



**HAL**  
open science

# Etude du comportement photochimique de revêtements composites polymère/particules luminescentes pour applications à l'éclairage éco-énergétique à base de LEDS. Impact du vieillissement sur les performances optiques

Anthony Chapel

## ► To cite this version:

Anthony Chapel. Etude du comportement photochimique de revêtements composites polymère/particules luminescentes pour applications à l'éclairage éco-énergétique à base de LEDS. Impact du vieillissement sur les performances optiques. Autre. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2016. Français. NNT : 2016CLF22672 . tel-01312191

**HAL Id: tel-01312191**

**<https://theses.hal.science/tel-01312191>**

Submitted on 4 May 2016

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

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

N° d'Ordre : D.U.2672

UNIVERSITE BLAISE PASCAL

U.F.R. Sciences et Technologies

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES

N° 860

THESE

Présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR D'UNIVERSITE

*Spécialité : Chimie-Physique*

Par Anthony CHAPEL

**ÉTUDE DU COMPORTEMENT PHOTOCHIMIQUE DE REVETEMENTS  
COMPOSITES POLYMERE/PARTICULES LUMINESCENTES POUR  
APPLICATIONS A L'ÉCLAIRAGE ECO-ENERGETIQUE A BASE DE LEDS.  
IMPACT DU VIEILLISSEMENT SUR LES PERFORMANCES OPTIQUES.**

Soutenue publiquement devant la commission d'examen le 3 Février 2016 :

Président :	MAHIOU R.	Directeur de recherche CNRS
Rapporteurs :	BOUZAOUI M. CROUTXE-BARGHORN C.	Professeur des Universités Professeur des Universités
Examineurs :	BORD-MAJEK I. CHADEYRON G. THERIAS S.	Maitre de Conférences Professeur des Universités Directeur de recherche CNRS







Les études menées durant cette thèse ont été réalisées au sein de l'équipe « Photochimie » de l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand (ICCF) en collaboration avec l'équipe « Matériaux Inorganique ». A ce titre, je tiens à remercier Mohamed Sarakha, qui m'a accueilli au sein du laboratoire, et actuel responsable de l'équipe photochimie, ainsi que Fabrice Leroux, responsable de l'équipe MI. J'adresse également mes remerciements à Anne-Marie Delort, directrice de l'ICCF.

Je remercie également Rachid Mahiou, directeur de recherche au sein de l'ICCF, qui a accepté de présider mon jury de thèse. Je tiens à remercier Mohamed Bouzaoui, professeur à l'Université de Lille, et Céline Croutxe-Barghorn, professeur à l'Université de Mulhouse, d'avoir accepté d'examiner ce travail et d'en être les rapporteurs auprès de l'Université Blaise Pascal.

Je souhaite exprimer toute ma gratitude aux personnes qui m'ont encadré, soutenu et fait confiance durant ces trois années. Je remercie tout particulièrement Sandrine Therias, directrice de recherche au CNRS, qui a assuré la direction de ce travail ainsi que Geneviève Chadeyron, professeur à SIGMA Clermont, qui a co-encadré cette thèse.

Je remercie les membres du personnel technique de l'ICCF pour leur aide quotidienne au sein du laboratoire, en particulier Claire Masson-Poncet pour son accueil chaleureux, Guillaume Voyard, Joël Cellier, Rodolphe Thirouard et Nathalie Caperaa. Un grand merci à tous les membres des équipes Photochimie et MI de l'ICCF qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de cette étude tant d'un point de vu scientifique qu'humain.

Un merci plus particulier aux personnes m'ayant aidé pour les diverses caractérisations : Mohamed Baba, Angélique Bousquet, Pierre-Olivier Bussiere, Rachid Mahiou, Agnès Rivaton...

Je tiens également à remercier les personnes extérieures au laboratoire qui m'ont apporté les compétences pour caractériser les matériaux : Christelle Blavignac, Anne-Marie Gelinaud, Celso Santilli.

Enfin, je tiens à remercier tout les étudiants avec qui j'ai passé de super moments au laboratoire, Alexis, Romain, Anthony, Camille, Audrey, Steeve, Angelica, Audrey (numéro

2), Gaëlle, Ahmedou (Nour Eddine), les étudiants de Chimie 5 dont Tony (fournisseur de Bijou), Rachod, Pierre, Jérémy, Christophe, Jeff, Nathalie, ...

Un merci tout particulier aux personnes du bureau : Genia (Irivigeniia) et Isabel (a les yeux bleus) Géraldine (Gégé doigt magique), Aurélien, Patrick, Pierrot, Diane, Camille, Vincent ...

En dernier lieu, je voudrais remercier mes parents, grand parents, mon frère et ma petite femme Shanman.

# **Sommaire**

Introduction générale .....	1
Chapitre 1 : Etude bibliographique .....	5
I. Introduction.....	6
II. L'éclairage.....	7
a. Les dispositifs d'éclairages .....	7
b. Les paramètres photométriques.....	10
c. Comparaison des différentes sources d'éclairage .....	12
d. Les LEDs .....	16
III. Les luminophores pour l'éclairage .....	23
a. Qu'est-ce qu'un luminophore ? .....	23
b. Les luminophores pour l'éclairage LED .....	24
c. Etat de l'art sur l'association LED bleue, ou UV, avec des luminophores .....	24
d. Propriétés de la matrice $Y_3BO_6 :Eu^{3+}$ .....	28
IV. Le vieillissement des Polymères.....	33
a. Mécanisme général de photodégradation des polymères .....	33
b. Photovieillissement de l'EVA.....	35
c. Photovieillissement du PMMA.....	38
V. Les composites polymères/luminophores .....	41
a. Les matériaux composites à matrice polymère .....	41
b. Etude des propriétés des composites polymère/luminophore .....	43
c. Comportement photochimique des composites polymères.....	47
d. Influence de particules luminescentes sur le comportement photochimique des polymères	52
VI. Conclusion .....	55
Chapitre 2 : Partie expérimentale : synthèse et techniques de caractérisation.....	57
I. Matériaux et mise en œuvre.....	58
a. Les polymères.....	58
b. Synthèse par voie Pechini et caractérisation du luminophore $Y_3BO_6 :Eu^{3+}$ .....	58
c. Elaboration des films composites polymère/ $Y_3BO_6 :15\% Eu^{3+}$ .....	63
II. Techniques d'irradiation.....	66
III. Techniques de caractérisation .....	69
a. Analyses spectroscopiques.....	69
b. Analyses thermiques et mécaniques.....	69
c. Analyses chromatographiques .....	71

d.	Analyses structurales.....	75
e.	Caractérisations optiques.....	77
	Chapitre 3 : Caractérisations initiales des composites EVA/Y <sub>3</sub> BO <sub>6</sub> .....	83
I.	Introduction.....	84
II.	Caractérisation initiale du composite.....	85
a.	Caractérisations structurales et morphologiques du composite EVA/YB10.....	85
b.	Propriétés thermiques et mécaniques.....	92
c.	Propriétés optiques .....	99
III.	Influence du taux de charge en luminophore .....	107
a.	Morphologie des échantillons.....	107
b.	Effet sur les propriétés mécaniques.....	108
c.	Effet sur les propriétés optiques .....	110
IV.	Conclusion .....	116
	CHAPITRE 4 : Etude de la photooxydation du composite luminescent EVA/Y <sub>3</sub> BO <sub>6</sub> :15% Eu <sup>3+</sup> et évolution des propriétés optiques .....	119
I.	Introduction.....	120
II.	Influence du luminophore sur le comportement photochimique du composite .....	121
a.	Analyse par spectroscopie IR.....	121
b.	Etude morphologique.....	125
III.	Influence du vieillissement du polymère sur les propriétés optiques du composite .....	134
a.	Rendements de fluorescence .....	134
b.	Emission de fluorescence .....	136
c.	Temps de déclin.....	141
IV.	Irradiation monochromatique avec des LEDs UV.....	143
V.	Conclusion .....	145
	Chapitre 5 : Etude des composites PMMA/Y <sub>3</sub> BO <sub>6</sub> .....	147
I.	Introduction.....	148
II.	Influence du taux de luminophore.....	149
a.	Effet sur les propriétés mécaniques.....	149
b.	Etude morphologique.....	150
c.	Effet sur les propriétés optiques .....	151
III.	Influence du luminophore sur le comportement photochimique du composite .....	156
a.	Etude spectroscopique.....	156
b.	Etude morphologique.....	159

c.	Analyses thermiques .....	163
IV.	Influence du vieillissement du polymère sur les propriétés optiques du composite .....	165
a.	Rendements de fluorescence .....	166
b.	Emission.....	168
V.	Conclusion .....	170
	Conclusion générale et perspectives.....	171
	Annexe A : Description des modèles utilisés en ellipsométrie spectroscopique pour simuler l'indice de réfraction.....	177
	Le modèle « Cauchy absorbant » <sup>131</sup> .....	177
	Le modèle « New Amorphous » <sup>132</sup> .....	178
	Les oscillateurs de Lorentz <sup>132</sup> .....	179
	Référence bibliographiques .....	181

# **Introduction générale**

Dans le monde, on considère qu'environ le cinquième de l'électricité produite est utilisé pour l'éclairage. Selon l'ADEME <sup>1</sup>, chaque ménage français possède en moyenne, chez lui 25 points lumineux, achète 3 lampes par an et consomme entre 325 et 450 kWh par an. Les objectifs de réduction de la consommation d'énergie et des émissions de gaz à effet de serre affichés par la feuille de route européenne à horizon 2020 ont poussé les acteurs du domaine de l'éclairage à développer des produits plus respectueux de l'environnement afin d'offrir au consommateur de nouveaux produits dits « verts ». Parmi ceux-ci, les dispositifs d'éclairage à diodes électroluminescentes (LEDs) semblent être des solutions répondant aux exigences de l'éclairage de demain, à savoir sans mercure, économe en énergie, recyclable... Ces dispositifs présentent de nombreux avantages dont des durées de vie de plus de 50 000 heures. Toutefois, ils ont encore du mal à s'imposer sur le marché de l'éclairage. En effet, les ampoules à LEDs actuellement commercialisées sont basées sur un système LED bleue couplée à un luminophore jaune pour produire de la lumière blanche. Le principal défaut de ces systèmes est une qualité colorimétrique médiocre qui ne répond pas pleinement aux exigences de l'éclairage grand public en terme d'indice de rendu des couleurs (IRC) notamment. Aussi, pour améliorer ce point, de nouveaux systèmes où la lumière blanche est produite par l'association d'une LED UV associée à plusieurs luminophores voient le jour. En effet, des travaux antérieurs <sup>2</sup> ont montré qu'un choix judicieux de luminophores permet à ce type d'association de conduire à une émission de lumière blanche à fort IRC.

Un autre point faible de l'éclairage à base de LEDs blanches est la garantie de la stabilité dans le temps des paramètres photométriques qui qualifient la qualité et l'intensité de la couleur émise. Bien que des durées de vie de plus de 50 000 h soient annoncées par les constructeurs, les paramètres photométriques de ces systèmes, notamment l'IRC et la température de couleur ne sont pas stables sur de telles périodes. La dérive de ces paramètres est un vrai problème qui conduit à des retours clients et qui impose aux acteurs du domaine de l'éclairage de s'interroger sur les origines de ces pertes de propriétés colorimétriques.

C'est dans cette problématique de stabilité à long terme et de durabilité des systèmes LED UV avec luminophores que s'inscrit ce travail qui porte sur le vieillissement des matériaux constitutifs d'une partie des dispositifs à LEDs : la couche de conversion et d'encapsulation de la diode (ou semi-conducteur). En effet, cette couche est composée de luminophores et de polymère qui vont être soumis à de forts rayonnements lumineux UV ou bleus émis par la puce semi-conductrice de la LED. Or, les matériaux polymères exposés à la lumière peuvent

subir de nombreuses réactions photochimiques qui vont modifier leurs propriétés. De plus, l'incorporation de particules telles que des luminophores, dans les polymères peut modifier à la fois les propriétés initiales et le comportement photochimique du matériau. C'est pourquoi il est important d'étudier le vieillissement photochimique de ces composites luminescents. Ce qui, à notre connaissance, a fait l'objet de très peu d'études.

Mes travaux de recherche ont donc deux buts principaux : étudier l'influence du luminophore sur le comportement photochimique du polymère, et étudier l'influence du photovieillissement du polymère sur les propriétés optiques du luminophore. Pour ce faire, un luminophore rouge servant de modèle a été choisi :  $Y_3BO_6$  dopé à 15% molaires par l'ion europium trivalent. Deux polymères ont été sélectionnés : un polymère servant de modèle pour étudier l'influence de la photooxydation : l'EVA (copolymère d'acétate de vinyle et d'éthylène) ; et un polymère photostable pouvant être utilisé dans les systèmes d'éclairage à LEDs : le PMMA (poly-(méthacrylate de méthyle)).

Ce travail est le fruit d'une collaboration entre l'équipe Photochimie (groupe POPPI) de l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand (ICCF), et l'équipe Matériaux Inorganiques (groupe Matériaux pour l'Optique) du même institut. Le luminophore rouge modèle pouvant être utilisé dans les systèmes d'éclairage à LED a été synthétisé par voie Pechini et caractérisé. Il a ensuite été mélangé avec chacune des matrices polymères en vue de réaliser l'étude des propriétés optiques et du photovieillissement des composites résultants.

Le premier chapitre de ce manuscrit décrit le contexte de l'éclairage actuel et présente les dispositifs d'éclairage à base de LEDs, avant de détailler les avancées dans le domaine des luminophores et plus particulièrement celui choisi pour cette étude. Dans un second temps, un état de l'art sur l'étude du photovieillissement des (nano)composites polymères est proposé en terminant par les composites polymère/luminophore.

Le second chapitre est relatif à la partie expérimentale avec la description des polymères, la présentation de la synthèse du luminophore, de la préparation des composites et de leur mise en forme. Par ailleurs, les dispositifs de photovieillissement et l'ensemble des techniques de caractérisation utilisées lors de ce travail sont également décrites dans ce chapitre.

La caractérisation des composites EVA/Y<sub>3</sub>BO<sub>6</sub>:15% Eu<sup>3+</sup> élaborés (avant photovieillissement) fait l'objet du troisième chapitre. Des composites avec des taux de charges allant jusqu'à 20% massique sont étudiés. Les propriétés mécaniques, thermiques mais également optiques de ces composites luminescents sont étudiées dans ce chapitre.

Le quatrième chapitre est consacré à l'étude du photovieillissement du composite EVA/Y<sub>3</sub>BO<sub>6</sub>:15% Eu<sup>3+</sup> chargé à 10% massique avec le luminophore. Tout d'abord, l'influence du luminophore sur le comportement photochimique de l'EVA est présenté. Ensuite, l'effet du photovieillissement de l'EVA sur les propriétés de luminescence du luminophore est analysée. Enfin, une comparaison est effectuée entre deux systèmes de photovieillissement :

- Une enceinte SEPAP 12/24 de vieillissement artificiel accéléré ( $\lambda > 300$  nm, T = 60°C) classique pour l'étude de la photodégradation des matériaux polymères dans des conditions représentatives du spectre solaire.
- Une enceinte avec un panneau de LEDs UV ( $\lambda = 365$  nm) spécifiquement conçu pour cette étude.

Enfin, les résultats obtenus lors de l'étude des composites réalisés avec le PMMA sont rassemblés dans le dernier chapitre de ce manuscrit. L'objectif de ce chapitre est de mettre en évidence l'influence ou non de la stabilité du polymère sur les propriétés optiques du composite PMMA/luminophore. Afin d'apporter une réponse, le comportement thermique, mécanique et optique de ce composite, avant et après photovieillissement, est étudié et les résultats sont discutés.

Ce manuscrit se termine par une conclusion rassemblant les principaux résultats de cette étude.

# **Chapitre 1 : Etude bibliographique**

## **I. Introduction**

Cette première partie de mon mémoire de thèse est consacré à la présentation du contexte dans lequel s'intègrent mes travaux de recherche. L'objectif de ces travaux est d'identifier l'impact de la photodégradation des matrices polymères utilisées comme encapsulant des luminophores dans les dispositifs d'éclairage LEDs, ceci afin de garantir la qualité et la durabilité de ce type de source dans le temps.

Ce premier chapitre bibliographique est construit de la façon suivante : l'éclairage en général ainsi que les paramètres photométriques associés sont présentés, puis les dispositifs à base de LEDs sont détaillés. Après une présentation des luminophores pour l'éclairage LEDs, le vieillissement des matériaux polymères est décrit en se focalisant plus particulièrement sur l'EVA et le PMMA qui ont retenu notre attention. Un paragraphe est également consacré à l'état de l'art sur les composites polymère/luminophore et plus particulièrement leur photodégradation.

## II. L'éclairage

L'éclairage est un secteur extrêmement consommateur d'énergie. En quelques chiffres, l'éclairage représente 10% de la consommation nationale d'électricité ; dans le monde c'est plus de 19% de la consommation d'énergie<sup>3</sup>. Les réglementations visant à réduire les consommations d'énergie et les émissions de gaz à effet de serre vont continuer à se durcir dans les années à venir. En effet, la feuille de route européenne affiche comme objectif à l'horizon 2020 une réduction de 20% de la consommation totale d'énergie<sup>4</sup>.

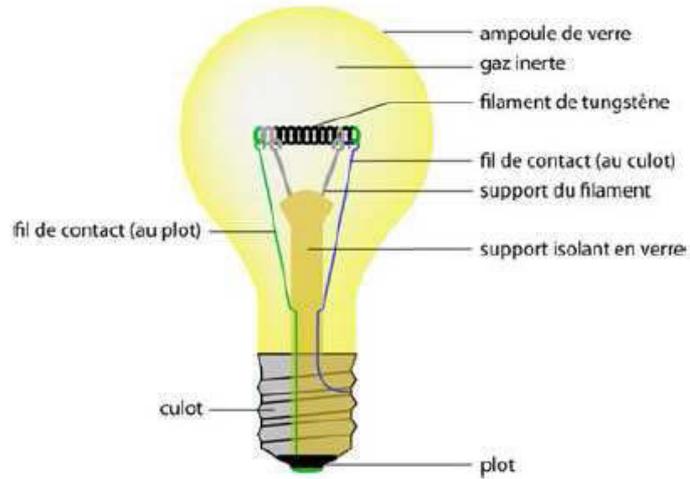
C'est dans cette dynamique, et à travers une série de mesures s'échelonnant de septembre 2012 à septembre 2016 que la Commission Européenne a décidé le retrait progressif et irréversible du marché des lampes énergivores et contenant des éléments toxiques<sup>5</sup>.

### a. Les dispositifs d'éclairages

Aujourd'hui, lorsque nous voulons acheter une ampoule, nous avons le choix entre trois grandes familles : les lampes à incandescence et leur déclinaison à halogènes, les lampes à fluorescence et les lampes à LEDs.

#### **Les lampes à incandescence**

La lampe à incandescence traditionnelle, inventée en 1879 par Joseph Swan puis améliorée par les travaux de Thomas Edison, produit de la lumière en portant à incandescence un filament de tungstène par le passage d'un courant électrique (effet Joule). Certaines ampoules contiennent un gaz inerte (argon, krypton ou xénon) permettant d'accroître sa longévité. Un schéma du principe de fonctionnement d'une ampoule à incandescence est présenté en Figure 1<sup>6</sup>.



**Figure 1 : Schémas de principe d'une ampoule à incandescence classique.**

Cette technologie inventée il y a maintenant plus d'un siècle est de nos jours dépassée.

