cohérent avec les résultats obtenus en diffraction des rayons X qui indiquaient que la concentration en terre rare ne modifiait pas la cristallinité des films. On peut même ajouter que l'augmentation de la concentration en ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  ne modifie sans doute pas le ratio d'ions allant dans l'une ou l'autre des deux phases en présence. Il s'agit d'un nouvel argument en faveur de la meilleure accommodation de la terre rare dans la zircon quadratique par rapport à son accommodation dans l'anatase.

#### Etude du rapport $R = I(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2) / I(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1)$

Le rapport des intensités entre les transitions  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  et  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ , noté R, a été calculé pour chaque spectre d'émission collecté. La **Figure IV-8** montre l'évolution de ce rapport en fonction de la concentration en ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$ .

En ce qui concerne les films traités à 300°C, les valeurs semblent stables quelle que soit la concentration en ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$ . Pour une excitation à 250 nm, la valeur moyenne se situe autour de 4,4 tandis que pour une excitation à 278 nm, la valeur moyenne est de 4. Aux vues de l'écart type estimé, on peut considérer que ces valeurs sont équivalentes et ne varient pas en fonction de la concentration en ions terre rare. Ces valeurs sont supérieures aux valeurs annoncées par *Saraidov et al.* ou *Julian et al.*, qui donnent des valeurs de R respectivement égales à 1 et 2,6 pour des poudres amorphes contenant 1% d'ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  [**Julian 2005, Saraidov 2000**].





**Figure IV-9** : Evolution du rapport R dans les films mésoporeux  $ZrO_2:Eu^{III}$  en fonction de la concentration en ions  $Eu^{III}$ . Les valeurs ont été reportées aussi bien pour les films traités à  $300^\circ C$  (courbes noires) que pour ceux traités à  $600^\circ C$  (courbes grises).

Les valeurs obtenues pour les films mésoporeux traités à  $600^\circ C$  sont comprises entre 1,5 et 3. De telles valeurs sont cohérentes avec celles rapportées dans la littérature, en particulier avec celles reportées par *Ehrhart et al.*, pour qui les matériaux  $ZrO_2:Eu^{III}$  sont des films réalisés pour des conditions et des concentrations en ions  $Eu^{III}$  similaires aux nôtres. Ces auteurs, qui ont également identifié les deux composantes, ont des valeurs de R comprises entre 1,79 et 2,13 [Ehrhart 2007].

La comparaison des valeurs de R obtenues à  $300^\circ C$  et  $600^\circ C$ , indique que la cristallisation des films s'accompagne d'une diminution de R. Ceci a déjà été relaté pour des systèmes  $ZrO_2:Eu^{III}$  [Julian 2005]. De manière générale, les raisons d'une diminution de R sont liées à l'augmentation de la symétrie du site. Dans le cas des films  $ZrO_2:Eu^{III}$ , il semble que la terre rare s'accommode bien mieux dans le réseau cristallisé que dans le cas de  $TiO_2$ . Ainsi, une partie des ions  $Eu^{III}$  viendrait occuper le site des ions  $Zr^{IV}$  – de symétrie  $D_{4h}$  – dans la phase quadratique de  $ZrO_2$  (indiquer la symétrie du site de Zr). De ce fait la cristallisation

offre un site de symétrie élevée autour des ions terre rare et conduit à une valeur de R plus faible.

Par ailleurs, la **figure IV-9** met en évidence des valeurs de R légèrement plus élevées pour une excitation à 278nm par rapport à une excitation à 250nm. Pour une excitation à 278 nm, la part du signal liée à la composante amorphe est plus importante que pour une excitation à 250 nm. Hors nous avons vu que pour des échantillons amorphes, R est plus élevé. Ceci explique pourquoi le rapport R est plus grand dans le cas d'une excitation à 278 nm.

La comparaison des valeurs de R pour les deux longueurs d'onde d'excitation montre que ces dernières convergent à mesure que la concentration en ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  croît. Cela pourrait être lié au fait que plus on incorpore d'ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  dans les films, plus on élargit la distribution de site. Si cela ne change pas la répartition des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  entre les deux phases (on a vu que les rapports d'intensité sont constants), cela entraîne un élargissement inhomogène des raies. Plus il y a d'ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$ , plus le recouvrement des spectres d'excitation est important. Il devient de plus en plus difficile de séparer les contributions par des excitations à ces deux longueurs d'onde.

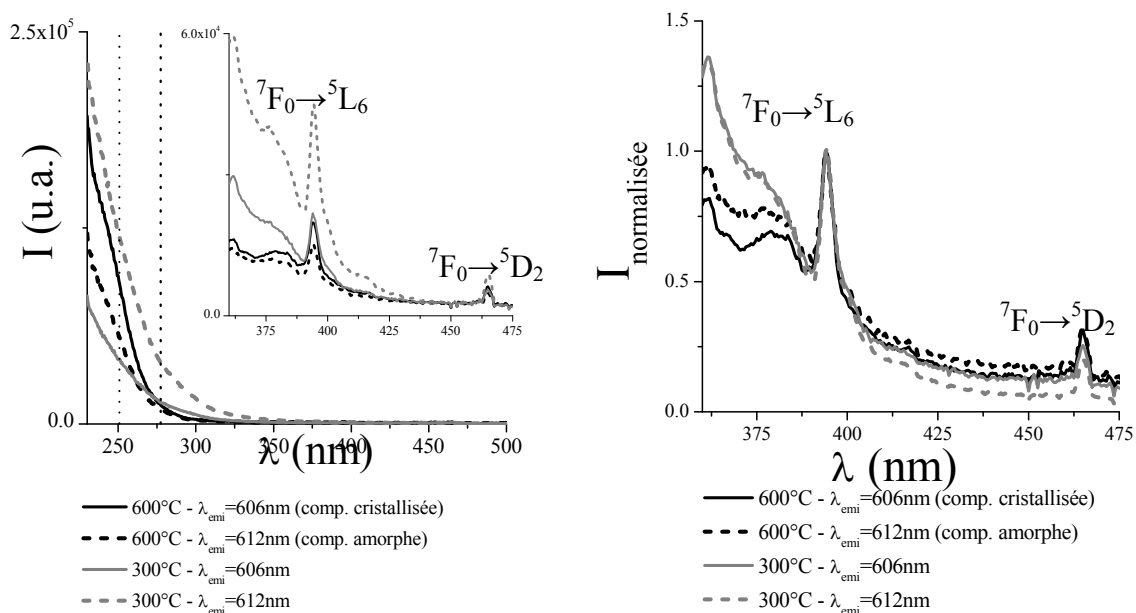
#### *IV.2.2.2 Spectres d'excitation*

Les spectres d'excitation des films mésoporeux traités à 300°C ou 600°C ont été réalisés pour des longueurs d'onde d'excitation comprises entre 230 et 500nm (**Figure IV-10/a**). Dans un souci de clarté, seuls les spectres correspondant aux échantillons contenant 10% d'ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  sont présentés car ce sont ceux pour lesquels l'intensité d'émission au niveau des transitions 4f est la plus élevée.

L'écart d'intensité entre la bande correspondant à la fois au gap de la matrice et/ou à la bande de transfert de charge O-Eu (les deux bandes sont probablement confondues et indiscernables), et les transitions 4f-4f des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  est tel que le choix d'ouverture des fentes permettant l'enregistrement de la bande sans saturer le détecteur, conduit à un signal de faible intensité au niveau des transitions 4f-4f. Elles ne sont donc pas observables.

En complément, nous avons donc refait des mesures avec des fentes plus ouvertes sur l'intervalle de longueur d'onde correspondant aux transitions 4f-4f de manière à obtenir un signal plus intense. Ces nouveaux spectres sont présentés en encart sur la **Figure IV-10a**.

Compte tenu de la difficulté d'exciter en dessous de 250 nm avec le dispositif expérimental utilisé, il n'a pas été possible d'exciter pleinement dans le gap de  $ZrO_2$  mais seulement d'exciter à des longueurs d'onde proche de la longueur d'onde de coupure qui peuvent donc correspondre à la limite de la bande interdite de  $ZrO_2$  ou de la bande de transfert de charge O-Eu.



**Figure IV-10** : Spectres d'excitation des films mésoporeux  $ZrO_2:10\%Eu^{III}$  traités à 300°C ou 600°C, pour des longueurs d'onde d'émission correspondant à chacune des contributions observées à 600°C (606 nm et 612 nm) (résolution spectrale 0,9 nm) ; en encart est présentée la portion du spectre d'excitation allant de 350 à 475 nm collectée avec des fentes plus ouvertes (résolution spectrale 2,7 nm) b) Les mêmes spectres d'excitation normalisés par rapport à l'intensité du signal à 394nm.

L'examen des spectres d'excitation en fonction des longueurs d'onde d'émission est riche en information et permet de mieux comprendre la forme des raies de la transition  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  des spectres d'émission réalisés pour les échantillons traités à 600°C:

- Pour l'émission centrée vers 606 nm correspondant majoritairement à la composante cristallisée, un signal important apparaît en dessous de 275 nm.
- Pour l'émission à 612 nm on observe également un signal en dessous de 250 nm, mais aussi une traînée plus importante du signal vers plus grandes longueurs d'onde. Cette

trainée est également présente pour les échantillons traités à 300°C Ce signal plus large provient donc des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  localisés dans la phase amorphe. L'excitation à 278 nm correspond donc mieux à une excitation simultanée des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  dans les deux environnements.

A partir de ces spectres d'excitation, on comprend qu'il va être possible d'exciter sélectivement les ions localisés  $\text{Eu}^{\text{III}}$  dans la phase cristallisée mais il sera plus délicat d'isoler la contribution amorphe.

En ce qui concerne la portion des spectres où se situent les transitions 4f des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$ , pour étudier les effets du choix de la longueur d'onde d'émission, les spectres ont été normalisés par rapport à l'intensité du signal à 394 nm, c'est-à-dire au niveau de la transition  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$  (**Figure IV-10/b**). Nous ne constatons pas d'évolution des spectres d'excitation en fonction du choix de la longueur d'onde d'émission, ce qui est sans doute à mettre sur le compte de la résolution spectrale.

### IV.2.3 Luminescence en régime pulsé

Des mesures de déclin de luminescence ont été réalisées sur les films mésoporeux traités à 300 et 600°C :

- soit pour une excitation à 266 nm en utilisant une source laser nanoseconde
- soit pour une excitation à 260nm à l'aide d'un phosphorimètre équipé d'une lampe xenon pulsée (microseconde).

Les longueurs d'onde d'émission sélectionnées correspondent aux maxima des composantes amorphe et cristallisée. Les durées de vie sont reportées dans la **Table IV-3**, donnée ci-après. Les valeurs ont été retenues si concordance entre les deux types de mesure.

Dans tous les cas, que ce soit pour des films totalement amorphes (300°C) ou semi-cristallins (600°C) deux durées de vie ont été nécessaires pour paramétrer les déclins. Peu d'auteurs évoquent la nécessité de recourir à une seconde durée de vie, ne rapportant uniquement que la durée de vie longue. *Ehrhart et al.* pour qui le système étudié est le plus proche du nôtre, n'ont recours qu'à une seule durée de vie pour des films amorphes (400°C) et deux pour des films semi-cristallins (600°C) [**Ehrhart 2007**]. Selon eux, le second temps de vie est lié aux inhomogénéités entre les sites.

**Table IV-3** : Récapitulatif des différents temps de vie calculés en fonction de la longueur d'onde d'émission, du traitement thermique et de la concentration en ions Eu<sup>III</sup>.

Film mésoporeux	Taux d'ions Eu <sup>III</sup> (% atomique)	$\lambda_{\text{emi}}=606 \text{ nm}$ (contribution cristallisée)		$\lambda_{\text{emi}}=612 \text{ nm}$ (contribution amorphe)	
		Durée de vie (ms) ( $\pm 10\%$ )	Amplitude	Durée de vie (ms) ( $\pm 10\%$ )	Amplitude
300°C	1	X	X	$\tau_1 = 0,39$	$A_1 = 3900$
	2.5			$\tau_2 = 1,06$	$A_2 = 1600$
	10			$\tau_1 = 0,35$	$A_1 = 5000$
				$\tau_2 = 0,95$	$A_2 = 2500$
				$\tau_1 = 0,25$	$A_1 = 3500$
				$\tau_2 = 0,65$	$A_2 = 7800$
600°C	1	$\tau_1 = 0,27$	$A_1 = 1100$	$\tau_1 = 0,38$	$A_1 = 2000$
		$\tau_2 = 1,68$	$A_2 = 1200$	$\tau_2 = 1,53$	$A_2 = 800$
	2.5	$\tau_1 = 0,44$	$A_1 = 2500$	$\tau_1 = 0,43$	$A_1 = 3300$
		$\tau_2 = 1,76$	$A_2 = 3100$	$\tau_2 = 1,46$	$A_2 = 1500$
	10	$\tau_1 = 0,21$	$A_1 = 2500$	$\tau_1 = 0,24$	$A_1 = 1300$
		$\tau_2 = 1,09$	$A_2 = 2300$	$\tau_2 = 1,22$	$A_2 = 3700$

En ce qui concerne les *films mésoporeux traités à 300°C*, autrement dit amorphes, la durée de vie longue est comprise entre 0,65 ms (10% d'ions Eu<sup>III</sup>) et 1,06 ms (1% d'ions Eu<sup>III</sup>). Ces valeurs se situent dans la moyenne de celles reportées dans la littérature (**Annexes B.2.3.2**). *Ehrhart et al.* ont calculé des durées de vie comprises entre 0,66 ms (10% d'ions Eu<sup>III</sup>) et 0,7 ms (1% d'ions Eu<sup>III</sup>) [**Ehrhart 2007**].

Lorsque la concentration en ions Eu<sup>III</sup> augmente, les durées de vie diminuent. Ceci est également en accord avec la littérature. Cela est sans doute lié à un accroissement des transferts entre les ions Eu<sup>III</sup>. Dans la mesure où nous ne pouvons pas exploiter les données concernant l'évolution de l'intensité en fonction de la concentration en ions Eu<sup>III</sup>, nous ne pouvons pas, à partir de nos seules données expérimentales, conclure sur l'origine exacte de la diminution des durées de vie ; nous ne pouvons pas affirmer qu'il s'agit de phénomènes d'extinction par concentration.

Il apparaît également que les durées de vie courtes sont prédominantes pour des concentrations en ions Eu<sup>III</sup> inférieures ou égales à 2,5%. A 10% d'ions Eu<sup>III</sup>, c'est la durée de vie longue qui prédomine. Ce comportement est contradictoire au regard de l'accroissement

des transferts suggéré par la diminution des durées de vie lorsque le taux d'ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  croît. Nous ne disposons pour le moment d'aucun élément permettant d'expliquer ce comportement.

Pour les *films mésoporeux traités à 600°C* (semi-cristallins), l'augmentation de la concentration en ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$ , que ce soit pour une émission à 606nm ou 612nm, s'accompagne d'une diminution de la durée de vie longue. Comme pour les films traités à 300°C, ce comportement pourrait être lié à l'accroissement des transferts résonants entre les ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$ . Ne disposant pas des évolutions des intensités d'émission, il est difficile d'affirmer avec certitude qu'il s'agit de phénomènes d'extinction par concentration. Si on se réfère à la littérature, pour des matériaux  $\text{ZrO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$  cristallisés sous forme quadratique – films ou poudres – la concentration à partir de laquelle des phénomènes d'extinction par concentration ont été observés, se situe entre 2,5 et 10% [Azorin 1998, Garcia 2001, Gutzov 2000, Quan 2005]. Dans notre cas, la chute des durées de vie longues s'opère entre 2,5 et 10% d'ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$ . Nous sommes donc très certainement en présence de phénomènes d'extinction par concentration.

En ce qui concerne les effets de la longueur d'émission, les durées de vie obtenues pour chaque contribution sont plus longues par rapport aux durées de la contribution amorphe des films traités à 300°C. Cet allongement des durées de vie lors du passage d'une phase amorphe à une phase quadratique a déjà été rapporté par d'autres auteurs dans des matériaux  $\text{ZrO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$  [Gedanken 2000, Gonçalves 1999, Julian 2005, Ehrhart 2007].

L'allongement de durées de vie est généralement lié à une augmentation de la symétrie du site de l'ion activateur. Les valeurs plus faibles de R observée pour les films mésoporeux traités à 600°C abonderaient dans ce sens. Cependant, nous pouvons voir qu'à concentration égale en ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$ , les durées de vie associées aux contributions amorphe et cristallisée d'un film mésoporeux traité à 600°C, sont relativement proches. L'allongement des durées de vie constaté – par rapport aux durées de vie pour des films mésoporeux traités à 300°C – est sans doute indépendant de la cristallisation. Le traitement thermique à 600°C pourrait entraîner la poursuite de l'élimination de groupements –OH, ce qui participe à allonger les durées de vie [Julian 2005].

En ce qui concerne la comparaison des durées de vie entre chaque composante. Pour des taux en ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  inférieurs ou égaux à 2,5%, on constate une légère augmentation des

durées de vie longues, accompagnée d'une diminution de la proportion de durées de vie courtes. Ceci est cohérent avec l'augmentation de la symétrie du site des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  dans la phase cristallisée – hypothèse qui est validée par la diminution de R lorsque la température de traitement est accrue – et la diminution des transferts par élimination des défauts grâce à la cristallisation.

Lorsque les films mésoporeux contiennent 10% d'ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$ , la durée de vie longue associée à la contribution cristallisée est inférieure à celle de la contribution amorphe. Le raccourcissement de la durée de vie longue associée à la contribution cristallisée pourrait s'expliquer par un phénomène de ségrégation des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  au sein des cristallites. Deux hypothèses peuvent être proposées :

- En raison des différences de taille de cation, les phénomènes de ségrégation – n'altérant pas le taux de cristallisation – pourraient correspondre à l'expulsion des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  vers la surface des cristallites, comme cela se produit dans les films mésoporeux  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$ .
- L'incorporation des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  au sein de la zircone nécessite la formation de lacunes d'oxygène pour permettre la compensation des charges. Comme proposé pour les films  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$ , les ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  pourraient s'associer par paires autour de lacunes d'oxygène. Cet effet serait accentué pour les fortes concentrations en ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$ .

**En conclusion, l'information principale à retenir de ces mesures, est que pour les fortes concentrations en europium on observe une augmentation plus importante des transferts d'énergie dans la phase cristallisée que dans la phase amorphe.**

### IV.3 Localisation des ions $\text{Eu}^{\text{III}}$ au sein des films mésoporeux $\text{ZrO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$

Comme dans le cas des films mésoporeux  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$ , les spectres d'émission des films mésoporeux  $\text{ZrO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$  traités à 600°C ont révélé l'existence d'au moins deux types de site de la terre rare, l'un localisé dans un environnement amorphe, l'autre dans un environnement cristallisé. Dans le cas des matériaux  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$ , nous en avons conclu à une dispersion homogène d'une partie des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  dans la phase amorphe de  $\text{TiO}_2$ , et à une localisation en surface des cristallites d'anatase pour une autre partie des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$ .

Dans la mesure où les différences de taille de cation sont bien moins importantes entre les ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  et  $\text{Zr}^{\text{IV}}$ , il est légitime de penser qu'une partie des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  est localisée dans la phase  $\text{ZrO}_2$  amorphe et que l'autre partie se situe en substitution dans la phase  $\text{ZrO}_2$  quadratique et que les phénomènes de ségrégation de la terre rare à fortes concentration apparaissent sans influencer sur les processus de cristallisation.. Nous allons confronter cette hypothèse aux conclusions exposées dans la littérature et aux autres hypothèses envisageables.

#### IV.3.1 Etat de l'art

Dans la littérature, la question de la localisation des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  au sein des matériaux cristallisés ou semicristallisés  $\text{ZrO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$  est bien moins sujet à controverse que dans le cas des matériaux  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$ . Dans de nombreux cas elle n'est même pas abordée tant pour certains auteurs il transparaît en filigrane que la substitution est évidente.

Plus en détail, peu d'auteurs ont observé simultanément les deux environnements cités plus haut. *Qu et al.* et *Liu et al.* témoignent de l'existence de plusieurs types d'environnements mais ne les identifient pas [**Liu 2007, Qu 2009**]. Seuls *Ehrhart et al.* observent et identifient les deux environnements que nous avons cités au début de cette partie [**Ehrhart 2007**]. Même si ces auteurs abondent dans notre sens, même si l'absence de toute autre phase cristallisée sur les diffractogrammes rendent peu probable la localisation des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  au sein de phases parasites, afin de lever toute ambiguïté, dans la prochaine partie, les hypothèses de localisation alternatives vont être exposées succinctement.

#### IV.3.2 Autres hypothèses

La première catégorie de phases parasites comprend les composés définis du diagramme de phase Eu-Zr-O.

En ce qui concerne la phase  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , l'allure des spectres d'émission de cette phase présentés dans la littérature ne correspond pas avec celle des spectres d'émission des films mésoporeux  $\text{ZrO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$  [**Castro2007, Mochizuki 2005**]. Il en va de même pour les durées de vie, les valeurs que nous avons obtenues sont bien trop longues pour correspondre à des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  localisés dans ce type de phase.



Pour ce qui est des zirconates, en raison des taux en ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  auxquels nous avons travaillé, la phase qu'il est le plus sensé de considérer est  $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ . Généralement, cette phase est obtenue pour des traitements thermiques supérieurs à  $1200^\circ\text{C}$  [Gentleman 2005/2006, Shlyakhtina 2005]. Néanmoins, des synthèses par voie sol-gel ont permis d'abaisser la température à  $600^\circ\text{C}$ , c'est pourquoi nous étudions tout de même cette possibilité [Zhang 2008]. Quoi qu'il en soit, la comparaison entre nos spectres d'émission et ceux présentés dans la littérature indique que nous ne sommes pas en présence de cette phase [Gentleman 2005].

La seconde catégorie de phases parasites concerne les composés chlorés  $\text{EuCl}_3$  et  $\text{EuOCl}$ . Des analyses des films mésoporeux traités à  $600^\circ\text{C}$  n'ont pas révélé la présence de chlore. De plus, les allures des spectres d'émission de ces composés sont elles-aussi différentes de celles obtenues dans le cas des films mésoporeux  $\text{ZrO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$  [Stump 1994].

Ayant éliminé les deux catégories de phases précédemment citées, l'idée selon laquelle les ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  donnant lieu à la composante cristallisée seraient localisés dans une phase de zirconite cristallisée, est renforcée. Cela a d'ailleurs été démontré par le biais d'études par EXAFS [Ghosh 2007] : la présence de 7 zirconiums en deuxième sphère de coordination des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  a notamment pu être mise en évidence. Bien que seule la phase quadratique ait pu être mise en évidence au sein des films mésoporeux traités à  $600^\circ\text{C}$ , il est tout de même nécessaire de vérifier les hypothèses de localisation au sein des variétés monocliniques et cubiques.

Dans un premier temps, les dimensions caractéristiques de chaque site susceptible d'accueillir les ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  ont été examinées aussi bien pour les sites réguliers du zirconium que pour les éventuels sites cristallographiques vacants ou lacunes entre les polyèdres de coordination (Table IV-4).

Quelle que soit la phase ou le type de site d'accueil des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$ , il n'apparaît pas de différence importante en termes d'espace disponible. Ce critère ne permet donc pas de dire qu'une phase ou qu'un site soit plus favorable par rapport aux autres. Pour déterminer dans quelle phase se trouvent les ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  à l'origine de la composante cristallisée des spectres d'émission, d'autres arguments sont nécessaires.

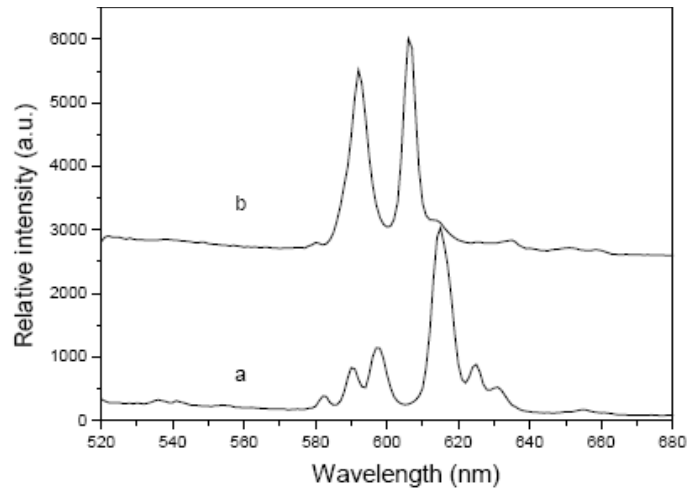
**Table IV-4** : Récapitulatif de la nature, de la symétrie et des distances interatomiques des différents sites envisageables pour une accommodation des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  au sein des variétés allotropiques de la zirconne

Phase (Groupe d'espace)	Type de site	Position de Wyckoff	Symétrie	Rayons de la 1 <sup>ère</sup> sphère de coordination	Rayons de la 2 <sup>nde</sup> sphère de coordination
Quadratique ( $P4_2/nmc$ )	Site régulier de Zr(IV)	2b	$D_{4h}$	$d^1_{\text{X-O}} = 2,07\text{Å}$ (x4) $d^2_{\text{X-O}} = 2,39\text{Å}$ (x4)	$d^1_{\text{X-Zr}} = 3,60\text{Å}$ (x4) $d^2_{\text{X-Zr}} = 3,63\text{Å}$ (x8)
	Site cristallographique vacant	2a	$D_{4h}$	$d^1_{\text{X-O}} = 2,07\text{Å}$ (x4) $d^2_{\text{X-O}} = 2,39\text{Å}$ (x4)	$d^1_{\text{X-Zr}} = 3,60\text{Å}$ (x4) $d^2_{\text{X-Zr}} = 3,63\text{Å}$ (x8)
Monoclinique ( $P2_1/c$ )	Site régulier de Zr(IV)	4e	$C_1$	$d^1_{\text{X-O}} = 2,05\text{Å}$ (x1) $d^2_{\text{X-O}} = 2,06\text{Å}$ (x1) $d^3_{\text{X-O}} = 2,15\text{Å}$ (x1) $d^4_{\text{X-O}} = 2,16\text{Å}$ (x1) $d^5_{\text{X-O}} = 2,17\text{Å}$ (x1) $d^6_{\text{X-O}} = 2,24\text{Å}$ (x1) $d^7_{\text{X-O}} = 2,27\text{Å}$ (x1)	$d^1_{\text{X-Zr}} = 3,35\text{Å}$ (x1) $d^2_{\text{X-Zr}} = 3,45\text{Å}$ (x2) $d^3_{\text{X-Zr}} = 3,46\text{Å}$ (x2) $d^4_{\text{X-Zr}} = 3,47\text{Å}$ (x1) $d^5_{\text{X-Zr}} = 3,58\text{Å}$ (x1)
Cubique ( $Fm\bar{3}m$ )	Site régulier de Zr(IV)	4a	$O_h$	$d_{\text{X-O}} = 2,20\text{Å}$ (x8)	$d_{\text{X-Zr}} = 3,60\text{Å}$ (x12)
	Site cristallographique vacant	4b	$O_h$	$d_{\text{X-O}} = 2,20\text{Å}$ (x8)	$d_{\text{X-Zr}} = 3,60\text{Å}$ (x12)

En ce qui concerne la phase monoclinique, nous avons vu que l'espace disponible pour la croissance de cette dernière sans provoquer de perte de la mésoporosité sont incompatibles avec les dimensions correspondant au domaine de stabilité thermodynamique de la phase monoclinique.