### **Les lampes à fluorescence**

Les lampes fluorescentes compactes (LFC) appelées plus communément « fluocompactes », « basse consommation » ou encore « à économie d'énergie » sont issues d'une amélioration ou d'une miniaturisation des tubes fluorescents dits tubes « néons » ou tubes fluos par abus de langage. Ces ampoules captent aujourd'hui l'attention de tous, à la fois par leurs bonnes capacités d'éclairage et leurs « basse consommation », mais aussi par les polémiques et les risques sanitaires présumés qui les accompagnent : production d'un champ magnétique, pollution au mercure, ...

Le fonctionnement (Figure 2) de ces lampes est basé sur le principe d'une décharge électrique entre deux électrodes qui, portées à l'incandescence, émettent des électrons. Ces derniers provoquent l'ionisation de l'atmosphère du tube composée du mélange de gaz argon et vapeur de mercure. Lors du retour à l'état fondamental des atomes de mercure, il y a émission d'un rayonnement ultraviolet (UV) principalement situé à 254 nm. Ce rayonnement UV est ensuite converti en lumière visible grâce à des poudres fluorescentes situées sur la paroi interne du tube. C'est le principe de la photoluminescence <sup>6</sup>.

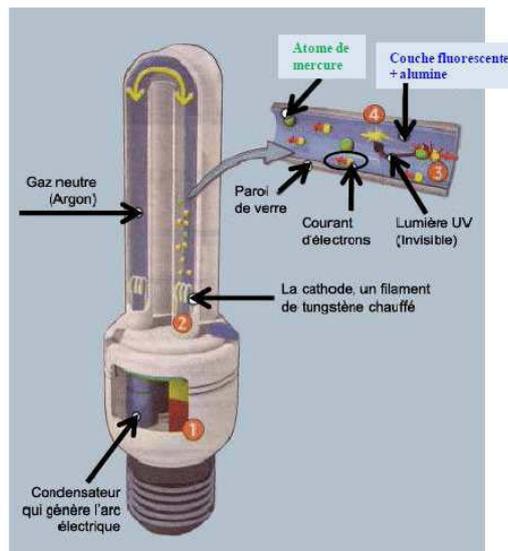


Figure 2 : Schémas de principe d'une LFC.

### Les lampes à LEDs

Une diode électroluminescente (DEL, en anglais light-emitting diode, LED) est un composant électronique permettant la transformation de l'électricité en lumière monochromatique.



Figure 3 : Schémas de l'architecture d'une LED commerciale <sup>7</sup>.

Un semi-conducteur fabriqué à partir de l'empilement de couches de différents matériaux et d'épaisseurs différentes constitue ce que nous pourrions appeler le moteur du composant en créant une jonction semi-conductrice qui émet de la lumière sous excitation électrique. Celui-ci est soudé sur un support qui est à la fois conducteur de courant et de chaleur, puis protégé par une couche de matériau transparent permettant de laisser passer la lumière émise (souvent un dôme de silicone dans le cas des LEDs de puissance).

Un luminophore doit également être intégré afin de convertir le rayonnement monochromatique de la LED en rayonnement polychromatique. Il existe plusieurs façons d'intégrer les luminophores dans l'architecture d'une LED, mais dans tous les cas, le luminophore est noyé dans un encapsulant, qui est, dans la majeure partie des cas, un polymère (résine époxy ou silicone).

## b. Les paramètres photométriques

Les dispositifs d'éclairage conduisant à l'émission de lumière blanche sont caractérisés par des paramètres photométriques. Ces derniers sont couramment utilisés dans le domaine de l'éclairage pour juger de la qualité de la source lumineuse. Parmi ces paramètres, nous trouvons l'indice de rendu des couleurs (IRC), la température de couleur (T(K)), les coordonnées trichromatiques ou encore l'efficacité lumineuse.

L'indice de rendu des couleurs caractérise l'aptitude qu'a une source à restituer les différentes couleurs des objets qu'elle éclaire. L'indice maximum, IRC = 100, correspond à une lumière blanche avec un spectre complet et continu de longueurs d'onde et qui restitue donc toutes les nuances de couleur; c'est l'IRC de la lumière du jour. Une source lumineuse « intérieure » doit toujours présenter un IRC supérieur à 80. La Figure 4 illustre cette notion.

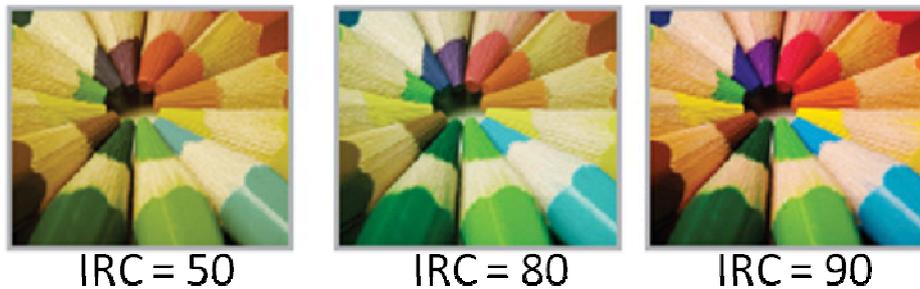


Figure 4 : Illustration de la notion d'indice de rendu des couleurs.

La température de couleur (T(K)) d'une source lumineuse caractérise la teinte du blanc. Elle décrit la couleur apparente émise et s'exprime en degrés Kelvin par référence au corps noir de Planck. Une teinte bleutée est dite « froide » tandis qu'une teinte jaunâtre sera dite « chaude ». La Figure 5 montre des sources lumineuses de différentes températures de couleur. La lumière du jour par temps clair présente une température de couleur de l'ordre de 5000K.

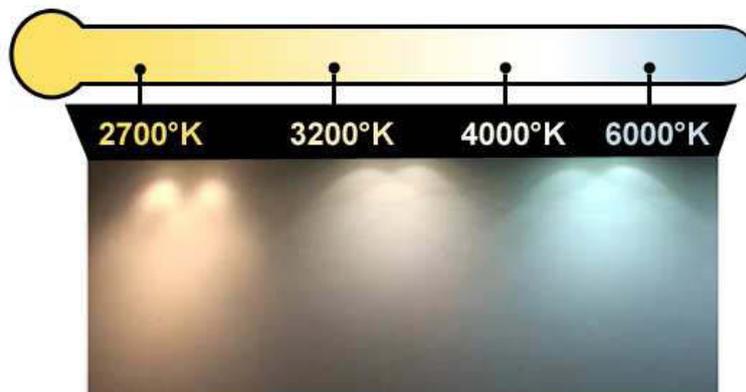
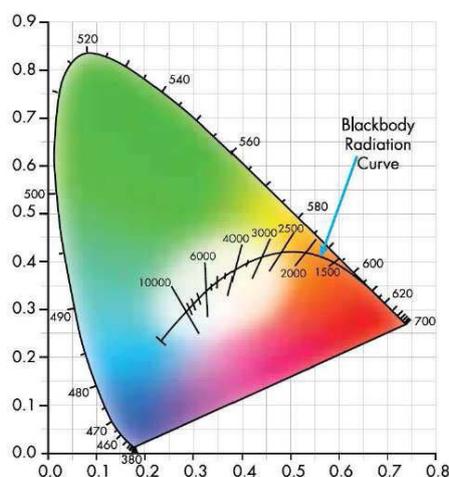


Figure 5 : Illustration de la notion d'indice de température de couleurs.

Les coordonnées trichromatiques permettent de définir les couleurs par les proportions de couleurs primaires (rouge, vert ou bleu) qu'elles contiennent en les plaçant sur le diagramme de chromaticité (Figure 6) défini en 1931 par la C.I.E (Commission Internationale de l'Eclairage). Les couleurs pures (radiations monochromatiques) sont disposées sur la périphérie courbe de l'espace tandis que les couleurs issues de mélanges sont placées à l'intérieur du diagramme. Le point de coordonnées (1/3;1/3) représente le blanc de référence. Le rayonnement émis par un corps noir est décrit par la loi de Planck dont l'appellation anglaise est « blackbody radiation curve ». Cette courbe permet le positionnement des températures de couleur sur le diagramme trichromatique.



**Figure 6 : Diagramme de chromaticité C.I.E 1931.**

Le rendement ou l'efficacité d'une source lumineuse est une caractéristique majeure. Ce paramètre permet de caractériser l'aptitude qu'a une source à transformer l'énergie électrique en énergie lumineuse. Ainsi, l'efficacité lumineuse quantifie ce que l'œil voit (lumen) sur ce que la source lumineuse consomme (Watt). Ce rapport est exprimé en lumen par Watt ( $\text{lm.W}^{-1}$ ).

Aujourd'hui, pour choisir une lampe, il est plus judicieux de se laisser guider par la mesure du flux lumineux exprimé en lumens ou par celle de l'efficacité lumineuse exprimée en lumens/watt. Plus ce chiffre est grand, plus la lampe émet de lumière pour la même consommation électrique (Tableau 1)

**Tableau 1 : Efficacité lumineuse des différents types de lampe de puissance équivalente à une lampe incandescente de 100W<sup>8</sup>.**

Incandescence classique	Halogène haute efficacité	Lampe fluo-compacte	Lampe à LED
12 lm/W	17 lm/W	67,5 lm/W	108 lm/W

Bien que moins utilisée que les paramètres précédemment définis, la luminance (en cd/m<sup>2</sup>) est également un paramètre important. Elle quantifie la lumière émise par une source étendue par unité de surface. Elle définit l'impression lumineuse perçue par un observateur qui regarde la source. Elle permet donc d'évaluer l'éblouissement. Une luminance élevée peut rendre l'installation particulièrement inconfortable pour l'utilisateur. Généralement, un travail approfondi sur l'optique permet de maîtriser la luminance du produit et d'améliorer le confort des utilisateurs.

### **c. Comparaison des différentes sources d'éclairage**

Bien que tous ces paramètres permettent de comparer les systèmes d'éclairage existants, les plus utilisés sont la consommation électrique, l'efficacité lumineuse l'IRC et le prix.

Les lampes à incandescence sont les plus énergivores (Figure 7) mais celles-ci ont été depuis 2009 progressivement retirées du marché Français pour être finalement interdite en septembre 2012 par l'Union Européenne. Désormais seules sont autorisées les lampes à incandescence halogène de classe A et B ou C (Tableau 2), et celles de classe C seront retirées du marché au 1<sup>er</sup> septembre 2016 <sup>1</sup>.

En substitution, les consommateurs ont pu se tourner vers les lampes fluo-compactes (ou lampe basse consommation, ou LFC) qui permettent des économies d'énergie significatives par rapport aux lampes à incandescence classiques (Figure 7). En quelques années seulement, les lampes fluocompactes se sont imposées dans la majorité des foyers et locaux professionnels. Pourtant, elles ne sont pas exemptes de critiques et de défauts.

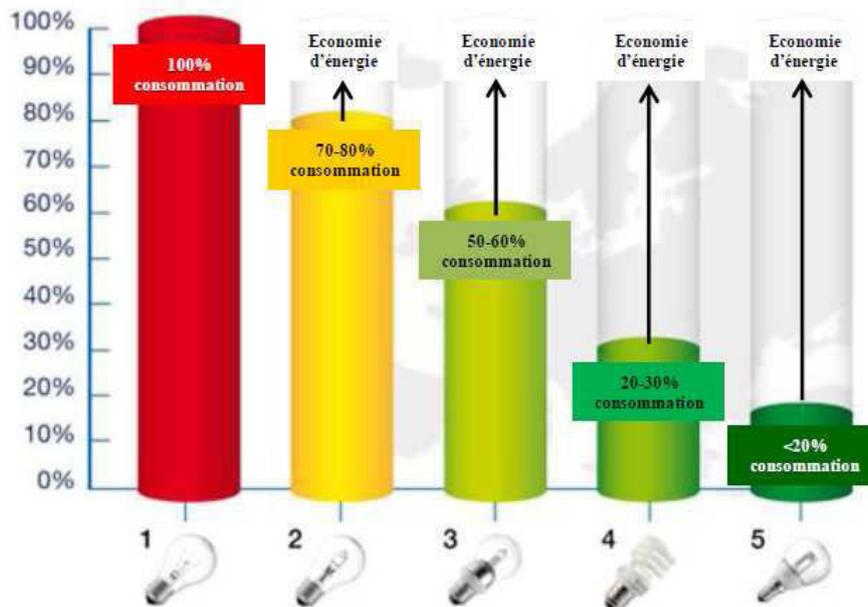
\*Certaines lampes ont une durée de vie limitée qui ne correspond pas aux annonces.

\*Certaines lampes ont une durée d'allumage importante qui peut dépasser la minute.

\*Elles émettent un rayonnement UV qui peut être préjudiciable pour certaines populations sensibles.

\*Elles contiennent toutes du mercure.

Aussi on se tourne vers d'autres solutions plus économes en énergie : les LEDs qui, comme le montre la Figure 7, conduisent aux économies d'énergie les plus significatives.



- 1: Ampoules à incandescence classiques  
 2: Ampoules à incandescence améliorées (classe énergétique C, lampes halogènes au xénon)  
 3: Ampoules à incandescence améliorées (classe énergétique B, lampes halogènes à revêtement infrarouge)  
 4: Lampe fluocompactes (LFC)  
 5: Diodes électroluminescentes (LED)

**Figure 7 : Illustration de la consommation en énergie des différents systèmes d'éclairage.**

Depuis la directive 98/11/CE de la commission du 27 janvier 1998 portant sur les « modalités d'application de la directive européenne 92/75/CEE du Conseil en ce qui concerne l'indication de la consommation d'énergie des lampes domestiques », l'emballage des ampoules doit afficher une échelle, qui établit une classification de A à G de l'efficacité énergétique de ces dernières (Tableau 2) <sup>5</sup>.

**Tableau 2 : Classement des différents types d'ampoules en fonction de leur classe énergétique.**

Classe énergétique	Efficacité	Type de lampe
<b>A</b>	$> 50 \text{ lm.W}^{-1}$	Tube fluorescent, LFC et LED
<b>B</b>	$21 < \text{lm.W}^{-1} < 51$	LFC et halogène performant
<b>C</b>	$16 < \text{lm.W}^{-1} < 20$	Halogène
<b>D</b>	$13 < \text{lm.W}^{-1} < 15$	Halogène peu performant
<b>E</b>	$11 < \text{lm.W}^{-1} < 13$	Incandescence
<b>F</b>	$9 < \text{lm.W}^{-1} < 11$	
<b>G</b>	$< 9 \text{ lm.W}^{-1}$	

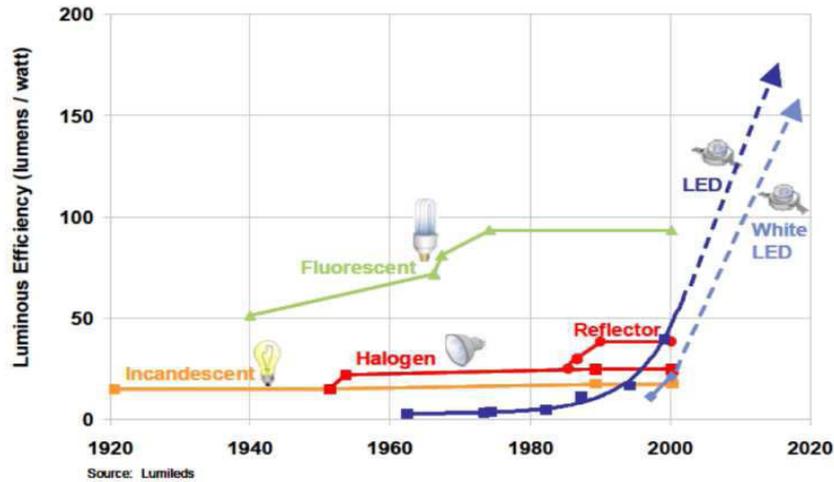
Si on compare les lampes à incandescence, halogènes, fluorescentes et les lampes à LED au travers de leurs paramètres photométriques (Tableau 3) <sup>1, 9</sup>, il apparaît clairement que les performances des lampes à LEDs dépassent largement celles des autres systèmes.

**Tableau 3 : Comparatif des caractéristiques des différents types de lampes.**

Lampe	Incandescente classique	Halogène haute efficacité	Basse consommation	LED
<b>Efficacité lumineuse (lumens/W)</b>	12	20	100	100-150
<b>Durée de vie (h)</b>	1 000	2 000-3 000	6 000-7 000	20 000-40 000
<b>IRC</b>	>95	>95	85	>90-95
<b>Prix (€)</b>	≈2,80 <sup>8</sup>	≈5 <sup>10*</sup>	≈10 <sup>11*</sup>	≈15 <sup>12*</sup>

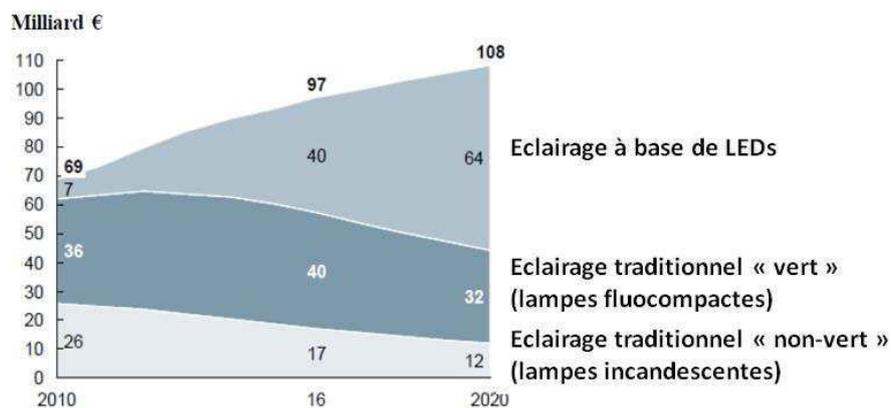
\*Prix relevés sur le site Castorama.fr le 13/04/2015 pour un lot de 2 ampoules émettant environ 1000 lumens de marque Philips.

L'évolution de l'efficacité lumineuse des différentes sources d'éclairage depuis 1920 est reportée en Figure 8 <sup>13</sup>. Comme le montre cette figure, l'efficacité des sources d'éclairage LEDs croit depuis les années 2000. C'est en 2000 que les LEDs de fortes puissances et les LEDs blanches sont apparues grâce à d'importants efforts de recherche et développement; depuis 2010 cette technologie permet d'afficher des efficacités lumineuses bien supérieures à celles des autres dispositifs d'éclairage.



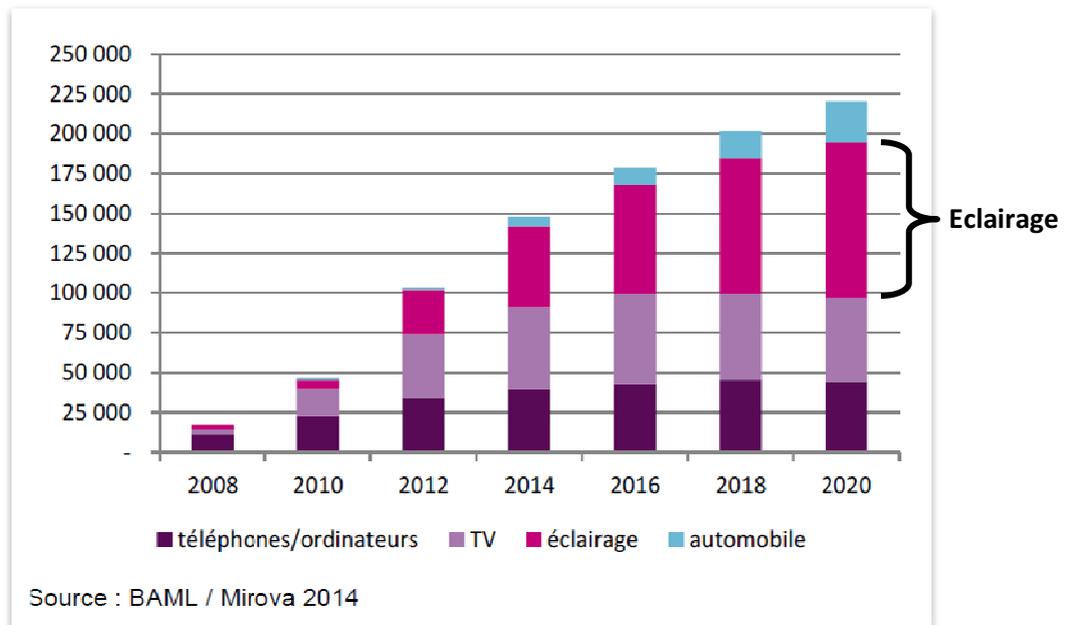
**Figure 8 : Evolution de l'efficacité lumineuse des différentes sources d'éclairages au cours du XX<sup>ème</sup> siècle.**

Cette évolution est confirmée par son développement rapide sur le marché de l'éclairage mondial (Figure 9). En effet, la part de marché des lampes à LEDs pour l'éclairage pourrait atteindre 45% d'ici à 2016 et 70% en 2020<sup>14</sup> alors que l'éclairage traditionnel utilisant des lampes fluocompactes (LFC) va perdre des parts de marché. La croissance du marché est conditionnée majoritairement par les baisses de prix des éclairages à LEDs comparé aux autres sources de lumière. La forte croissance actuelle des éclairages à LEDs s'explique principalement par une réduction drastique des coûts, notamment au niveau de l'encapsulation de la puce LED.



**Figure 9 : Evolution du marché global de l'éclairage.**

Les LEDs sont utilisées dans d'autres secteurs que l'éclairage. Comme le montre la Figure 10, elles sont également utilisées dans le cadre du retro-éclairage des écrans de téléphones et d'ordinateurs, des télévisions, dans les automobiles, ...<sup>15</sup>



**Figure 10 : Croissance du marché des LEDs par application.**

Malgré cet avenir florissant, cette technologie possède quelques inconvénients qui limitent sa progression sur le marché de l'éclairage domestique. Ces inconvénients peuvent se résumer rapidement comme suit :

- Un indice de rendu de couleur trop faible pour l'éclairage domestique intérieur
- Une température de couleur qui varie au cours de la vie du système
- Un prix élevé (Tableau 3).

#### **d. Les LEDs**

##### **Les LEDs et la génération de la lumière blanche**

Intéressons nous maintenant à la question suivante : comment obtenir de la lumière blanche à partir de LEDs ?

Il est possible de classer les LEDs selon leur spectre lumineux ou selon leur puissance :

- Selon leur spectre lumineux : on peut distinguer les LEDs de couleur dont le spectre est quasiment monochromatique, des LEDs blanches dont le spectre est constitué de plusieurs longueurs d'onde. La technologie la plus utilisée actuellement pour produire de la lumière blanche avec des LEDs consiste à coupler une fine couche de luminophore jaune et une LED bleue.
- Selon leur puissance : on peut distinguer les LEDs de faible puissance, inférieure à 1 W qui sont utilisées par exemple comme voyant lumineux sur les appareils

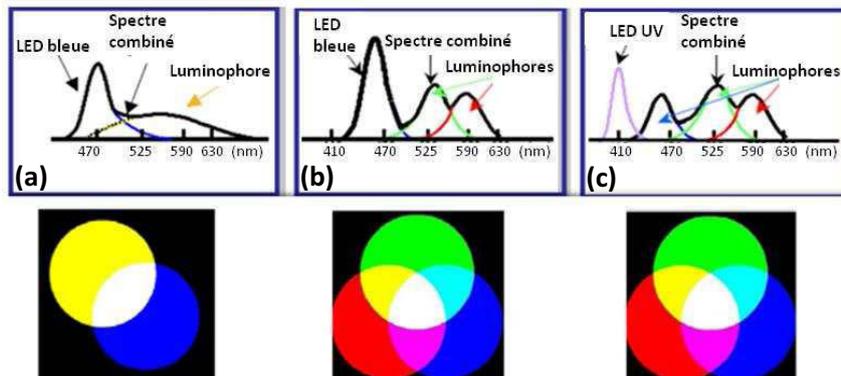
électroménagers, des LEDs de forte puissance, supérieures à 1 W, supportant des courants plus importants (jusqu'à 5 ampères), et fournissant davantage de lumière (jusqu'à 200 lumens/W).

Les LEDs sont à la base des semi-conducteurs, à savoir du nitrure de gallium (GaN) pour les LEDs bleues ou vertes, ou du phosphore ou arséniure de gallium (GaP, GaAs, ...) pour les LEDs ambres ou rouges.

En mélangeant trois LEDs de couleurs rouges, vertes et bleues, on arrive, comme en télévision, à procurer une sensation de lumière blanche. Bien qu'intéressante par la souplesse qu'elle procure en terme d'ajustement de teinte ou de température de couleur, cette technique est en revanche assez onéreuse du fait de l'électronique de contrôle qu'elle requiert. Plus important encore, la qualité colorimétrique traduite par l'IRC de ce type d'éclairage est médiocre.

Une meilleure façon de produire de la lumière blanche consiste à associer une LED bleue ou UV et un ou plusieurs luminophores. La Figure 11 illustre quelques associations possibles.

La grande majorité des LEDs blanches actuellement commercialisés est basée sur le système puce bleue + luminophore. Dans ce type de système, la puce est en nitrure de gallium (GaN) ou en nitrure de gallium et d'indium (InGaN) et émet de la lumière monochromatique à une longueur d'onde voisine de 460 nm. Une partie de ce rayonnement bleu est absorbé par un luminophore qui va réémettre une lumière jaune polychromatique. La superposition de cette lumière émise et de celle de la LED qui n'a pas été absorbée permet de produire de la lumière blanche. Le luminophore jaune actuellement utilisé dans les LEDs blanches commerciales est un aluminat d'yttrium dopé par l'ion cérium trivalent : le YAG :Ce<sup>3+</sup>.



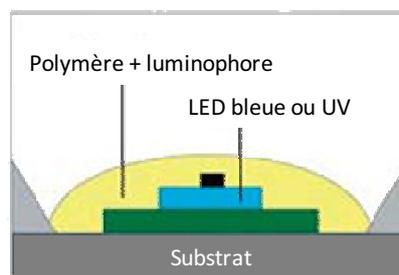
**Figure 11 : Comment obtient-on de la lumière blanche à partir d'une LED (bleue ou UV) et de luminophores.**

Depuis les premiers produits à la qualité de blanc et à l'homogénéité de faisceau toute relative, la qualité des LEDs blanches s'est beaucoup améliorée grâce notamment à

l'élargissement de la gamme des luminophores utilisés et à des techniques de mise en œuvre plus sophistiquées. Initialement, d'un blanc bleuté particulièrement froid, des LEDs utilisant plusieurs luminophores produisent désormais également des blancs chauds. La recherche se poursuit pour améliorer encore la qualité colorimétrique des LEDs blanches. L'objectif visé est un spectre coloré proche de celui du corps noir entre 3000 (blanc chaud) et 6000 K (blanc froid) afin d'améliorer l'IRC en s'approchant de 100.

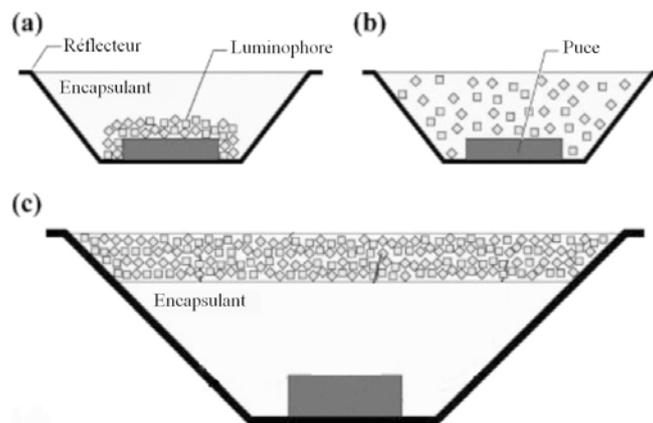
### **L'intégration des luminophores dans les LEDs blanches**

Comme nous venons de le voir, pour émettre de la lumière blanche, une LED doit être recouverte par un luminophore encapsulé dans une matrice polymère (Figure 12).



**Figure 12 : Représentation schématique d'une LED blanche <sup>16</sup>.**

Il existe plusieurs façons d'incorporer le luminophore dans l'architecture des LEDs. Les différentes possibilités sont regroupées en Figure 13.



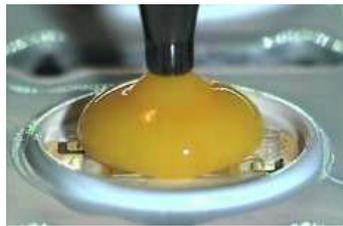
**Figure 13 : Illustration des différentes manières d'intégrer les luminophores dans une LED :  
a) Directement sur la puce, b) Mélangés à l'encapsulant, c) En « remote phosphor » <sup>17</sup>.**

Le luminophore peut être :

- Déposé directement sur la puce, (Figure 13a). Utilisée depuis le début des années 2010, cette technique consiste à recouvrir directement la puce avec une fine couche de luminophore pulvérulent. Un encapsulant est ensuite coulé sur l'ensemble afin de fixer la poudre et de protéger le tout. Cette technique permet

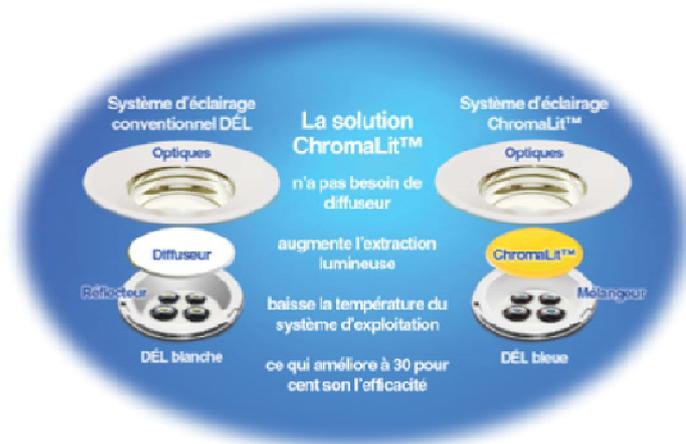
de limiter la quantité de matériaux utilisés, d'améliorer le contrôle de l'épaisseur de la couche de luminophore ainsi que de gagner du temps de production. Une lentille sera nécessaire pour compléter le dispositif.

- Mélangés dans l'encapsulant (Figure 13b). Cette technique est couramment utilisée car elle est facile à mettre en œuvre (Figure 14). Le luminophore est mélangé dans l'encapsulant sous forme liquide. Les encapsulants généralement utilisés sont des silicones ou des résines époxy. Une lentille vient compléter le système afin d'améliorer l'extraction de la lumière (Figure 15).



**Figure 14 : Dépôt de l'encapsulant contenant le luminophore directement sur la puce.**

- Mélangé dans l'encapsulant et éloigné de la puce semi-conductrice (« Remote-phosphor ») (Figure 13c). Cette technique a été utilisée notamment par Intematix sur ses systèmes d'éclairage ChromaLit™ (Figure 15). Au lieu d'associer directement le luminophore à la puce, le luminophore est associé à un substrat rigide et est déporté de la puce semi-conductrice. Ce type de système permet d'améliorer l'efficacité des sources d'éclairage, en protégeant le luminophore de la chaleur dégagée par la puce et permet aussi d'améliorer sa stabilité dans le temps.



**Figure 15 : Comparaison des systèmes d'éclairages à LEDs classique et de la technologie ChromaLit™.**

D'autres fabricants se sont tournés vers cette solution comme l'illustre la Figure 16.



**Figure 16 : Exemple d'utilisation de la technique luminophore déporté.  
(Gauche) Une solution proposée par Genesis Photonics,  
(Droite) Un système Philips.**

Pour qu'une LED soit performante, il faut qu'elle soit bien intégrée, cela passe par la maîtrise :

- De l'alimentation électrique : une LED requiert une alimentation adaptée et de qualité sans quoi ses performances sont fortement dégradées (durée de vie, flux lumineux, rendement).
- De l'optique : l'utilisation de LED pour des applications d'éclairage nécessite un contrôle de la lumière au travers d'une optique.
- De la dissipation thermique : les LEDs sont des composants qui chauffent et une bonne gestion thermique est indispensable pour assurer le maintien de leur température de jonction (zone du semi-conducteur où se produit l'émission de photons) à un niveau acceptable.
- De la dépréciation de la durée de vie et du flux lumineux : la durée de vie d'une LED, comme toute source lumineuse, est un critère déterminant pour son bilan économique.

Dans le cas de LEDs de forte puissance accolées, comme c'est le cas des lampes présentées en Figure 17, des températures de jonctions de 150°C peuvent être atteintes. Aussi, il convient pour garantir une stabilité des performances dans le temps (T(K), IRC, rendement) de s'intéresser à la durabilité du ou des luminophores et de leur encapsulant dans les conditions d'usage (longueur d'onde d'excitation, température).



**Figure 17 : Différents systèmes d'éclairage basés sur les LEDs blanches.**

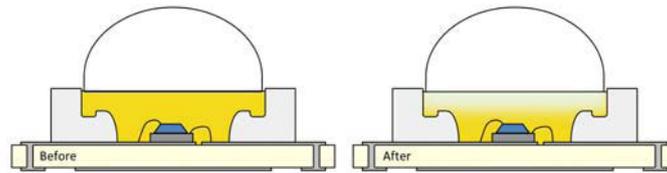
L'éclairage LEDs ne cesse de progresser et devrait dans les années à venir, grâce aux efforts en R&D, pénétrer le marché de l'éclairage grand public. Les travaux de Isamu Akasaki, Hiroshi Amano, et Shuji Nakamura, qui ont reçu le prix de nobel de physique en 2014 pour leurs travaux sur les LEDs bleues, devraient permettre d'avancer encore sur les performances de ces systèmes.

**La variation de la qualité de la lumière émise par les LEDs au cours de leur utilisation : une limite à l'éclairage à base de LEDs ?**

Comme nous l'avons énoncé précédemment, une des limites des systèmes d'éclairage à base de LEDs est la variation de l'indice de rendu des couleurs et de la température de couleur au cours de leur utilisation. Ce problème se pose surtout pour certaines applications précises telles que l'éclairage d'œuvres d'art, ou lorsque les systèmes d'éclairage situés côte à côte évoluent différemment. En effet, pour l'éclairage domestique, il est plus difficile de se rendre compte de telles évolutions.

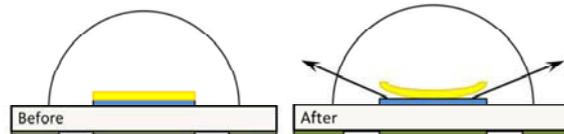
Bien que faisant l'objet de peu de publications scientifiques, une étude <sup>18</sup> réalisée pour le programme « Solid State Lighting » du « U.S. Department of Energie » a mis en évidence plusieurs phénomènes pouvant entraîner une modification des paramètres photométriques de systèmes d'éclairage à LEDs. D'après cette étude, la modification des paramètres photométriques de systèmes d'éclairage à base de LEDs peut provenir de :

- La sédimentation du luminophore au sein du silicone d'encapsulation (Figure 18). Ce phénomène a été observé dans des systèmes issus des premières générations qui étaient réalisés avec des silicones dits « mous ».



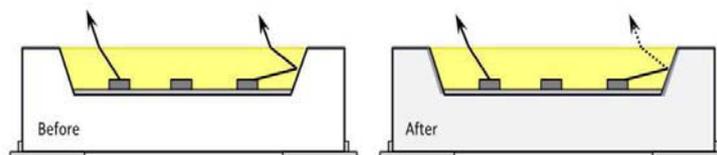
**Figure 18 : Illustration de la sédimentation des luminophores <sup>18</sup>.**

- La délamination entre la couche de luminophore et la puce (Figure 19) lorsque la LED est fabriquée dans la configuration présentée en Figure 13a.



**Figure 19 : Illustration de la délamination entre la couche de luminophore et la puce <sup>18</sup>.**

- Modifications physiques et chimiques des réflecteurs (Figure 20). Le polymère utilisé pour ces réflecteurs est généralement du polyphthalamide qui est connu pour subir des modifications de couleur lorsqu'il est soumis à des radiations de courte longueur d'onde et à des températures élevées <sup>18</sup>. Une autre étude réalisée sur des réflecteurs en PET a également montré des modifications de la réflectance du PET lors d'un vieillissement à 85°C sous irradiation bleue <sup>19</sup>.



**Figure 20 : Illustration des modifications des réflecteurs <sup>18</sup>.**

- La variation d'absorbance des optiques. Généralement réalisées en résine époxy <sup>18</sup>, ou polycarbonate <sup>20</sup>, plus rarement en PMMA, ces optiques peuvent jaunir sous irradiation bleue ou UV. Celles en PMMA n'ont cependant pas montré de jaunissement <sup>20</sup>.

L'influence de la dégradation du polymère sur les propriétés d'émission de lumière du luminophore encapsulé n'a pas, à notre connaissance, été encore reportée. C'est sur ce point que porte ce travail.

### III. Les luminophores pour l'éclairage

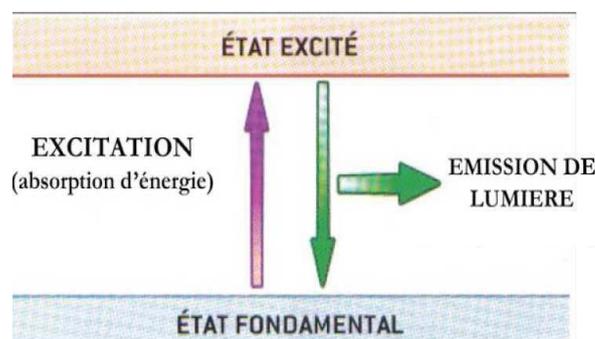
Dans le cadre de ce travail de thèse, comme nous l'avons indiqué en préambule, nous nous sommes intéressés à l'association LED et luminophore pour produire de la lumière blanche ou de couleur. Aussi, il convient de définir, dans un premier temps, la notion de luminophore.

#### a. Qu'est-ce qu'un luminophore ?

Un luminophore est une substance qui peut absorber de l'énergie fournie par une source excitatrice (UV, Visible, Rayon X, ...) et la restituer sous forme d'émission lumineuse.

La luminescence rassemble les notions de fluorescence et de phosphorescence. Dans le cas de la fluorescence, l'émission de lumière cesse avec l'arrêt de la source d'excitation. Dans le cas de la phosphorescence, cette émission de lumière perdure après l'arrêt de la source d'excitation.

D'un point de vue mécanistique, on peut traduire ces phénomènes comme suit : l'absorption d'énergie se traduit par le passage d'un électron de son état fondamental vers un état de plus haute énergie dit « état excité ». Le retour à l'état fondamental s'accompagne de l'émission de photons (Figure 21).



**Figure 21 : Principe de la luminescence.**

Un luminophore est constitué par un couple matrice hôte- ions dopants. La matrice hôte peut être de différente nature : organique, inorganique ou hybride. Le dopant est choisi parmi des ions de terres rares  $Tb^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ ,  $Ce^{3+}$ ,  $Eu^{2+}$ , ... ou des ions de transitions  $Mn^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ , ...

En jouant sur le couple matrice hôte-ions dopants, il est possible de générer une large palette de couleur couvrant l'ensemble des couleurs du spectre électromagnétique.

Dans le cadre de mon travail de thèse, je me suis intéressé à un luminophore inorganique, un borate d'yttrium activé par l'ion europium trivalent de formulation  $Y_3BO_6 :Eu^{3+}$ .