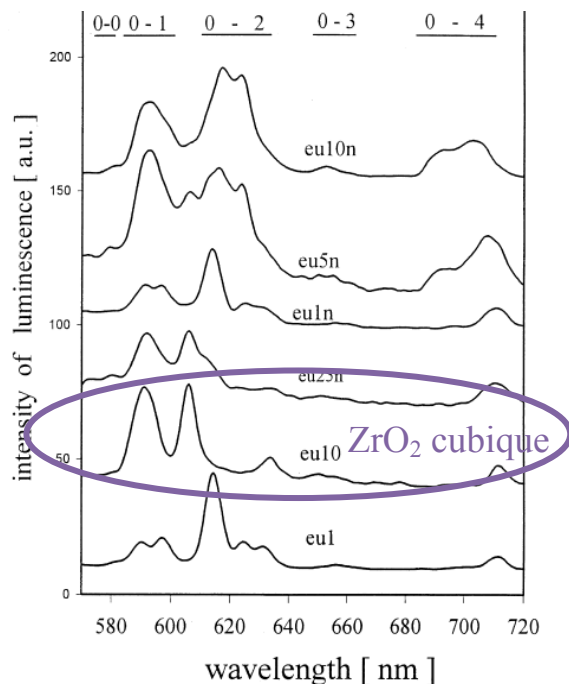
En outre, l'argument principal qui exclue définitivement la localisation des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  dans cette phase, réside dans l'allure des spectres d'émission des composés  $\text{ZrO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$  cristallisés sous forme monoclinique [Chen 2004, Gutzov 1994]. Dans tous les cas, ni la forme, ni la position (le maximum d'émission se situe à plus haute longueur d'onde) des raies présentes sur les spectres d'émission de matériaux à base de zirconne monoclinique dopée avec des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$ , ne correspondent avec celles que nous avons observées (Figure IV-10) [Chen 2004].

En revanche, dans le cas des matériaux  $\text{ZrO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$  synthétisés par *Chen et al.* et cristallisés selon un réseau quadratique, la correspondance avec nos spectres d'émission est parfaite (Figure IV-11). La contribution cristallisée que nous observons sur les spectres d'émission des films mésoporeux  $\text{ZrO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$  ne correspond pas à des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  localisés dans de la zirconne monoclinique.



**Figure IV-11** : Spectres d'émission de poudres  $\text{ZrO}_2:0,02\%\text{Eu}^{\text{III}}$  cristallisées selon un réseau a) monoclinique ( $\lambda_{\text{exc}}=237$  nm) ou b) quadratique ( $\lambda_{\text{exc}}=247$  nm) [Chen 2004]

Il en va de même pour la zirconne cubique. Nous avons déjà indiqué dans le paragraphe IV.1.3 que les conditions de synthèse, la température de traitement thermique et la concentration en ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  ne permettent pas la stabilisation de la phase cubique. De plus, les sites d'accueil pouvant accueillir les ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  sont des sites centro-symétriques. Par conséquent, si les ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  étaient localisés dans de la zirconne cubique, l'intensité de la transition  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  devrait être dominante par rapport à celle de la transition  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ , comme le constatent *Gutzov et al.* (Figure IV-12) [Gutzov 2000].



**Figure IV-12** : Spectres d'émission de poudres  $\text{ZrO}_2:0,02\%\text{Eu}^{\text{III}}$  cristallisées traitées à  $1600^\circ\text{C}$  ( $\lambda_{\text{exc}}=395$  nm) [Gutzov 2000]

Ayant considéré les possibilités les plus sérieuses de localisation des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  dans des phases parasites, l'hypothèse la plus plausible concernant la localisation des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  au sein des films mésoporeux traités à  $600^\circ\text{C}$  est la suivante : une partie des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  est dispersée de manière homogène dans la phase  $\text{ZrO}_2$  amorphe (composante amorphe) tandis que l'autre partie des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  se situe en substitution des ions  $\text{Zr}^{\text{IV}}$  dans les cristallites de  $\text{ZrO}_2$  quadratique.

L'accommodation des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  au sein des cristallites de zircon quadratique semble plus aisée que dans les cristallites d'anatase. Cependant, il nous semble peu probable que la distribution de l'ion terre rare soit homogène dans toute la cristallite pour les fortes concentrations en ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$ . Comme dans les cristallites d'anatase, une association des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  par paires autour des lacunes d'oxygène semble tout à fait plausible.



## Chapitre V

---

# CORRELATION ENTRE LES PROPRIETES PHOTOCATALYTIQUES ET DE LUMINESCENCE DE FILMS MESOPOREUX $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$

---



L'objectif de cette seconde partie concerne le rôle des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  sur l'activité photocatalytique des films mésoporeux à base de  $\text{TiO}_2$ . Comme nous l'avons montré dans le chapitre III, les ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$ , incorporés au sein des parois de la matrice poreuse, sont localisés à la fois à la surface des cristallites et au sein de la phase amorphe. Peuvent-ils jouer le rôle de sonde optique ? Peuvent-ils sonder les processus rédox se produisant à la surface des pores ?

Certains auteurs ont mentionné récemment dans la littérature que les ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  incorporés au sein de  $\text{TiO}_2$  pouvaient améliorer les performances photocatalytiques du semiconducteur [Ranjit 2001, Xie 2004,2005<sup>a</sup>]. Dans les films mésoporeux de titane, les ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  ont-ils le même effet bénéfique compte-tenu du fait qu'ils modifient considérablement la cristallinité de la matrice ?

L'objet de cette seconde partie est de répondre à ces interrogations.

## V.1 Propriétés photocatalytiques des films des films mésoporeux $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$

Nous avons commencé par examiner l'influence des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  sur l'activité photocatalytique des films mésoporeux  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$ .

### V.1.1 Etat de l'art sur les méthodes d'évaluation de l'activité photocatalytique

Pour mettre en évidence les propriétés photocatalytiques des films de  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$ , nous avons choisi d'étudier la photodégradation de composés organiques. Il n'existe pas de protocole « type » pour mener à bien ce type d'études. Les travaux portant sur la photodégradation de composés organiques par des matériaux de composition  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$ , différent tant sur le choix du composé à dégrader que sur la méthode de suivi de la concentration de la molécule à décomposer.

La méthode la plus courante consiste à suivre l'évolution des spectres d'absorption de colorants (Bleu de méthylène [Bettinelli 2006, Matsuo 2004], Rhodamine B [Wu 2007, Zhang 2003], Rouge Remazol [Saif 2007]...) ou d'autres molécules organiques (acide salicylique ou cinnamique [Ranjit 2001], nitrophenol [Bellardita 2007]). D'autres auteurs ont choisi des méthodes plus originales : Matsuo *et al.* ont effectué un suivi de la dégradation de propanol par RMN du proton [Matsuo 2004]. Ils ont également étudié la dégradation



d'ATP par le biais de l'intensité de la luminescence liée au couple luciferin/luciferase réagissant avec les molécules d'ATP restantes.

Dans notre cas, nous avons choisi une méthode originale d'étude des propriétés photocatalytiques des films mésoporeux  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$  traités à  $600^\circ\text{C}$ . Nous avons suivi, par ellipsométrie, la variation temporelle – sous illumination UV continue – de l'indice de réfraction de films mésoporeux imprégnés avec un composé organique.

### V.1.2 Principe du suivi de la photodégradation de composés organiques par ellipsométrie

La polarisabilité d'un matériau mésoporeux peut s'écrire comme la somme des polarisabilités associées aux parois et au contenu des pores (**Equation 1**).

$$\mathbf{P}_{\text{més}} = \mathbf{P}_{\text{parois}} + \mathbf{P}_{\text{pores}} \quad (\text{E1})$$

Pour un développement au premier ordre (réponse linéaire du matériau), la polarisabilité d'un matériau peut être reliée au champ électrique extérieur  $\mathbf{E}$  par la relation suivante :

$$\mathbf{P}_{\text{pores}} = \epsilon_0 \chi^{(1)} \mathbf{E} \quad (\text{E2})$$

Avec  $\epsilon_0$  la permittivité diélectrique du vide et  $\chi^{(1)}$  la susceptibilité diélectrique.

En combinant les équations (E1) et (E2), on peut écrire la relation (E3) :

$$\mathbf{P}_{\text{meso}} = \epsilon_0 \chi^{(1)}_{\text{parois}} \mathbf{E} + \epsilon_0 \chi^{(1)}_{\text{pores}} \mathbf{E} \quad (\text{E3})$$

On peut simplifier la relation (E3) et écrire la susceptibilité d'un matériau mésoporeux  $\chi^{(1)}_{\text{més}}$  comme la somme des susceptibilités des parois et du contenu des pores (**Equation 4**).

$$\chi^{(1)}_{\text{més}} = \chi^{(1)}_{\text{parois}} + \chi^{(1)}_{\text{pores}} \quad (\text{E4})$$

L'indice de réfraction linéaire  $n_0$  est relié à la susceptibilité diélectrique par la relation (E5):

$$(n_0)^2 = 1 + \chi^{(1)} \quad (\text{E5})$$

Il vient donc :

$$(n_0)^2_{\text{més}} = 1 + \chi^{(1)}_{\text{parois}} + \chi^{(1)}_{\text{pores}} \quad (\text{E6})$$

Lorsque les pores sont vides ou sous air,  $\chi^{(1)}_{\text{pores}} \sim 0$  et  $(n_0)^2 = 1 + \chi^{(1)}_{\text{parois}}$ . On comprend donc que, dès lors que l'on met un composé organique dans les pores, l'indice de réfraction du film mésoporeux imprégné, sera plus élevé que celui du film vide ou sous air :

$$n_{\text{més+organique}} > n_{\text{més+air}}$$

L'idée est donc d'imprégner les films mésoporeux avec une solution contenant un composé organique. Après imprégnation, les films présenteront un indice de réfraction plus élevé. Ensuite, l'évolution temporelle de l'indice de réfraction des films sous illumination à un rayonnement continu à 365 nm (lampe à vapeur de mercure) sera suivie par le biais d'un ellipsomètre en mode cinétique.

Le composé organique sélectionné pour réaliser cette expérience est l'acide laurique de formule  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$ . La photodégradation de ce composé – *via* les espèces oxydantes produites lors de l'irradiation à travers le gap de  $\text{TiO}_2$  (par exemple  $\text{h}^+$  et  $\text{OH}^\bullet$ ) – conduit à la formation d'eau et de dioxyde de carbone. La diminution de l'indice de réfraction coïncidera avec la décomposition de l'acide laurique et l'évaporation du solvant.

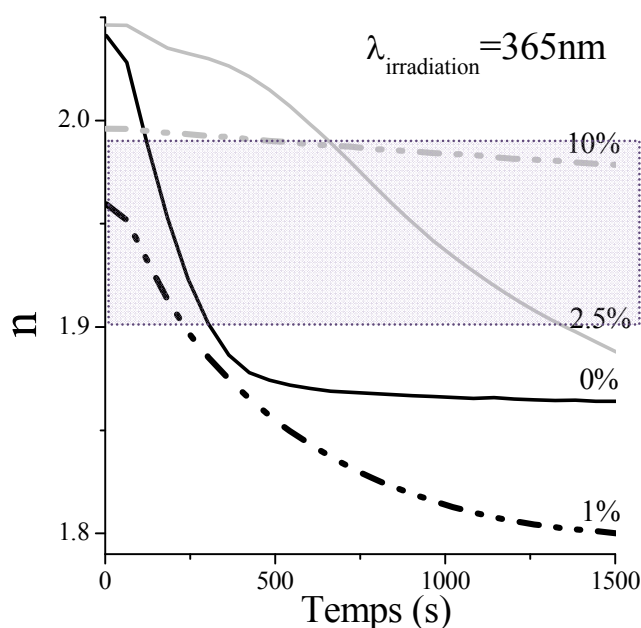
Cette méthode décrite permet un suivi *in situ* et en temps réel de la dégradation d'un composé organique.

### V.1.3 Evolution sous irradiation continue de l'indice de réfraction des films $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$ imprégnés avec de l'acide laurique

Les films mésoporeux stockés à l'air libre absorbent du dioxygène, du dioxyde de carbone, de l'eau et des substances liées à la pollution atmosphérique ambiante, plus connues sous le nom de composés organiques volatiles (COVs). Ces substances peuvent limiter l'adsorption de solutions et réduire le taux d'imprégnation. Avant imprégnation, les films sont traités à  $300^\circ\text{C}$  pendant 20 min. Puis ils sont plongés pendant 5 à 10 min dans une solution à base d'éthanol et contenant 2% en masse d'acide laurique. Les films sont ensuite essuyés – pour enlever l'excès de solution en surface – puis placés dans le faisceau de l'ellipsomètre.

L'expérience a été réalisée à partir de films mésoporeux traités à  $600^\circ\text{C}$  contenant 0%, 1%, 2,5% et 10% d'ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$ . La **Figure V.1** représente l'évolution temporelle de l'indice de réfraction à 700 nm des films mésoporeux soumis à une irradiation continue à 365 nm.

Les valeurs initiales mesurées pour les films mésoporeux imprégnés, contenant 0%, 2,5 et 10% d'ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  – sont plus élevées ( $2,05 > n > 1,99$ ) que celles mesurées sur les films sous air ( $1,99 > n > 1,90$ ) dans le chapitre III. Ces dernières sont rappelées dans le rectangle gris sur la figure V-1) (cf. **Chapitre III §III.1.1.3**). Ceci atteste de la bonne imprégnation des films mésoporeux par la solution contenant l'acide laurique.



a

**Figure V-1 :** Evolution temporelle sous irradiation continue à 365 nm, de l'indice de réfraction à 700 nm de films mésoporeux  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$  traités à  $600^\circ\text{C}$ , contenant de l'acide laurique dans les pores. Le rectangle coloré représente l'intervalle de valeurs de  $n$  mesurées pour les films mésoporeux  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$  sous air.

Dans le cas du film contenant 1% d'ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$ , la valeur initiale est du même ordre de grandeur que celles mesurées pour les films mésoporeux sous air. Elle est plus faible que celles des autres films imprégnés avec l'acide laurique. Cette plus faible valeur de  $n$  est probablement associée à une porosité plus importante de cet échantillon.

Sous irradiation continue, pour tous les échantillons, nous observons une diminution de l'indice de réfraction. Elle correspond à la dégradation de l'acide laurique. Pour les échantillons contenant 0% et 1% un palier est obtenu à partir respectivement de 500s et 1500s. Pour l'échantillon à 2,5% d'ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$ , le palier est obtenu à partir de 3500s (non présenté). Pour l'échantillon à 10% d'ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$ , la variation de  $n$  est faible. Aucun palier n'a été atteint à l'issue de l'expérience (3500s). La décroissance reste faible et continue lors de l'irradiation.

A l'exception de l'échantillon contenant 10% d'ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$ , les valeurs de  $n$  mesurées à l'issue de l'expérience sont inférieures à celles mesurées pour les films mésoporeux non imprégnés (cf. [Chapitre III §III.1.1.3](#)). Dans le cas du film contenant 1% d'ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$ , nous rappelons que nous l'attribuons à une porosité plus importante de l'échantillon. Ces faibles valeurs de  $n$  en fin d'expérience sont certainement liées au fait que les films non imprégnés,

même traités thermiquement (la réadsorption de COV est très rapide), contiennent toujours des COV adsorbés. Ceci conduit probablement à surestimer systématiquement légèrement les indices de réfraction des films non imprégnés si ils ne sont pas irradiés dans l'UV en continu. La chute de  $n$  correspondrait alors non seulement à la dégradation de l'acide laurique et du solvant mais aussi à l'élimination des COV.

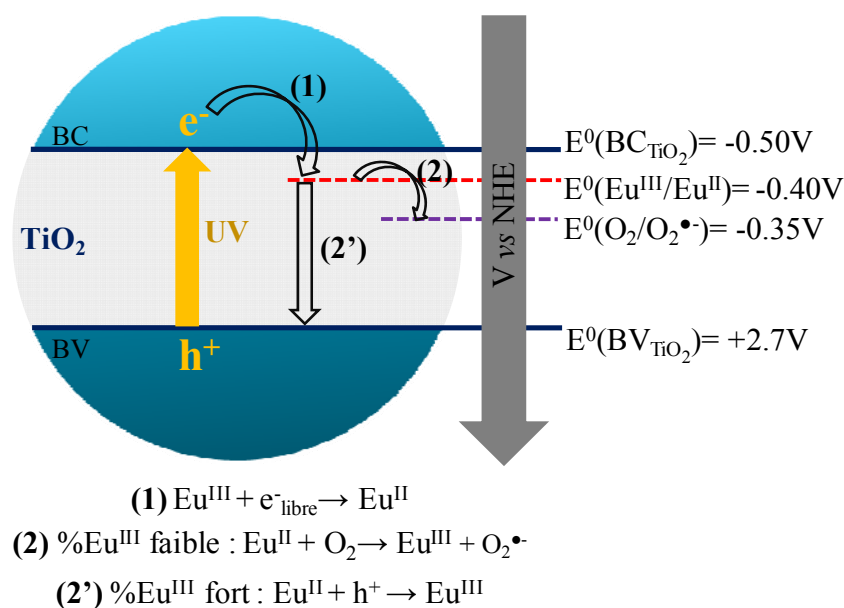
Concernant les différences d'amplitude de  $n$ , à  $t=0$  et à  $t_{\text{palier}}$ , observées pour les 4 échantillons, elles sont attribuées à des différences de quantité d'acide laurique adsorbées au sein des films.

Ces résultats montrent clairement que plus la quantité d'ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  est importante, plus la décroissance de  $n$  – la dégradation d'acide laurique – est lente. Plus il y a d'ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$ , moins l'activité photocatalytique des films est importante. Cela est en contradiction avec certains travaux prédisant ou observant une amélioration des propriétés photocatalytiques de  $\text{TiO}_2$  en présence d'ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  [**Diamandescu 2008, Ranjit 2001, Xie 2004**].

Selon ces auteurs, l'idée selon laquelle l'introduction d'ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  permettrait d'améliorer les propriétés photocatalytiques de  $\text{TiO}_2$ , a trois origines :

- La première vient du fait que les ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$ , comme tous les lanthanides trivalents, sont des acides de Lewis. Si les molécules à dégrader sont des bases de Lewis, les ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  en formant des complexes avec ces dernières, augmenteraient leur adsorption et donc leur concentration aux interfaces. *Matsuo et al.* ont ainsi établi des corrélations entre l'augmentation de l'adsorption d'ATP et sa disparition par photodégradation [**Matsuo 2004**]. Lors de ces travaux les ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  sont adsorbés à la surface du  $\text{TiO}_2$ , ce qui n'est pas notre cas.
- La seconde explication est indépendante de la nature de la molécule à dégrader. Elle serait liée au potentiel redox du couple  $\text{Eu}^{\text{III}}/\text{Eu}^{\text{II}}$ . La valeur de ce dernier étant intermédiaire entre les valeurs du potentiel associé à la bande de conduction et celui du couple  $\text{O}_2/\text{O}_2^{\bullet-}$  (**Figure V-2**), les ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  se comporteraient comme des pièges à électrons « intermédiaires ». Ils permettraient d'une part, la diminution des phénomènes de recombinaison et d'autre part, l'accroissement des transferts de charge

interfaciaux en cédant les  $e^-$  piégés aux molécules d' $O_2$ . Ceci augmenterait le nombre de radicaux  $O_2^{\bullet-}$  et donc l'efficacité de photodégradation [Bellardita 2007, Xie 2005]. L'augmentation de la photodégradation par ce biais aurait néanmoins quelques limites. A partir d'une concentration en ions  $Eu^{III}$  trop importante, il se produirait une perte de l'efficacité photocatalytique, les ions agissant non plus comme des pièges mais comme des centres de recombinaison [Wu 2007, Yang 2002]. Ainsi, après avoir constaté un accroissement de l'efficacité de photodégradation de rhodamine B [Wu 2007], de chloroforme [Yang 2002], d'heptane [Xu 2005] et de Rouge Remazol [Saif 2007], les auteurs ont observé une chute de l'efficacité pour des taux supérieurs respectivement à 0.04%, 0.5%, 0.3% et 2% d'ions  $Eu^{III}$ . Tous les auteurs cités n'incriminent pas l'augmentation des recombinaisons pour expliquer la perte d'efficacité. Cependant, ils n'identifient pas clairement la cause de la baisse d'activité catalytique [Xu 2005].



**Figure V-2** : Schéma illustrant les transferts électroniques photo-induits attendus en fonction des potentiels standards de réduction des couples impliqués au sein de matériaux de composition  $TiO_2:Eu^{III}$ .

**Remarque** : Le schéma ci-dessus est une représentation qualitative. Les valeurs absolues des niveaux d'énergie du semiconducteur à l'interface gaz/solide ne sont -à notre connaissance- pas connues dans la littérature. Seules des valeurs à l'interface liquide/solide ont été reportées. Dans le cas des films mésoporeux étudiés dans ce travail, une étude par UPS permettrait d'évaluer leur valeur.

Enfin, la troisième hypothèse serait liée aux effets des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  sur la microstructure de poudre de  $\text{TiO}_2$ . En limitant les phénomènes d'agrégation des cristallites, et en favorisant la formation de cristallites de plus petites dimensions, l'ajout d'ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  conduirait à une augmentation de la surface spécifique. Cela multiplierait la proportion d'interfaces, donc de transferts de charge. L'efficacité de photodégradation de  $\text{TiO}_2$  en serait ainsi accrue [Diamandescu 2008]. Dans notre cas, du fait que les films mésoporeux soient des matériaux composites formés de  $\text{TiO}_2$  amorphe et cristallisé, la surface spécifique est majoritairement gouvernée par la porosité induite par élimination de la mésophase organique, plutôt que par la taille des cristallites. De plus, si l'ajout d'ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  conduit bien à une réduction de la taille des cristallites, il conduit surtout à une réduction de la taille des pores en bloquant le processus de contraction des parois (cf. **Chapitre III § III.1.1.3**). Les effets des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  sur la surface spécifique sont donc, au mieux, minimes et au pire en défaveur de la surface spécifique.

Dans notre cas, en augmentant la quantité d'ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  dans les films mésoporeux, c'est une perte de l'efficacité photocatalytique qui est constatée. Elle est attribuée au recul de la cristallisation des films. En effet, comme nous l'avons constaté au chapitre III, à mesure que le taux en ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  croît, la fraction cristallisée diminue au profit de la phase amorphe. Cette dernière est à l'origine de la réduction de l'activité photocatalytique observée. L'apparition d'un grand nombre de défauts réduit la durée de vie des porteurs de charge :

- en favorisant les recombinaisons des paires  $e^-/h^+$
- et en limitant la migration des porteurs de charges dans les bandes de conduction et de valence.

Par ailleurs, des tests identiques ont été menés avec des films à base de zircon (pour une irradiation continue avec une lampe à vapeur de mercure à 254nm à la limite du gap de  $\text{ZrO}_2$ ). Il n'a pas été constaté d'évolution de l'indice de réfraction sous irradiation. Cela signifie, que pour les conditions expérimentales appliquées, les films  $\text{ZrO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$  ne présentent pas de propriétés photocatalytiques.

Grâce à cette série d'expériences, nous avons confirmé la présence d'une activité photocatalytique au sein des films mésoporeux  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$  traités à  $600^\circ\text{C}$ . Nous avons également mis en évidence l'effet des ions europium sur cette celle-ci. L'augmentation du taux d'ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  – en limitant le rapport phase cristallisée/phase amorphe – détériore les propriétés photocatalytiques des films. Néanmoins, lorsque ceux-ci sont faiblement dopés, ils présentent une activité photocatalytique proche de celle des films non dopés.

A présent, nous allons étudier les propriétés de luminescence des mêmes films mésoporeux, sous illumination UV continue. L'objectif est de savoir si les ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  – au travers de leur luminescence – permettent de sonder les phénomènes photocatalytiques.

## V.2 Influence des propriétés photocatalytiques de $\text{TiO}_2$ sur la luminescence des ions $\text{Eu}^{\text{III}}$ au sein de films mésoporeux de $\text{TiO}_2$

Une série d'expériences a été menée afin d'examiner les fluctuations de luminescence des films dopés en europium sous illumination continue. Nous avons réalisé des mesures de luminescence résolues en temps, sur des échelles de temps, comparables à celles des processus photocatalytiques.

### V.2.1 Mesures de luminescence sous excitation continue et résolues en temps

Le principe de ce type d'expériences consiste à suivre l'évolution temporelle de la luminescence sous irradiation continue à 320 nm, c'est-à-dire supérieure au gap de  $\text{TiO}_2$  (conditions propices à l'observation des phénomènes photocatalytiques) (Figure V-3/a et b). La longueur d'onde d'émission a été fixée à 615 nm, ce qui correspond à une longueur d'onde intermédiaire entre les deux longueurs d'onde correspondant aux intensités d'émission maximales de la transition  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  localisés dans deux environnements différents (*i.e.* amorphe et cristallisé). La résolution spectrale choisie est de 3 nm de manière à moyenner le signal sur la transition  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ . Le signal collecté englobe donc sans distinction les évolutions des deux contributions cristallisée et amorphe.