## **b. Les luminophores pour l'éclairage LED**

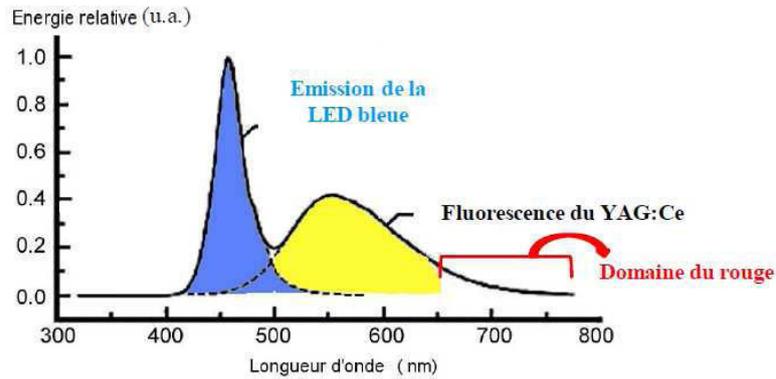
Pour être utilisés dans les dispositifs d'éclairage à base de LED, les luminophores doivent répondre à un certain nombre de critères. Tout d'abord, ils doivent :

- Absorber le rayonnement monochromatique de la LED et réémettre de la lumière visible qui, combinée avec celle de la LED ou d'autres luminophores, va conduire à l'émission de lumière désirée. Dans le cas de l'émission de lumière blanche, on cherchera à atteindre un IRC > 90.
- Posséder de bons rendements de conversion.
- Présenter une émission stable thermiquement.

Ces critères dont la liste ci-dessus n'est pas exhaustive, font que bien qu'il existe des centaines de combinaisons matrices hôtes-ions dopants, seulement une poignée sont utilisés comme luminophore dans l'éclairage à LEDs.

## **c. Etat de l'art sur l'association LED bleue, ou UV, avec des luminophores**

Comme dit précédemment, l'association LED bleue (GaN) et luminophore jaune est la méthode la plus répandue pour l'obtention de LED blanche. Le luminophore jaune le plus utilisé dans les dispositifs commerciaux est l'aluminate  $Y_3Al_5O_{12}$  dopé au  $Ce^{3+}$ , plus communément appelé YAG:Ce (Yttrium Aluminum Garnet en anglais, Garnet signifiant Grenat). Ce matériau présente une large bande d'absorption localisée dans le bleu, caractéristique de la transition  $4f \rightarrow 5d$  de l'ion  $Ce^{3+}$  dans la matrice YAG<sup>21</sup>. Dans la plupart des matrices l'émission du  $Ce^{3+}$  se situe dans la région spectrale bleue ou UV, tandis que dans le cas de la matrice YAG cette émission est décalée dans le vert/jaune sous l'effet du champ cristallin. Elle conduit alors à une émission jaune (centrée vers 550 nm) se combinant très bien avec la lumière bleue de la LED (~460 nm) pour générer de la lumière blanche<sup>22</sup>. Au final, on enregistre le spectre d'émission global représenté en Figure 22.



**Figure 22 : Spectre global d'une diode blanche obtenue par la combinaison LED bleue + YAG :Ce<sup>3+</sup>.**

A la vue de ce spectre d'émission, on se rend compte que cette association LED bleue/YAG :Ce présente un manque de contribution spectrale dans le domaine du rouge ( $650 < \lambda < 750$  nm). Ce manque de composante rouge se répercute sur l'IRC, de l'ordre de 75, insuffisant pour une application éclairage (domestique en particulier) qui requiert un IRC > 80, mais aussi sur des faiblesses au niveau de la température de couleur (trop froide)<sup>23-24</sup>. Plusieurs solutions peuvent être envisagées pour déplacer le spectre global vers les plus grandes longueurs d'onde afin d'améliorer l'IRC et la température de couleur.

Il est possible par exemple de travailler sur la formulation de la matrice  $Y_3Al_5O_{12}$ . Une substitution de l'yttrium ( $Y^{3+}$ ) par du terbium ( $Tb^{3+}$ )<sup>25</sup> ou du gadolinium ( $Gd^{3+}$ )<sup>26</sup> conduit à un « élargissement » de l'émission vers les plus grandes longueurs d'onde. Un autre type de modification mentionné dans la littérature consiste à réaliser une double substitution de l'aluminium ( $Al^{3+}$ ) par du silicium et du magnésium ( $Si^{4+}-Mg^{2+}$ ) et conduit à un décalage encore plus important vers les grandes longueurs d'onde (aux alentours de 600 nm)<sup>27-28</sup>. Une autre possibilité permettant d'améliorer la contribution dans le rouge ne consiste plus à décaler le maximum d'émission mais à ajouter une composante rouge « réelle » en travaillant sur les dopants de la matrice. Un co-dopage de l'yttrium par du cérium et du praséodyme ( $Ce^{3+}/Pr^{3+}$ ) permet l'obtention d'un pic intense additionnel localisé vers 610 nm provenant d'un transfert d'énergie  $Ce^{3+} \rightarrow Pr^{3+}$ <sup>25, 29</sup>. Un co-dopage cérium-chrome peut aussi être envisagé ( $Ce^{3+}/Cr^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$  substituant  $Al^{3+}$ ) et implique alors une émission dans le rouge, entre 675 et 725 nm, dû à un transfert d'énergie  $Ce^{3+} \rightarrow Cr^{3+}$ <sup>30</sup>. Des essais de tri-dopage cérium, praséodyme et chrome ( $Ce^{3+}/Pr^{3+}/Cr^{3+}$ ) ont également été testés<sup>31</sup>.

Les solutions présentées précédemment et récapitulées dans le Tableau 4 permettent bien d'accroître la contribution dans le domaine du rouge et donc l'IRC. Cependant cette

amélioration se fait au détriment du rendement lumineux ; ainsi, il est nécessaire de trouver d'autres alternatives.

**Tableau 4 : Solutions pour exalter l'IRC de la matrice YAG :Ce en augmentant l'émission rouge.**

	Co-dopage	Substitution de X par Z		Propriétés obtenues			[Réf]
		X	Z	Coordonnées trichromatiques	IRC	Rendement lumineux (lum/W)	
Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> :Ce <sup>3+</sup>		Y <sup>3+</sup>	Tb <sup>3+</sup>	0,322 ; 0,326	80	28	25
		Y <sup>3+</sup>	Gd <sup>3+</sup>				26
		Al <sup>3+</sup>	Si <sup>4+</sup> -Mg <sup>2+</sup>	0,540 ; 0,456	71	323	27-28
	Pr <sup>3+</sup>			0,296 ; 0,322	82	13,7	25, 29
	Cr <sup>3+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Cr <sup>3+</sup>				30
	Pr <sup>3+</sup> /Cr <sup>3+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	0,297 ; 0,332	81,4	84,3	31

D'autres luminophores jaunes, pouvant être couplés avec une LED bleue, ont donc été développés afin de remplacer le YAG :Ce. On peut citer par exemple des borates (Sr<sub>3</sub>B<sub>2</sub>O<sub>6</sub> :Eu<sup>2+</sup> <sup>26</sup>) ou encore des silicates (Ca<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> :Eu<sup>2+</sup> <sup>32</sup>, Sr<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> :Eu<sup>2+</sup> <sup>33</sup>) voire même un mélange de deux luminophores jaunes (YAG :Ce avec Sr<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub> :Eu<sup>2+</sup> <sup>34</sup>).

D'une manière générale, pour contrer la déficience en rouge dans le spectre global LED bleue/luminophore jaune, il peut aussi être envisagé de mélanger le luminophore jaune avec un autre luminophore émettant dans le rouge : des nitrures <sup>35-36</sup> de formulation M<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub> :Eu<sup>2+</sup> (M=Ca,Sr,Ba) <sup>37</sup> ou Sr<sub>x</sub>Ca<sub>1-x</sub>AlSiN<sub>3</sub> :Eu<sup>2+</sup> <sup>38</sup> sont souvent employés. Aussi ces nitrures peuvent être utilisés en tant que luminophore vert dans une autre association possible permettant l'obtention de LED blanche : le couplage LED bleue (GaN) et luminophores vert et rouge, deuxième possibilité d'association présentée à la Figure 11 <sup>35</sup>. Mueller-Mach *et al.* <sup>39</sup> ont préparé des LEDs blanches de forte efficacité avec un IRC de l'ordre de 90 en mélangeant les nitrures Sr<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub> :Eu<sup>2+</sup> et SrSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> :Eu<sup>2+</sup> émettant dans le rouge et dans le vert respectivement. Il est également possible de mélanger un oxynitride émettant dans le vert Sr<sub>3</sub>Si<sub>13</sub>Al<sub>3</sub>O<sub>2</sub>N<sub>21</sub> :Eu<sup>2+</sup> avec un silicate (Ca,Sr)SiO<sub>4</sub> :Eu<sup>2+</sup> émettant dans le rouge et d'atteindre ainsi un IRC = 87 <sup>40</sup>.

Setlur *et al.* <sup>41</sup> ont étudié une autre famille de composés : les fluorures et oxyfluorures. En combinant un oxyfluorure ((Sr,Ca)<sub>3</sub>(Al,Si)O<sub>4</sub>(F,O) :Ce<sup>3+</sup>) émettant dans le domaine du jaune-vert, un fluorure (K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> :Mn<sup>4+</sup>) émettant dans le rouge et une LED bleue, ils ont obtenu un blanc chaud (3088K) avec un IRC de 90.

Une autre solution, pour obtenir de la lumière blanche de bonne qualité, est de coupler une LED UV avec un mélange de luminophores. Chadeyron *et al.*<sup>2, 42</sup> ont montré qu'il est possible d'obtenir un IRC supérieur à 92 en couplant trois luminophores : le BAM :Eu<sup>2+</sup> (bleu), le Y<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub> :Tb<sup>3+</sup> (vert) et Y<sub>3</sub>BO<sub>6</sub> :Eu<sup>3+</sup> (rouge), ou des complexes hybrides organo-alkoxysilanes de Tb<sup>3+</sup> et Eu<sup>3+</sup> (rouge).

Huang *et al.*<sup>43</sup> ont développé un luminophore dont l'émission peut être ajustée du jaune au vert selon les caractéristiques désirées : Ca<sub>9</sub>La(PO<sub>4</sub>)<sub>7</sub> dopé Eu<sup>2+</sup> et Mn<sup>2+</sup>. En combinant ce luminophore avec le BAM :Eu<sup>2+</sup> (bleu) et une LED UV, ils ont obtenu un système possédant un IRC de 92 et une température de couleur de 4500K.

Le Tableau 5 regroupe quelques exemples de luminophores, et d'association de luminophores, qui, associés avec une diode bleue ou UV, permettent de produire de la lumière blanche.

**Tableau 5 : Luminophores permettant d'obtenir une lumière blanche en étant associés avec une LED bleue ou UV.**

LED	Rouge	Jaune	Vert	Bleu	Propriétés obtenues	[Réf]
Bleue		Sr <sub>3</sub> B <sub>2</sub> O <sub>6</sub> :Eu <sup>2+</sup>			(x,y)=(0,340 ;0,372), IRC=75, 3664K ; (x,y)=(0,287 ;0,314), IRC=77, 4905K	44
		Ca <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> :Eu <sup>2+</sup>				26
		Sr <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> :Eu <sup>2+</sup>				33
		Sr <sub>3</sub> SiO <sub>5</sub> :Eu <sup>2+</sup> + YAG :Ce			(x,y)=(0,328 ;0,334), IRC=76, 5716K	34
		M <sub>2</sub> Si <sub>5</sub> N <sub>8</sub> :Eu <sup>2+</sup> (M = Ca,Sr,Ba)				37
		Sr <sub>x</sub> Ca <sub>1-x</sub> AlSiN <sub>3</sub> :Eu <sup>2+</sup>				38
		(Ca,Sr)SiO <sub>4</sub> :Eu <sup>2+</sup>		Sr <sub>3</sub> Si <sub>13</sub> Al <sub>3</sub> O <sub>2</sub> N <sub>21</sub> :Eu <sup>2+</sup>		IRC=87, 5716K
	K <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub> :Mn <sup>4+</sup>	YAG :Ce	YAG :Pr		(x,y)=(0,43 ;0,40), IRC=91, 3124K	2
		(Sr,Ca) <sub>3</sub> (Al,Si)O <sub>4</sub> (F,O) :Ce <sup>3+</sup>			IRC=90, 3088K	41
UV	Y <sub>3</sub> BO <sub>6</sub> :Eu <sup>3+</sup>		Y <sub>3</sub> Ga <sub>5</sub> O <sub>12</sub> :Tb <sup>3+</sup>	BAM :Eu <sup>2+</sup>	(x,y)=(0,40 ;0,37), IRC=92,9 3492K	2
	Hybride organo-alkoxysilanes Eu <sup>3+</sup> , Tb <sup>3+</sup>		Y <sub>3</sub> Ga <sub>5</sub> O <sub>12</sub> :Tb <sup>3+</sup>	BAM :Eu <sup>2+</sup>	(x,y)=(0,30 ;0,30), IRC=92,5, 7893K	2, 42
		Ca <sub>9</sub> La(PO <sub>4</sub> ) <sub>7</sub> :Eu <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup>		BAM :Eu <sup>2+</sup>	IRC=92, 4500K	43

Il existe donc une « multitude » de possibilités permettant de générer de la lumière blanche à partir d'une LED bleue GaN. La difficulté est alors de trouver le bon compromis entre longueur d'onde émise par la LED, luminophores, IRC, rendement lumineux et température de couleur - paramètres à optimiser en fonction de l'application visée. Il est également nécessaire de s'intéresser à la durabilité de ces matrices dans les conditions d'usage. Les

acteurs du marché garantissent des durées de vie de 50 000h pour des LEDs de qualité (soit 5,7 années en fonctionnement permanent 24h/24).

Pour déterminer la durée de vie d'une LED, il importe de faire la distinction entre l'échec paramétrique (chute du flux lumineux) et l'échec catastrophique (défaillance réelle de la LED). Quand un fabricant parle d'une durée de vie L70, il entend le temps au cours duquel un pourcentage déterminé de LEDs chute à 70% du flux lumineux initial. Ce pourcentage de LEDs est indiqué par B (B50 représente 50%). Pour déterminer la durée de vie, on ne tient toutefois pas compte de la défaillance potentielle de certaines LED. Celles-ci sont éliminées du test. Pourtant, pour l'utilisateur, une LED défectueuse a également sa pertinence. Quand la durée de vie est déterminée en tenant compte également des LEDs défectueuses, il est question de durée de vie F. Normalement, celle-ci sera donc plus basse que la durée de vie B. ainsi, par ex L70F10 est une estimation statistique de la durée de vie d'une LED telle que 90% des LEDs testées émettent plus de 70% du flux lumineux initial ou ne connaissent pas une défaillance pour une autre raison. La durée de vie L peut être considérée comme une indication sur la durabilité, et la durée de vie F, une indication sur la fiabilité. Les normes et recommandations internationales favoriseront et même imposeront de plus en plus l'utilisation de la définition F de la durée de vie des LEDs. Aussi, il convient de s'intéresser à la durabilité des différents composants d'un dispositif d'éclairage LED.

Dans le cadre de ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés à l'évolution des performances optiques du luminophore  $Y_3BO_6:Eu^{3+}$  (luminophore rouge), encapsulé dans une matrice polymère, sous excitation LED UV commerciale. Ce luminophore rouge, excitable dans l'UV, associé à d'autres luminophores est susceptible de générer de la lumière blanche. Mais attention, l'objectif de ce travail de thèse n'est pas de proposer une formulation de luminophores conduisant à l'émission de lumière blanche, mais bien de s'intéresser à la compréhension de l'évolution des propriétés optiques de ce composite polymère/luminophore lorsqu'il est excité par une LED UV.

#### **d. Propriétés de la matrice $Y_3BO_6:Eu^{3+}$**

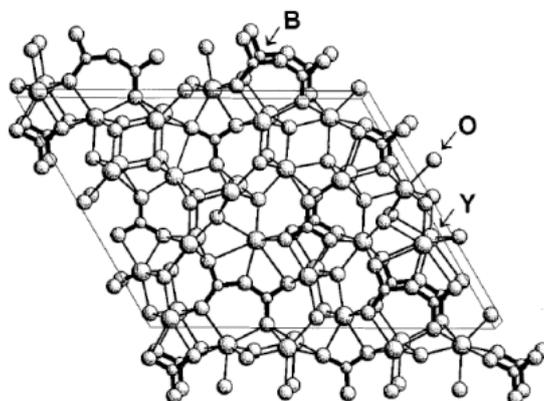
Nous allons maintenant nous intéresser aux propriétés structurales et optiques de la matrice  $Y_3BO_6:Eu^{3+}$  ainsi qu'aux voies de synthèses permettant de l'obtenir. La voie de synthèse utilisée dans le cadre de ce travail, « la voie Pechini » sera plus particulièrement détaillée.

Des travaux antérieurs ont montré que la matrice  $Y_3BO_6:Eu^{3+}$  caractérisée par une émission de couleur rouge saturée, peut être excitée par des LEDs commerciales à différentes longueurs

d'onde d'excitation bleue et UV, et de ce fait conduire après association avec d'autres luminophores à une lumière blanche avec un haut IRC <sup>2</sup>. Comme nous l'avons dit précédemment,  $Y_3BO_6$  dopé  $Eu^{3+}$  a été choisi comme luminophore modèle. Ce luminophore rouge présente des avantages pour cette étude, en effet, il est facile à synthétiser grâce à une méthode dérivée de la méthode Pechini, et offre de bonnes propriétés de luminescence permettant des caractérisations aisées

### **Structure de la matrice $Y_3BO_6$**

*Lin et al.* <sup>45</sup> ont déterminé la structure cristalline de la matrice  $Y_3BO_6$ . Elle présente une structure (Figure 23) monoclinique et appartient au groupe d'espace Cm avec les paramètres de maille suivants :  $a = 18,1662 \text{ \AA}$ ,  $b = 3,6516 \text{ \AA}$ ,  $c = 13,9775 \text{ \AA}$  et  $\beta = 119,75^\circ$ .



**Figure 23 : Schéma de la structure cristalline de  $Y_3BO_6$  projetée selon l'axe b <sup>45</sup>.**

Cette étude menée par *Lin et al.* <sup>45-46</sup> permet de montrer que la composition exacte correspondant à cette structure cristalline est  $Y_{17,33}(BO_3)_4(B_2O_5)_2O_{16}$ . La présence des deux types de groupement borate ( $BO_3$  et  $B_2O_5$ ) a été confirmée par spectroscopie infrarouge dans plusieurs études.

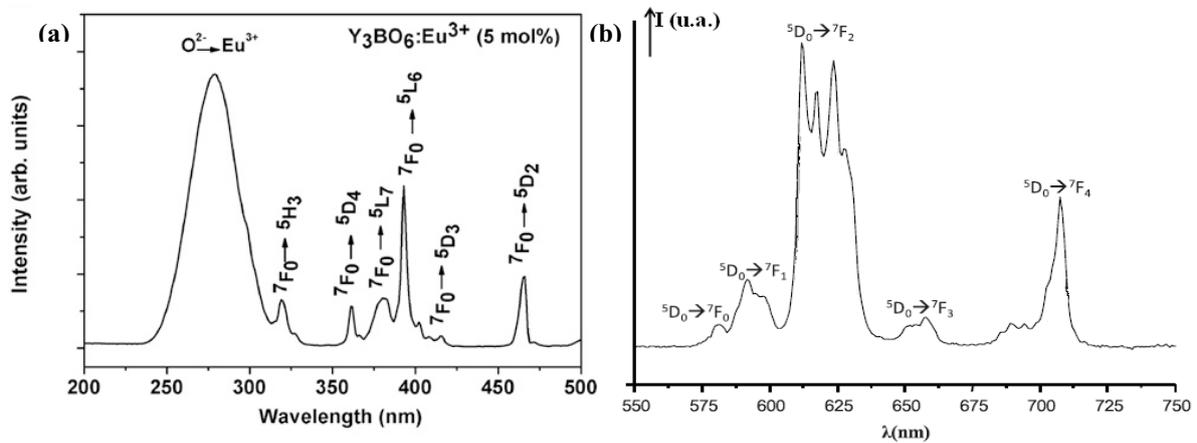
Dans cette structure l'ion  $Y^{3+}$  occupe huit positions cristallographiques indépendantes de symétrie Cs <sup>46</sup>. Lors du dopage par l'ion  $Eu^{3+}$ , ce dernier se positionne sur les sites occupés par l'ion  $Y^{3+}$  de façon aléatoire <sup>2,45</sup>. L'ion europium trivalent a été choisi comme dopant de la matrice  $Y_3BO_6$  pour ses propriétés de luminescence rouge, mais également pour ses propriétés de sonde structurale <sup>47</sup>.