V.2.1.1 Evolution de la luminescence des films mésoporeux  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$  sous irradiation UV continue et sous air

La Figure V-3 montre l'évolution temporelle de la luminescence – sous irradiation continue à 320 nm – d'un film mésoporeux de  $\text{TiO}_2$  traité à 600°C contenant 1% d'ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$ . Des fluctuations de l'intensité d'émission sont nettement visibles. L'évolution du signal constatée peut être décomposée en trois domaines : une chute rapide du signal ( $t < 5\text{s}$ ), suivie d'un plateau d'une dizaine de secondes, puis d'une remontée sur plusieurs centaines de secondes.

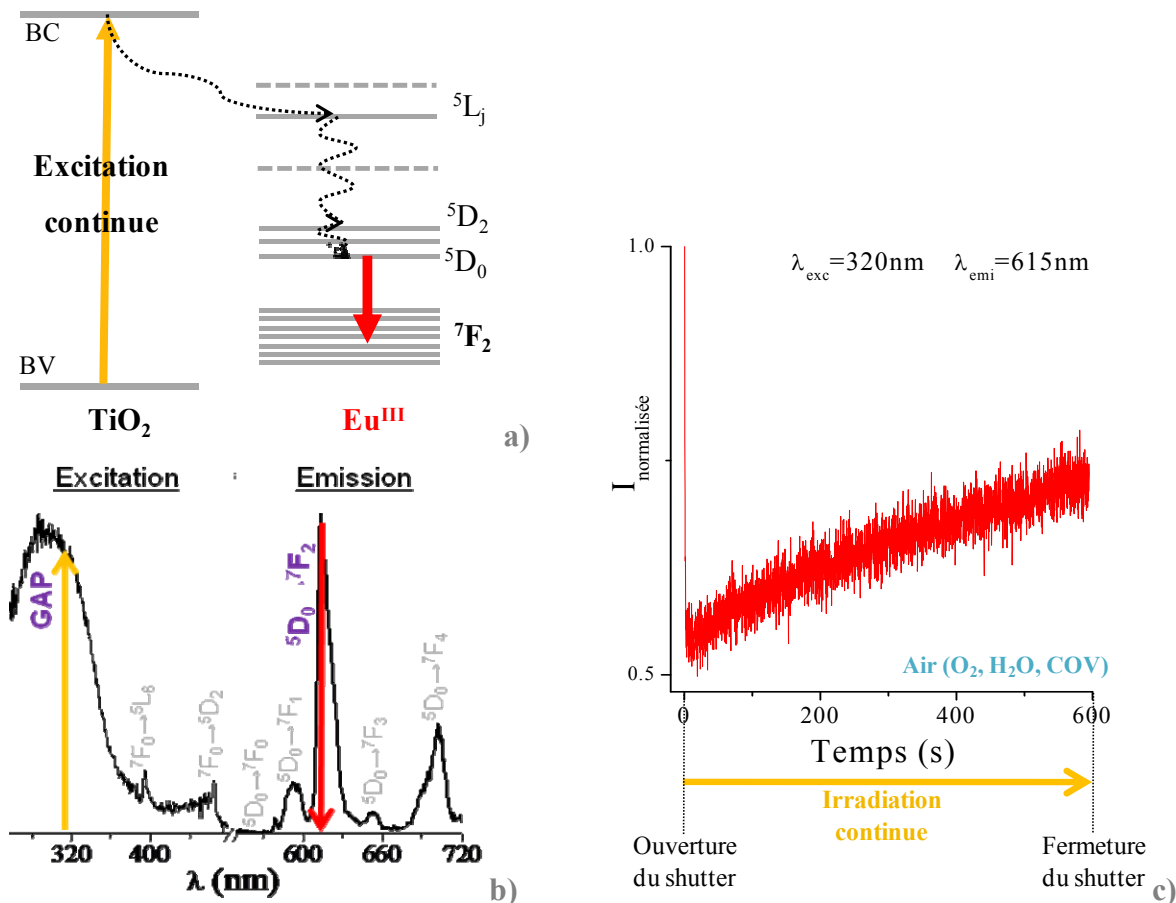
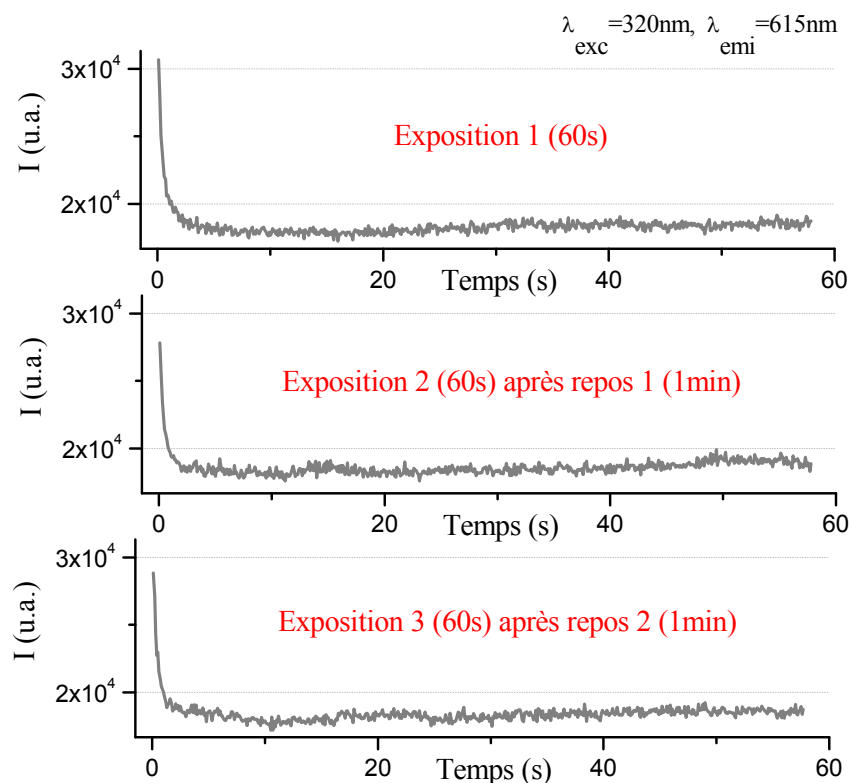


Figure V-3 : a) Schéma représentant les transitions mises en jeu lors des expériences de mesure de l'intensité de luminescence en mode cinétique ; b) Schéma représentant la correspondance spectrale des longueurs d'onde d'excitation et d'émission fixées ; c) Evolution temporelle de l'intensité du maximum d'émission des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  (i.e. transition  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  soit  $\lambda_{\text{émi}}=615\text{ nm}$ ) d'un film mésoporeux traité à 600°C contenant 1% d'ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  et soumis à une irradiation continue à 320 nm.



Ce phénomène est réversible comme le montre la **Figure V-4**. En alternant des périodes d'illumination de 60 s et de repos dans le noir, plusieurs cycles ont ainsi été réalisés. Un déclin de la luminescence, à temps court, est systématiquement observé. Le temps nécessaire pour retrouver l'intensité d'émission initiale varie de quelques minutes à quelques heures sous air, selon l'échantillon et la durée d'irradiation.



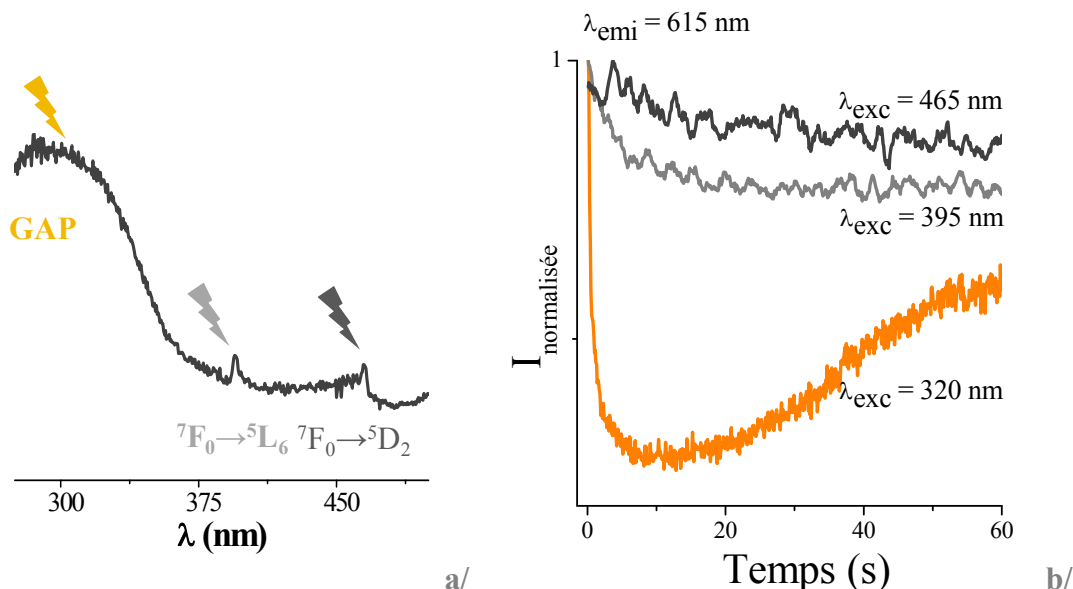
**Figure V-4** : Cyclage des fluctuations de luminescence sous irradiation continue à 320 nm d'un film mésoporeux  $\text{TiO}_2:1\%\text{Eu}^{\text{III}}$

Afin de mieux comprendre les processus à l'origine de ces fluctuations de luminescence, nous avons examiné l'influence – vis-à-vis de ces variations – d'un certain nombre de paramètres expérimentaux : longueur d'onde d'excitation, taux d'ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  incorporés dans les parois des films mésoporeux et nature des molécules présentes dans les pores. Ces études sont présentées dans les paragraphes suivants.

#### *V.2.1.2 Influence de la longueur d'onde d'excitation et de la nature de la matrice sur les variations de luminescence*

Des expériences complémentaires ont été effectuées à des longueurs d'onde d'excitation éloignées du gap de  $\text{TiO}_2$ . La **Figure V-5** présente les résultats obtenus toujours

pour des émissions à 615 nm, mais pour des excitations à 395 nm et 465 nm. Ces longueurs d'onde correspondent aux transitions  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$  et  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$  des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$ . La figure à droite présente l'évolution de la luminescence les 60 premières secondes d'exposition aux rayonnements UV.



**Figure V-5 :** a/ Schéma représentant les correspondances entre les longueurs d'onde d'excitation et les transitions mises en jeu b/ Evolution temporelle de l'intensité du maximum d'émission des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  – d'un film mésoporeux traité à 600°C contenant 1% d'ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  – en fonction de la longueur d'onde d'excitation

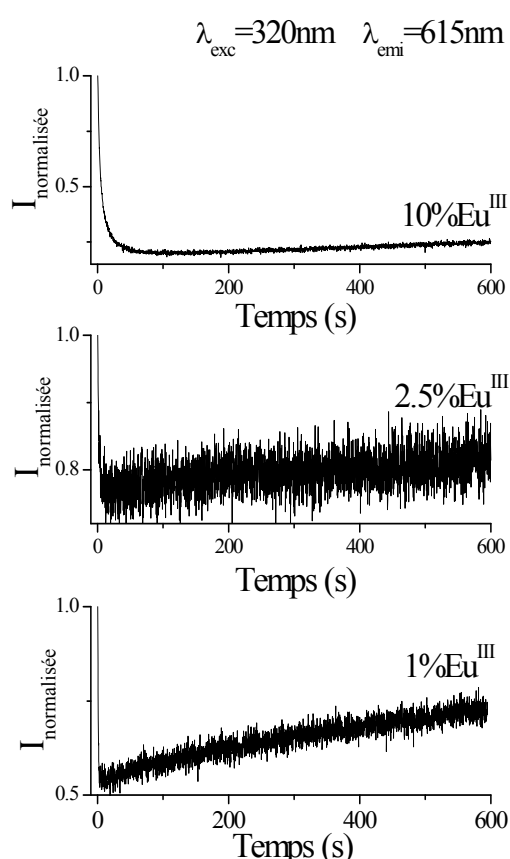
Plus l'excitation est éloignée du gap de  $\text{TiO}_2$ , plus les fluctuations sont faibles. Les faibles variations de luminescence observées sont très faibles sont sans doute liées au recouvrement existant entre le pied de la bande interdite de  $\text{TiO}_2$  et les transitions internes des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$ .

Le même type d'expérience a été réalisé sur des films mésoporeux  $\text{ZrO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$  sous irradiation continue à 250 nm. Aucune variation significative du signal n'a été constatée. Ce résultat est à mettre en parallèle avec l'absence d'activité photocatalytique constatée pour les films mésoporeux  $\text{ZrO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$  (cf. §V.1.3) pour une excitation à 254 nm. Autour de 250 nm, on se situe à la limite de la bande interdite de  $\text{ZrO}_2$  et la formation comme la migration de paires électron – trou n'est pas efficace.

**Les variations temporelles de luminescence des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  lors de l'exposition continue des films de titane sont donc dépendantes du mode d'excitation : via la matrice ou directement par les niveaux 4f des ions terre rare.**

### V.2.1.3 Influence de la cristallinité de la matrice sur les variations de luminescence

L'augmentation du taux d'ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  incorporés dans les films mésoporeux conduit à un recul de leur cristallinité. L'étude de l'influence de la cristallinité de la matrice sur les fluctuations de luminescence revient donc à observer l'évolution de l'intensité de luminescence des films mésoporeux – sous irradiation continue à 320 nm et sous air – en fonction de la concentration en ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  (Figure V-6).



**Figure V-6 :** Effets de la concentration en ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  sur l'évolution temporelle de l'émission des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  au sein des films mésoporeux  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$ , sous irradiation continue à 320nm

Sur la **Figure V-6**, aux temps courts, le signal chute quel que soit le taux d'ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  présents dans les films mésoporeux. Pour les trois échantillons, les constantes de vitesse associées aux déclins ont été calculées en partant de l'hypothèse que la réaction associée à la décroissance est du pseudo 1<sup>er</sup> ordre. Les valeurs de constante de vitesse obtenues sont  $k_{1\%\text{Eu}(\text{III})} = (1,4 \pm 0,1) \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{2,5\%\text{Eu}(\text{III})} = (0,7 \pm 0,1) \text{ s}^{-1}$  et  $k_{10\%\text{Eu}(\text{III})} = (0,3 \pm 0,1) \text{ s}^{-1}$ . Elles diminuent globalement lorsque la concentration en ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  augmente.

Aux temps longs, une remontée du signal n'est observée que pour l'échantillon à faible concentration en ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  ( $\leq 1\%$ ).

**Ces résultats montrent que les fluctuations de luminescence sont dépendantes de la cristallinité des films mésoporeux.**

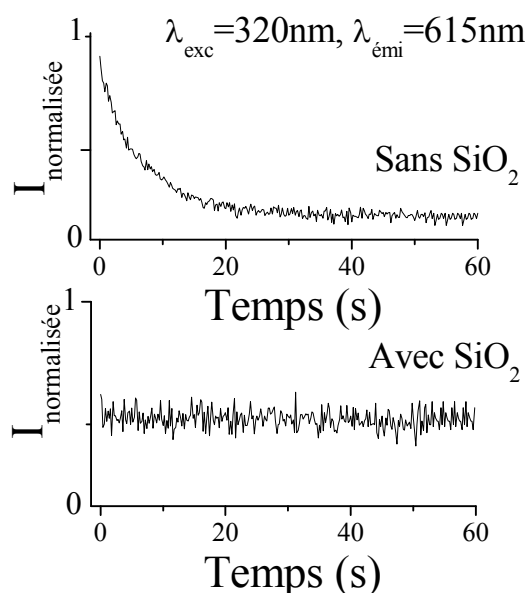
#### *V.2.1.4 Influence des molécules présentes dans les pores sur les variations de luminescence*

Afin de déterminer l'influence des molécules présentes dans les pores sur les fluctuations de luminescence, nous avons réalisé une série de mesures :

- avec ou sans molécules dans les pores,
- et en présence de molécules de différente nature.

#### Evolution temporelle de la luminescence sous vide

Les pores d'un film mésoporeux contenant 1% d'ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$ , ont été vidés par pompage sous vide et isolés du milieu environnant grâce à un dépôt par pulvérisation cathodique d'une couche de silice. La **Figure V-7** montre l'évolution – sous irradiation continue à 320 nm et sur une échelle de temps court – de la luminescence des films mésoporeux  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$ , avant et après dépôt d'une couche de silice.



**Figure V-7 :** Evolution temporelle de l'intensité du maximum d'émission des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  – d'un film mésoporeux traité à  $600^\circ\text{C}$  contenant 2,5% d'ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  et soumis à une irradiation continue à 320 nm – avec (en haut) ou sans (en bas) molécules dans les pores (*i.e.* en l'absence ou en présence d'une couche de silice déposée en surface)

On constate qu'après dépôt de la couche de silice, le signal d'émission des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  est stable aux temps courts. Afin de mettre en évidence de la disparition des fluctuations aux temps courts, seules les 60 premières secondes d'enregistrement ont été représentées. La stabilité du signal des films recouverts de silice a néanmoins été observée à temps long sur des périodes de 600s.

**L'absence de fluctuations observées dans ces conditions, suggère que la luminescence des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  est dépendante des phénomènes se produisant à l'interface des pores.**

#### Evolution temporelle de la luminescence en présence de molécules dans les pores

Des expériences complémentaires ont été effectuées afin d'étudier l'influence de la nature des molécules présentes dans les pores. L'évolution temporelle de la luminescence des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  – sous irradiation continue à 320 nm – a donc été suivie en présence :

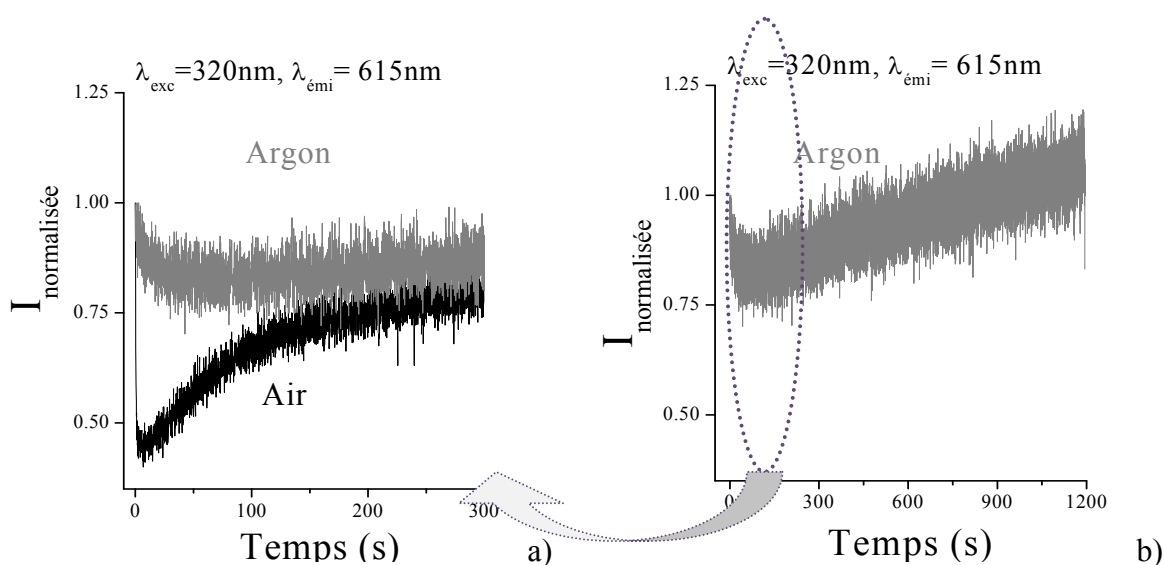
- de molécules inertes (Ar) (**Figure V-8**),
- de molécules de type accepteur d'électrons ( $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ) (**Figure V-9**),
- de molécules organiques (acide laurique) (**Figure V-10**),

Pour réaliser les mesures sous Ar,  $\text{O}_2$  ou  $\text{N}_2\text{O}$ , les films ont été introduits dans une cellule munie de fenêtres en quartz, ainsi que d'une entrée et d'une sortie permettant de travailler sous atmosphère contrôlée ou d'injecter des solutions. Les films mésoporeux ont ensuite été dégazés sous argon pendant 2 heures. Certains films ont ensuite été mis en contact avec les gaz ultrapurs –  $\text{O}_2$  ou  $\text{N}_2\text{O}$  – pendant une nuit.

Pour effectuer les mesures en présence d'acide laurique, une solution à 2% massique de ce composé a été préparée en utilisant de l'éthanol comme solvant. Après avoir calciné un film mésoporeux – contenant 1% d'ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  – pendant 20 min à 400°C pour éliminer le maximum de polluants atmosphériques (COVs) adsorbés, ceux-ci ont été plongés dans la solution d'acide laurique pendant 30 min. L'excès de solution à la surface des films a été éliminé à l'aide de papier absorbant. Cette préparation ayant été effectuée à l'air, les pores du film mésoporeux contiennent non seulement de l'acide laurique, de l'éthanol mais aussi les molécules présentes dans l'air ambiant.

### Evolution temporelle de la luminescence sous Argon

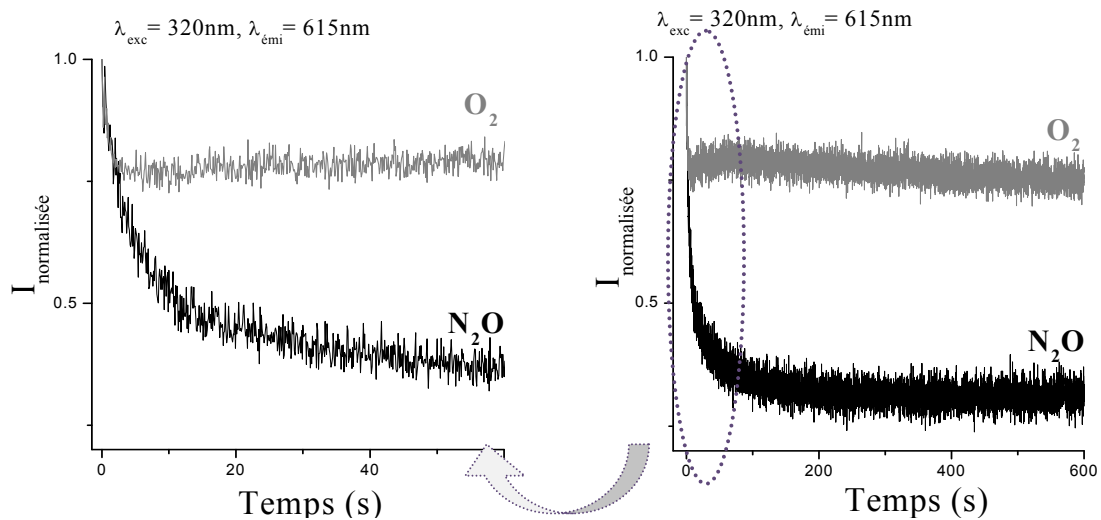
La **Figure V-8/** présente l'évolution temporelle – aux temps courts (à gauche) et aux temps longs (à droite) – de l'intensité normalisée de l'émission des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  sous irradiation continue à 320 nm sous argon. La courbe représentative de l'évolution temporelle du signal sous air a été rajoutée à titre comparatif. Contrairement à ce qui a pu être constaté sous air, le signal obtenu sous argon ne décline que très légèrement aux temps courts. Aux temps longs, une lente remontée du signal est observée.



**Figure V-8 :** Evolution temporelle – aux temps courts (à gauche) et aux temps longs (à droite) – de l'intensité d'émission d'un film mésoporeux  $\text{TiO}_2:1\%\text{Eu}^{\text{III}}$  traité à  $600^\circ\text{C}$  soumis à une irradiation continue à 320 nm sous argon. L'évolution temporelle de l'intensité d'émission mesurée sous air a été rajoutée aux temps courts (à gauche) pour mettre en relief la faiblesse de la variation de l'intensité d'émission, observée sous argon.

### Evolution temporelle de la luminescence sous $\text{O}_2$ ou $\text{N}_2\text{O}$

En présence de molécules connues pour se comporter comme accepteurs d'électrons – telles que  $\text{O}_2$  ou  $\text{N}_2\text{O}$  – une chute rapide de la luminescence est observée aux temps courts ( $t < 10$  s) (**Figure V-9**). L'intensité se stabilise ensuite sur plusieurs dizaines de secondes. Aucune remontée du signal n'est observée aux temps longs (jusqu'à 1200s). En présence d' $\text{O}_2$ , de légères variations du signal ont été observées. Ces variations étant de l'ordre du bruit de fond de la mesure, elles sont considérées comme peu significatives.

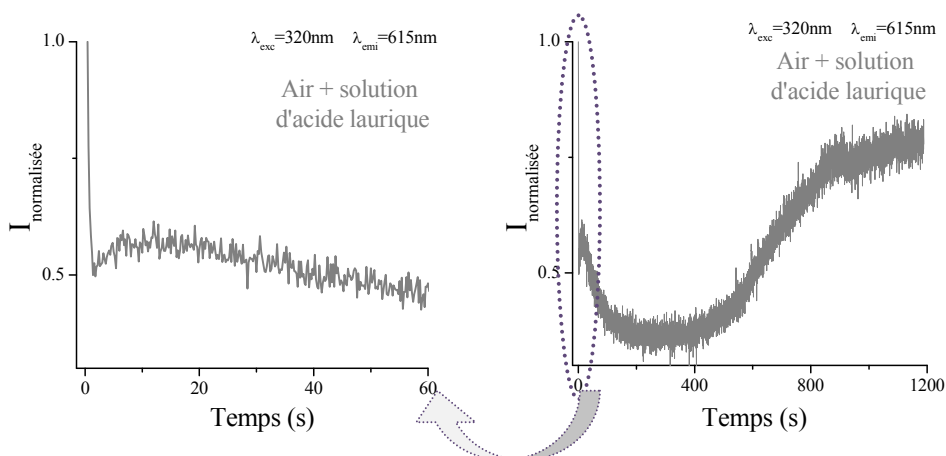


**Figure V-9 :** Evolution temporelle – aux temps courts (à gauche) et aux temps longs (à droite) – de l'intensité d'émission de films mésoporeux  $\text{TiO}_2:1\%\text{Eu}^{\text{III}}$  traités à  $600^\circ\text{C}$  soumis à une irradiation continue à 320 nm en présence d'accepteurs d'électrons ( $\text{O}_2$  ou  $\text{N}_2\text{O}$ )

Les constantes de vitesse associées aux chutes initiales de l'intensité d'émission des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  ont également été calculées, toujours en partant de l'hypothèse d'une réaction de pseudo 1<sup>er</sup> ordre. Les valeurs de constante de vitesse observée sont  $k_{\text{O}_2} = (1,4 \pm 0,3) \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{\text{N}_2\text{O}} = (0,2 \pm 0,1) \text{ s}^{-1}$ . Les cinétiques de réaction mises en jeu en présence de molécules d' $\text{O}_2$  sont du même ordre de grandeur que celles calculées sous air pour un film mésoporeux de même concentration ( $k_{1\%\text{Eu}(\text{III})} = (1,4 \pm 0,1) \text{ s}^{-1}$ ). Elles sont plus rapides que celle associée à  $\text{N}_2\text{O}$ .

#### *Evolution temporelle de la luminescence en présence d'acide laurique et sous air*

La **Figure V-10** montre l'évolution temporelle sous irradiation continue à 320nm de l'intensité du maximum d'émission des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  du film mésoporeux contenant de l'acide laurique. Aux temps courts, une première chute très rapide du signal ( $t < 2 \text{ s}$ ) – comparable à celle observée sous air est observée. Elle est suivie d'une légère remontée, puis d'une seconde chute plus lente du signal ( $15 \text{ s} < t < 150 \text{ s}$ ). L'intensité se stabilise jusqu'à environ 450 s, avant de remonter progressivement aux temps longs.

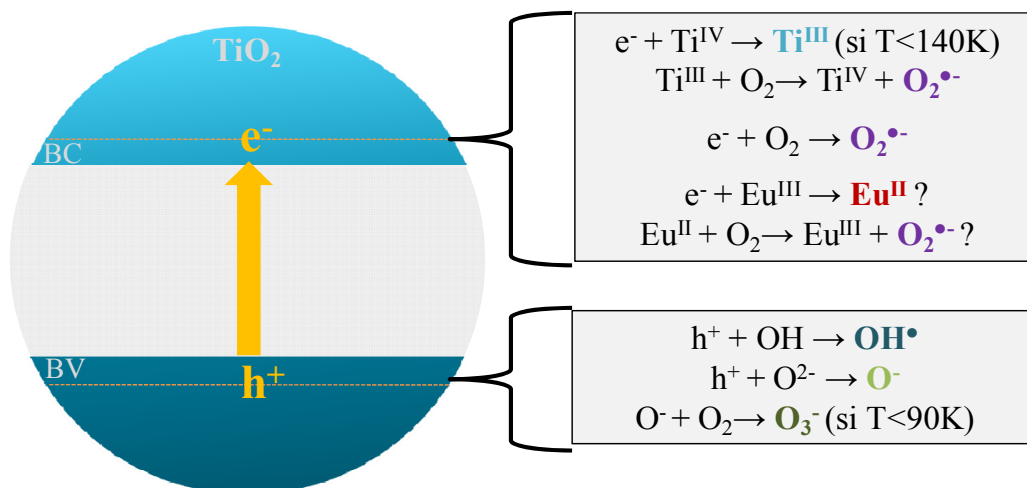


**Figure V-10 :** Evolution temporelle sous air de l'intensité d'émission d'un film mésoporeux  $\text{TiO}_2:1\%\text{Eu}^{\text{III}}$  traité à  $600^\circ\text{C}$  – imprégné avec une solution d'acide laurique dilué dans de l'éthanol – soumis à une irradiation continue à 320 nm.

Ces expériences montrent que les fluctuations de l'intensité d'émission des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  semblent dépendantes de la nature des molécules présentes dans les pores.

### V.2.2 Résonance paramagnétique électronique

L'identification des espèces ou radicaux photoproduits a été menée par résonance paramagnétique électronique. La **Figure V-11** récapitule les radicaux susceptibles d'être formés sous irradiation UV.



**Figure V-11 :** Illustration des principales réactions conduisant à la formation de radicaux lors de l'irradiation de  $\text{TiO}_2$

Ces expériences se sont avérées délicates à mettre en place dans la mesure où :

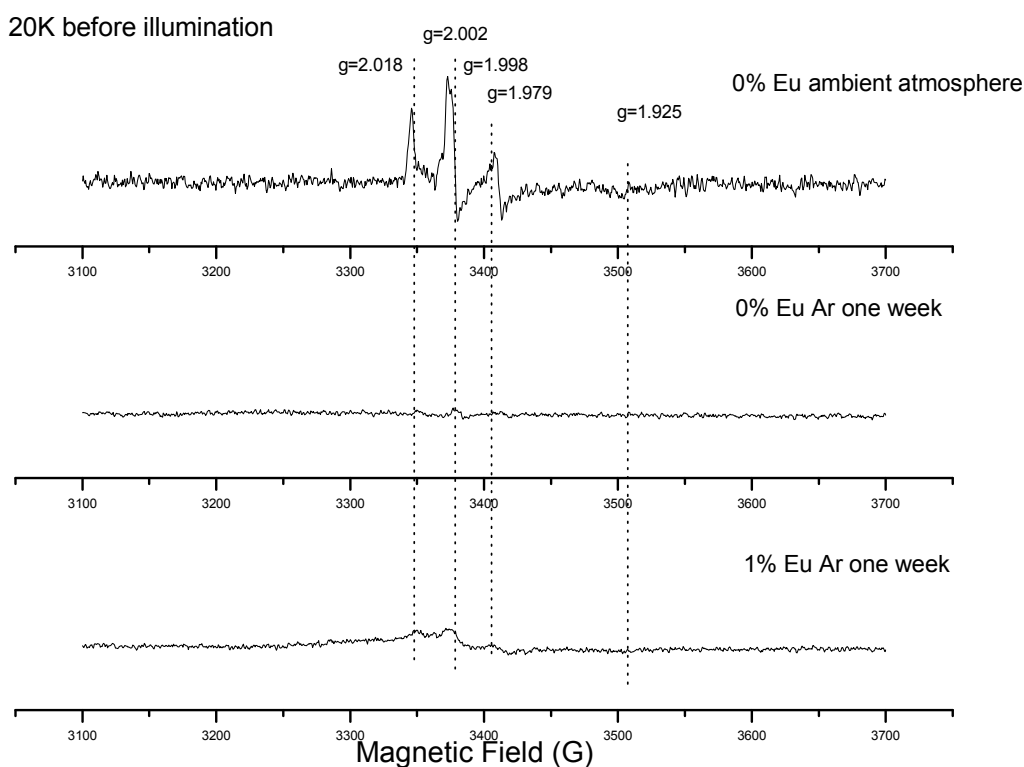
- nous disposons de peu de matière. Celle-ci a été récupérée en grattant les films mésoporeux – de 200 nm d'épaisseur – à la surface des substrats.



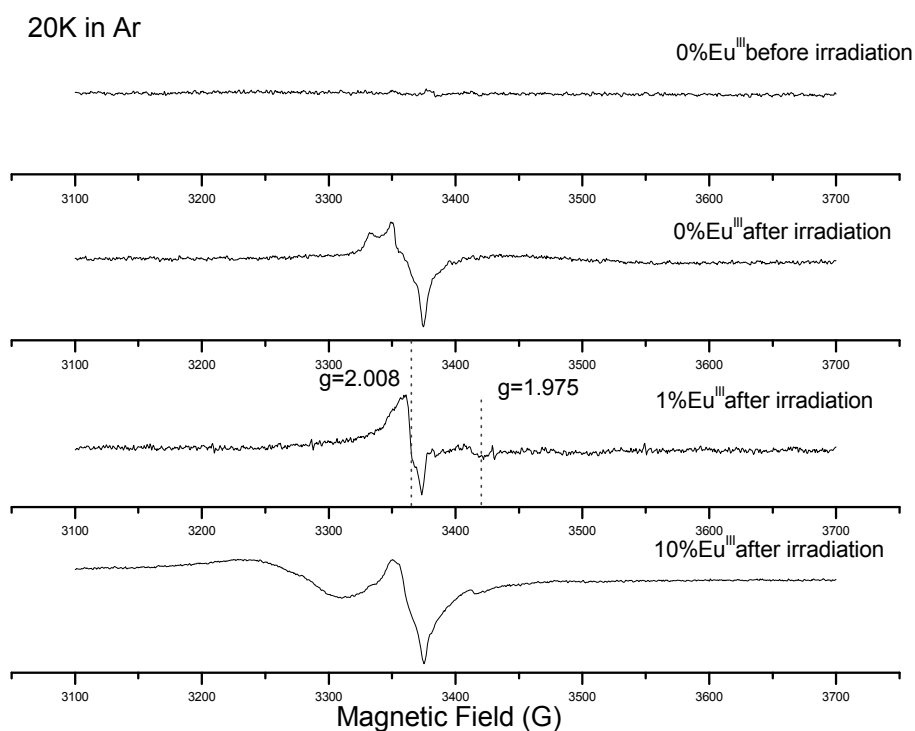
- les expériences devaient être conduites sous illumination. Plusieurs dispositifs d'exposition des films, réduits sous forme de poudre, ont été testés : illumination via une fibre optique au sein de la cavité ; illumination hors cavité à 77 K ; illumination dans la cavité à l'aide d'une lampe Xénon munie d'un filtre laissant passer les radiations à 365 nm. C'est cette dernière configuration qui s'est révélée la plus efficace en termes de photons absorbés par l'échantillon et qui a été adoptée.

Les premiers résultats obtenus sont présentés **Figures V-12 et V-13**.

Avant illumination, à l'air, des radicaux à 20 K sont présents pour les films mésoporeux dopés ou non (**Figure V-12**). Il s'agit de radicaux oxygénés qui n'apparaissent pas – comme le montre la figure – lorsque les échantillons sont stockés une semaine en boîte à gants sous Ar. Le spectre de la figure V 24 est constitué d'une espèce oxygénée paramagnétique présentant un signal anisotrope ( $g_x = 1,998$ ;  $g_y = 2,002$  et  $g_z = 2,018$ ) et une faible quantité de  $Ti^{III}$  ( $g_{\perp} = 1,925$  et  $g_{\parallel} = 1,979$ ). La sensibilité des échantillons à l'air observée suggère que les radicaux observés sont situés en surface ou dans les premières couches atomiques du semiconducteur.



**Figure V-12** : Spectres RPE des poudres  $TiO_2:Eu^{III}$  avant illumination à l'air et sous Ar. Les échantillons ont été conservés une semaine sous boîte à gants.



**Figure V-13** : Spectres RPE obtenus après irradiation pendant 1 heure à 365nm sous argon, de films TiO<sub>2</sub> contenant 0, 1 ou 10% d'ions Eu<sup>III</sup>

Après illumination, sous Ar, plusieurs signaux correspondant aux espèces photoproduites sont détectés. (**Figure V-13**). Les signaux diffèrent entre les échantillons non dopés et ceux dopés. En l'absence d'ions Eu<sup>III</sup>, les simulations révèlent la présence de radicaux oxygénés photoproduits O<sup>3-</sup> ( $g_{\perp}=2.007$  et  $g_{\parallel}=2.0185$ ) et O<sup>2-</sup> ( $g_{\perp}=2.028$  et  $g_{\parallel}=2.057$ ). En présence d'ions Eu<sup>III</sup>, l'interprétation des spectres s'est avérée plus délicate compte-tenu de leur complexité. Des expériences complémentaires via l'utilisation d'un spectromètre bande Q à basse température sont en cours pour identifier ces espèces et détecter la présence éventuelle de Eu<sup>2+</sup>.

### V.2.3 Discussion

D'après l'ensemble de nos résultats expérimentaux, nous avons mis en évidence les points suivants :

- l'allure des spectres de luminescence est inchangée sous illumination continue. Seule l'intensité des émissions associées à l'ion Eu<sup>III</sup> est modifiée.

- les fluctuations temporelles de l'intensité de luminescence des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  sont associées à la **présence des paires de charge photoproduites**. En effet, aucune fluctuation significative de luminescence n'est observée lors de l'excitation des films mésoporeux à 395 nm et 465 nm (respectivement 3,1 et 2,7 eV). De plus, aucune fluctuation de luminescence des ions terre rare n'est observée lors de l'illumination continue des films mésoporeux  $\text{ZrO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$ .
- les fluctuations temporelles de l'intensité de luminescence des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  sont dépendantes de **la cristallinité des films mésoporeux**.
- les fluctuations temporelles de l'intensité d'émission des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  sont liées **aux interactions interfaciales entre les molécules présentes dans les pores et  $\text{TiO}_2$** . Le comportement des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  est en effet très différent en fonction de la nature des molécules présentes dans les pores de la matrice (inerte, accepteur ou donneur d'électrons).

**L'ensemble des résultats concernant les films enrichis en ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  indique clairement que les intensités d'émission de ces ions sont sensibles aux réactions photocatalytiques se produisant à la surface des pores.**

D'autres explications auraient pu être proposées en se basant sur des exemples observés pour des matériaux à base d'oxydes métalliques ou dopés avec des ions terre rare et répertoriés dans la littérature. Dans ces exemples, des fluctuations de luminescence – sous irradiation UV continue à l'échelle de la seconde ont été observées. Les auteurs attribuent ces fluctuations aux processus suivants :

- Un échauffement du matériau conduisant :
  - à des modifications structurales (poursuite de la cristallisation, croissance granulaire, densification, migration et ségrégation des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$ ...), comme cela a été proposé pour expliquer la chute de la luminescence d'ions  $\text{Co}^{\text{II}}$  au sein de monolithes de  $\text{TiO}_2 : \text{Co}^{\text{II}}$  [Rodriguez 2005]
  - ou à une augmentation des phénomènes de recombinaisons non radiatives.
- La formation de groupements hydroxyles en surface par adsorption de molécules d'eau atmosphériques en raison du caractère super-hydrophile dont fait preuve  $\text{TiO}_2$  sous irradiation

UV continue. Ces groupements diminueraient la luminescence des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  en raison de l'énergie de vibration élevée des phonons associés à ces groupements. Sur des guides d'onde  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{:Er}^{3+}$ , Marques et al. ont observé une perte progressive de la luminescence des ions terre rare [Marques 2003]. Le phénomène est réversible si un traitement thermique est appliqué au matériau permettant de le déshydrater.

- Des processus de transfert de charge observés pour des poudres de  $\text{CaSO}_4\text{:Eu}^{\text{III}}$  ou  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  entre la matrice et l'ion terre rare conduisant à la formation de l'ion  $\text{Eu}^{\text{II}}$  stable [Godbole 2000, [Mochizuki 2001, 2003].

- Des processus de transfert de charge entre les défauts et l'oxygène pour des matériaux à base de  $\text{TiO}_2$  non dopés [Konstantinova 2000, Mochizuki 2003]. Les défauts d'origine intrinsèque et/ou extrinsèque seraient à l'origine de la luminescence observée sous illumination [Konstantinova 2000, Sekiya 2004, Wakabayashi 2005] ; les fluctuations observées à des interactions entre les défauts et les molécules d'oxygène environnants.

Ces hypothèses peuvent être écartées en raison des différences de comportement des films mésoporeux en fonction de la nature des molécules présentes dans les pores, du caractère réversible des fluctuations, de l'origine de la luminescence.

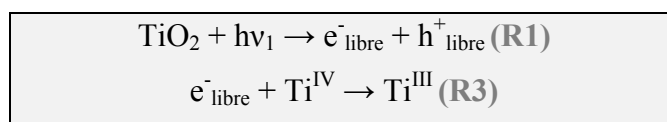
#### V.2.4 Modèle

Grâce à l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus rappelés ci-dessus, nous avons imaginé un mécanisme permettant de mieux comprendre les fluctuations d'intensité de l'euporium observées au cours du temps.

**Remarque** : Dans cette partie, des schémas seront donnés afin d'illustrer le modèle proposé pour expliquer les variations de luminescence observées. A notre connaissance, il n'existe pas de publication permettant de positionner précisément les niveaux d'énergie des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  par rapport aux bandes de conduction et de valence de  $\text{TiO}_2$ . Partant du fait que la luminescence des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  est sensibilisée par une excitation à travers la matrice (cf. Chapitre III), il semble établi que les niveaux émetteur et accepteurs soient localisés dans la bande interdite ; le niveau  $^5\text{D}_0$  étant très probablement assez proche de la bande de conduction. Par conséquent,

sur ces schémas, la représentation des niveaux d'énergie des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  a été réduite à un niveau émetteur et un niveau accepteur localisés dans la bande interdite. Les positions relatives de chaque niveau ne sont donc absolument pas quantitatives.

Après absorption de photons par  $\text{TiO}_2$ , des paires  $e^-/h^+$  sont créées ( $t_0$ ) (R1). Certaines se recombinent immédiatement, d'autres sont temporairement piégées ( $t < 10^{-13}$  s) au niveau de lacunes ou des dislocations de réseau. Par exemple, la capture des électrons peut s'effectuer au niveau des lacunes d'oxygène (R3), conduisant à la formation de radicaux  $\text{Ti}^{\text{III}}$ .

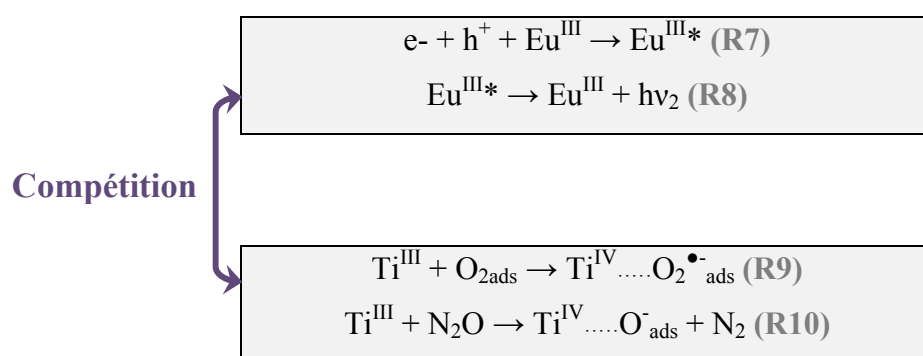


Partant de là deux hypothèses sont possibles, voire co-existantes, pour expliquer les fluctuations de luminescence observées les premières secondes.

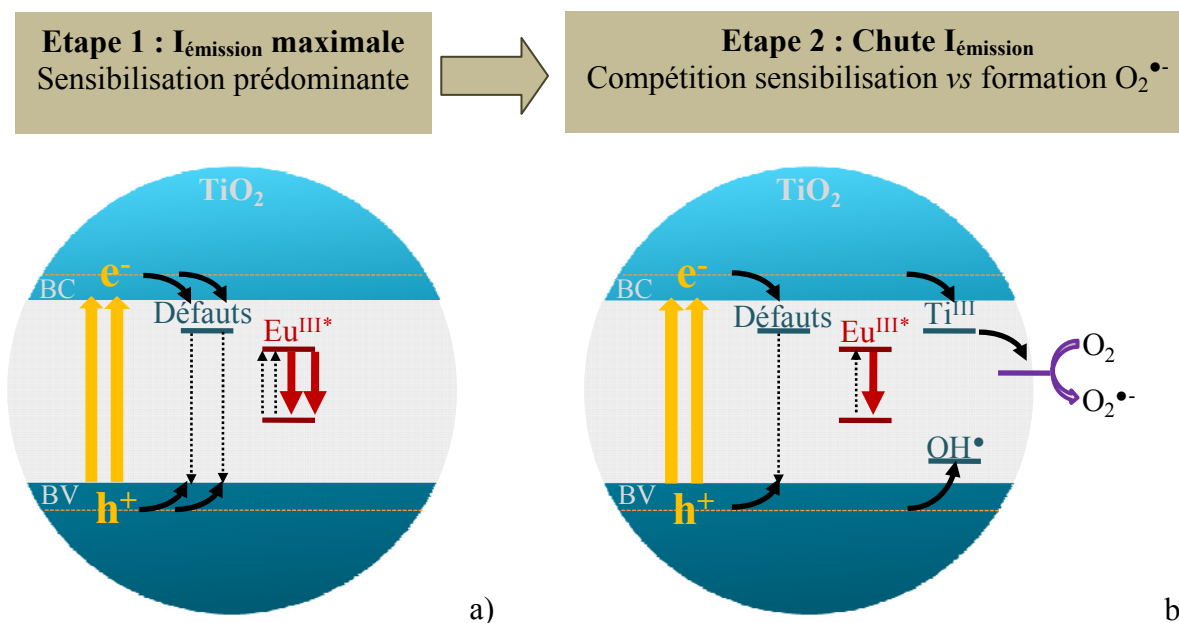
➤ *Signaux aux temps courts*

### Hypothèse 1 : Compétition via un transfert d'énergie vers les ions $\text{Eu}^{\text{III}}$

Les électrons piégés peuvent se recombiner avec les trous (libres ou piégés), et conduire à un transfert d'énergie vers les ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  et à leur émission (R7 et 8). Parallèlement, les électrons piégés peuvent également réagir avec des molécules adsorbées en surface des pores, telles que  $\text{O}_2$  (R9) ou  $\text{N}_2\text{O}$  (R10). Les processus sont en compétition.

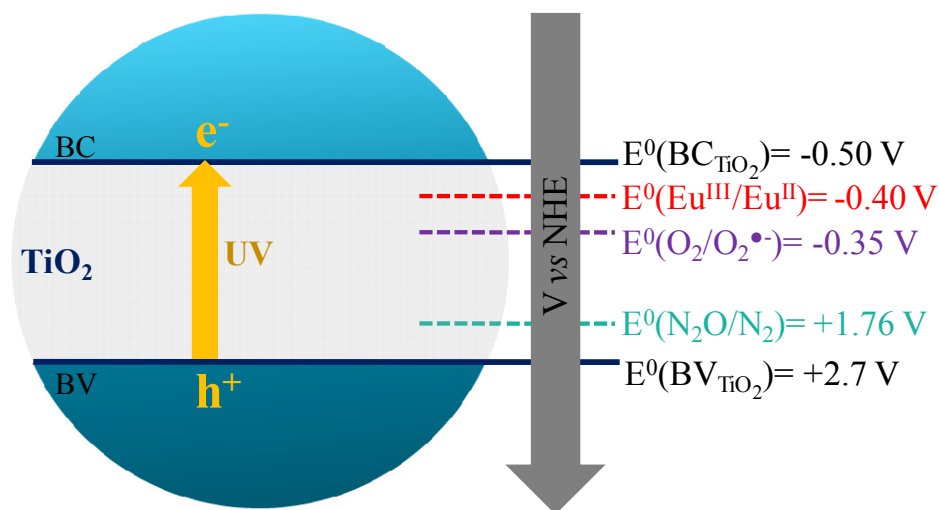


Initialement, le processus de transfert d'énergie donnant lieu à la luminescence des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  dominerait conduisant à l'émission observée juste à  $t=0$  (**Figure V14-a**). En quelques secondes, la capture des électrons ayant diffusés jusqu'à l'interface deviendrait de plus en plus importante (**Figure V-14/a**) et conduirait à la chute de la luminescence observée en présence de  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ , d'une solution d'acide laurique et à l'air. La figure ci-dessous illustre le processus par exemple en présence de molécules d'oxygène dans les pores.



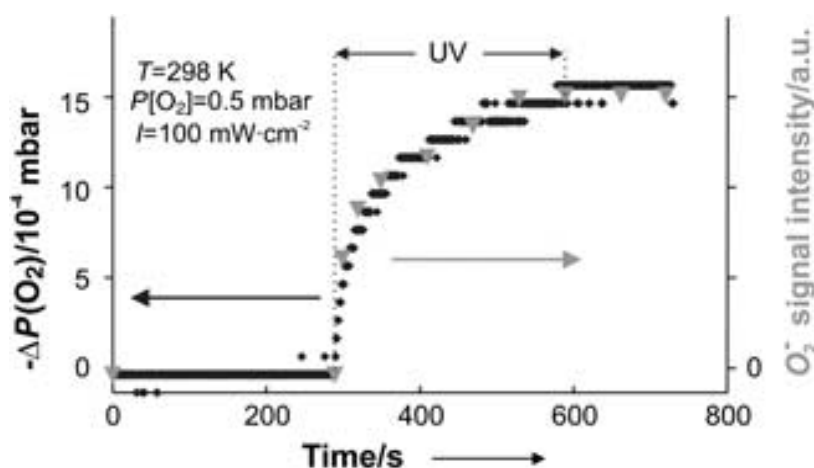
**Figure V-14** : Schéma représentant les principaux mécanismes conduisant aux fluctuations de l'intensité d'émission des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  observées aux temps courts – a) juste après l'exposition à  $t=0$  et b) après quelques secondes d'exposition– en présence de molécules d' $\text{O}_2$ .

Les différences de constante de vitesse liée au déclin de luminescence observées à l'air, en présence de  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  et d'acide laurique suggèrent que la capture de l'électron à l'interface s'effectue avec plus ou moins de facilité. Les constantes de vitesse observées étaient les suivantes :  $k_{\text{O}_2} = (1,4 \pm 0,3) \text{ s}^{-1}$  sous  $\text{O}_2$ ,  $k_{\text{N}_2\text{O}} = (0,2 \pm 0,1) \text{ s}^{-1}$  sous  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $k_{\text{air}} = (1,4 \pm 0,1) \text{ s}^{-1}$  à l'air. Ces différences correspondent soit à des différences de concentrations de molécules dans les pores, à des différences d'adsorption des molécules en surface ou à des différences d'énergie existant entre le potentiel redox des électrons temporairement piégés au niveau des lacunes et celui des couples  $\text{O}_2/\text{O}_2^{\bullet-}$  ( $-0,35 \text{ V}_{\text{ENH}}$ ) et  $\text{N}_2\text{O}/\text{N}_2$  ( $+1,76 \text{ V}_{\text{ENH}}$ ). Dans le schéma ci-dessous (**Figure V-15**), les positions absolues des niveaux d'énergie des différentes couples redox mis en jeu sont reportées.



**Figure V-15** : Schéma illustrant les différences de potentiel redox des couples impliqués dans les réactions de surface.