### **Propriétés optiques de la matrice $Y_3BO_6:Eu^{3+}$**

Les premières études sur la matrice  $Y_3BO_6:Eu^{3+}$  ont été réalisées en 1997 par *Lin et al* et *Chadeyron et al.* <sup>45,48</sup>. D'autres auteurs ont par la suite travaillé sur cette formulation <sup>46,49-51</sup>. L'incorporation de l'ion  $Eu^{3+}$  au sein de la matrice  $Y_3BO_6$  conduit, sous une excitation

appropriée, à l'émission d'une couleur rouge. La fluorescence est due principalement aux transitions  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$  ( $J=0$  à 4) de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$ .

La Figure 24 présente les spectres d'émission et d'excitation de la matrice  $\text{Y}_3\text{BO}_6$  dopée par l'ion  $\text{Eu}^{3+}$ .

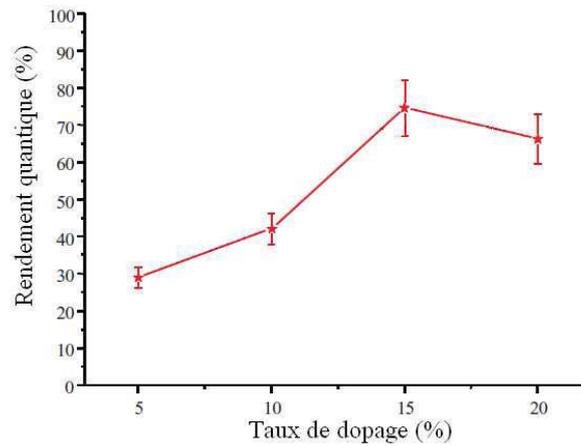


**Figure 24 : Spectres a) d'excitation<sup>51</sup> et b) d'émission<sup>2</sup> de la matrice  $\text{Y}_3\text{BO}_6$  dopé par  $\text{Eu}^{3+}$ .**

Le spectre d'excitation consiste en une large bande centrée sur 270 nm et plusieurs pics fins entre 300 et 500 nm. La bande large a été attribuée à l'excitation des ions  $\text{Eu}^{3+}$  par transfert de charge depuis les ions  $\text{O}^{2-}$  voisins. Les pics d'excitation fins situés aux plus grandes longueurs d'onde correspondent aux transitions intraconfigurationnelles f-f de l'euporium trivalent : il s'agit du passage de l'état fondamental  ${}^7F_0$  vers les états excités  ${}^5D_j$  ( $j = 2,3,4$ ) à respectivement 466, 415, et 365 nm,  ${}^5G_j$  à 380 nm et  ${}^5L_6$  à 395 nm.

Le spectre d'émission présente plusieurs contributions localisées entre 580 et 720 nm. Il s'agit des transitions  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$  ( $j = 0-4$ ). Le nombre et la symétrie des sites occupés par l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  dans la matrice  $\text{Y}_3\text{BO}_6:\text{Eu}^{3+}$  expliquent la complexité du spectre et le nombre de composantes observées pour chaque transition  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ . L'environnement des sites de symétrie  $C_s$  est différent, l'euporium va être localisé dans des sites où le champ cristallin va varier ce qui implique des variations au niveau des positions des transitions  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$  de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$ <sup>47</sup>. Le spectre d'émission correspond à la contribution de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  dans les différents sites.

Lin *et al.*<sup>45</sup> ont également étudié l'influence du taux de dopage sur les propriétés optiques de la matrice  $\text{Y}_3\text{BO}_6:\text{Eu}^{3+}$  (Figure 25). Ils ont montré que l'intensité émise était maximale pour un taux de dopage de 15% molaire. Ce taux de dopage optimal a été confirmé plus tard par les travaux de Chadeyron *et al.*<sup>2</sup>. Nous avons donc choisi un taux de dopage de 15% pour réaliser ce travail.



**Figure 25 : Influence du taux de dopage sur l'intensité émise par la matrice  $Y_3BO_6:Eu^{3+2}$ .**

**Les voies de synthèse pour la matrice  $Y_3BO_6$  référencées dans la littérature**

Outre la synthèse dérivée de la méthode Pechini, qui a été retenue pour cette étude et qui est décrite dans le Chapitre 2 (page 58) de ce mémoire, il existe un très grand nombre de voies de synthèse référencées dans la littérature permettant de synthétiser les matrices borates, et la matrice  $Y_3BO_6$  en particulier (Tableau 6).

**Tableau 6 : Caractéristiques des différentes voies de synthèse rencontrées dans la littérature pour la matrice  $Y_3BO_6$ .**

Synthèse	Conditions	Avantages	Inconvénients	Taille des particules obtenues
<b>Voie solide</b> <sup>45, 48</sup>	Réaction de plusieurs heures à haute température	Facile et rapide	Obtention uniquement de poudres, phases pas toujours pures, utilisation de très hautes températures, 1% de dopage maximum avec $Eu^{3+}$	Micrométrique
<b>Voie co-précipitation</b> <sup>48</sup>	Réaction en solution, suivi d'un traitement thermique	Température de cristallisation plus basse que pour la voie solide	Utilisation d'ammoniaque, peu de contrôle de la morphologie	Micrométrique
<b>Voie sol-gel</b> <sup>46</sup>	Réaction en solution suivi d'un traitement thermique	Accès aux intermédiaires réactionnels permettant des mises en forme variées	Travail en condition anhydre	Submicronique
<b>Voie Pechini</b> <sup>2</sup>	Réaction en solution suivi d'un traitement thermique	Accès aux intermédiaires réactionnels permettant des mises en forme variées, taux de dopage pouvant aller jusqu'à 15%	Possibilité de formation de coproduits cristallins	Submicronique
<b>Voie hydrothermale (ou solvothermale)</b> <sup>52</sup>	Réaction en autoclave sous pression suivi d'un traitement thermique	Morphologie et taille des particules contrôlables, distribution de taille homogène	Travail en plusieurs étapes, réacteur spécifique	Ajustable : $0,5\mu m$ à $2\mu m$

Toutes ces voies de synthèse présentent des avantages et des inconvénients. Nous avons choisi d'utiliser la voie Pechini pour ce travail car, en plus d'être facile à réaliser, elle permet d'obtenir la phase  $Y_3BO_6$  pure avec des taux de dopage de 15% molaire.

Intéressons nous maintenant de manière plus détaillée à la synthèse « Pechini ». Ce protocole de synthèse dérive de la synthèse par voie citrate et fait intervenir des nitrates comme précurseurs. Les nitrates d'yttrium et d'euporium sont mis en solution dans de l'eau distillée puis mélangés à température ambiante dans des proportions stœchiométriques ; on ajoute alors une certaine quantité d'acide citrique utilisé comme agent chélatant. Le mélange est

ensuite homogénéisé pendant plusieurs heures jusqu'à l'obtention d'un gel que l'on sèche par la suite à l'étuve. Le gel sec (xérogel) obtenu est ensuite calciné de manière à obtenir la phase cristalline souhaitée. Il existe des variantes de ce procédé : il peut par exemple être ajouté au cours de la synthèse de l'éthylène glycol ou du polyéthylène glycol utilisés comme agents de « gélification ». Cette variante est connue sous le nom de méthode « Pechini »<sup>3</sup>. Un intérêt certain de ces voies de synthèse citrates est la possibilité de pouvoir mettre en forme le matériau obtenu, permettant par exemple l'obtention de films.

## **IV. Le vieillissement des Polymères**

Il est connu que les polymères sont sensibles à la lumière et la température. Aussi le vieillissement des polymères d'encapsulation peut être un facteur limitant de la durée de vie des LEDs. L'étude des mécanismes de dégradation et de l'évolution des propriétés de ces polymères dans les conditions de fonctionnement des LEDs est donc un paramètre clé pour proposer des encapsulants stables dans le temps et pouvoir garantir les performances des LEDs en termes de protection par l'encapsulant et aussi de paramètres photométriques.

L'encapsulant polymère dans le cas des LEDs est utilisé en combinaison avec un ou des luminophores, ce qui implique d'étudier non seulement le comportement photochimique et thermique du polymère seul mais aussi celui de composites polymère/luminophore. Il existe peu d'études dans la littérature relatives à la stabilité de tels composites.

Deux polymères ont été étudiés dans ce travail : il s'agit d'une part, d'un copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle (EVA), choisi comme polymère modèle car des durées de vieillissement artificiel accéléré de quelques centaines d'heures permettent d'étudier les modifications chimiques et de propriétés, ainsi que les interactions avec le luminophore lorsque le polymère se dégrade, et d'autre part, du polyméthacrylate de méthyle (PMMA), connu pour sa transparence et sa stabilité photochimique, il pourrait être un candidat potentiel pour l'encapsulation des LEDs et constituer une alternative aux silicones et résines époxy utilisées actuellement.

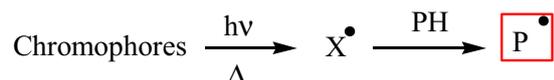
### **a. Mécanisme général de photodégradation des polymères**

La photooxydation des polymères est le résultat de l'action combinée de l'oxygène et de la lumière, notamment dans le domaine des ultraviolets (UV). La photooxydation est amorcée

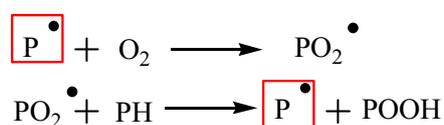
par l'absorption de la lumière, soit par le polymère lorsque celui-ci possède un caractère absorbant, soit par des défauts de structure possédant des propriétés chromophores. Ces défauts sont introduits dans le polymère lors de la synthèse ou de la mise en forme du matériau<sup>53</sup>.

D'une manière générale, la photooxydation des polymères fait intervenir un mécanisme radicalaire en chaîne présenté en Figure 26<sup>54</sup>.

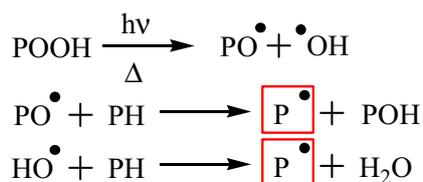
#### Etape 1: Amorçage



#### Etape 2: Propagation



#### Etape 3: Ramification



#### Etape 4: Terminaison



**Figure 26 : Mécanisme général de photooxydation d'un polymère<sup>55</sup>.**

L'absorption de lumière par un chromophore (intrinsèque au polymère ou lié à un défaut de structure) conduit<sup>56</sup> par arrachage d'hydrogène à la formation d'un macroradical (P<sup>•</sup>) (Etape 1). L'étape de propagation (Etape 2) conduit à la formation d'hydroperoxydes et de macroradicaux. Les hydroperoxydes sont instables sous l'effet de la lumière et de la chaleur et vont former des macroradicaux alkoxydes (PO<sup>•</sup>) et hydroxydes (HO<sup>•</sup>) qui peuvent conduire à la formation de produits d'oxydation, à des coupures de chaînes et à l'amorçage d'une nouvelle chaîne d'oxydation (Etape 3). L'étape de terminaison (Etape 4) correspond à la formation de produits inertes ou peu réactifs par recombinaison de deux radicaux.

Pour de nombreux polymères, la photooxydation génère des cétones. Ces cétones sont chromophores au-delà de 300 nm et subissent des réactions de dégradation de type Norrish I et Norrish II. Ces mécanismes généraux de dégradation des cétones sont présentés en Figure 27 et Figure 28 respectivement.

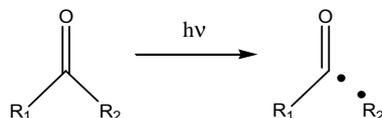


Figure 27 : Mécanisme des réactions de Norrish I.

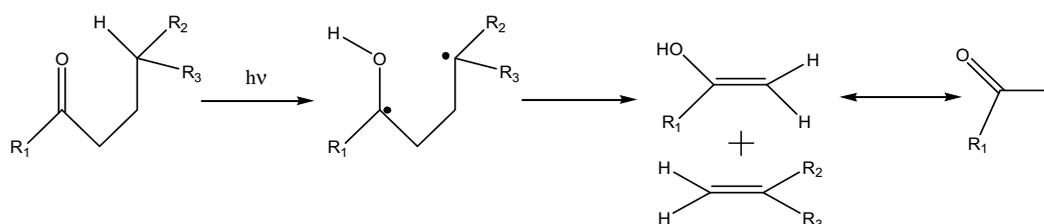


Figure 28 : Mécanisme des réactions de Norrish II.

## b. Photovieillissement de l'EVA

L'EVA est un copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle qui possède des fonctions acétates comme groupes pendants (Figure 29). Il existe des EVA avec différents taux d'acétate de vinyl (AV), l'EVA choisi pour cette étude contient 33% d'acétate de vinyle.

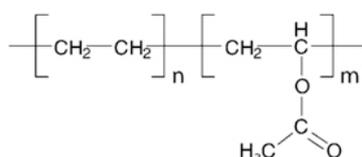


Figure 29 : Structure chimique de l'EVA.

Ce polymère est transparent dans le visible et dans l'UV au-delà de 280 nm, il est d'ailleurs utilisé dans les cellules solaires comme encapsulant ou backsheet, mais les fonctions acétates sont chromophores en-dessous de 280 nm. Le comportement photochimique de l'EVA va donc être différent selon la longueur d'onde d'irradiation et on peut distinguer le photovieillissement à courte longueur d'onde ( $\lambda = 254$  nm) et à grandes longueurs d'onde ( $\lambda > 300$  nm). Glikman *et al.*<sup>57</sup> ont étudié la photolyse et la photooxydation à courte et grandes longueurs d'onde de films d'EVA avec des taux d'acétate de vinyle (AV) compris entre 2 et 26,5% en masse afin de définir les processus prépondérants qui conduisent à la dégradation du polymère.

**Irradiation à  $\lambda > 300 \text{ nm}$**

La photooxydation de l'EVA sous irradiation à  $\lambda > 300 \text{ nm}$  est induite par les impuretés chromophores, l'amorçage est alors similaire à celui de la photooxydation du polyéthylène (PE). Ces défauts et impuretés chromophores proviennent des hydroperoxydes, des cétones et des insaturations formés lors de la synthèse et la transformation du polymère.

Ces chromophores vont produire des radicaux  $R^\bullet$  qui vont amorcer la réaction d'oxydation en chaîne de l'EVA. D'après la littérature et des études précédemment réalisées au laboratoire, le mécanisme d'oxydation est résumé en Figure 30<sup>58</sup>.

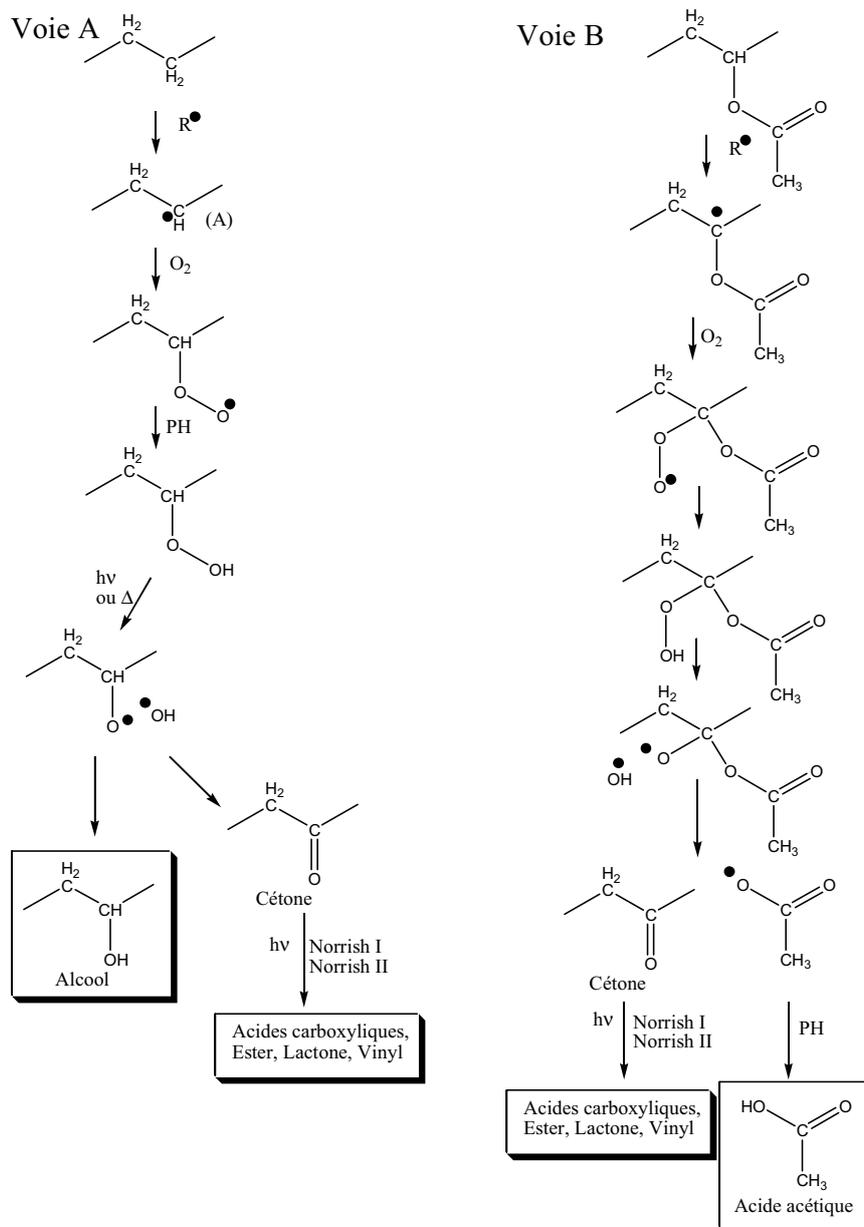


Figure 30 : Mécanisme de photodégradation de l'EVA à grandes longueurs d'onde ( $\lambda > 300 \text{ nm}$ )<sup>58</sup>.

La première étape de la photooxydation est l'arrachement d'un atome d'hydrogène situé soit sur un  $-CH_2$  de chaîne (séquences PE) (voie A), soit sur un atome de carbone tertiaire en position  $\alpha$  de la fonction acétate (voie B). Ces radicaux vont réagir avec l'oxygène pour conduire à un hydroperoxyde par arrachement d'un atome d'hydrogène labile (Figure 26).

Le radical alkyle (A) formé sur les séquences PE conduit à la formation d'alcool et de cétones.

L'oxydation de l'atome de carbone tertiaire (voie B) conduit seulement à la formation de cétones. Ces deux voies d'oxydation conduisent à des cétones de chaîne similaires, la photolyse de ces cétones par des réactions de Norrish I et Norrish II (Figure 27 et Figure 28) conduit à des acides carboxyliques et des lactones, ainsi que des groupements insaturés de type vinyle.

La plupart des produits d'oxydation formés sont visibles en spectroscopie IR : les alcools à  $3520\text{ cm}^{-1}$ , les lactones à  $1780\text{ cm}^{-1}$ , les acides carboxyliques à  $1718\text{ cm}^{-1}$ , et les vinyles à  $990$  et  $909\text{ cm}^{-1}$ .

#### ***Irradiation à $\lambda = 254\text{ nm}$***

A  $254\text{ nm}$ , les fonctions acétate peuvent absorber les photons et conduire à la formation de radicaux qui vont amorcer la réaction d'oxydation radicalaire en chaîne. La photooxydation est directe, contrairement à la photooxydation à grandes longueurs d'onde ( $\lambda > 300\text{ nm}$ ) qui est indirecte. A courte longueur d'onde, le mécanisme prépondérant est alors un mécanisme de coupure directe du type Norrish I sur les fonctions acétates (Figure 31), et la vitesse d'oxydation dépend de la concentration en motifs acétates de vinyle du copolymère<sup>57</sup>. La photooxydation à  $254\text{ nm}$  de deux EVA avec 45% et 65% de motifs acétates de vinyle a été étudiée par Skowronski *et al.*<sup>59</sup> par RPE et mesure de consommation d'oxygène, montrant l'implication des motifs acétates de vinyle du copolymère.

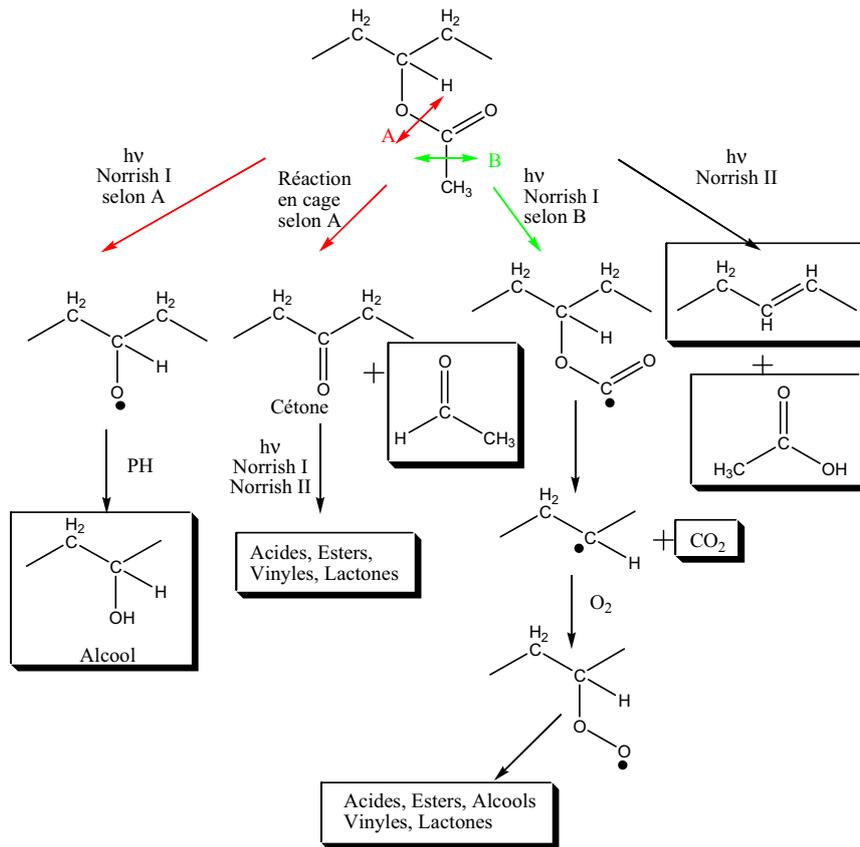


Figure 31 : Mécanisme de photooxydation de l'EVA sous irradiation à 254 nm.

La photooxydation à courte longueur d'onde de l'EVA conduit aux mêmes photoproduits qu'à grandes longueurs d'onde, mais l'amorçage et la cinétique sont différents, les motifs PE et acétate de vinyle étant sensibles différemment selon la longueur d'onde d'irradiation.

### c. Photovieillissement du PMMA

Le poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) est un thermoplastique qui possède d'excellentes propriétés, telles qu'une très bonne transparence, une résistance à la chaleur et la lumière, une résistance à l'impact, une mise en forme aisée et trouve des applications dans de nombreux domaines comme la production de verres synthétiques ou de disques optiques (CD et DVD).

La structure chimique du PMMA (Figure 32) possède des fonctions méthacrylates en groupes pendants.

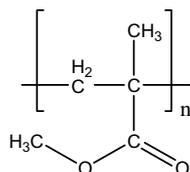
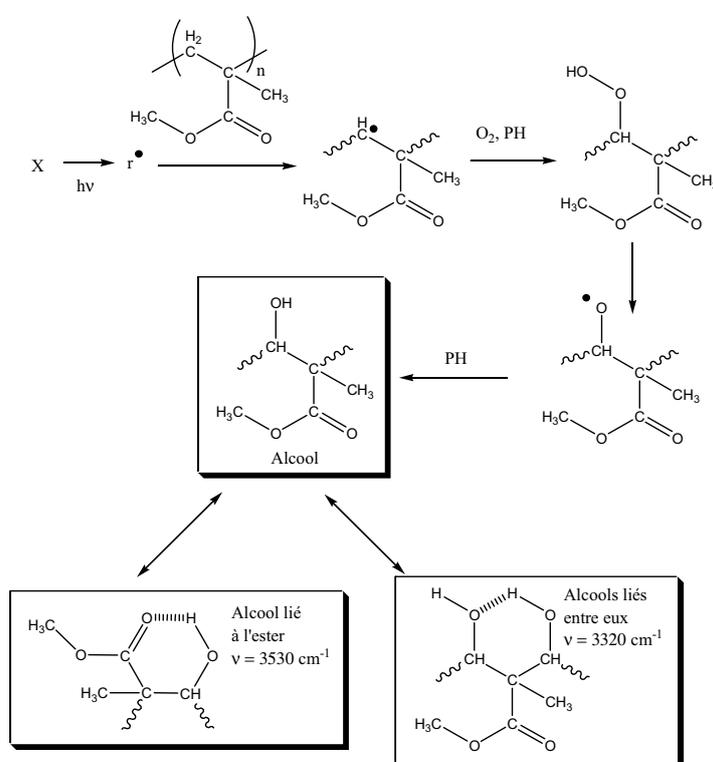


Figure 32 : Structure chimique du PMMA.

Il est connu comme un polymère photostable car il présente peu de groupements chromophores à grandes longueurs d'onde ( $\lambda > 300$  nm) qui sont issus de la synthèse. Cependant, les irradiations à courte longueur d'onde ( $\lambda = 254$  nm) conduisent à une dépolymérisation (phénomène utilisé en photolithographie haute-résolution), les groupements esters étant chromophores à cette longueur d'onde.

### **Irradiation à $\lambda > 300$ nm**

A grandes longueurs d'onde ( $\lambda > 300$  nm), la photooxydation résulte essentiellement de l'amorçage par des composés extrinsèques chromophores et photoinducteurs. Peu de travaux sont rapportés dans la littérature sur l'oxydation photochimique du PMMA. Un mécanisme a toutefois été proposé<sup>60</sup> (Figure 33).



**Figure 33 : Mécanisme de photodégradation du PMMA à grandes longueurs d'onde<sup>60</sup>.**

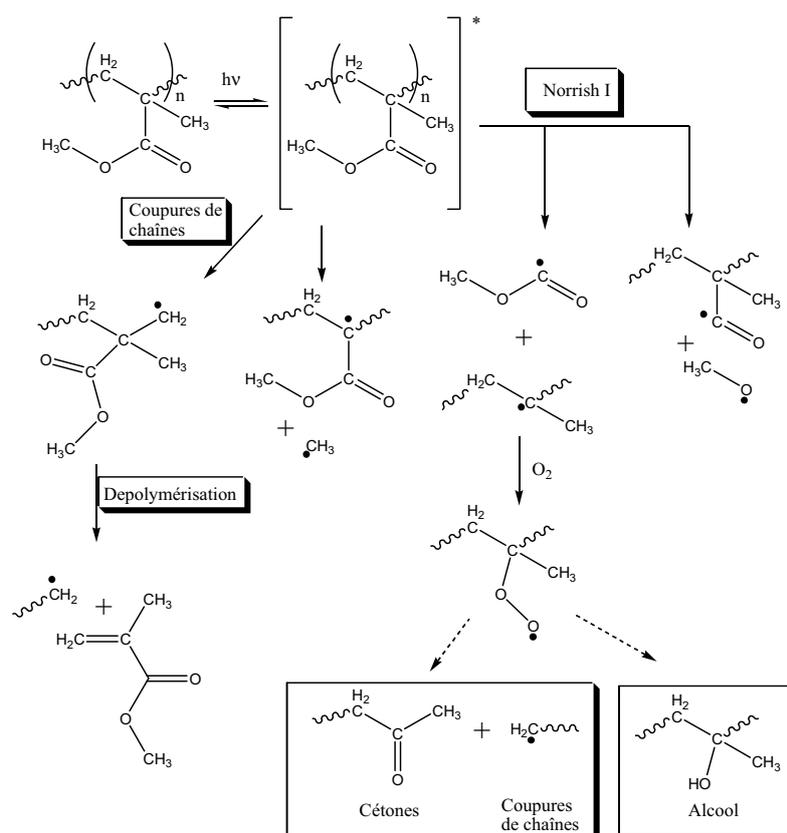
Comme nous pouvons le voir sur cette figure, la photodégradation du PMMA à grandes longueurs d'ondes commence par l'arrachage d'un atome d'hydrogène sur un CH<sub>2</sub> de la chaîne pour générer un macroradical. Après fixation d'une molécule de dioxygène et arrachage d'un hydrogène sur une autre chaîne, un hydroperoxyde est formé. Cet hydroperoxyde se décompose ensuite sous l'effet de la chaleur et de la lumière pour former un macroradical alkoxy qui arrache à son tour un hydrogène sur une chaîne de polymère afin de former un alcool. Les fonctions alcools ainsi formées s'associent par liaison hydrogène soit

aux fonctions esters du polymère, soit à d'autres fonctions alcools issues de la photooxydation du PMMA.

Une étude analytique et cinétique de la photooxydation de PMMA à grandes longueurs d'onde <sup>60</sup> a identifié les photoproduits spécifiques détectés en spectrométrie IR par des bandes d'absorption à 3550 cm<sup>-1</sup> et 3320 cm<sup>-1</sup> attribuées respectivement à des groupements alcools associés à des esters ou des alcools (Figure 33). Un épaulement à 1780 cm<sup>-1</sup> a également été détecté mais n'a pas été attribué.

### Irradiation à $\lambda = 254 \text{ nm}$

A courte longueur d'onde ( $\lambda = 254 \text{ nm}$ ), les groupes méthacrylates sont chromophores et des processus de Norrish type I interviennent <sup>61</sup>. Ces processus produisent des radicaux qui amorcent l'oxydation radicalaire du PMMA (Figure 34) pour conduire aux mêmes photoproduits hydroxylés qu'en photooxydation à grandes longueurs d'onde <sup>60</sup>. Ces réactions de Norrish I peuvent également entraîner la formation de cétones et la coupure des chaînes de polymère.



**Figure 34 : Mécanisme de photodégradation du PMMA à courte longueur d'onde (254 nm) <sup>61</sup>.**

A cette longueur d'onde, des réactions de rupture homolytique de liaisons C-C peuvent également avoir lieu à partir de la molécule de PMMA excitée. Ces ruptures peuvent entraîner

soit l'élimination d'un radical  $\bullet\text{CH}_3$ , soit une coupure des chaînes de polymère qui va induire une réaction de dépolymérisation (Figure 34) <sup>61</sup>.

Les réactions de coupures de chaînes et de dépolymérisation vont produire une diminution de la masse molaire du polymère pouvant conduire à une perte des propriétés mécaniques.

## **V. Les composites polymères/luminophores**

Cette partie est dédiée à l'étude des matériaux composites et de leur stabilité photochimique. Un matériau composite est un « matériau formé de plusieurs composants élémentaires dont l'association confère à l'ensemble des propriétés qu'aucun des composants pris séparément ne possède » <sup>62</sup>. Nous allons uniquement considérer les matériaux composites polymères chargés avec des particules inorganiques ou hybrides organiques-inorganiques.

### **a. Les matériaux composites à matrice polymère**

#### ***Définitions***

Les matériaux composites polymères sont constitués d'une matrice polymère et d'une charge ou renfort. Selon la taille de cette charge, on peut distinguer les microcomposites et les nanocomposites.

Les nanocomposites à matrice polymère sont composés d'une matrice polymère chargée avec des nanocharges <sup>63</sup>, c'est-à-dire, des particules dont au moins une des dimensions est inférieure à 100 nm <sup>64</sup>.

Les microcomposites polymères sont composés d'une matrice polymère chargée avec des particules dont la taille varie de 100 nm à plusieurs microns.

Les charges utilisées dans les matériaux composites peuvent être classées en fonction de leur géométrie et de leur facteur de forme : rapport de la plus grande dimension sur la plus petite. On retrouve ainsi trois principales classes de particules :

- les particules lamellaires, dont le facteur de forme est supérieur à 25, telles que les argiles (Montmorillonites, Laponites,...) ou les hydroxydes doubles lamellaires (HDL).

- les nanotubes et nanofibres dont le facteur de forme est supérieur à 100. On retrouve typiquement les nanotubes de carbone, les filaments de chitine, les fibres de verre et autres fibres naturelles (noix de coco <sup>65</sup>, fibres de bois <sup>66</sup>, ...).
- les charges monodimensionnelles dont le facteur de forme est d'environ 1. Dans cette catégorie, on retrouve de nombreuses charges utilisées dans l'industrie telles que le carbonate de calcium (CaCO<sub>3</sub>), la silice (SiO<sub>2</sub>), l'oxyde de zinc (ZnO), mais aussi des pigments (dioxyde de titane TiO<sub>2</sub>, ...) ...

Selon leur nature chimique et leur fonctionnalité, ces charges peuvent avoir des effets différents sur la photostabilité des composites résultants, il est donc essentiel d'étudier la durabilité des composites à matrice polymère. Un bilan des études sur l'effet de nanocharges appartenant à ces différentes classes est présenté dans la suite. Bien que les luminophores appartiennent à la catégorie des charges monodimensionnelles, leur influence sur la photodégradation des polymères fera l'objet d'un paragraphe spécifique.

### **Elaboration de composites polymères/luminophores**

Il existe plusieurs méthodes pour réaliser des matériaux composites à matrices polymères : le mélange mécanique à l'état fondu, la polymérisation *in situ* et le mélange en solution.

#### ➤ **Mélange mécanique à l'état fondu**

Une des façons de mettre en œuvre un matériau composite est de mélanger le polymère et les charges par extrusion à l'état fondu. Le cisaillement engendré par les vis de l'extrudeuse permet de bien séparer les charges. Il est aussi possible d'améliorer la dispersion en faisant subir un traitement chimique aux charges afin de les compatibiliser avec le polymère. Cependant, cette méthode nécessite de travailler au-delà de la température de fusion du polymère, d'où de températures de mélange qui peuvent être élevées et donc peuvent engendrer un début d'oxydation du polymère.

Il s'agit, notamment, de la méthode utilisée par Musbah *et al.* <sup>67</sup> pour réaliser des composites PMMA chargés Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>. Mishra *et al.* <sup>68</sup> ont également utilisé cette méthode pour réaliser des composites EVA chargés avec des aluminates de strontium.

#### ➤ **Polymérisation *in situ***

Une autre solution possible est la polymérisation *in situ*. Les charges sont dispersées dans le monomère liquide qui va ensuite être polymérisé. La polymérisation est amorcée thermiquement, ou photochimiquement, avec un initiateur et/ou un catalyseur. Cette technique

permet d'obtenir une bonne distribution des charges dans le polymère, mais présente l'inconvénient de laisser des traces d'initiateur ou de catalyseur dans le composite qui peuvent nuire à la stabilité photochimique du matériau final.

Cette méthode a été utilisée par Saladino *et al.*<sup>69</sup> et Zanotto *et al.*<sup>70</sup> pour enrober des particules de YAG:Ce dans un copolymère polyméthacrylate de méthyle-*co*-acide méthacrylique (PMMA-MAA).

➤ **Mélange par voie solvant**

Une autre méthode est la voie solvant. Le polymère et les charges sont mélangés dans un solvant qui va par la suite être évaporé. La difficulté de la méthode est d'obtenir une solution homogène et stable : les charges ne doivent pas s'agréger ni sédimenter lors de l'évaporation. Les risques de cette méthode sont d'obtenir une mauvaise dispersion d'une part, et d'autre part, de garder des traces de solvant dans le matériau final qui pourraient influencer la stabilité photochimique.

C'est la voie utilisée par Dudek *et al.*<sup>71</sup> pour réaliser des composites PMMA/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Pr<sup>3+</sup> et PMMA/LaAlO<sub>3</sub>:Pr<sup>3+</sup>.

Avec les deux polymères choisis, EVA et PMMA, l'élaboration des composites à l'état fondu et par voie solvant ont été envisagées. Dans le cadre de cette étude, la quantité de luminophore, issu de la synthèse, était un paramètre limitant. En effet, pour le mélange avec le polymère par extrusion à l'état fondu, il aurait fallu environ 1 gramme de luminophore pour chaque essai. De plus, la dispersion des particules selon leur granulométrie est parfois difficile. Aussi, cette méthode n'a pas été retenue.

La voie solvant peut permettre d'obtenir une bonne dispersion des particules en choisissant judicieusement le solvant pour avoir une suspension stable avec le luminophore choisi.

Nous avons choisi la méthode par voie solvant pour disperser le luminophore dans le polymère solubilisé et ainsi élaborer des films de composites polymère/luminophores par évaporation du solvant.

## **b. Etude des propriétés des composites polymère/luminophore**

Dans cette partie, je vais vous présenter des études ayant été réalisées sur l'influence de l'incorporation de particules luminescentes dans un polymère et sur les propriétés des composites résultants. Je me suis concentré sur trois matrices polymères : le PMMA, l'EVA

et la polyvinylpyrrolidone (PVP). Les deux premiers polymères correspondent à ceux qui seront utilisés dans ce travail, et la PVP a été utilisée comme polymère modèle lors de précédentes études de photovieillissement de composites luminescents.

### **Les composites luminescents à matrice PMMA**

De très nombreuses études utilisent le PMMA comme matrice hôte pour les luminophores car il s'agit d'un polymère facile à mettre en œuvre et possédant une bonne transparence dans tout le visible et une grande partie de l'UV.

Dudek *et al.*<sup>71</sup> ont étudié l'effet de l'incorporation de deux luminophores ( $Y_2O_3:Pr^{3+}$  et  $LaAlO_3:Pr^{3+}$ ) dans la matrice PMMA sur leurs propriétés optiques. Pour ces deux luminophores, ni la position des raies d'émission, ni la largeur spectrale n'ont été modifiées. Seule l'intensité émise montre une diminution, ce qui a pu être relié au fait que les composites n'étaient chargés qu'à 20% massique. Aucune influence du PMMA n'a été observée sur la mesure du déclin de fluorescence de l'ion  $Pr^{3+}$  dans ces matrices.

Musbah *et al.*<sup>67</sup> ont étudié les propriétés optiques et mécaniques de composites PMMA/ $Y_2O_3:Eu^{3+}$  réalisés par extrusion. Dans cette étude, il a été montré que les propriétés d'émission du luminophore sont conservées dans le composite et que l'intensité émise augmente avec le taux de charge (de 0,1 à 1,5% massique). Une amélioration des propriétés mécaniques du PMMA a également été observée en présence de luminophore.