Les processus de capture des électrons à l'interface par les molécules adsorbées à la surface des pores sont relativement lents puisqu'ils s'effectuent à l'échelle de la seconde. Par comparaison aux travaux de la littérature, ils sont éloignés des temps de réaction évoqués par *Fujishima et al.*, compris entre  $10^{-4}$  et  $10^{-7}$ s, pour l'oxygène [**Fujishima 2008**]. Mais, ils sont proches de ceux obtenus par *Berger et al.*. Lors d'expériences de RPE menées à température ambiante, sur  $\text{TiO}_2$ , ces auteurs ont corrélé la formation des radicaux  $\text{O}_2^{\bullet-}_{\text{ads}}$ , à la consommation en  $\text{O}_2$  sous illumination dans l'UV (**Figure V-16**) [**Berger 2005**]. Ils ont mis en évidence que le processus de formation des radicaux oxygène était lent : à l'échelle de la seconde.



**Figure V-16** : Corrélation entre le changement de pression partielle de dioxygène – pour une  $P_{\text{O}_2}$  initiale de 0,5mbar – dans la cellule de RPE (ordonnée à gauche) et l'évolution du signal RPE associé aux radicaux  $\text{O}_2^{\bullet-}_{\text{ads}}$  (ordonnée à droite), en fonction du temps d'irradiation continue sous UV. [**Berger CPC 2005**].

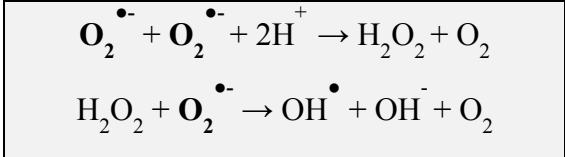
Des résultats similaires ont été obtenus sous air par *Ishibashi et al.* [Ishibashi 2000]. Les auteurs justifient la lenteur du processus par la difficulté croissante de formation des radicaux  $O_2^{\bullet-}_{ads}$ . Selon eux, la formation des radicaux nécessiterait le franchissement d'une barrière énergétique. Plus il y aurait de radicaux formés, plus le niveau de cette barrière augmenterait.

En outre, des différences de constante de vitesse ont été observées pour les échantillons à taux croissant en europium. Elles diminuent globalement lorsque la concentration en ions  $Eu^{III}$  augmente :  $k_{1\%Eu(III)} = (1,4 \pm 0,1) s^{-1}$ ,  $k_{2,5\%Eu(III)} = (0,7 \pm 0,1) s^{-1}$  et  $k_{10\%Eu(III)} = (0,3 \pm 0,1) s^{-1}$ . Ces différences sont probablement liées au taux de cristallinité du matériau. Plus la concentration en europium augmente, plus la séparation des paires électron - trou est difficile. En conséquence, le taux de recombinaison augmente ce qui limite la migration et le taux de capture à l'interface.

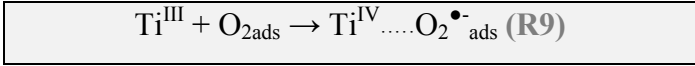
Par ailleurs, il est important de souligner que les amplitudes de variation de luminescence à  $t=0$  et  $t = \text{palier}$  diffèrent en fonction de la nature des molécules présentes dans les pores. En présence de  $N_2O$ , l'amplitude de variation est environ de 60 %. En présence de  $O_2$ , elle est de 25%. A l'air et en présence d'acide laurique, elle est de 50%. Ces différences suggèrent qu'à l'air et en présence de la solution d'acide laurique, le processus de formation des radicaux  $O_2^{\bullet-}_{ads}$  est accru. Nous pensons que les molécules d'eau ou les composés organiques dissous jouent un rôle non négligeable. Ils se comporteraient en donneurs d'électrons et favoriseraient la formation des radicaux  $O_2^{\bullet-}_{ads}$  selon les hypothèses suivantes :

- Les molécules d'eau réagiraient avec les trous, ce qui conduirait à la *formation de radicaux chargés positivement en surface* ( $h^+ + H_2O_{ads} \rightarrow OH^{\bullet}_{surface} + H^+$ ). Il en résulterait une compensation des charges de surface. Celle-ci limiterait les interactions répulsives entre les radicaux  $O_2^{\bullet-}_{ads}$  et conduirait à un *abaissement de la barrière énergétique à franchir pour former les radicaux  $O_2^{\bullet-}_{ads}$* .
- les protons libérés lors de la réaction des molécules d'eau avec les trous ou les radicaux  $OH^{\bullet}$ , seraient susceptibles de réagir avec les radicaux  $O_2^{\bullet-}_{ads}$ . Les *peroxydes générés* pourraient consommer les espèces  $O_2^{\bullet-}$ .





Ces réactions entraîneraient une consommation des radicaux  $\text{O}_2^{\bullet-}_{\text{ads}}$  et déplaceraient l'équilibre de la réaction (R9) dans le sens de la formation des radicaux  $\text{O}_2^{\bullet-}_{\text{ads}}$  en favorisant la séparation des paires électron/trou.



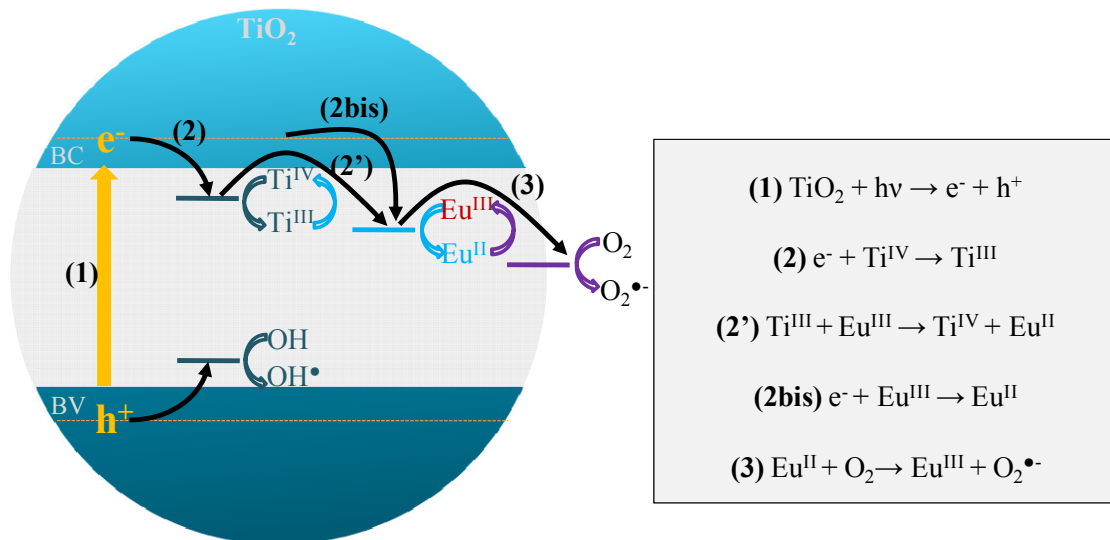
Cela aurait pour conséquence d'accroître le nombre de radicaux  $\text{O}_2^{\bullet-}_{\text{ads}}$  par unité de temps et donc d'accroître l'amplitude de variation de luminescence à temps court. Ces hypothèses sont en accord avec les résultats d'*Ishibashi et al.* Ces auteurs ont étudié l'évolution du nombre de radicaux  $\text{O}_2^{\bullet-}_{\text{ads}}$  formés à l'air et dans l'eau [Ishibashi 2000]. Ils ont montré que le nombre de radicaux  $\text{O}_2^{\bullet-}_{\text{ads}}$  formés dans l'eau est presque deux fois plus important que sous air.

En outre, le modèle proposé est cohérent avec les expériences menées en présence d'argon. En présence d'argon, une faible chute de la luminescence est observée aux temps courts. Elle est probablement due à la présence de molécules d'oxygène résiduelles dans les pores. Ensuite, le signal augmente progressivement au cours du temps. L'absence de molécules susceptibles d'intercepter les électrons temporairement piégés conduit à favoriser le processus de sensibilisation de l'euporium. La majorité des photons absorbés contribue au processus de sensibilisation des ions  $\text{Eu}^{3+}$ .

En résumé, dans cette première hypothèse, la chute de l'intensité de luminescence observée les premières secondes à l'air, sous  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  ou en présence d'une solution d'acide laurique traduirait un phénomène de compétition entre un transfert d'énergie vers les ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  et un transfert de charges des électrons temporairement piégés vers les molécules accepteurs d'électrons adsorbées en surface. En présence simultanément de molécules d' $\text{O}_2$  et de molécules d'eau ou de composés organiques dans les pores, le processus de transfert de charges à l'interface serait accru.

## Hypothèse 2 : Compétition impliquant la capture d'électrons par les ions $\text{Eu}^{\text{III}}$

Une seconde hypothèse permettrait d'expliquer les fluctuations de luminescence observée à temps court. Compte-tenu des potentiels redox de l'euporium et des pièges temporaires à électrons proches de la bande de conduction de  $\text{TiO}_2$ , les ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  pourraient se comporter comme des pièges à électrons et conduire à la formation de  $\text{Eu}^{\text{II}}$ . Cette capture conduirait à la diminution de luminescence observée aux temps courts. Les ions  $\text{Eu}^{\text{II}}$  pourraient ensuite être reoxydés par les molécules d'oxygène présentes à la surface des pores (Figure V-17).



**Figure V-17 :** Schéma représentatif des transferts de charges impliquant la capture d'électrons par les ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  et pouvant se produire au sein des films mésoporeux  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$

Cependant, l'examen des spectres d'émission à température ambiante des films ne nous a pas permis de mettre en évidence la formation des ions  $\text{Eu}^{\text{II}}$ . A basse température (4 K) les mesures de luminescence ont révélé la présence d'une bande large centrée sur 545nm. Mais, son interprétation est délicate : il peut s'agir de la luminescence des ions  $\text{Eu}^{\text{II}}$  ou  $\text{Ti}^{\text{III}}$ . En outre, aucun signal significatif n'a été détecté par RPE pour les films contenant de 1 à 10 % d'euporium. Nous rejetons donc cette seconde hypothèse.

### ➤ *Signaux aux temps longs*

Au bout de quelques secondes, on observe :

- en présence de  $\text{O}_2$  et  $\text{N}_2\text{O}$ , une stabilisation du signal de luminescence

- en présence d'air, une stabilisation de quelques dizaines de secondes suivie d'une remontée. A l'air, la période de stabilisation est plus ou moins longue en fonction de la cristallinité du film
- en présence d'une solution d'acide laurique, une très courte période de stabilisation suivie d'une nouvelle diminution de la luminescence et d'une remontée

La stabilisation du signal observée à l'échelle de quelques secondes correspond probablement à un processus de passivation de la surface et à un équilibre qui s'établirait entre les différents processus en compétition. Par exemple en présence d'oxygène (ou de  $N_2O$ ), nous pensons que la stabilisation du signal se produit lorsque le nombre maximum de radicaux  $O_2^{\bullet-}$  (ou  $O_{ads}^-$ ) pouvant être photo-produits en surface est obtenu. Cette saturation pourrait être liée :

- soit à une barrière énergétique à dépasser pour permettre la formation de nouveaux radicaux  $O_2^{\bullet-}$ . Plus il y aurait de radicaux en surface, plus cette barrière énergétique – liée aux phénomènes de répulsion électrostatique – serait élevée.
- soit au nombre de sites d'adsorption – donc de lacunes d'oxygène – disponibles en surface.

Un renouvellement continu des radicaux photoadsorbés serait assuré grâce à l'établissement d'un équilibre d'adsorption-désorption d' $O_2$  (ou de  $N_2O$ ), par recombinaison des radicaux avec les trous photo-produits, tel que décrit par *Berger et al.* (Figure V-18 a) et b)) [Berger CPC 2005].

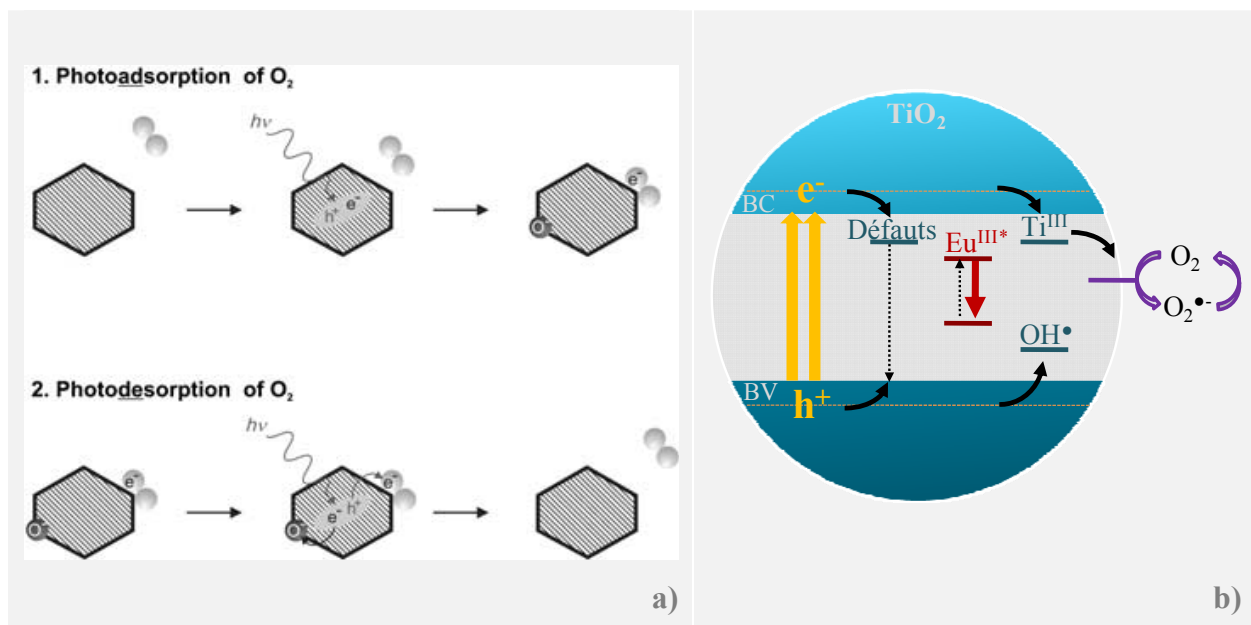


Figure V-18 : a) Schéma représentant les processus induits sous irradiation UV conduisant à l'adsorption d' $O_2$ , et à la désorption des mêmes molécules par neutralisation des radicaux  $O_2^{\bullet-}$

par les trous photo-produits [Berger 2005]. b) Schéma illustrant l'équilibre s'établissant en surface de films mésoporeux dopés en europium.

La période de stabilisation de la luminescence est suivie d'une période de croissance sur plusieurs centaines de secondes seulement en présence d'air et d'une solution aérée d'acide laurique. En outre, dans ces conditions expérimentales, nous rappelons que l'amplitude de diminution de l'intensité de luminescence est plus importante qu'en leur absence. Nous pensons que la remontée du signal observée aux temps longs est associée à la dégradation progressive des molécules jouant le rôle d'accepteur de trous (eau, COV, acide laurique). Ces molécules sont progressivement consommées au cours du temps. Le processus de photosensibilisation de l'europium domine alors à nouveau, ce qui conduit à la croissance du signal observée aux temps longs en présence d'air et de la solution d'acide laurique.

Il est important de souligner qu'à l'air, la période de stabilisation et la remontée du signal de luminescence dépendent de la cristallinité du matériau. La remontée du signal s'effectue en quelques dizaines de secondes en présence d'un faible taux d'europium (1%), alors qu'elle est quasi-inexistante en présence d'un taux d'europium plus élevé (10 %). Ceci est probablement lié au changement de cristallinité du matériau. Plus le taux d'europium croît, plus le matériau est amorphe ce qui favorise les processus de recombinaison et limite la migration des porteurs de charge. Le matériau à fort taux en europium dégrade de plus en plus difficilement les composés organiques et ses performances catalytiques sont affaiblies.

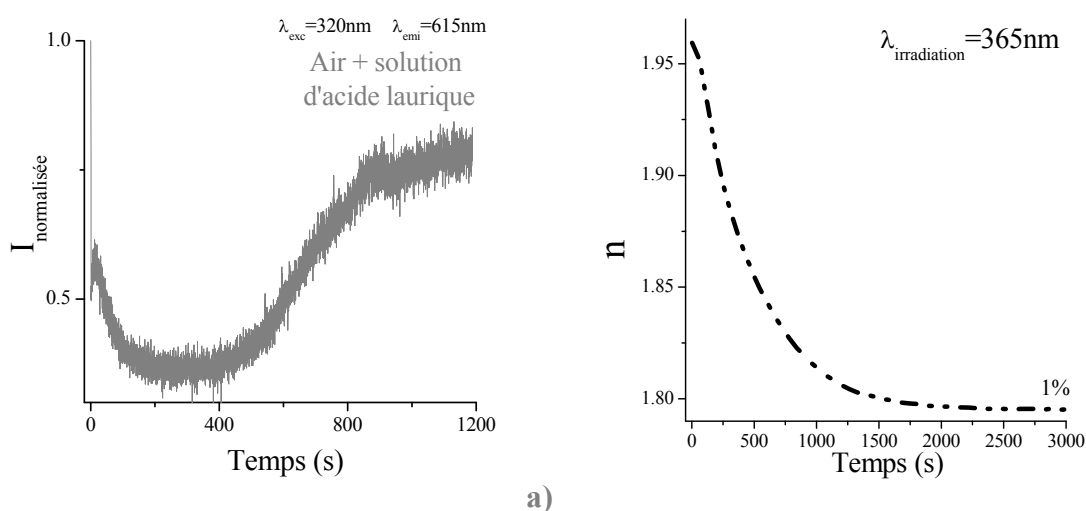
Si l'on regarde l'évolution du signal de luminescence pour l'échantillon contenant de l'acide laurique, on constate que le signal est plus complexe que celui observé à l'air, notamment aux temps courts. A la suite de la diminution du signal observée les premières secondes, une courte remontée se produit (vers 5s), avant de diminuer à nouveau et atteindre la période de stabilisation. Il est possible que la première chute corresponde à la dégradation

- de molécules résiduelles du solvant utilisé (éthanol)
- ou de COVs ré-adsorbés à la sortie des fours (avant imprégnation), ou après imprégnation avec l'acide laurique et départ du solvant.

La constante de vitesse associée est très proche de celle obtenue sans acide laurique. L'extrême sensibilité des films vis-à-vis des composés atmosphériques avait été mise en évidence lors des expériences de suivi de l'indice de réfraction sous illumination. Nous avons observé le fait que l'irradiation de films imprégnés avec de l'acide laurique, conduisait – à la

fin de l'expérience – à la mesure de valeurs d'indice de réfraction plus basses qu'avant imprégnation. Cette expérience avait permis de mettre en lumière la difficulté à éliminer les COVs adsorbés.

Afin de confirmer l'hypothèse selon laquelle la remontée aux temps longs était associée à la dégradation de l'acide laurique, nous avons comparé les fluctuations de luminescence observées pour le film mésoporeux contenant 1 %  $\text{Eu}^{\text{III}}$  aux tests photocatalytiques présentées en début de chapitre (**Figure V-19**).



**Figure V-19 :** Evolutions temporelles sous air a) de l'intensité d'émission et b) de l'indice de réfraction à 700nm d'un film mésoporeux  $\text{TiO}_2:1\%\text{Eu}^{\text{III}}$  traité à  $600^\circ\text{C}$  – imprégné avec une solution d'acide laurique dilué dans de l'éthanol – soumis à une irradiation continue à 320nm.

Les tests photocatalytiques effectués par ellipsométrie des films  $\text{TiO}_2:1\%\text{Eu}^{\text{III}}$  imprégnés avec de l'acide laurique – sous irradiation continue avec une lampe à 365nm – montrent que la dégradation de l'acide laurique est accomplie en 2500s (cf. §V.1.2.3).

Les fluctuations de luminescence menées sous irradiation continue à 320nm – montrent que la dégradation de l'acide laurique s'achève en 1200 s.

Les échelles de temps sont proches, malgré une différence de durée de réaction correspondant à la période de dégradation. Cette différence s'explique probablement par des différences de longueurs d'onde d'excitation (320 nm pour la luminescence, 365 nm pour l'ellipsométrie) et de sources d'excitation (lampe à vapeur de mercure dans le cas de l'ellipsométrie, lampe Xenon et réseau du fluorimètre dans le cas de la luminescence). Les flux lumineux et la chaleur reçus diffèrent dans les deux cas de figure. Il aurait été difficile de

travailler avec des longueurs d'onde identiques. Des tests de luminescence ont été effectués pour une irradiation à 365 nm ; mais les fluctuations observées étaient extrêmement ténues : le flux de lumière reçu par les échantillons étant sans doute trop faible pour une excitation à la limite du gap de TiO<sub>2</sub>

Cette corrélation confirme que la remontée du signal correspond à la dégradation des espèces organiques présentes dans les pores. Les échelles de temps sont du même ordre de grandeur dans les deux cas de figure. L'euporium permet donc de sonder des réactions de photodégradation se produisant à la surface des pores.

L'ensemble de ces résultats permet de prendre toute la mesure du potentiel que peut offrir les phénomènes de fluctuations de la luminescence observées sous irradiation continue. En effet :

- la chute de luminescence pourrait permettre de sonder les processus de transferts de charges interfaciaux.
- la longueur des paliers permettrait de rendre compte de l'avancement des réactions photocatalytiques
- l'observabilité des fluctuations sous air souligne la sensibilité du phénomène en termes de limite de détection
- l'observation de plusieurs phases de « chute-remontée » du signal (comme cela l'a été constaté lors des expériences en présence d'acide laurique) rend compte de la sélectivité du phénomène.
- Les constantes de vitesses associées aux différentes étapes de variation de la luminescence, pourraient – sous certaines conditions et après étalonnage – permettre d'identifier les molécules présentes dans les pores.

De telles propriétés offrent des matériaux de nouvelle génération. En effet, les films mésoporeux à base de TiO<sub>2</sub> faiblement dopés, pourraient être utilisés tels des revêtements 2 en 1, pouvant faire office à la fois de capteurs (détecteurs de vapeurs d'alcool, capteurs rendant compte de la dépollution d'un système...) et de photo-catalyseurs (revêtements autonettoyants ou dépolluants...).



---

# CONCLUSION GENERALE

---





Les principaux résultats de ce travail peuvent être regroupés en deux parties :

- localisation de l'euporium dans des films mésoporeux  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$  et  $\text{ZrO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$ .
- corrélation entre la réactivité de surface des films mésoporeux  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$  et la luminescence de l'euporium

Dans la première partie, nous avons réussi à synthétiser des films mésoporeux  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$  et  $\text{ZrO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$ . Nous avons montré que l'euporium pouvait être inséré dans les « murs » de la matrice poreuse sans modifier la mésoporosité. Nous avons observé que l'incorporation de l'euporium conduisait à un recul du processus de la transition amorphe-anatase dans le cas de  $\text{TiO}_2$ , et était sans effet sur la cristallinité dans le cas de  $\text{ZrO}_2$ . Les parois de la matrice poreuse sont constituées de cristallites – de  $\text{TiO}_2$  anatase ou de  $\text{ZrO}_2$  quadratique – baignant dans la phase amorphe de la matrice correspondante. Au sein de ces parois, l'euporium adopte deux environnements. Une partie des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  est dispersée de manière homogène dans la phase amorphe, tandis que la seconde partie est incorporée dans les cristallites. Les ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  sont vraisemblablement localisés vers la surface des cristallites, en particulier dans le cas des systèmes  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$ . Les ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  seraient en substitution des cations de la matrice et s'associent par paires autour des lacunes d'oxygène.

Dans la seconde partie, nous avons corrélé les propriétés photocatalytiques des films mésoporeux  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$  et la luminescence de l'euporium. Nous avons montré que, pour une excitation UV à travers le gap de la matrice, les films – dopés ou non – présentent une activité photocatalytique. L'incorporation des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  – en retardant le processus de cristallisation – conduit à un amenuisement des performances photocatalytiques. La présence de l'activité photocatalytique est à l'origine de fluctuations de la luminescence des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  observée sous illumination UV. Les fluctuations sont dépendantes de la nature des espèces chimiques impliquées dans ces processus photocatalytiques et rendent compte de l'avancement des réactions mises en jeu.

Les travaux exposés dans ce manuscrit, laissent entrevoir une première application potentielle pour les films mésoporeux  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$ . A condition que la concentration en ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  soit relativement faible, ces matériaux pourraient être utilisés en tant que capteurs permettant :

- de sonder les processus de transferts de charge interfaciaux,
- le suivi de l'avancement des réactions photocatalytiques (photodégradation...).
- La détection de molécules

## Perspectives

Il serait possible de pousser plus en avant la valorisation des deux systèmes étudiés, en exploitant des potentialités laissées jusqu'à présent de côté et/ou en optimisant celles déjà existantes. Parmi les nombreuses possibilités envisageables, nous proposons d'introduire des nanoparticules métalliques ou de semiconducteur dans les pores de ces systèmes par croissance *in situ*.

L'intérêt de faire croître des nanoparticules métalliques dans les deux types de matrice que nous avons étudiées durant cette thèse se situe à trois niveaux : photocatalytique, antimicrobien et optique (les deux premiers niveaux ne concernent a priori que les films  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$ ).

### Intérêts en termes de photocatalyse

La présence des nanoparticules métalliques (Pd, Pt, Ag, Au...) conduirait à l'amélioration des performances photocatalytiques de  $\text{TiO}_2$  [**Nasr-Esfahani 2008, Valentine Rupa 2007**]. En effet, par exemple en présence de nanoparticules d'argent :

- Il a été observé une augmentation du caractère super-hydrophile de  $\text{TiO}_2$  [**Kafizas 2009**]. L'accroissement du nombre de groupements hydroxyles en surface permettrait de capturer un plus grand nombre de trous. Un plus grand nombre d'espèces oxydantes pourraient alors être générées.
- Il se produit un transfert des électrons photo-produits, de  $\text{TiO}_2$  vers l'argent [**Andersson 2005, Liu<sup>b</sup> 2008**]. Cela a pour conséquence de diminuer les réactions de recombinaison et donc d'augmenter le nombre de porteurs de charge disponibles pour les processus photocatalytiques.