Zanotto *et al.*<sup>70</sup> ont étudié des composites chargés YAG:Ce et hexacyanoferrate de cobalt (CoHCF). La matrice polymère a été synthétisée *in situ* et consiste en un copolymère de PMMA et d'acide méthacrylique (PMMA-MAA). L'utilisation de l'acide méthacrylique (MAA) permet de mieux disperser la charge par la création de liaisons hydrogènes. Dans cette étude, le YAG:Ce a montré une bonne dispersion dans le polymère PMMA-MAA. L'ajout de ce luminophore a engendré une augmentation de la stabilité thermique et de la Tg du copolymère. Ces observations ont été expliquées par une augmentation de la rigidité des chaînes de polymère due à des interactions polymère-particules luminescentes. Cette augmentation de la rigidité a été confirmée par des mesures de temps de relaxation en RMN. Dans cette étude, les propriétés optiques n'ont pas été analysées.

Saladino *et al.*<sup>69</sup> ont également étudié une composite PMMA-MAA chargé YAG:Ce. D'un point de vue luminescence, le spectre d'émission du composite présente un profil similaire à celui de la poudre seule. Cependant, un décalage de moins de 5 nm du maximum d'émission vers les courtes longueurs d'onde est observé. Ce décalage a été attribué à une variation de l'indice de réfraction du milieu environnant les particules (air ou polymère). Afin d'étudier

l'interface polymère-particules, des mesures de diffusion des rayons X aux bas angles (SAXS) ont été réalisées. Ces mesures ont révélé une structuration du polymère amorphe au voisinage immédiat de la charge. Cette structuration a été caractérisée comme étant la répétition de deux lamelles de polymère de 20 Å d'épaisseur. L'analyse par RMN a montré une augmentation des temps de relaxation synonyme d'augmentation de la rigidité du polymère et qui peut être causée par la structuration des chaînes de polymère par le luminophore. L'analyse RMN a également montré que ces interactions ont lieu entre les groupements carbonyles et les particules de luminophore.

Dans une autre étude, Saladino *et al.*<sup>72</sup> ont étudié un composite PMMA/YAG :Ce. Ce composite a été réalisé par extrusion et aussi par polymérisation *in situ*. Cette étude a montré que le luminophore conserve ses propriétés optiques dans le PMMA. L'analyse par SAXS, comme l'analyse par RMN, a mis en évidence l'absence de structuration induite par la charge observée dans l'étude précédente<sup>69</sup>. Cette observation a été expliquée par l'absence de motif MAA dans ce composite. Dans cette même étude<sup>72</sup>, une bonne compatibilité a été mise en évidence entre le composite PMMA/YAG :Ce et une LED bleue pour l'obtention de lumière blanche.

### **Les composites luminescents à matrice EVA**

L'EVA étant un polymère peu utilisé dans les systèmes optiques, rares sont les études qui traitent de composites luminescents basés sur ce polymère. Cependant, au moins deux études ont été réalisées sur des EVA chargés avec des aluminates de strontium. La première, réalisée par Mishra *et al.*<sup>68</sup> porte sur la préparation et la caractérisation de deux composites, un chargé avec  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$ , et un chargé avec  $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu,Dy}$  pour des applications marquage au sol phosphorescent. Dans cette étude, il a été montré que ces charges luminescentes conservent leurs propriétés de luminescence lorsqu'elles sont insérées dans l'EVA. Une légère augmentation de la cristallinité du polymère a été observée en présence de ces luminophores. Elle a été attribuée à un effet nucléant de ces particules. Une amélioration des propriétés mécaniques a également été constatée.

L'étude réalisée par Perthue *et al.*<sup>73</sup> porte sur le photovieillissement de composites EVA/ $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$ . Une conservation des propriétés de luminescence du luminophore dans l'EVA a été observée. Nous reviendrons sur cette étude plus loin dans ce manuscrit.

### **Les composites luminescents à matrice PVP**

Cette matrice polymère a récemment été utilisée comme polymère modèle pour l'étude du photovieillissement de composites luminescents. Dans ce paragraphe, nous évoquerons

uniquement l'étude de ces composites avant le vieillissement que nous étudierons plus loin dans ce chapitre.

Potdevin *et al.* <sup>74</sup> ont étudié des composites PVP chargés avec le luminophore vert  $Y_3Ga_5O_{12}:Tb$  (YGG:Tb). Dans cette étude, l'analyse par spectroscopie UV-visible de ce composite montre une diffusion de la lumière en présence des charges. Ceci a été expliqué par la présence d'agrégats de luminophores visibles par imagerie en microscopie électronique (MEB, MET). L'analyse des propriétés optiques a montré que les spectres d'excitation et d'émission du luminophore ne sont pas modifiés par son incorporation dans la PVP. Cependant, une diminution du temps de déclin de la fluorescence a été observée et attribuée à la désactivation de l'émission  $^5D_4$  de l'ion  $Tb^{3+}$  due à l'abondance de fonctions organiques dans la PVP.

Bussière *et al.* <sup>75</sup> ont vérifié que le luminophore rouge  $Y_3BO_6:Eu^{3+}$  conserve ses caractéristiques de luminescence lorsqu'il est incorporé dans la PVP.

Dans une première étude, Pradal *et al.* <sup>76</sup> ont confirmé que le luminophore  $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu$  (BAM) ne voit pas ses propriétés de luminescence modifiées lorsqu'il est incorporé dans la PVP. Une seconde étude présente les résultats obtenus sur les composites PVP/ $Y_3BO_6:Eu^{3+}$  <sup>77</sup>. Une fois de plus, les propriétés d'émission sont conservées dans le composite. Cependant, lors de l'étude des spectres d'excitation, une exaltation de la bande de transfert de charge est observée. Cette exaltation a été expliquée comme étant due à l'augmentation importante de l'indice de réfraction de la PVP aux faibles longueurs d'onde.

### **Influence de l'indice de réfraction du milieu sur les propriétés de luminescence**

Comme nous avons pu le voir dans les paragraphes précédents, l'indice de réfraction du milieu environnant joue un rôle important sur les propriétés optiques des luminophores. Une étude de Meltzer *et al.* <sup>78</sup> a montré que la durée du déclin de fluorescence des ions  $Eu^{3+}$  dans la matrice  $Y_2O_3$  dépend de l'indice de réfraction du milieu dans lequel sont dispersées les particules luminescentes. Plus l'indice de réfraction est élevé, plus le temps de déclin de fluorescence sera faible.

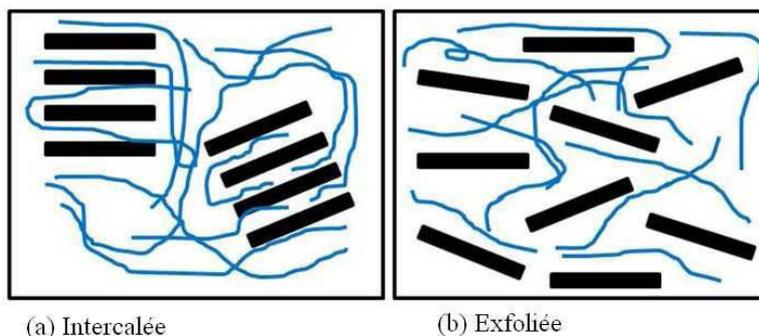
Bhat *et al.* <sup>79</sup> ont étudié l'influence de l'indice de réfraction du milieu sur les spectres d'émission de nanoparticules de YAG:Ce et de CdSe. Pour cette étude, les nanoparticules ont été enrobées soit dans des gels inorganiques, soit dans des polymères d'indices de réfraction différents. Un déplacement du maximum d'émission vers les plus courtes longueurs d'onde a été observé lorsque l'indice de réfraction augmente. Bien qu'une corrélation directe ait été trouvée, aucune explication n'est proposée dans cette étude.

Lors d'une étude sur un composite PMMA/YVO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup>, Hreniak *et al.*<sup>80</sup> ont observé dans le composite un décalage de la bande de transfert de charge du luminophore vers les plus faibles longueurs d'onde, ainsi qu'une exaltation de cette bande d'excitation. Le décalage du maximum a été attribué à une augmentation de l'ionicité de la liaison V-O due à la présence du PMMA. L'exaltation de la bande de transfert de charge a été reliée à une augmentation de l'indice de réfraction du milieu environnant. En effet, pour beaucoup de matériaux, dont les polymères, l'indice de réfraction dépend de la longueur d'onde du faisceau incident. Dans cette étude, il a été montré que l'indice de réfraction du PMMA augmente fortement dans le domaine de longueur d'onde de la bande de transfert de charge du luminophore ; entraînant ainsi une exaltation de cette bande. Un temps de déclin de la fluorescence plus faible a également été observé dans le composite, par rapport à la poudre luminescente. Ceci a pu être corrélé à un indice de réfraction du milieu environnant c'est-à-dire air pour la poudre et PMMA dans le composite.

En résumé, toutes ces études ont montré une conservation des propriétés de luminescence des luminophores lorsqu'ils sont introduits dans des polymères transparents. Cependant, bien que transparent, les variations d'indice de réfraction du milieu environnant les particules luminescentes peuvent modifier certaines propriétés optiques telles que les déclin de fluorescence, ou encore les spectres d'excitation. De plus, dans certains cas, les luminophores ont une influence sur les propriétés des polymères, par exemple, ils peuvent modifier les propriétés mécanique, ou encore l'organisation des chaînes polymères.

### c. Comportement photochimique des composites polymères

#### Influence des charges lamellaires sur le photoviellissement du polymère



**Figure 35 : Nanomorphologies pouvant être obtenue avec des charges lamellaires : a) intercalation du polymère entre les feuillets, et b) exfoliation des feuillets.**

Les nanocomposites polymères les plus étudiés sont ceux basés sur les argiles, principalement avec la montmorillonite (MMT) comme charge silicatée. L'attention s'est récemment élargie à la famille des hydroxydes doubles lamellaires (HDL) qui peuvent être décrits avec la formule idéale :  $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2]^{x+}_{intra}, [A^{m-}_{x/m} \cdot nH_2O]_{inter}$ , avec  $M^{II}$  et  $M^{III}$  des cation métalliques, A des anions, et intra et inter désignant respectivement le caractère intralamellaire et interlamellaire. Avec l'incorporation d'argiles dans un polymère, deux nanomorphologies peuvent être obtenues (Figure 35) : intercalée lorsque l'insertion des chaînes de polymère entre les feuillets conserve leur empilement, exfoliée qui correspond à l'exfoliation des plaquettes d'argile avec une dispersion désordonnée des feuillets inorganiques dans le polymère.

En ce qui concerne la photodégradation des nanocomposites polymère/argile, la majorité des études concernent des nanocomposites avec des montmorillonites organomodifiées (organoMMT) et des matrices polyoléfiniques<sup>81-85</sup>. La plupart de ces articles rapportent des conclusions similaires : le nanocomposite se dégrade plus rapidement que le polymère seul et la présence d'organoMMT diminue l'efficacité des stabilisants conventionnels tels que les antioxydants phénoliques ou HALS. Plusieurs causes à cette photooxydation plus importante pour le nanocomposite ont été proposées :

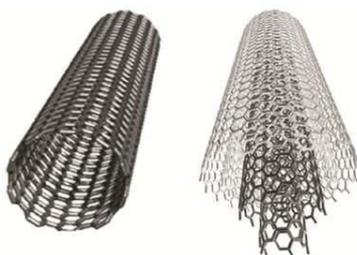
- Des interactions entre l'argile et les stabilisants,
- L'effet catalytique d'impuretés métalliques ioniques, comme le fer qui est présent dans les argiles naturelles<sup>81, 86</sup>,
- La photodégradation des alkyl-ammoniums (la partie organique des organoMMT)<sup>81, 86</sup>,
- Les produits de thermodégradation des alkyl-ammoniums<sup>82-83</sup>.

Pour éviter l'effet pro-dégradant des argiles, un anti-UV et un désactivateur de métaux ont été ajoutés à des nanocomposites à matrice PE<sup>87-88</sup>. Le désactivateur de métaux s'est montré très efficace pour stabiliser le nanocomposite, il a totalement supprimé l'effet pro-dégradant de l'argile organomodifiée. Cette efficacité confirme le rôle joué par les impuretés fer dans les argiles naturelles et ouvre la voie à de nouvelles stratégies de stabilisation des nanocomposites polymère/argile. L'influence d'argiles purement inorganiques naturelles ou synthétiques (respectivement MMT- $Na^+$  ou Laponite- $Na^+$ ) sur le comportement photochimique du polyvinyl alcool (PVA) a été étudiée<sup>89</sup>. Les résultats ont confirmé l'effet prooxydant de l'argile naturelle contenant des impuretés fer, alors qu'avec la Laponite synthétique, les nanocomposites étaient aussi stables que le PVA seul.

Peu d'articles rapportent le comportement photochimique de nanocomposites polymère avec des HDLs synthétiques<sup>90-92</sup> ou hydrotalcites<sup>93</sup>. L'étude de nanocomposites PP/HDL montre que la présence d'HDL peut modifier les photoproduits d'oxydation qui s'accumulent dans la matrice polymère<sup>93</sup> avec la présence de carboxylate résultants d'une réaction entre les acides carboxyliques et l'hydrotalcite<sup>91</sup>. L'influence d'HDL avec des cations divalents différents ( $Mg^{2+}$ , ou  $Zn^{2+}$ ) a montré des vitesses d'oxydation modifiées : les phases HDL contenant  $Mg^{2+}$  ont un effet prodégradant alors que celles à base de cation divalent  $Zn^{2+}$  n'ont pas d'influence sur la vitesse d'oxydation du polymère<sup>91</sup>. La photooxydation de nanocomposites PE/HDL avec des HDLs contenant comme cations divalents  $Mn^{2+}$  ou  $Co^{2+}$  a montré un effet prodégradant sur l'oxydation du PE, même pour de très faibles taux de charges<sup>94</sup>.

### **Influence des nanotubes sur le photovieillissement du polymère**

Les nanotubes de carbone (CNT), présentés en Figure 36, représentent une autre famille de nanocharges potentielles. Les nanotubes de carbone, décrits pour la première fois par *Iijima* en 1991<sup>95</sup>, sont une forme allotropique du carbone consistant en un arrangement d'hexagones et de pentagones de carbones pour former des cylindres. Typiquement, les CNT sont constitués des nanotubes mono-paroi (SWNT pour single-wall nanotubes) et des nanotubes multi-parois (MWNT pour multi-wall nanotubes) où plusieurs nanotubes de diamètre décroissants sont insérés les uns dans les autres.



**Figure 36 : Structure des nanotubes de carbone mono paroi (SWNT, Gauche) et multi paroi (MWNT, droite).**

En condition de photooxydation, il faut prendre en compte l'absorption de la lumière UV qui peut conduire à deux effets antagonistes : un effet de filtre interne qui peut participer à une diminution de l'oxydation photo-induite ; et une augmentation locale de la température qui peut provoquer la thermooxydation de la matrice polymère ou augmenter la vitesse de l'oxydation photo-thermique. De l'antagonisme entre ces deux effets résulte soit un effet stabilisant, soit un effet prodégradant. Les résultats rapportés sur la photooxydation de nanocomposites EVA/CNT<sup>58</sup> montrent que l'effet global des CNTs produit principalement une stabilisation du nanocomposite quand la quantité de CNTs est supérieur à 1% massique.

La propriété antioxydante des CNTs a été récemment étudiée <sup>96</sup>, et a été attribuée à un mécanisme de pièges à radicaux libres, et l'influence du nombre de parois et de la fonctionnalisation de surface des CNTs sur leur propriété antioxydante a également été examinée <sup>96</sup>. Plus les CNTs possèdent de parois, et de groupement hydroxyles de surface, plus leur effet antioxydant est important. Le greffage de stabilisant HALS à la surface de CNT a également été étudié pour conduire à des nanocomposites polymères chargés CNT durables sous irradiation UV <sup>97</sup>.

### **Influence de particules et nanoparticules monodimensionnelles sur le photovieillissement du polymère**

#### ➤ **Les charges inertes photochimiquement**

Le carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ) et la silice ( $\text{SiO}_2$ ) doivent être considérés comme des charges photochimiquement neutres en termes de réactivité chimique. Considérons d'abord l'effet de charges conventionnelles comme le  $\text{CaCO}_3$  qui est une charge très utilisée dans l'industrie des plastiques, caoutchouc, peintures... L'influence de cette charge minérale sur la photooxydation du polyéthylène haute densité (PEHD) sous vieillissement accéléré a été rapportée dans le cas de microcomposites avec du  $\text{CaCO}_3$  de taille moyenne de  $100 \mu\text{m}$  <sup>98</sup>. Les résultats montrent que la présence de la charge minérale modifierait le mécanisme de photodégradation du PEHD, et des explications contradictoires ont été proposées avec une accélération des réactions de coupure de chaînes et un effet barrière protecteur contre la pénétration des rayons dans le PEHD. L'influence de la taille des particules sur photooxydation du polypropylène (PP) a été récemment étudiée, avec du nano $\text{CaCO}_3$  <sup>99</sup>. Cette étude a révélé que le nano $\text{CaCO}_3$  entraîne une plus grande photodégradation du polymère que pour le PP seul ou du PP avec du micro $\text{CaCO}_3$ . Des traces de Si, Mg et Al ainsi que la formation de défauts à l'interface entre la matrice polymère et la charge ont été proposés pour expliquer les résultats obtenus. Pour résoudre le problème de dispersion uniforme et de compatibilité à l'interface avec la matrice polymère, des modifications de surface des particules avec des tensioactifs ont été étudiées <sup>100</sup>. La comparaison de la photodégradation de d'élastomères silicones avec des nano $\text{CaCO}_3$  fonctionnalisés ou non par de l'acide stéarique et le polymère seul, a révélé que les surfactants utilisés catalysent la dégradation des chaînes de silicone.

L'effet de Nano $\text{CaCO}_3$  et de  $\text{SiO}_2$ , qui peuvent être utilisés pour améliorer les propriétés mécaniques des polyoléfines, sur la dégradation naturelle du PP a été rapportée comme entraînant une plus haut taux de coupures de chaînes <sup>101</sup>. L'influence de la taille des

nanoparticules de SiO<sub>2</sub> sur la photooxydation du PP a été corrélée à la perméabilité à l'oxygène ou la taille des sphérulites de nanocomposite, de petites sphérulites entraînant une plus grande stabilité du nanocomposite. L'effet de nanoparticules de SiO<sub>2</sub> sur la stabilité aux UV du PEHD a récemment été comparé à celle en présence d'organoMMT et de CNT, et les nanoparticules de SiO<sub>2</sub> ont présenté un effet accélérant sur la photooxydation du PEHD<sup>102</sup>. Il apparaît que l'influence de « nanoparticules photochimiquement inertes » sur la photooxydation de nanocomposites polymères n'est pas neutre et pas complètement comprise. Pour autant que nous sachions, l'effet diffusant de particules telles que CaCO<sub>3</sub> et SiO<sub>2</sub> a été peu étudié bien que la diffusion de lumière par les particules dans les nanocomposites est souvent révélée par le spectre UV-visible de nanocomposites pour de fort taux de charges (entre 5 et 30%)<sup>73, 103</sup>.

➤ **Les charges photocatalytiques**

Parmi les différents types d'oxydes métalliques, les oxydes de zinc (ZnO) et de titane (TiO<sub>2</sub>) présentent un fort intérêt pour la fabrication de nanocomposites : TiO<sub>2</sub> est le pigment blanc le plus utilisé dans l'industrie des plastiques, et ZnO est une charge minérale multifonctions : ZnO est incolore, semi-conducteur avec un large band-gap qui en fait un absorbeur de radiations UV efficace. A la fois ZnO et TiO<sub>2</sub> possèdent une activité photocatalytique due à la formation de radicaux avec l'eau et le dioxygène pouvant dégrader la matrice polymère<sup>103</sup>.