L'introduction de nanoparticules métalliques dans des films  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$  mésoporeux permettrait de contrebalancer les effets de recul de cristallisation liés à la présence des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$ . De tels matériaux pourraient être utilisés comme capteurs permettant de suivre les processus photocatalytiques grâce aux fluctuations de luminescence des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$ . Leurs performances pourraient alors être améliorées par la présence des nanoparticules d'argent. Le processus lui-même de formation des nanoparticules d'argent pourrait être suivi grâce à la luminescence des ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$ .

### Intérêts en termes d'action antimicrobienne

Les nanoparticules métalliques telles que l'argent perturbent le métabolisme des bactéries et sont donc connues pour leur action antimicrobienne. Celle-ci est particulièrement effective entre 1 et 10 nm [Ruben Morones 2005], d'où l'intérêt de les faire croître au sein de structures poreuses qui permettent de contrôler leur taille.

De son côté, TiO<sub>2</sub> présente également une action antimicrobienne liée à son activité photocatalytique qui en présence d'eau et de dioxygène, permet de produire un grand nombre de radicaux toxiques pour les bactéries.

Finalement, en faisant croître des nanoparticules d'argent au sein des films de TiO<sub>2</sub>:Eu<sup>III</sup>, les applications visées seraient finalement assez similaires au cas précédent : nous pourrions imaginer des revêtements antimicrobiens pour lesquels la luminescence des ions Eu<sup>III</sup> permettrait de suivre le processus de dégradation de bactéries.

### Intérêts sur le plan optique

Les nanoparticules métalliques présentent des propriétés optiques particulières associées au processus de résonance plasmon de surface. Ces propriétés singulières sont liées aux effets intrinsèques du confinement et aux fortes interactions aux interfaces. En incorporant des nanoparticules métalliques au sein des pores, il serait intéressant d'examiner leur interaction sur les nanocristallites de TiO<sub>2</sub> et sur l'émission de l'euporium. Leur forte interaction devrait permettre de modifier les propriétés de ces systèmes par rapport à celles des éléments constitutifs et de les adapter à une fonction désirée.

Plusieurs travaux ont fait état de l'exaltation ou de l'extinction de la luminescence d'ions Eu<sup>III</sup> situés à proximité de nanoparticules d'argent [Hayakawa 1999, Malta 1985, Nabika 2003, Wang 2008]. Ainsi, en insérant des nanoparticules d'argent au sein de films mésoporeux TiO<sub>2</sub>:Eu<sup>III</sup> ou ZrO<sub>2</sub>:Eu<sup>III</sup>, on peut s'attendre à moduler, c'est-à-dire exalter ou éteindre, la luminescence des ions Eu<sup>III</sup>. L'influence des nanoparticules d'argent sur la luminescence des ions Eu<sup>III</sup>, dépendra de leur distance par rapport à ces ions mais aussi de leur répartition et de leur taille. Par ailleurs, un recouvrement entre une partie de la bande interdite du semiconducteur et de la bande plasmon du métal étant attendu, l'intensité d'émission des ions Eu<sup>III</sup> devrait être accrue grâce à l'action conjointe de la sensibilisation par la matrice et

l'influence du champ électrique intense entourant les nanoparticules métalliques. Une telle étude n'a, à notre connaissance, jamais été réalisée.

Dans le cas des films  $\text{ZrO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$ , le phénomène sera découplé. Cela permettrait de pouvoir isoler les effets propres aux interactions entre les ions  $\text{Eu}^{\text{III}}$  et les nanoparticules d'argent.

Des travaux concernant la nucléation-croissance de nanoparticules d'argent au sein des films mésoporeux  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$  et  $\text{ZrO}_2:\text{Eu}^{\text{III}}$  ont été entrepris durant la thèse. Deux méthodes d'imprégnation ont été employées : par voie liquide sous vide et par voie supercritique. Plusieurs méthodes de réduction ont également été explorées : par radiolyse, sous lampe UV, thermique sous flux  $\text{H}_2/\text{Ar}$ , ou par le biais de lasers ( Nd/YAG triplé -355 nm- ou femtoseconde -1030 nm-). Ces travaux ont conduit à des résultats intéressants. Ils ne sont pas présentés dans ce manuscrit car l'interprétation des données, à l'heure actuelle, est toujours en cours.

Par ailleurs, il serait intéressant d'introduire des nanoparticules de semiconducteur au sein des pores de la matrice, notamment de type ZnS, CdS, CdSe pour des applications optoélectroniques. Ces systèmes basés sur l'interaction sur plusieurs matériaux à l'échelle nanométrique sont susceptibles de modifier les transferts d'électron et de trous aux interfaces et modifier leurs propriétés et leurs performances.

Les matériaux élaborés dans cette thèse ont donc de nombreuses perspectives d'applications recouvrant des domaines aussi variés que la photonique, l'optronique, la catalyse et la biologie.

Ce travail de thèse a donné lieu à 2 publications (2 autres sont en cours de rédaction), à 2 communications orales dans des congrès internationaux et 3 communications orales lors de Workshop européen FAME.

---

# BIBLIOGRAPHIE

---



## B.1 Références bibliographiques

- Alarcon, J., Blasse, G.** Luminescence of  $\text{Eu}^{3+}$ -doped lanthanum titanate ( $\text{La}_2\text{TiO}_5$ ), a system with one-dimensional energy migration, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* (1992), 53(5), 677-680
- Alarcon, J., Blasse, G.** On the factors determining the titanate luminescence in solids, *Physica Status Solidi A* (1993), 135, 627-631
- Angelomé, P.C., Aldabe-Bilmes, S., Calvo, M.E., Crepaldi, E.L., Grosso, D., Sanchez, C., Soler-Illia, G.J.A.A.** Hybrid non-silica mesoporous thin films, *New Journal of Chemistry* (2005), 29, 59-63
- Andersson, M., Birkedal, H., Franklin, N.R., Ostomel, T., Boettcher, S.; Palmqvist, A.E.C., Stucky, G.D.** Ag/AgCl-Loaded ordered mesoporous anatase for photocatalysis, *Chemistry of Materials* (2005), 17, 1409-1415
- Archer, M.D., Nozik, A.J.** Nanostructured and photoelectrochemical systems for solar photon conversion, *Imperial College Press* (2008)
- Auzel, F.** Propriétés optiques des terres rares, *Techniques de l'ingénieur* (1998), 1(E1980), E1980.1- E1980.17
- Azarin, J., Rivera, T., Martinez, E., Garcia, M.** Thermoluminescence of Eu-doped  $\text{ZrO}_2$  thin films exposed to ultraviolet and visible light, *Radiation Measurements* (1998) 29(3-4), 315-317
- Backov, R.** Combining soft matter and soft chemistry: integrative chemistry towards designing novel and complex multiscale architectures, *soft Materials* (2006), 2, 452-464
- Bahtat, A., Bouderbala, M., Bahtat, M., Bouazaoui, M., Mugnier, J., Druetta, M.** Structural characterization of  $\text{Er}^{3+}$  doped sol-gel  $\text{TiO}_2$  planar optical waveguides, *Thin Solids Films* (1998), 323, 59-62
- Barakat, M.A., Hayes, G., Ismat Shah, S.** Effect of cobalt doping on the phase transformation of  $\text{TiO}_2$  nanoparticles, *Nanoscience and Nanotechnology* (2005), 5, 759-765
- <sup>a</sup>**Barnard, A., Zapol, P., Curtiss, L.A.** Modeling the morphology and phase stability of  $\text{TiO}_2$  nanocrystals in water, *Journal of the Chemical Theory and Computation* (2005), 1(1), 107-116
- <sup>b</sup>**Barnard, A., Curtiss, L.A.** Prediction of  $\text{TiO}_2$  nanoparticle phase and shape transitions controlled by surface chemistry, *Nano Letters* (2005), 5(7), 1261-1266
- Bass, J.D., Grosso, D., Boissiere, C., Sanchez, C.** Pyrolysis, crystallization, and sintering of mesostructured titania thin films assessed by in situ thermal ellipsometry, *Journal of the American Chemical Society* (2008), 130, 7882-7897
- Baudelle, R.** Chimie combinatoire, *Techniques de l'ingénieur* (2000), P3270, 1-12
- Bellardita, M., Addamo, M., Di Paola, A., Palmisano, L.** Photocatalytic behaviour of metal-loaded  $\text{TiO}_2$  aqueous dispersions and films, *Chemical Physics* (2007), 339, 94-103
- Berdowski, P.A.M., Van Herk, J., Blasse, G.** Energy migration in a quasi-two-dimensional system:  $\text{EuOCl}$ , *Journal of Luminescence* (1985), 34, 9-18
- Berdowski, P.A., Blasse, G.** Luminescence and energy transfer in a highly symmetrical system:  $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , *Journal of Solid State Chemistry* (1986), 62, 317-327
- Berger, T., Sterrer, M., Diwald, D., Knozinger, K.** Charge trapping and photoadsorption of  $\text{O}_2$  on dehydroxylated  $\text{TiO}_2$  nanocrystals — An electron paramagnetic resonance study, *ChemPhysChem (A European Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry)* (2005), 6, 2104-2112



- Bettinelli, M., Speghini, A., Falcomer, D., Maldosso, M., Dallacasa, V., Romanò, L.** Photocatalytic, spectroscopic and transport properties of lanthanide-doped TiO<sub>2</sub> nanocrystals, *Journal of Physics: Condensed Matter* (2006), 18, S2149-S2160
- Brinker, C.J., Scherer, G.W.** Sol-gel science : The physics and chemistry of sol-gel processing, *Academic Press* (1990)
- Brinker, C.J., Hurd, A.J.** Fundamentals of sol-gel dip-coating, *Journal de Physique III* (1994), 4, 1231-1242
- Buchanan, R.C., Park, T.** Materials crystal chemistry, *Marcel Dekker Inc.* (1997)
- Castro, Y., Julian, B., Boissiere, C., Viana, B., Amenitsh, H., Grosso, D., Sanchez, C.** Synthesis, characterization and luminescence properties of Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mesoporous thin films, *Nanotechnology* (2007), 18(5), 055705(1-7)
- Chen, L.M., Liu, Y.N., Li, Y.** Preparation and characterization of ZrO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup> phosphors, *Journal of Alloys and Compounds* (2004), 381, 266-271
- Ciuparu, D., Ensuque, A., Shafeev, G., Bozon-Verduraz, F.** Synthesis and apparent bandgap of zirconia, *Journal of Materials Science Letters* (2000), 19, 931-933
- Cordero, S.R., Carson, P.J., Estabrook, R.A., Strouse, G.F., Buratto, S.K.** Photo-Activated Luminescence of CdSe Quantum Dot Monolayers, *Journal of Physical Chemistry B* (2000), 104, 12137-12142
- Crepaldi, E.L., Soler-Illia, G.J. de A.A., Grosso, D., Albouy, P.A., Sanchez, C.** Design and post-functionalisation of ordered mesoporous zirconia thin films, *Chemical Communications* (2001), 1582-1583
- <sup>a</sup>**Crepaldi, E.L., Soler-Illia, G.J. de A.A., Grosso, D., Sanchez, C.** Nanocrystallized titania and zirconia mesoporous thin films exhibiting enhanced thermal stability, *New Journal of Chemistry* (2003), 27, 9-13
- <sup>b</sup>**Crepaldi, E.L., Soler-Illia, G.J. de A.A., Grosso, D., Cagnol, F., Ribot, F., Sanchez, C.** Controlled formation of highly mesoporous titania thin films: from mesostructured hybrids to mesoporous nanoanatase TiO<sub>2</sub>, *Journal of the American Chemical Society* (2003), 27, 9-13
- <sup>c</sup>**Crepaldi, E.L., Soler-Illia, G.J. de A.A., Bouchara, A., Grosso, D., Durand, D., Sanchez, C.** Controlled formation of highly ordered cubic and hexagonal mesoporous nanocrystalline yttria-zirconia and ceria-zirconia thin films exhibiting high thermal stability, *Angewandte Chemie International Edition* (2003), 42(3), 347-351
- Dachille, F., Simons, P.Y., Roy, R.** Pressure-temperature studies of anatase, brookite, rutile and TiO<sub>2</sub>-II, *The American Mineralogist* (1968), 53, 1929-1939
- Diamandescu, L., Vasiliu, F., Tarabasanu-Mihaila, D., Feder, M., Vlaicu, A.M., Teodorescu, C.M., Macovei, D., Enculescu, I., Parvulescu, V., Vasile, E.** Structural and photocatalytic properties of iron- and europium-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles obtained under hydrothermal conditions, *Materials Chemistry and Physics* (2008), 112, 146-153
- Dieke, G.H.** Spectra and energy levels of rare-earth ions in crystals, *Interscience* (1968), p401
- Dorenbos, P.** The Eu<sup>3+</sup> charge transfer energy and the relation with the band gap of compounds, *Journal of Luminescence* (2005), 111(1-2), 89-104
- Ehrhart, G., Bouazaoui, M., Capoen, B., Ferreira, V., Mahiou, R., Robbe, O., Turrel, S.** Effects of rare-earth concentration and heat-treatment on the structural and luminescence properties of europium-doped zirconia sol-gel planar waveguides, *Optical Materials* (2007), 29, 1723-1730
- Erostyak, J., Buzady, A., Hornyak, I., Kozma, L.** Sensitized luminescence of Eu<sup>3+</sup>/Gd<sup>3+</sup>/cinnamic acid mixed complex, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* (1998), 115, 21-26

- Falcomer, D., Daldosso, M., Cannas, C., Musinu, A., Lasio, B., Enzo, S., Speghini, A., Bettinelli, M.** A one-step solvothermal route for the synthesis of nanocrystalline anatase TiO<sub>2</sub> doped with lanthanide ions, *Journal of Solid State Chemistry* (2006), 179, 2452-2457
- Fan, J., Boettcher, W., Tsung, C.K., Shi, G.H., Schierhorn, M., Stucky, G.D.** Field-directed and confined molecular assembly of mesostructured materials: basic principles and new opportunities, *Chemistry of Materials* (2008), 20, 909-921
- Feofilov, S.P., Kaplyanskii, A.A., Kulinkin, A.B., Zakharchenya, R.I.** Nanocrystalline SrTiO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> and BaTiO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>: fluorescence spectroscopy and optical studies of structural phase transitions, *Physica Status Solidi C* (2007), 4(3), 705-710
- Férey, G.** Les nouveaux solides poreux ou le miracle des trous, *L'actualité chimique* (2007), 304, I-XV (le dossier)
- French, R.H., Glass, S.J., Ohuchi, F.S., Xu, Y.N., Ching, W.Y.** Experimental and theoretical determination on the electronic structure and optical properties of the three phases of ZrO<sub>2</sub>, *Physical review B Condensed Matter* (1994), 49(8), 5133-5141
- Frindell, K.L., Bartl, M.H., Popitsch, A., Stucky, G.** Sensitized luminescence of trivalent europium by three-dimensionally arranged anatase nanocrystals in mesostructured titania thin films, *Angewandte Chemie International Edition* (2002), 41(6), 959-962
- Frindell, K.L., Bartl, M.H., Robinson, M.R., Bazan, G.C., Popitsch, A., Stucky, G.** Visible and near-IR luminescence via energy transfer in rare earth doped mesoporous titania thin films with nanocrystalline walls, *Journal of Solid State Chemistry* (2003), 172, 81-88
- Fujishima, A., Zhang, X., Tryk, D.A.** TiO<sub>2</sub> photocatalysis and related surface phenomena, *Surface Science Reports* (2008), 63, 515-582
- Garcia, J.C., Scolfaro, L.M.R., Lino, A.T., Freire, V.N., Farias, G.A., Silva, C.C., Leite Alves, H.W., Rodrigues, S.C.P., da Silva Jr., E.F.** Structural, electronic, and optical properties of ZrO<sub>2</sub> from *ab initio* calculations, *Journal of Applied Physics* (2006), 100, 104103-1/10
- Garcia-Hipolito, M., Martinez, E., Alvarez-Fregoso, O., Falcony, C., Aguilar-Frutis, M.A.** Preparation and characterization of Eu doped zirconia luminescent films synthesized by the pyrosol technique, *Journal of Materials Science Letters* (2001), 20, 1799-1801
- Gartner, M., Parlog, C., Ghita, C., Ivan, A.** Effects of dopants in TiO<sub>2</sub> sol-gel thin films, *Romanian Journal of Physics* (1995), 40(6-7), 733-739
- Garvie, R.C.** The occurrence of metastable tetragonal zirconia as a crystallite size effect, *The Journal of Physical Chemistry* (1965), 69, 1238-1243
- Gedanken, A., Reifeld, R., Sominski, E., Palchik, O., Koltypin, Y., Panczer, G., Gaft, M., Minti, H.** Sonochemical preparation and characterization of europium oxide doped in and coated on ZrO<sub>2</sub> and yttrium-stabilized zirconium (YSZ), *Journal of Physical Chemistry B* (2000), 104, 7057-7065
- Gentleman, M.M., Clarke, D.R.** Luminescence sensing of temperature in pyrochlore zirconate materials for thermal barrier coatings, *Surface and Coatings Technology* (2005), 200, 1264-1269
- Gentleman, M.M., Lugh, V., Nychka, J.A., Clarke, D.R.** Noncontact methods for measuring thermal barrier coating temperatures, *International Journal of Applied Ceramic Technology* (2006), 3(2), 105-112
- Ghosh, P., Patra, A.** Role of surface coating in ZrO<sub>2</sub>/Eu<sup>3+</sup> nanocrystals, *Langmuir* (2006), 22, 6321-6327

- Ghosh, P., Priolkar, K.R., Patra, A.** Understanding the local structures of Eu and Zr in Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped and coated ZrO<sub>2</sub> nanocrystals by EXAFS study, *Journal of Physical Chemistry C* (2007), 111, 571-578
- Godbole, S.V., Nagpal, J.S., Page, A.G.** UV-induced photoluminescence and thermally stimulated luminescence of CaSO<sub>4</sub>:Eu and CaF<sub>2</sub>:Tb<sup>3+</sup> phosphors, *Radiation Measurements* (2000), 32, 343-348
- Gonçalves, R.R., Messaddeq, Y., Atik, M., Ribeiro, S.J.L.** Optical properties of ZrO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> xerogels and coatings doped with Eu<sup>3+</sup> and Eu<sup>2+</sup>, *Materials Research* (1999), 2(1), 11-15
- Grätzel, M., Rotzinger, P.** The influence of the crystal lattice structure on the conduction band energy of oxides of titanium (IV), *Chemical Physics Letters* (1985), 118, 474-477
- Grosso, D., Soler-Illia, G.J.de A.A., Babonneau, F., Sanchez, C., Albouy, P.A., Brunet-Bruneau, A., Ruud Balkenende, A.** Highly organized mesoporous titania thin films showing mono-oriented 2D hexagonal channels, *Advanced Materials* (2001), 13(4), 1085-1090
- Grosso, D., Soler-Illia, G.J.de A.A., Crepaldi, E.L., Cagnol, F., Sinturel, C., Bourgeois, A., Brunet-Bruneau, A., Amenitsch, H., Albouy, P.A., Sanchez, C.** Highly porous TiO<sub>2</sub> anatase optical thin films with cubic mesostructure stabilized at 700 °C, *Chemistry of Materials* (2003), 15, 4562-4570
- Gutzov, S., Ponahlo, J., Lengauer, C.L., Beran, A.** Phase characterization of precipitated zirconia, *Journal of the American Ceramic Society* (1994), 77(6), 1649-1652
- Gutzov, S., Peneva, S.K.** Formation of the monoclinic zirconia phase by heating from hydrous zirconium oxide, *Journal of Materials Science Letters* (1998), 17, 1535-1537
- <sup>b</sup>**Gutzov, S., Bredol, M., Wasgestan, F.** Cathodoluminescence study of europium-doped zirconia and cassiterite powders, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* (1997), 59(1), 69-74
- Gutzov, S., Kohlsb, M., Lerch, M.** The luminescence of Zr-Eu-O-N materials, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* (2000), 61, 1301-1309
- Gutzov, S., Lerch, M.** Optical properties of europium containing zirconium oxynitrides, *Optical Materials* (2003), 24, 547-554
- Hayakawa, T., Tamil Selvan, S., Nogami, M.** Enhanced fluorescence from Eu<sup>3+</sup> owing to surface plasma oscillation of silver particles in glass, *Journal of Non-Crystalline Solids* (1999), 259, 16-22
- Hemissi, M., Amardjia-Adnani, H., Plenet, J.C.** Titanium oxide thin layers deposited by dip-coating method: Their optical and structural properties, *Current Applied Physics* (2009), 9, 717-721
- Hoffmann, M.R., Martin, S.T., Choi, W., Bahnemannt., D.W.** Environmental applications of semiconductor photocatalysis, *Chemical Reviews* (1995), 95(1), 69-96
- Innocenzi, P., Kidchob, T., Falcaro., P., Takahashi, M.** Patterning techniques for mesostructured films, *Chemistry of Materials* (2008), 20, 607-614
- Ishibashi, K.I., Fujishima, A., Watanabe, T., Hashimoto, K.** Generation and deactivation processes of superoxide formed on TiO<sub>2</sub> film illuminated by very weak UV light in air or water, *Journal of Physical Chemistry B* (2000), 104, 4934-4938
- Jaffe, J.E., Bachorz, R.A., Gutowski, M.** Low-temperature polymorphs of ZrO<sub>2</sub> and HfO<sub>2</sub>: A density-functional theory study, *Physical Review B* (2005), 72, 144107/1-9
- Jia, C.W., Xie, E.Q., Zhao, J.G., Sun, Z.W., Peng, A.H.** Visible and near-infrared photoluminescences of europium-doped titania film, *Journal of Applied Physics* (2006), 100, 023529/1-5

**Jolivet, J.P.** De la solution à l'oxyde : Condensation des cations en solution aqueuse – Chimie de surface des oxydes, *InterEditions/CNRS Editions* (1994)

**Julián, B., Corberán, R., Cordoncillo, E., Escribano, P., Viana, B., Sanchez, C.** Synthesis and optical properties of Eu<sup>3+</sup>-doped inorganic-organic hybrid materials based on siloxane networks, *Journal of Materials Chemistry* (2004), 14, 3337-3343

**Julián, B., Corberán, R., Cordoncillo, E., Escribano, P., Viana, B., Sanchez, C.** One-pot synthesis and optical properties of Eu<sup>3+</sup>-doped nanocrystalline TiO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub>, *Nanotechnology* (2005), 16, 2707-2713

**Kafizas, A., Kelici, S., Darr, J.A., Parkin, I.P.** Titanium dioxide and composite metal/metal oxide titania thin films on glass: A comparative study of photocatalytic activity, *Journal of photochemistry and photobiology. Chemistry* (2009), 204, 183-190

**Kawahara, T., Ozawa, T., Iwasaki, M., Tada, H., Ito, S.** Photocatalytic activity of rutile-anatase coupled TiO<sub>2</sub> prepared by a dissolution-reprecipitation method, *Journal of Colloid and Interface Science* (2003), 267, 377-381

**King, D.M., Du, X., Cavanagh, A.S., Weimer, A.W.** Quantum confinement in amorphous TiO<sub>2</sub> films studied via atomic layer deposition, *Nanotechnology* (2008), 19(44), 445401-445406

**Koinuma, H., Takeuchi, I.** Combinatorial solid-state chemistry of inorganic materials, *Nature Materials* (2004), 3, 429-438

**Konstantinova, E., Weidmann, J., Dittrich, TH.** Influence of adsorbed water and oxygen on the photoluminescence and EPR of Por-TiO<sub>2</sub> (Anatase), *Journal of Porous Materials* (2000), 7, 389-392

**Kormann, C., Bahnemann, D.W., Hoffmann, M.R.** Preparation and characterization of quantum-size titanium dioxide, *The Journal of Physical Chemistry* (1988), 92(18), 5196-5201

**Kuratani, K., Mizuhata, M., Kajinami, A., Deki, S.** Synthesis and luminescence property of Eu<sup>3+</sup>/ZrO<sub>2</sub> thin film by the liquid phase deposition method, *Journal of Alloys and Compounds* (2006), 408-412, 711-716

**Lange, S., Kiisk, V., Aarik, J., Kirm, M., Sildos, I.** Luminescence of ZrO<sub>2</sub> and HfO<sub>2</sub> thin films implanted with Eu and Er ions, *Physica Status Solidi (c)* (2007), 4(3), 938-941

**Leger, J.M., Tomaszewski, P.E., Atouf, A., Pereira, A.S.** Pressure-induced structural phase transitions in zirconia under high pressure, *Physical Review B* (1993), 47(21), 14075-14083

**Li, J.G., Wang, X., Watanabe, K., Ishigaki, T.** Phase structure and luminescence properties of Eu<sup>3+</sup>-doped TiO<sub>2</sub> nanocrystals synthesized by Ar/O<sub>2</sub> radio frequency thermal plasma oxidation of liquid precursor mists, *The Journal of Physical Chemistry B* (2006), 110, 1121-1127

**Li, J.G., Ishigaki, T., Sun, X.** Anatase, brookite, and rutile nanocrystals via redox reactions under mild hydrothermal conditions: Phase-selective synthesis and physicochemical properties, *The Journal of Physical Chemistry C* (2007), 111(13), 4969-4973

**Li, L., Tsung, C.K., Yang, Z., Stucky, G.D., Sun, L., Wang, J., Yan, C.** Rare-earth-doped nanocrystalline titania microspheres emitting luminescence via energy transfer, *Advanced Materials* (2008), 20, 903-908

**Liang, L., Xu, Y., Zhang, L., Sheng, Y., Wu, D., Sun, Y.** Annealing effect on the optical properties and laser-induced damage resistance of sol-gel-derived ZrO<sub>2</sub> films, *Journal of the Optical Society of America B* (2007), 24(5), 1066-1072

**Linsebigler, A.L., Lu, G., Yates Jr., J.T.** Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> Surfaces: Principles, mechanisms, and selected results, *Chemical Reviews* (1995), 95, 735-758

- Litter, M.I.** Heterogeneous photocatalysis – Transition metal ions in photocatalytic systems, *Applied catalysis B: Environmental* (1999), 23, 89-114
- Liu, W.C., Wu, D., Li, A.D., Ling, H.Q., Tang, Y.F., Ming, N.B.** Annealing and doping effects on structure and optical properties of sol-gel derived ZrO<sub>2</sub> thin films, *Applied Surface Science* (2002), 191, 181-187
- Liu, Z., Zhang, J., Han, B., Du, J., Mu, T., Wang, Y., Sun, Z.** Solvothermal synthesis of mesoporous Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> composites, *Microporous and Mesoporous Materials* (2005), 81, 169-174
- Liu, H.Q., Wang, L.L., Chen, S.G., Zou, B.S., Peng, Z.W.** Effect of annealing temperature on luminescence of Eu<sup>3+</sup> ions doped nanocrystals zirconia, *Applied Surface Science* (2007), 3872, 3872-3876
- Liu, H.Q., Wang, L.L., Chen, S.G., Zou, B.S.** Optical properties of nanocrystal and bulk ZrO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup>, *Journal of Alloys and Compounds* (2008), 448, 336-339
- <sup>b</sup>**Liu, Y., Wang, X., Yang, F., Yang, X.** Excellent antimicrobial properties of mesoporous anatase TiO<sub>2</sub> and Ag/TiO<sub>2</sub> composite films, *Microporous and mesoporous materials* (2008), 114, 431-439
- Lopez, T., Alvarez, M., Gomez, R., Aguilar, D.H., Quintana, P.** ZrO<sub>2</sub> and Cu/ZrO<sub>2</sub> sol-gel materials spectroscopic characterization, *Journal of sol-Gel Science and Technology* (2005), 33, 93-97
- Lu, Y., Ganguli, R., Drewien, C.A., Anderson, M. T., Brinker, C. J., Gong, W., Guo, Y., Soye, H., Dunn, B., Huang, M. H., Zink, J. I.** Continuous formation of supported cubic and hexagonal mesoporous films by sol-gel dip-coating, *Nature* (1997), 389, 364-368
- Luo, W., Li, R., Liu, G., Antonio, M.R., Chen, X.** Evidence of trivalent europium incorporated in anatase TiO<sub>2</sub> nanocrystals with multiples sites, *The Journal of Physical Chemistry C* (2008), 112, 10370-10377
- Malta, O.L., Santa-Cruz, P.A., De Sa, G.F., Auzel, F.** Fluorescence enhancement induced by the presence of small silver particles in Eu<sup>3+</sup> doped materials, *Journal of Luminescence* (1985), 33, 261-272
- Marques, A.C., Almeida, R.M.** Er photoluminescence enhancement in Ag-doped sol-gel planar waveguides, *Journal of Non-Crystalline Solids* (2007), 353, 2613-2618
- Maschio, S., Linda, B., Brückner, S., Pezzoti, G.** Synthesis, sintering and transformability of chemically derived Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> tetragonal solid solutions, *Journal of the Ceramic Society of Japan* (2000), 108, 593-597
- Matsuo, S., Sakaguchi, N., Yamada, K., Matsuo, T., Wakita, H.** Role in photocatalysis and coordination structure of metal ions adsorbed on titanium dioxide particles: a comparison between lanthanide and iron ions, *Applied Surface Science* (2004), 228, 233-244
- Mayolet, A., Krupa, J.C., Gerard, I., Martin, P.** Luminescence of Eu<sup>3+</sup> doped materials excited by VUV synchrotron radiation, *Materials Chemistry and Physics* (1992), 31, 107-109
- McCarthy, G.J., White, W.B., Roy, R.** The system Eu-Ti-O: Phase relations in a portion of the 1400°C isotherm, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* (1969), 31, 329-339
- Medenbach, O., Dettmar, D., Shannon, R.D., Fischer, R.X., Yen, W.M.** Refractive index and optical dispersion of rare earth oxides using a small-prism technique, *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics* (2001), 3, 174-177
- Mo, S.D., Ching, W.Y.** Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase, and brookite, *Physical Review B* (1995), 51(19), 13023-13032
- Mochizuki, S., Suzuki, Y., Nakanishi, T., Ishi, K.** Valence-change- and defect-induced white luminescence of Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Physica B* (2001), 308-310, 1046-1049

- Mochizuki, S., Shimizu, T., Fujishiro, F.** Photoluminescence study on defects in pristine anatase and anatase-based composites, *Physica B* (2003), 340-342, 956-959
- Mochizuki, S., Fujishiro, F., Ishiwata, K.** Photo-induced valence-number changes and defects in  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  fine particle films, *Journal of Physics: Conference Series* (2005), 21, 189-194
- Monticone, S., Tufeu, R., Kanaev, A.V., Scolan, E., Sanchez, C.** Quantum size effect in  $\text{TiO}_2$  nanoparticles: Does it exist? *Applied Surface Science* (2000), 162-163, 565-570
- Moon, B.K., Kwon, I.M., Yang, H.K., Seo, H.J., Jeong, J.H., Yi, S.S., Kim, J.H.** Spectroscopy of nanocrystalline  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$  phosphors, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* (2000), 162-163, 565-570
- Moon, B.K., Kwon, I.M., Jeong, J.H., Kim, C.S., Yi, S.S., Kim, P.S., Choi, H., Kim, J.H.** Synthesis and luminescence characteristics of  $\text{Eu}^{3+}$ -doped  $\text{ZrO}_2$  nanoparticles, *Journal of Luminescence* (2007), 122-123, 855-857
- Morones, J.R., Elechiguerra\*\*, J.L., Camacho, A., Holt, K., Kouri, R.B., Ramirez, J.T., Yacaman, M.J.\*** The bactericidal effect of silver nanoparticles, *Nanotechnology*, (2005), 16, 2346-2353
- Muscat, J., Swamy, V., Harrison, N.** First-principles calculations of the phase stability of  $\text{TiO}_2$ , *Physical Review B* (2002), 65, 224112.1-15
- Nabika, H., Deki, S.** Enhancing and quenching functions of silver nanoparticles on the luminescent properties of europium complex in the solution phase, *The Journal of Physical Chemistry B* (2003), 107(35), 9161-9164
- Nasr-Esfahani1, M., Hossein, M.H.** Silver doped  $\text{TiO}_2$  nanostructure composite photocatalyst film synthesized by sol-gel spin and dip coating technique on glass, *International Journal of Photoenergy* (2008), 2008, 1-11
- Nassar, E.J., Gonçalves, R., Ferrari, M., Messaddecq, Y., Ribeiro, S.J.L.** Titania-based organic-inorganic hybrid planar waveguides, *Journal of Alloys and Compounds* (2002), 344, 221-225
- Ohtaka, O., Fukui, H., Kunisada, T., Fujisawa, T., Funakoshi, K., Utsumi, W., Irifune, T., Kuroda, K., Kikegawa, T.** Phase relations and equations of state of  $\text{ZrO}_2$  under high temperature and high pressure, *Physical Review B* (2001), 63, 174108/1-174108/8
- Ovenstone, J., Titler, P.J., Withnall, R., Silver, J.** A study of the effects of europium doping and calcination on the luminescence of titania phosphor materials, *Journal of Physical Chemistry B* (2001), 105, 7170-7177
- Ovenstone, Withnall, R., Silver, J.** Raman and luminescence spectroscopy study of europium doped zirconia, *Journal of Materials Research* (2008), 23(7), 1854-1860
- Park, J.K., Kim, C.H., Choi, K.J., Park, H.D.** Photoluminescence behavior of  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ , doped perovskite  $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$  and pyrochlore  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , *Journal of Materials Research* (2001), 16(9), 2568-2571
- Peng, H., Li, J.** Quantum confinement and electronic properties of rutile  $\text{TiO}_2$  nanowires, *Journal of Physical Chemistry C* (2008), 112(51), 20241-20245
- Pighini, C.** Synthèse de nanocristaux de  $\text{TiO}_2$  anatase à distribution de taille contrôlée : Influence de la taille des cristallites sur le spectre Raman et étude des propriétés de surface, *Thèse de Doctorat de l'Université de Bourgogne* (2006)
- Pottier, A., Cassaignon, S., Chanéac, C., Vilain, F., Tronc, E., Jolivet, J.P.** Size tailoring of  $\text{TiO}_2$  anatase nanoparticles in aqueous medium and synthesis of nanocomposites. Characterization by Raman spectroscopy, *Journal of Materials Chemistry* (2003), 13, 877-882

- Qu, X., Song, H., Pan, G., Bai, X., Dong, B., zhao, H., Dai, Q., Zhang, H., qin, R., Lu, S.** Three-dimensionally ordered macroporous  $ZrO_2:Eu^{3+}$  : Photonic band effect and local environments, *Journal of Physical Chemistry C* (2009), 113, 5906-5911
- Quan, Z.W., Wang, L.S., Lin, J.** Synthesis and characterization of spherical  $ZrO_2:Eu^{3+}$  phosphors by spray pyrolysis process, *Materials Research Bulletin* (2005), 40, 810-820
- Rabaste, S.** Microcavités optiques élaborées par voie sol-gel : applications aux ions terre rare d' $Eu^{3+}$  et aux nanocristaux semiconducteurs de CdSe, *Thèse de Doctorat de l'Université Claude Bernard – Lyon 1* (2003)
- Ranjit, K.T., Willner, I., Bossmann, S.H., Braun, A.M.** Lanthanide oxide doped titanium dioxide photocatalysts: Effective photocatalysts for the enhanced degradation of salicylic acid and *t*-cinnamic acid, *Journal of Catalysis* (2001), 204, 305-313
- Reyes-Coronado, D., Rodr'iguez-Gattorno1, G., Espinosa-Pesqueira, M.E., Cab, C., de Coss, R., Oskam, G.** Phase-pure  $TiO_2$  nanoparticles: anatase, brookite and rutile, *Nanotechnology* (2008), 19, 145605-145615
- Riello, P., Bucella, S., Brunelli, D., Fossa, F., Benedetti, A., Trave, E., Mazzoldi, P.** Reduction of concentration-induced luminescence quenching in  $Eu^{3+}$ -doped nanoparticles embedded in silica, *Optical Materials* (2006), 28, 1261-1265
- Reisfeld, R., Zelner, M., Patra1, A.** Fluorescence study of zirconia films doped by  $Eu^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$  and  $Sm^{3+}$  and their comparison with silica films, *Journal of Alloys and Compounds* (2000), 300-301, 147-151
- Reisfeld, R., Saraidarov, T., Pietraszkiewicz, M., Lis, S.** Luminescence of europium(III) compounds in zirconia xerogels, *Chemical Physics Letters* (2001), 349, 266-270
- Reisfeld, R., Legendziewicz, J., Puchalska, M., Saraidarov, T.** Spectroscopic properties and luminescence enhancement of lanthanide mixed complexes  $Ln\beta_3L$  in zirconia glasses, *Optical Materials* (2004), 26, 191-198
- Reisfeld, R., Saraidarov, T., Gaft, M., Pietraszkiewicz, M.** Luminescence of cryptate-type  $Eu^{3+}$  complexes incorporated in inorganic and ormoer sol-gel matrices, *Optical Materials* (2007), 29, 521-527
- Rocha, L.A., Ciuffi, K.J., Sacco, H.C., Nassar, E.J.** Influence on deposition speed and stirring type in the obtention of titania films, *Materials Chemistry and Physics* (2004), 85, 245-250
- Rocha, L.A., Avila, L.R., Caetano, B.L., Molina, E.F., Sacco, H.C., Ciuffi, K.J., Calefi, P.S., Nassar, E.J.** Europium incorporated into titanium oxide by the sol-gel method, *Materials Research* (2005), 8(3), 361-364
- Rocha, L.A., Molina, E.F., Ciuffi, K.J., Calefi, P.S., Nassar, E.J.** Eu(III) as a probe in titania thin films: The effect of temperature, *Materials Chemistry and Physics* (2007), 101, 238-241
- Rodriguez, R., Jimenez-Sandoval, S., Estevez, M., Vargas, S.** Defect-induced luminescence in Co(II)-doped anatase  $TiO_2$  prepared by the sol-gel method, *Journal of Non-Crystalline Solids* (2005), 351, 167-172
- Saif, M., Abdel-Motaleb, M.S.A.** Titanium dioxide nanomaterial doped with trivalent lanthanide ions of Tb, Eu and Sm: Preparation, characterization and potential applications, *Inorganica Chimica Acta* (2007), 360, 2863-2874
- Sakai, N., Fujishima, A., Watanabe, T., Hashimoto, K.** Quantitative evaluation of the photoinduced hydrophilic conversion properties of  $TiO_2$  thin film surfaces by the reciprocal of contact angle, *Journal of Physical Chemistry B* (2003), 107, 1028-1035
- Sakatani, Y., Grosso, D., Nicole, L., Boissière, C., Soler-Illia, G.J. de A.A., Sanchez, C.** Optimised photocatalytic activity of grid-like mesoporous  $TiO_2$  films: effect of crystallinity, pore size distribution, and pore accessibility, *Journal of Materials Chemistry* (2006), 16, 77-82

- Salas, P., Nava, N., Angeles-Chavez, C., de la Rosa, E., Diaz-Torres, L.A.** Structural and spectroscopic characterization of  $\text{ZrO}_2:\text{Eu}^{3+}$  nanoparticles, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* (2008), 8, 6431-6436
- Sanchez, C., Boissière, C., Grosso, D., Laberty, C., Nicole, L.** Design, synthesis and properties of inorganic and hybrid thin films having periodically organized nanoporosity, *Chemistry of materials* (2008), 20(3), 682-737
- Saraidarov, T., Reisfeld, R., Pietraszkiewicz, M.** Luminescent properties of silica and zirconia xerogels doped with europium(III) salts and europium(III) cryptate incorporating 3,3'-biisoquinoline-2,2'-dioxide, *Chemical Physics Letters* (2000), 330, 515-520
- Satoh, N., Nakashima, T., Kamikura, K., Yamamoto, K.** Quantum size effect in  $\text{TiO}_2$  nanoparticles prepared by finely controlled metal assembly on dendrimer templates, *Nature Nanotechnology* (2008), 3(2), 106-111
- Sekiya, T., Tasaki, M., Wakabayashi, K., Kurita, S.** Relaxation process in anatase  $\text{TiO}_2$  single crystals with different colors, *Journal of Luminescence* (2004), 108, 69-73
- Setiawati, E., Kawano, K., Tsuboi, T., Seo, H.J.** Studies on thermal migration of Eu ion doped into  $\text{TiO}_2$  nanoparticles, *Japanese Journal of Applied Physics* (2008), 47(6), 4651-4665
- Shlyakhtina, A.V., Kolbanev, I.V., Knotko, A.V., Boguslavskii, M.V., Stefanovich, S.Y., Karyagina, O.K., Shcherbakova, L.G.** Ionic Conductivity of  $\text{Ln}_{2+x}\text{Zr}_{2-x}\text{O}_{7-x/2}$  ( $\text{Ln} = \text{Sm-Gd}$ ) Solid Solutions, *Inorganic Materials* (2005), 41(8), 854-863
- Soler-Illia, G.J. de A.A., Innocenzi, P.** Mesoporous hybrid thin films: the physics and chemistry beneath, *Chemistry – A European Journal* (2006), 12, 4478-4494
- Song, H., Chen, B., Sun, B., Zhang, J., Lu, S.** Ultraviolet light-induced spectral change in cubic nanocrystalline  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ , *Chemical Physics Letters* (2003), 372, 368-372
- Speghini, A., Bettinelli, M., Riello, P., Bucella, S., Benedetti, A.** Preparation, structural characterization, and luminescence properties of  $\text{Eu}^{3+}$ -doped nanocrystalline  $\text{ZrO}_2$ , *Journal of Materials Research* (2005), 20(10), 2780-2791
- Van der Voort, D., Blasse, G.** Luminescence of the  $\text{Eu}^{3+}$  ions in  $\text{Zr}^{4+}$  compounds, *Chemistry of Materials* (1991), 3, 1041-1045
- Štengl, V., Bakardjieva, S., Murafa, N.** Preparation and photocatalytic activity of rare earth doped  $\text{TiO}_2$  nanoparticles, *Materials Chemistry and Physics* (2009), 114, 217-226
- Stump, N.A., Chen, G., Peterson, J.R., Haire, R.G.** Emission spectrum from  $\text{Eu}^{3+}$  ions in anhydrous  $\text{EuCl}_3$ , *Inorganica Chimica Acta* (1992), 196, 209-211
- Stump, N.A., Schweitzer, G.K., Gibson, J.K., Haire, R.G., Peterson, J.R.** Luminescence study of the thermal decomposition of europium trichloride hexahydrate,  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , *Applied Spectroscopy* (1994), 48(8), 937-944
- Su, Y., Chen, S., Quan, X., Zhao, H.M., Zhang, Y.B.** A silicon-doped  $\text{TiO}_2$  nanotube arrays electrode with enhanced photoelectrocatalytic activity, *Applied Surface Science* (2008), 255, 2167-2172
- Tachikawa, T., Ishigaki, T., Li, J.G., Fujitsuka, M., Majima, T.** Defect-Mediated Photoluminescence Dynamics of  $\text{Eu}^{3+}$ -Doped  $\text{TiO}_2$  Nanocrystals Revealed at the Single-Particle or Single-Aggregate Level, *Angewandte Chemie International Edition* (2008), 47, 5348-5352
- Tian, G.L., He, H.B., Shao, J.D.** Effect of microstructure of  $\text{TiO}_2$  thin films on optical band gap energy, *Chinese Physics Letters* (2005), 22 (7), 1787-1789
- Tsuboi, T., Setiawati, E., Kawano, K.** Spectroscopy study on the location and distribution of  $\text{Eu}^{3+}$  ions in  $\text{TiO}_2$  nanoparticles, *Japanese Journal of Applied Physics* (2008), 47(9), 7428-7435



**Valentine Rupa, A., Manikandan, D., Divakar, D., Sivakumar, T.** Effect of deposition of Ag on TiO<sub>2</sub> nanoparticles on the photodegradation of Reactive Yellow-17, *Journal of hazardous materials* (2007), 147(3), 906-913

**Venkataraj, S., Kappertz, O., Weis, H., Drese, R., Jayavel, R., Wuttig, M.** Structural and optical properties of thin zirconium oxide films prepared by reactive direct current magnetron sputtering, *Journal of Applied Physics* (2002), 92(7), 3599-3607

**Viseu, T.M.R., Almeida, B., Stchakovsky, M., Drevillon, B., Ferreira, M.I.C., Sousa, J.B.** Optical characterisation of anatase: A comparative study of the bulk crystal and the polycrystalline thin film, *Thin Solid Films* (2001), 401 (1-2), 216-224

**Wakabayashi, K., Yamaguchi, Y., Sekiya, T., Kurita, S.** Time-resolved luminescence spectra in colorless anatase TiO<sub>2</sub> single crystal, *Journal of Luminescence* (2005), 112, 50-53

**Wang, Y., Herron, N.** Nanometer-sized semiconductor clusters: materials synthesis, quantum size effects, and photophysical properties, *The Journal of Physical Chemistry* (1991), 95(2), 525-532

**Wang, S.F., Gu, F., Lü, M.K., Yang, Z.S., Zhou, G.J., Zhang, H.P., Zhou, Y.Y., Wang, S.M.** Structure evolution and photoluminescence properties of ZrO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup> nanocrystals, *Optical Materials* (2006), 28, 1222-1226

<sup>a</sup>**Wang, N., Lin, H., Yang, X.Z., Zhang, L.Z.** Photoluminescence of TiO<sub>2</sub>:Eu nanotubes prepared by a two-step approach, *Journal of Luminescence* (2007), 122-123, 889-891

<sup>b</sup>**Wang, H., Li, G., Xue, Y., Li, L.** Hydrated surface structure and its impacts on the stabilization of t-ZrO<sub>2</sub>, *Journal of Solid State Chemistry* (2007), 180, 2790-2797.

**Wang, Y., Zhou, J., Wang, T.** Enhanced luminescence from europium complex owing to surface plasmon resonance of silver nanoparticles, *Materials Letters* (2008), 62, 1937-1940

**Wang, H., Wang, Y., Yang, Y., Li, X., Wang, C.** Photoluminescence properties of the rare earth ions in the TiO<sub>2</sub> host nanofibers prepared via electrospinning, *Materials Research Bulletin* (2009), 44, 408-414

**Wu, X.H., Qin, W., Ding, X.B., Wen, Y., Liu, H.L., Jiang, Z.H.** Photocatalytic activity of Eu-doped TiO<sub>2</sub> ceramic films prepared by microplasma oxidation method, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* (2007), 68, 2387-2393

**X.** Putting evolution to good use, *Nature Materials (Editorial)* (2009), 8, 161

**Xie, Y., Yuan, C.** Characterization and photocatalysis of Eu<sup>3+</sup>-TiO<sub>2</sub> sol in the hydrosol reaction system, *Material Research Bulletin* (2004), 39, 533-543

<sup>a</sup>**Xie, Y., Yuan, C., Li, X.** Photosensitized and photocatalyzed degradation of azo dye using Ln<sup>n+</sup>-TiO<sub>2</sub> sol in aqueous solution under visible light irradiation, *Materials Science and Engineering* (2005), B117, 325-333

<sup>b</sup>**Xie, Y., Yuan, C.** Transparent TiO<sub>2</sub> sol nanocrystallites mediated homogeneous-like photocatalytic reaction and hydrosol recycling processes, *Journal of Materials Science* (2005), 40, 6375-6383

**Xu, J., Gao, Y., Liu, H.Q.** The Preparation, characterization, and their photocatalytic activities of rare-earth-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles, *Journal of Catalysis* (2002), 207, 151-157

**Xu, Z., Yang, Q., Xie, C., Yan, W., Du, Y., Gao, Z., Zhang, J.** Structure, luminescence properties and photocatalytic activity of europium doped-TiO<sub>2</sub> nanoparticles, *Journal of Materials Science* (2005), 40, 1539-1541

**Xu, J., Ao, Y., Fu, D., Yuan, C.** A simple route for the preparation of Eu, N-codoped TiO<sub>2</sub> nanoparticles with enhanced visible light-induced photocatalytic activity, *Journal of Colloid and Interface Science* (2008), 328, 447-451

**Yang, P.D., Zhao, D.Y., Margolese, D.I., Chmelka, J.F., Stucky, G.D.** Generalized syntheses of large-pore mesoporous metal oxides with semicrystalline frameworks, *Nature* (1998), 396, 152-155

**Yang, P., Lu, C., Hua, N., Du, Y.** Titanium dioxide nanoparticles co-doped with Fe<sup>3+</sup> and Eu<sup>3+</sup> ions for photocatalysis, *Materials Letters* (2002), 57, 794-801

**Yi, S.S., Bae, J.S., Moon, B.K., Jeong, J.H., Kim, J.H.** Highly enhanced luminescence of nanocrystalline TiO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup> phosphors, *Optical Materials* (2006), 28, 610-614

**Yin, J., Xiang, L.Q., Zhao, W.P.** Monodisperse spherical mesoporous Eu-doped TiO<sub>2</sub> phosphor particles and the luminescence properties, *Applied Physics Letters* (2007), 90, 113112(1-3)

**You, H.P., Nogami, M.** Optical properties and local structure of Eu<sup>3+</sup> ions in sol-gel TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> glasses, *The Journal of Physical Chemistry B* (2004), 108, 12003-12008

<sup>a</sup>**Yoshii, K.** Structural and magnetic studies of the lanthanide deficient perovskite Ce<sub>2/3</sub>TiO<sub>3</sub>, *Journal of Alloys and Compounds* (2000), 305(1-2), 72-75

<sup>b</sup>**Yoshii, K.** Synthesis and Magnetic Properties of Ln<sub>2/3</sub>TiO<sub>3</sub> (Ln=Pr and Nd), *Journal of Solid State Chemistry* (2000), 149, 354-359

**Zalas, M., Laniecki, M.** Photocatalytic hydrogen generation over lanthanides-doped titania, *Solar Energy Materials & Solar Cells* (2005), 89, 287-296

**Zallen, R., Moret, M.P.** The optical absorption edge of brookite TiO<sub>2</sub>, *Solid State Communications* (2006), 137, 154-157

**Zeng, Q.G., Ding, Z.J., Zhang, Z.M.** Synthesis, structure and optical properties of Eu<sup>3+</sup>/TiO<sub>2</sub> nanocrystals at room temperature, *Journal of Luminescence* (2006), 118, 301-307

<sup>a</sup>**Zeng, Q.G., Ding, Z.J., Ju, X., Wang, Y., Sheng, Y.Q.** Temperature dependence of the fluorescence emission intensity of Eu/TiO<sub>2</sub> nanocrystals, *Chinese Physics Letters* (2007), 24(5), 1368-1369

<sup>b</sup>**Zeng, Q.G., Ding, Z.J., Zhang, Z.M.** Observation of an ultraviolet band in TiO<sub>2</sub> nanocrystals doped with Eu<sup>3+</sup>, *Journal of Materials Science* (2007), 42, 3778-3782

**Zhang, H., Banfield, J.** Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania, *Journal of Materials Chemistry* (1998), 42, 3778-3782

<sup>a</sup>**Zhang, H., Banfield, J.** Understanding polymorphic phase transformation behavior during growth of nanocrystalline aggregates: insights from TiO<sub>2</sub>, *Journal of Physical Chemistry B* (2000), 104 (15), 3481-3487

<sup>b</sup>**Zhang, Y., Jin, J., Liao, C., Yan, C.H.** Microstructures and optical properties of nanocrystalline rare earth stabilized zirconia thin films deposited by a simple sol-gel method, *Journal of Materials Science Letters* (2000), 19, 931-933

<sup>c</sup>**Zhang, W.F., Zhang, M.S., Yin, Z.** Microstructures and visible photoluminescence of TiO<sub>2</sub> nanocrystals, *physica status solidi (a)* (2000), 179, 319-327

**Zhang, Y., Zhang, H., Xu, Y., Wang, Y.** Europium doped nanocrystalline titanium dioxide: preparation, phase transformation and photocatalytic properties, *Materials Letters* (2002), 56, 1030-1034

Zhang, Y., Zhang, H., Xu, Y., Wang, Y. Europium doped nanocrystalline titanium dioxide: preparation, phase transformation and photocatalytic properties, *Journal of Materials Chemistry* (2003), 13, 2261-2265

Zhang, Y., Zhang, H., Xu, Y., Wang, Y. Significant effect of lanthanide doping on the texture and properties of nanocrystalline mesoporous TiO<sub>2</sub>, *Journal of Solid State Chemistry* (2004), 177, 3490-3498

Zhang, H., Fu, X., Niu, S., Sun, G., Xin, Q. Synthesis and characterization of ZrO<sub>2</sub>:Eu nanopowder by EDTA complexing sol-gel method, *Materials Chemistry and Physics* (2005), 91, 361-364

Zhang, A., Lu, M., Zhou, G., Wang, S., Zhou, Y. Combustion synthesis and photoluminescence of Eu<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup>-doped La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> nanocrystals, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* (2006), 67, 2430-2434

Zhang, A., Lu, M., Yang, Z., Zhou, G., Zhou, Y. Systematic research on RE<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (RE= La, Nd, Eu and Y) nanocrystals: Preparation, structure and photoluminescence characterization, *Solid State Science* (2008), 10, 74-81

Zhao, Z., Zeng, Q.G., Zhang, Z.M., Ding, Z.J. Optical properties of Eu<sup>3+</sup>-doped TiO<sub>2</sub> nanocrystalline under high pressure, *Journal of Luminescence* (2007), 122-123, 862-865

## B.2 Guide des références

### B.2.1 Synthèse et caractéristiques structurales

#### B.2.1.1 Systèmes TiO<sub>2</sub>:Eu<sup>III</sup>

Forme	Synthèse	Précurseurs	TT (°C)	Taux d'Eu <sup>III</sup> (%)	Phase	Tailles des cristallites (nm)	Publication
Poudre, nanoparticule	Coprécipitation	Tetrachlorure de titane, oxyde d'euporium (Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	400	0.1-1	A + R	NC	[Bellardita 2006]
	Sol-gel	Tetra-butyl orthotitanate, nitrate d'euporium	500	1	A	10-12 <sup>A</sup>	[Bettinelli 2006]
	Solvothermale	Tetrachlorure de titane, chlorure d'euporium	200	0.5	A	15 <sup>A</sup>	[Diamandes cu 2008]
	Solvothermale	Tetra-butyl orthotitanate, nitrate d'euporium	500	1	A	30 <sup>A</sup> (T) 16 <sup>A</sup> (TEu)	[Falcomer 2006]
	Sol-gel	Tetra-butyl orthotitanate, sel d'euporium non précisé	60	1.2	A	3.4 <sup>A</sup> (TEu)	[Julián 2005]
			500		A	19 <sup>A</sup> (TEu)	
	Ar/O <sub>2</sub> radio frequency thermal plasma oxidation	Tetra-butyl orthotitanate, nitrate d'euporium	>1000	0.05-1	A + R (T) A + R + Eu <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (TEu)	30-35 <sup>A</sup>	[Li 2006]
Solvothermale	Tetra-butyl orthotitanate, Ethoxyde d'euporium	400-700	2	A	12 <sup>A</sup> (TEu, 400°C) 27 <sup>A</sup> (TEu, 700°C)	[Luo 2008]	

Solvothermale	Tetraisopropoxyde de titane, nitrate d'europlum	500	0.2-25	<i>A</i>	6-7 <sup>A</sup>	[Moon 2008]
Sol-gel	Tetrachlorure de titane, nitrate d'europlum	300-600	0.04-0.8	<i>A + B</i>	NC	[Ovenstone 2001]
		800		<i>A + R</i>	NC	
		1000		<i>R + Eu<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub></i>	NC	
Solvothermale		200	0.3	<i>A</i>	NC	
	Tetraisopropoxyde de titane, acétate d'europlum	550	1-5	<i>A + R</i>	NC	[Ranjit 2001]
Sol gel	Tetraethyl ortho titanate, chlorure d'europlum	500-750	0.1 à 0.3	<i>A + Amorphe</i>	NC	[Rocha 2005]
		1000		<i>R</i>		
Sol-gel	Tetraisopropoxyde de titane, chlorure d'europlum	400-500	0.5-5	<i>A</i>	NC	[Setiawati 2008]
		600-700		<i>A + R (T)</i> <i>A (TEu)</i>		
		800-900		<i>R (T)</i> <i>A (TEu)</i>		
		950-1200		<i>R (T)</i> <i>R + Eu<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (TEu)</i>		
Coprécipitation + peptisation	Oxysulfate de titane, oxyde d'europlum dissous dans de l'acide sulfurique	100	0/11/15	<i>A</i>	3.8-4.2 <sup>A</sup>	[Štengl 2009]
Sol-gel	Tetraisopropoxyde de titane, chlorure d'europlum	500	1	<i>A</i>	26 <sup>A</sup> (T) 21 <sup>A</sup> (TEu)	[Tsuboi 2009]
		900		<i>R (T)</i> <i>A (TEu)</i>	114 <sup>R</sup> (T) 35 <sup>A</sup> (TEu)	
Coprécipitation + peptisation	Tetra chlorure de titane, oxyde d'europlum	70	3	Amorphe	NC	[Xie 2004, 2005 <sup>a,b</sup> ]
		300		<i>A (T)</i> <i>A+R (TEu)</i>		
Sol-gel	Tetrabutyl ortho titanate, chlorure d'europlum	300	0.05-1	<i>A</i>	12 <sup>A</sup> (T) 10.5 <sup>A</sup> (TEu)	[Xu 2005]
		500		<i>A + R (T)</i> <i>A (TEu)</i>	31 <sup>A</sup> (T) 22 <sup>A</sup> (TEu)	
		700		<i>R (T)</i> <i>A + R (TEu)</i>	40 <sup>A</sup> (TEu)	
		900		<i>R (TEu)</i>	/	
		1200		<i>R + Eu<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (TEu)</i>	/	
Sol-gel	Tetrabutyl ortho titanate, oxyde d'europlum	50	0.5-2	<i>A</i>	6.7 <sup>A</sup> (T) 6.7-7.3 <sup>A</sup> (TEu)	[Yang 2002]
Solvothermale	Tetraisopropoxyde de titane, nitrate d'europlum	250	5-25	<i>A</i>	4,2-3,5 <sup>A</sup>	[Yi 2006]
		500			4,73-3,5 <sup>A</sup>	

	Sol-gel	Tetrachlorure de titane, nitrate d'euporium	400	0.1-0.5	<i>A</i>	NC	[Zalas 2005]
	Solvothermale	Tetraethyl orthotitanate, nitrate d'euporium	500	1-4	<b>A + B + R</b>	NC	[Zeng 2006, 2007 <sup>a,b</sup> ]
	Sol-gel	Tetrabutyl orthotitanate, oxyde d'euporium	400-500	0.25-10	<i>A</i>	NC	[Zhang 2003]
			800		<b>R (T)</b> <b>A (TEu)</b>	58 <sup>R</sup> (T) 34 <sup>A</sup> (T0.25Eu) 12 <sup>A</sup> (T10Eu)	
			900		<b>R (T)</b> <b>A + R + Eu<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (TEu)</b>	NC	
Solvothermale (haute pression)	NC	NC	2	<b>A + B</b>	NC	[Zhao 2007]	
<b>Poudre mésoporeuse</b>	Ultrasonic spray pyrolysis	Tetraethyl orthotitanate, chlorure d'euporium, F127	400- 500	4 à 16	<b>A + Amorphe</b>	7,4-8,5 <sup>A</sup>	[Li 2008]
			700-900		<b>A + R + Amorphe</b>	25- 29 <sup>A</sup> 38 <sup>R</sup>	
	Solvothermale	Tetrabutyl orthotitanate, nitrate d'euporium, P123	120	25	Amorphe	/	[Liu 2005]
	Sol-gel	Tetraisopropoxyde de titane, chlorure d'euporium, F127	500	0.2-2	<b>A + R</b>	14 <sup>A</sup> (T) 8.7 <sup>A</sup> (Teu)	[Saif 2007]
	Sol-gel	Tetrabutyl orthotitanate, ethoxyde d'euporium, F127	400	5	<b>A + Amorphe</b>	NC	[Yin 2007]
<b>Fibre et nanotube</b>	Solvothermale	Poudres commerciales TiO <sub>2</sub> , nitrate d'euporium	150	1-15	H <sub>2</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	NC	[Wang <sup>a</sup> 2007]
			350		<i>A</i>		
	Electrospinning	Tetraisopropoxyde de titane, acétylacetonate d'euporium	500°C	?	<b>A + R</b>	30 <sup>A</sup> (T) 10 <sup>A</sup> (Teu)	[Wang 2009]
<b>Film</b>	Magnetron sputtering	Cible Eu-Ti Reactive oxygen atmosphere	200 à 800	0.1 à 0.5%	<i>A</i>	26 <sup>A</sup> (200°C) à 29 <sup>A</sup> (800°C)	[Domaradzki 2008, Podhorodecki 2009]
	Sol-gel + Spin-coating	Tetrabutyl orthotitanate, nitrate d'euporium	300		Amorphe	NC	[Jia 2006]
			500-800		<i>A</i>		
			900		<b>A + R</b>		
	Sol-gel + Dip-coating	Tetraethyl orthotitanate, chlorure d'euporium	Tamb	1	Amorphe	/	[Nassar 2002, Rocha 2004]
Oxydation par microplasma	Feuillet de titane, nitrate d'euporium	20	0.02-1 g/L	<b>A + R</b>	NC	[Wu 2007]	
<b>Film mésoporeux</b>	Sol-gel + Dip-coating	Tetraethyl orthotitanate, chlorure d'euporium, P123	400	1-8%	<b>A + Amorphe</b>	0.5-2.5 <sup>A</sup>	[Frindell 2002]
	Sol-gel + Dip-coating	Tetraisopropoxyde de titane, chlorure d'euporium, P123	400	0.01-10	<b>A + Amorphe</b>	6 <sup>A</sup>	[Frindell 2003]

A=Anatase, B=Brookite, R=Rutile

B.2.1.2 Systèmes  $ZrO_2:Eu^{III}$

Forme	Synthèse	Précurseurs	TT (°C)	Taux d' $Eu^{III}$ (%)	Phase	Tailles des cristallites (nm)	Publication
<b>Monolithe</b>	Sol-gel	Tetraisopropoxyl ortho zirconate, chlorure d'euporium	$T_{amb}$ -900	2.7-8.1	Amorphe (120°C) Q (900°C)	NC	[Gonçalves 1999]
	Sol-gel (opale inverse)	Tetrabutyl ortho zirconate, chlorure d'euporium	500	5	Q	12	[Qu 2009]
<b>Poudre, nanoparticule</b>	Solvothermale	Nitrate de zirconium, oxyde d'euporium	600	0.02	Q (Z et ZEu0.01OH) M (Zeu1OH)	NC	[Chen 2004]
			800		Q (Z et ZEu0.01OH) M >> Q (Zeu1OH)		
			1000		M + Q (Z) Q (ZEu0.01OH) Q >> M (Zeu1OH)		
			1100		M (Z) Q (ZEu0.01OH et Zeu1OH)		
	Sol-gel	Oxynitruure de zirconium, nitrate d'euporium	80	1.5	A	NC	[Gedanken 2000]
			700		Q		
	Sol gel	Tetraisopropoxyl ortho zirconate, nitrate d'euporium	900	0.5-1	M + Q (Z0.05Eu) Q (Z1Eu)	32 <sup>M</sup> (Z0.05Eu)	[Ghosh 2006, 2007]
			1000		M (Z et Z0.05Eu) M + Q (Z1Eu)	42 <sup>M</sup> (Z et Z0.05Eu) 42 <sup>M</sup> , 30 <sup>Q</sup> (Z1Eu)	
			1100		M (Z et Z0.05Eu) M + Q (Z1Eu)	42 <sup>M</sup> (Z et Z0.05Eu) 43 <sup>M</sup> , 36 <sup>Q</sup> (Z1Eu)	
	Coprécipitation	Oxychlorure de zirconium, nitrate d'euporium	100-600	0.01	M + Q	280 <sup>M</sup> , 197 <sup>Q</sup> (Z 600°C) 145 <sup>M</sup> , 133 <sup>Q</sup> (Z0.01Eu 600°C)	[Gutzov 1994]
	Coprécipitation	NC	450	0.01	M >> Q Q >> M (si NH <sub>4</sub> Cl)	14 <sup>M</sup> (si NH <sub>4</sub> Cl)	[Gutzov 1998 <sup>b</sup> ]
			600-1000		M >> Q	15-33 <sup>M</sup>	
Coprécipitation	Tetrachlorure de zirconium, précurseur d'euporium non précisé	100	0.01	Amorphe	/	[Gutzov 1998]	
		450		M + Q	8-10 <sup>M</sup> et T		
Voie solide	Poudres dioxyde de zirconium et d'oxyde d'euporium (Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	1600	1	M	NC	[Gutzov 2000]	
			2.5	M+Q			
			5	M+C			

			7.5-10	<i>C</i>		
Voie solide	Poudres dioxyde de zirconium et d'oxyde d'euporium ( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ )	1600	2	<i>M</i>	NC	[Gutzov 2003]
			5	$M \gg C + Q$		
			10	$C > M$		
			14-18	<i>C</i>		
Sol-gel	Tetra-butyl orthozirconate, sel d'euporium non précisé	60	1.2	Amorphe	/	[Julián 2005]
		650		$Q \gg M$	19.8°	
Coprécipitation	Oxychlorure de zirconium, chlorure d'euporium	400-600	1	<i>Q</i>	14-18°	[Liu 2007]
		800-1000		$Q \gg M$	21-24°	
		1200		<i>Q</i>	44°	
Coprécipitation	Oxychlorure de zirconium, chlorure d'euporium	900	1	$M+Q$	60-100 <sup>M</sup>	[Liu 2008]
Coprécipitation	Oxychlorure de zirconium, nitrate d'euporium	550-1550	1.5-4	$M$ et/ou $Q$ (Fonction du taux d'euporium, du traitement thermique, du broyage...)		[Maschio 2000]
Solvothermale	Tetraisopropoxyl ortho zirconate, acétylacétonate d'euporium	250-400	2 et 3	<i>C ?</i>	4	[Moon 2007]
		700		<i>Q ou C ?</i>	12 (Z2Eu) 14 (Z3Eu)	
		900		$Q$ ou $C ? \gg M$ (Z2Eu) <i>Q ou C</i> (Z3Eu)	20 (Z2Eu) 23 (Z3Eu)	
		1200		<i>M</i>	38 (Z2Eu) 28 (Z3Eu)	
Coprécipitation	Oxychlorure ou oxynitrate de zirconium, nitrate d'euporium	80	1-25	Amorphe	NC	[Ovenstone 2008]
		1100	1	$Q \gg M$		
			2.5	<i>Q</i>		
			10	$Q + C$		
			25	<i>C</i>		

	Spray pyrolysis	Oxychlorure de zirconium, oxyde d'europium	400	2-12	Amorphe	NC	[Quan 2005]	
			500-900		$Q$			
	Sol-gel	Tetrapropyl orthozirconate, nitrate d'europium	1000	0.5	$M \gg Q$	$19.5^Q - 26.5^M$	[Salas 2008]	
				1	$Q > M$	$54.8^Q - 16.5^M$		
				2	$Q$	$41.9^Q$		
	Sol-gel	Tetrachlorure de zirconium, nitrate d'europium	1000	9.5	$Q$	>1000	[Riello 2006]	
				42	$C$			
	Sol-gel	One pot Post imprégnation	Tetrachlorure de zirconium, nitrate d'europium	500-800	1	$Q + M$	NC	[Speghini 2005]
				500-800		$M \gg Q$		
	Coprécipitation		Oxychlorure de zirconium, oxyde d'europium	1400	1	$NC$	NC	[Van der Voort 1991]
Coprécipitation		Nitrate de zirconium, nitrate d'europium	400	2	$M$	NC	[Wang 2006]	
Sol-gel		Nitrate d'europium, oxyde d'europium	500	0.5	$Q$	NC	[Zhang 2005 <sup>a</sup> ]	
			800		$Q \gg M$			
			1000		$M$			
Coprécipitation		Nitrate de zirconium, nitrate d'europium	200	1 et 5	Amorphe	/	[Zhang 2005 <sup>b</sup> ]	
			500-700		$M$ (Z et Z1Eu) $C$ (Z5Eu)	17		
Film	Ultrasonic spray pyrolysis	Oxychlorure de zirconium, chlorure d'europium	250-350	1-50	Amorphe	NC	[Azorin 1998]	
			400-550		$Q$			
	Sol-gel + Dip-coating	Tétrapropyl ortho zirconate, nitrate d'europium	400	0.2-10	Amorphe	NC	[Ehrhart 2007]	
			450-550		$Q + \text{Amorphe}$			
Pyrosol		Oxychlorure de zirconium, chlorure d'europium	250-350	1-20	Amorphe	NC	[Garcia-Hipolito 2001]	
			400-550		$Q$ ou $C$ ? les auteurs doutent mais ne tranchent pas			
Dépôt en phase liquide (immersion)		Acide hexafluorozirconique, Oxyde d'europium	$T_{amb}$	11	Amorphe	/	[Kuratani 2006]	
			500-700		$Q$	27		



			900		<i>C</i>	31	
	Atomic layer deposition (ZrO <sub>2</sub> ) puis implantation d'ions Eu <sup>III</sup>	/	400-1100	NC	<b>M + Q</b> (M augmente quand T augmente)	/	[Lange 2007]
	Sol-gel + Dip-coating	Tétrapropyl orthozirconate, nitrate d'euporium	450	1	<b>Q + M</b> (TC) Amorphe (TR)	NC	[Liu 2002]
550-650			<b>Q + M</b> (TC) <b>Q</b> (TR)				
750-950			<b>Q + M</b> (TC) <b>Q + M</b> (TR)				
	Sol-gel + dipcoating	Tetrapropyl orthozirconate, nitrate d'euporium	500	NC	Amorphe	/	[Reisfeld 2000]
	Sol-gel + dipcoating	Tetrapropyl orthozirconate, oxyde d'euporium	350	1	Amorphe	/	[Reisfeld 2001]
			100-150				[Reisfeld 2004, 2007 Saraidarov 2000]

- Q= quadratique, C= cubique, M= monoclinique

- Pour *Chen et al.*, pour synthétiser les poudres ZrO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup>, les auteurs ont travaillé avec deux concentrations en ions OH<sup>-</sup>: 0.01M (TEu0.01OH) et 1M (TEu1OH)

- TC= traitement conventionnel, TR= traitement rapide sous lampe

## B.2.2 Bandes interdites

### B.2.2.1 Systèmes TiO<sub>2</sub>:Eu<sup>III</sup>

#### Sans Europium

Anatase		Brookite		Rutile		Publication
Forme et taille des particules	Gap	Forme et taille des particules	Gap	Forme et taille des particules	Gap	
Massif	384nm (3,23eV)	Massif	395nm (3,14eV)	Massif	411nm (3,02eV)	<b>Grätzel 1985</b>
Particules sphériques (5-10nm)	389nm (3,19eV)	Particules discoïdales (10nm)	399nm (3,11eV)	Particules cylindriques (bâtonnets) (Ø20nm×L250nm)	413nm (3eV)	<b>Li 2007</b>
Particules sphériques facettées (13nm)	387nm (3,21eV)	Sphéroïdes aplaties (14nm)	396nm (3,13eV)	Particules (10nm) regroupées en bâtonnets (Ø100nm×L500nm)	413nm (3eV)	<b>Reyes-Coronado</b>

#### Avec Europium

Forme	Taux d'Eu <sup>III</sup>	Phases	Taille cristallites	Absorption	Publication
Nanoparticules	0 à 1% (at)	Anatase+Rutile	Non commentée	Décalage vers les hautes énergies (de 3 à 3.2eV)	<b>Bellardita 2007</b>
Nanoparticules	0 à 4% (at)	Anatase+Rutile +Brookite	Diminution de la taille (de 24nm à	Décalage vers les hautes énergies (de 3.2 à 3.4eV)	<b>Zeng 2006</b>

		Diminution de la proportion de rutile	13nm)	environ)	
Film mésoporeux	0.01 à 10%	Anatase + Rutile	0.5 à 2.5nm (Evolution non commentée)	Pas de décalage, gap à 360nm (3.4eV)	<b>Frindell 2002</b>
Nanoparticules	0 à 11%(wt)	Anatase	Très légère diminution (de 4.3 à 3.8nm)	Décalage vers les basses énergies (de 3.2eV à 3.05eV)	<b>Štengl 2009</b>
Nanoparticules	0 et 1%	Anatase	Diminution de la taille (de 26nm à 21nm)	Superposition des pentes mais apparition d'épaulements au sommet (4.8eV) et au début de la pente (3.9eV)	<b>Tsuboi 2008</b>

### B.2.2.2 Systèmes $ZrO_2:Eu^{III}$

Matrix	Forme	Synthèse	Phase	Gap	Méthode de mesure	Publication
$ZrO_2:0\%Eu^{III}$	Monocristal (9.5% $Y_2O_3$ )	NC	Cubique	175-203nm (6.1-7.1eV)	Spectroscopie UV-Visible	<b>[French 1994]</b>
	Poly-cristaux (4.5% $Y_2O_3$ )		Quadratique	188-214nm (5.8-6.6eV)		
	Monocristal		Monoclinique	203-214nm (5.8-7.1eV)		
	Bloc (Epaisseur 2.14mm)	NC	Cubique	242nm (5.12eV)	Spectroscopie UV-Visible	<b>[Synowicki 2004]</b>
	Poudres	Sol-gel	Amorphe	253 nm (4.9eV)	Spectroscopie UV-Visible	<b>[Ciuparu 2000]</b>
			Quadratique	276-289nm (4.3-4.5eV)		
			Monoclinique	243-345nm (3.6-5.1eV)		
	Films (35nm)	Sol-gel	Amorphe	210nm (5.9eV)	Spectroscopie UV-Visible	<b>[Chang 2007]</b>
			Quadratique	218nm (5.7eV)		
			Monoclinique*	207 et 248nm (5 et 6eV)		
	Films (40nm)	Filtered Cathodic Vacuum Arc	Amorphe	243nm (5.1eV)	Spectroscopie UV-Visible	<b>[Chua 2003]</b>
	Films (330-360nm)	Sol-gel	Amorphe	222nm (5.6eV)	Spectroscopie UV-Visible	<b>[Liang 2007]</b>
			Quadratique	232-242nm (5.13-5.36eV)		
	Films (Epaisseur NC)	Sol-gel	Amorphe	298nm (4.17eV)	Spectroscopie UV-Visible	<b>[Lopez 2005]</b>
Quadratique			313nm (3.87eV)			
Films (2.5-10nm)	Evaporation thermique	Amorphe	226nm (5.5eV)	EELS	<b>[Miyazaki 2001]</b>	
Films (20-60nm)	Sputtering	Amorphe	264nm (4.7eV)	EELS	<b>[Shaposhnikov 2006]</b>	
Films (175nm)	Sputtering	Monoclinique	265-275nm (4.52-4.67eV)	Spectroscopie UV-Visible	<b>[Venkataraj 2002]</b>	
$ZrO_2:1\%Eu^{III}$	Nano-particules (60-100nm)	Co-précipitation	Quadratique + Monoclinique	230-250nm (4.97-5.4eV)	Spectroscopie UV-Visible	<b>[Liu 2008]</b>
$ZrO_2:8\%Eu^{III}$	Films (200nm)	Sol-gel	Cubique	228-254nm (4.88-5.44eV)	Spectroscopie UV-Visible	<b>[Zhang 2002]</b>

## B.2.3 Durées de vie

### B.2.3.1 Systèmes $TiO_2:Eu^{III}$

Forme	Synthèse Traitement thermique	Taux d'Eu <sup>III</sup>	Phase	Durée de vie (ms)	Publication
Xérogel (monolithe)	Sol-gel (35 et 200°C)	0.1	Amorphe	35°: $\tau_1=0.4$ , $\tau_2=0.83$ 200°: 0.87	[Julián 2004]
Xérogel (monolithe)	Sol-gel (50 et 500°C)	1.2%	50°C: Amorphe 500°C: Anatase	50°C: 0.42 500°C: 0.73	[Julián 2005]
Verres (monolithe)	Sol-gel (500°C)	1%	Amorphe	0.34	[You 2004]
Poudre	Solvothermale (400-700°C)	2	Anatase	Site 1 : 0.37ms Site 2 : 0.33ms Site 3 : 0.39ms	[Luo 2008]
Poudre	Sol gel (500 à 1000°C)	0.1 à 0.3%	T<1000°C Anatase dans phase amorphe T>1000°C Rutile	500°C: 0.45 750°C : 0.43	[Rocha 2005]
Film	Sol-gel + Dip- coating (Tamb)	0.1	Amorphe	0.49 à 0.74	[Rocha 2004]
Film	Sol-gel + Dip- coating (Tamb à 500°C)	0.3	Non indiqué	0.31 à 0.46	[Rocha 2007]
Film mésoporeux	Sol-gel + Dip- coating (400°C)	1à8%	Cristallites d'anatase dans phase amorphe	$\tau_1 = 40$ à $90\text{ns}$ $\tau_2 = 0.5$	[Frindell 2002]
Film mésoporeux	Sol-gel + Dip- coating (400°C)	0.01à10%	Cristallites d'anatase et rutile dans phase amorphe	$\tau_1 = 100\text{ns}$ $\tau_2 = 0.55(1\%)-$ $0.33(10\%)$	[Frindell 2003]

### B.2.3.2 Systèmes $ZrO_2:Eu^{III}$

Forme	Synthèse Traitement thermique	Taux d'Eu <sup>III</sup> (%)	Phase	Durée de vie (ms)	Publication
Poudres	Sol-gel	1.5	Amorphe	$\tau = 0.25$	[Gedanken 2000]
			Quadratique	$\tau = 0.85$	
	Sol-gel	1	Amorphe	$\tau = 0.84$	[Gonçalves 1999]
			Quadratique	$\tau = 3.57$	
	Sol-gel	1	A	$\tau = 0.83$	[Julian 2005]
			Quadratique	$\tau = 1.33$	
	Co-précipitation	1	Quadratique	$\tau = 0.96$	[Liu 2007]
Spray pyrolysis	10	Quadratique	$\tau = 1.02$	[Quan 2005]	
Sol-gel	9.5	Quadratique	$\tau = 1.8$	[Riello 2006]	
Sol-gel	2	Quadratique	$\tau = 1.2$	[Salas 2008]	
Films	Sol-gel	1	Amorphe	$\tau = 0.7$	[Ehrhart 2007]
		10		$\tau = 0.66$	
		1	Amorphe +Quadratique	$\tau = 1.71$	
		10		$\tau = 1.3$	