Les nanocomposites polymères chargés ZnO possèdent une large gamme de propriétés comme des fonctions antibactérienne efficaces, une absorption des UV intense. L'effet stabilisant de nanoparticules de ZnO sur la photooxydation du LLDPE a été rapporté comme meilleur que celui des nanoparticules de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou SiO<sub>2</sub><sup>104</sup>.

La photostabilité de films nanocomposites PMMA/TiO<sub>2</sub> avec différents types de particules de TiO<sub>2</sub> a été étudiée dans des condition de vieillissement artificiel accéléré<sup>105</sup>. L'activité photocatalytique de TiO<sub>2</sub> altère la surface de films nanocomposites PMMA/TiO<sub>2</sub> avec la formation de cavités et de vides autour des particules. Cela correspond à la dégradation du polymère à l'interface avec les nanoparticules.

Le comportement photochimique de nanocomposites PLA/TiO<sub>2</sub> et PLA/ZnO a été comparé<sup>106-108</sup>. ZnO et TiO<sub>2</sub> étant tous les deux des semi-conducteurs à large band-gap, du fait des effets opposés (filtre UV photocatalytique), il n'est pas possible de prédire l'influence de ces oxydes métalliques sur la durée de vie des polymères. L'irradiation de films nanocomposites de PLA/TiO<sub>2</sub> a montré que le PLA peut être plus efficacement photodégradé sous irradiations UV comparé au PLA seul<sup>106</sup>. De plus, selon la phase cristalline de TiO<sub>2</sub> (rutile ou anatase),

qui n'ont pas le même effet photocatalytique, les performances anti-UV du matériau résultant peuvent être améliorées <sup>108</sup>.

Des films nanocomposites PLA/ZnO avec des quantités croissantes de ZnO (jusqu'à 3%) ont été irradiés à  $\lambda > 300$  nm en présence d'oxygène, et la vitesse de photooxydation du PLA a été comparée à celle du PLA seul <sup>107</sup>. Le suivi de la photodégradation par spectrométrie IR a montré une dégradation plus importante en présence de ZnO. L'activité photocatalytique des nanoparticules de ZnO est donc l'effet prédominant sur le PLA dans ces composites. L'équilibre entre les deux effets antagonistes (photocatalytique et filtre UV) a été évalué par l'analyse de profils d'oxydation. Ces derniers ont pu être directement corrélés avec l'effet absorber d'UV des nanoparticules de ZnO <sup>107</sup>. De la compétition entre ces deux effets antagonistes résulte une distribution hétérogène des produits d'oxydation entre la surface et le cœur du matériau. L'étude de la photooxydation des nanocomposites PLA/ZnO avec différents taux de charge, a montré que la vitesse de dégradation des films nanocomposites dépend fortement de la quantité de ZnO, qui joue un rôle clé à la fois pour son effet catalytique et son effet filtre UV, et donc aussi dans la distribution des photoproduits dans la matrice polymère.

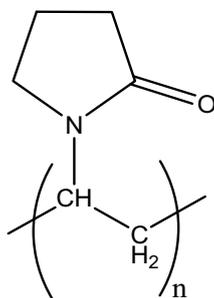
#### **Cas des nanocomposites à matrice EVA**

Le comportement photochimique à  $\lambda > 300$  nm d'EVA en présence de nanotubes de carbone <sup>58</sup> ou de particules de TiO<sub>2</sub> <sup>109</sup> a été étudié. En présence de CNTs, le mécanisme d'oxydation n'est pas modifié, et selon le taux et le type de CNT (multi parois ou double parois) un effet stabilisant ou prodégradant sur l'oxydation du polymère est observé. Avec des particules photocatalytiques de TiO<sub>2</sub>, la taille et la forme cristalline (anatase ou rutile) va jouer un rôle majeur dans le contrôle de la photoactivité des TiO<sub>2</sub>, de part la compétition de ses propriétés anti-UV et photocatalytiques qui ont des effets antagonistes sur la photodégradation. Il en résulte soit un effet stabilisant dû à l'effet anti-UV, soit un effet prodégradant lié à une activité photocatalytique importante.

#### **d. Influence de particules luminescentes sur le comportement photochimique des polymères**

Les composites luminescents et photostables ont un large champ d'applications pouvant aller des systèmes d'éclairages aux télévisions. Bien que la stabilité photochimique de tels matériaux composites soit un point clé de leur développement, rares sont les publications qui traitent du vieillissement photochimique de composites polymères/luminophores.

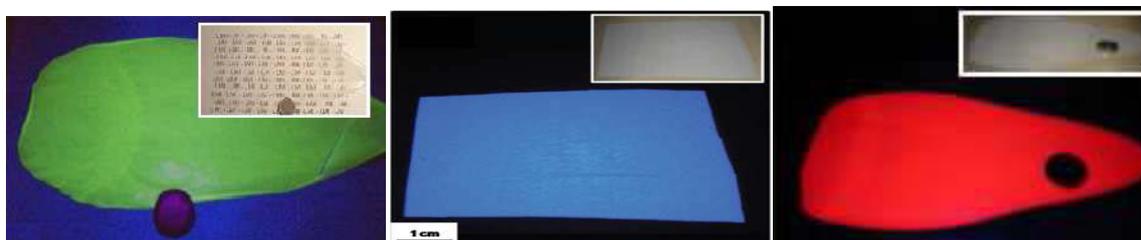
La plupart des études réalisées sur le vieillissement photochimique de ces composites luminescents ont porté sur des composites avec comme matrice polymère de la poly(N-vinylpyrrolidone) (PVP) <sup>74-77</sup> (Figure 37).



**Figure 37 : Structure chimique de la PVP.**

Dans ces études, divers luminophores (Figure 38) ont été étudiés :  $Y_3Ga_5O_{12}$  dopé terbium (YGG:Tb, vert) <sup>74</sup>,  $BaMgAl_{10}O_{17}$  dopé europium II (BAM:Eu<sup>2+</sup>, bleu) <sup>76</sup>,  $YBO_3$  <sup>75</sup> et  $Y_3BO_6$  <sup>77</sup> dopés europium III (rouges).

Une première tendance ressort de ces différentes études : toutes ces charges luminescentes n'ont d'effet ni sur le mécanisme de photooxydation de la PVP, ni sur la vitesse de dégradation.



**Figure 38 : Photo sous des films composites PVP YGG:Tb (gauche), PVP BAM:Eu<sup>2+</sup> (centre) et PVP YBO<sub>3</sub> (droite) sous lumière UV ; insert images sous lumière du jour (respectivement d'après <sup>74 76 75</sup>).**

Un autre aspect a été pris en compte dans ces études : l'influence du vieillissement du polymère sur les propriétés optiques du système. Il a été montré que le vieillissement de la PVP n'influait pas les propriétés de luminescence de  $Y_3BO_6:Eu^{3+}$  <sup>77</sup>. A l'opposé, pour les trois autres types de particules luminescentes, une diminution de l'intensité de fluorescence a été observée au cours du vieillissement photochimique de la PVP. Ceci a été attribué à la formation de photoproduits issus de l'oxydation du polymère qui sont des pièges pour la fluorescence <sup>74</sup>.

Une autre étude a été réalisée par Perthue *et al.* <sup>73</sup> sur le photovieillissement de composites EVA chargés  $SrAl_2O_4:Eu,Dy$ . Cette étude a montré que le luminophore utilisé ne modifiait pas le mécanisme de photooxydation de l'EVA, mais qu'il l'accélère. Une conservation des

propriétés d'émission sous excitation à 365 nm a été observée, alors qu'une diminution de cette même propriété sous excitation à 254 nm a pu être constatée. La perte de propriétés optiques sous excitation à 254 nm a été expliquée par l'augmentation de l'absorbance du polymère à 254 nm due à la formation des produits de photooxydation.

Afin de développer des systèmes d'éclairage à base de LEDs durables, il est donc essentiel d'étudier la stabilité photochimique des composites polymère/luminophores utilisés pour convertir le rayonnement LED en lumière blanche.

## VI. Conclusion

Nous avons montré dans ce chapitre l'impact sociétal et économique associé à l'éclairage. L'éclairage LED apparaît comme une solution « verte » et l'association LED/luminophore est aujourd'hui la solution la plus mature technologiquement pour répondre aux exigences du marché. Bien que des durées de vie supérieures à 10 ans ( $> 50000\text{h}$ ) soient affichées, les paramètres photométriques ne sont pas forcément conservés au cours du temps, ce qui implique de s'intéresser à la durabilité des propriétés optiques des LEDs c'est-à-dire à la stabilité des luminophores et des polymères d'enrobage.

Cette étude bibliographique a permis de mettre en évidence la complexité des phénomènes impliqués dans le vieillissement des composites polymère/luminophore dans les conditions d'usage (température et irradiation bleue, voire UV).

D'après la littérature, il apparaît qu'il n'existe pas de règle générale quant à l'influence des nanocharges sur la photodégradation de la matrice polymère dans un matériau composite. Beaucoup de paramètres entrent en jeu comme le taux de charge, le type de charge, leur taille et leur morphologie, mais aussi la nature du polymère, etc... Chaque couple polymère/luminophore doit être traité comme un cas particulier.

De plus, les études consacrées à l'évolution et à la compréhension des pertes de propriétés optiques de ces composites luminescents dans les conditions d'usage sont rares bien qu'indispensables pour garantir la qualité des produits d'éclairage. Aussi, étudier l'influence des charges luminescentes sur la photostabilité du polymère d'enrobage pour les applications LEDs est un point clé pour les acteurs du domaine de l'éclairage et fait l'objet de ce travail de thèse.



**Chapitre 2 : Partie  
expérimentale : synthèse et  
techniques de caractérisation**

L'objectif de ce deuxième chapitre est de présenter les matériaux étudiés (polymères, luminophores et composites) ainsi que les principales techniques d'analyse et de caractérisation des propriétés.

## I. Matériaux et mise en œuvre

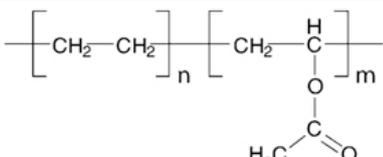
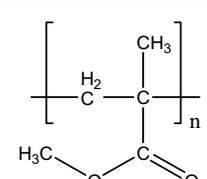
### a. Les polymères

Deux polymères ont été choisis pour cette étude :

- Un polymère modèle : l'EVA qui est un copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle comportant 33% d'acétate de vinyle,
- Un polymère compatible avec l'application éclairage LED visée : le polyméthacrylate de méthyle (PMMA).

Les polymères EVA et PMMA proviennent de Scientific Polymer Products et les données concernant ces polymères sont regroupées dans le Tableau 7.

**Tableau 7 Caractéristiques des polymères étudiés.**

	EVA <sup>110</sup>	PMMA <sup>111</sup>
<b>Densité</b>	0,957	1,20
<b>Indice de réfraction</b>	1,482	1,490
<b>Viscosité intrinsèque (dL/g)</b>	0,78	0,40
<b>Tg (°C)</b>		115
<b>Solvants</b>	Benzène, THF, Toluène, ...	Acétone, chloroforme, THF, ...
<b>CAS</b>	24937-78-8	9011-14-7
<b>Structure</b>	 <p>avec n = 0,67 et m = 0,33</p>	

### b. Synthèse par voie Pechini et caractérisation du luminophore

#### $Y_3BO_6 :Eu^{3+}$

Le luminophore choisi ( $Y_3BO_6$ ) pour cette étude est synthétisé par la technique dite Pechini. Cette technique a l'avantage de permettre un dopage de la matrice  $Y_3BO_6$  par de l'ion europium trivalent ( $Eu^{3+}$ ) à des taux plus élevés que par voie solide classique tout en gardant une phase pure. Des études précédentes <sup>2, 77</sup> ont montré que le taux de dopage optimum de cette matrice par des ions  $Eu^{3+}$ , du point de vue des propriétés de luminescence est de 15%

molaire. Pour cette étude, nous avons donc utilisé ce taux de dopage. La liste des précurseurs utilisés est détaillée dans le Tableau 8.

**Tableau 8 Caractéristiques des réactifs et masses pesées pour synthétiser 1 gramme de  $Y_3BO_6$  dopé à 15% avec de l'Eu<sup>3+</sup>.**

	M (g/mol)	Densité	Stœchiométrie	Masse pesée (g)	n (mol)
<b>Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>,6H<sub>2</sub>O</b>	383,01		2,55	2,5500	0,00666
<b>Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>,5H<sub>2</sub>O</b>	428,05		0,45	0,5029	0,00117
<b>H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub></b>	61,83		1,00	0,2341	0,00379
<b>C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub></b>	192,12		2,72	1,9836	0,01032
<b>PEG 200</b>	200,00	1,127	0,18	0,1222	0,00069

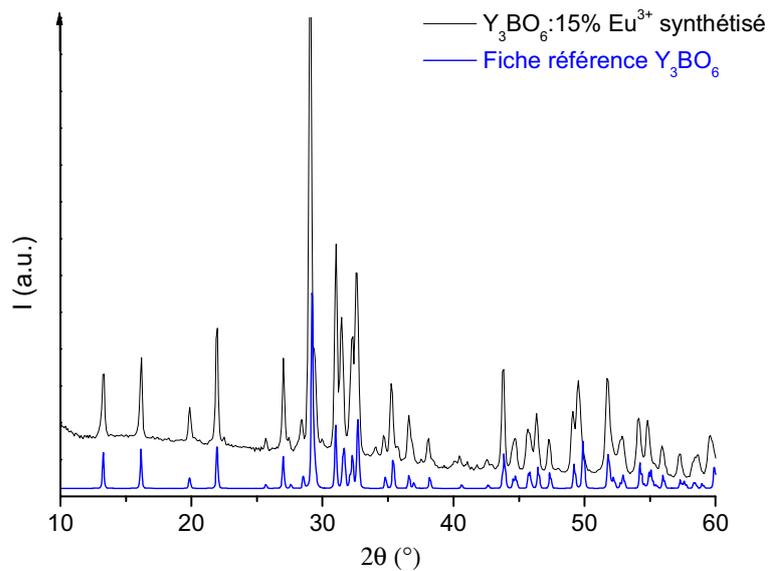
Les nitrates d'Europium (Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>,5H<sub>2</sub>O) et d'Yttrium (Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>,6H<sub>2</sub>O) ont été mélangés à 160 mL d'une solution eau/éthanol (32 mL d'eau pour 128 mL d'éthanol). L'acide borique (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) a ensuite été ajouté avec un excès de 40 mol% par rapport à la stœchiométrie, car une partie des atomes de bore se volatilise lors du traitement thermique<sup>112</sup>.

L'acide citrique (AC, C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>) et le poly(éthylène glycol) 200 (PEG 200) sont introduits dans la solution précédente avec un ratio H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>:AC:PEG = 5,5:15:1. Ils sont utilisés comme agents chélatants et agent de réticulation.

La solution est agitée pendant 5h à température ambiante puis séchée 48h dans une étuve à 80°C pour former le xérogel.

Le xérogel obtenu est enfin traité thermiquement à 400°C pendant 12h puis à 1000°C pendant 4h sous air.

La poudre fluorescente blanche obtenue par ce protocole de synthèse est caractérisée par diffraction des rayons X (Description de la technique en page 76). La pureté de la phase cristalline obtenue a ainsi pu être mise en évidence. Lorsque l'on compare le diffractogramme X obtenu (Figure 39) à la fiche de référence (ICSD n°84966), on observe que tous les pics de diffraction peuvent être indexés et attribués à la phase Y<sub>3</sub>BO<sub>6</sub>, et aucune phase parasite n'est observée.



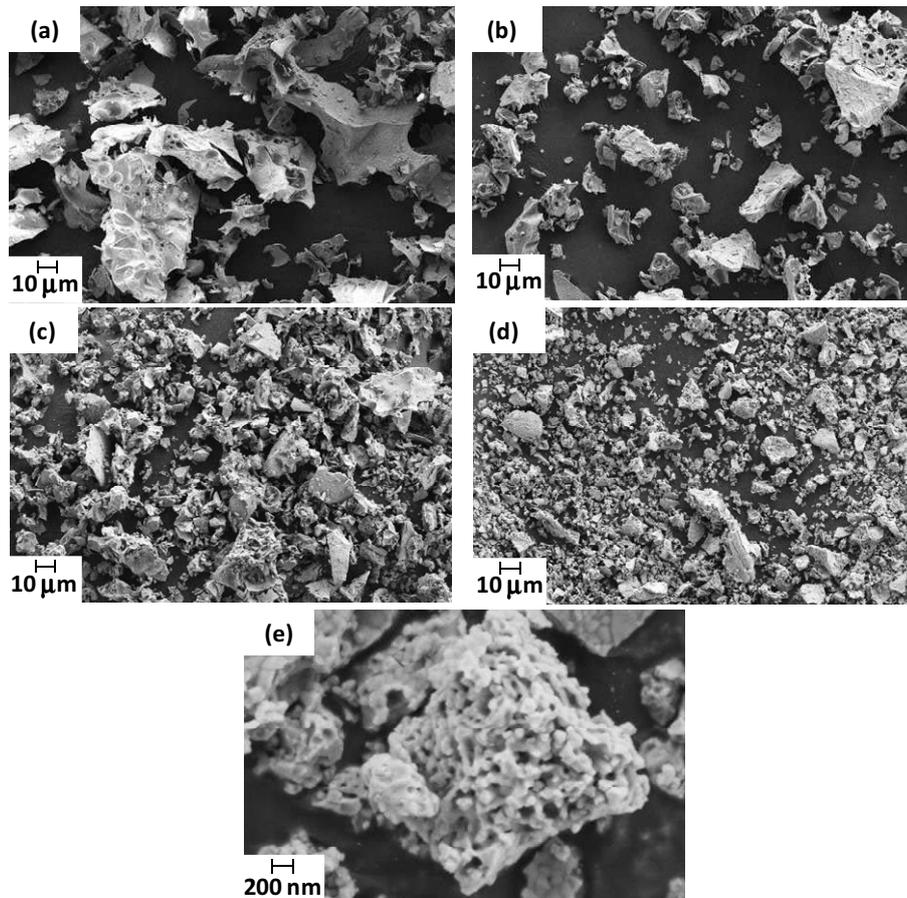
**Figure 39 : Comparaison du diffractogramme X de la poudre synthétisée avec la fiche de référence de la phase  $Y_3BO_6$  (ICSD n°84966).**

Le traitement thermique a été optimisé au cours de mon travail de thèse : lors de la première synthèse, un seul traitement thermique était réalisé pendant 4h à 1000°C. La poudre obtenue n'était pas constituée d'une phase cristalline pure. Pour la synthèse suivante, un pallier à 400°C pendant 2h a été réalisé avant de monter la température à 1000°C pendant 4h. Une fois de plus, des impuretés cristallines ont été détectées. Plusieurs essais ont été réalisés afin d'optimiser la durée du pallier à 400°C et d'aboutir au traitement thermique suivant : 12h à 400°C puis 4h à 1000°C permettant d'obtenir la phase  $Y_3BO_6$  pure.

La morphologie des poudres issues du traitement thermique optimisé a été étudiée. La microscopie électronique à balayage (MEB, description de la technique en page 75) montre des agrégats (Figure 40a) de taille supérieure à 50  $\mu\text{m}$  et de morphologie très hétérogène. La poudre présente également une forte porosité. Cette porosité importante est due au mode de synthèse choisi : en effet, lors des différentes étapes de synthèse, de forts dégagements gazeux peuvent être observés. Ils peuvent être à l'origine des pores observés.

Afin de faciliter la dispersion de ces poudres dans la matrice polymère en vue d'élaborer des composites, nous avons choisi de travailler sur la morphologie des poudres. Pour ce faire, les poudres issues de la synthèse Pechini ont été broyées dans un broyeur planétaire (Retsch S100) à billes (en agate, diamètre 1 cm) à 300 tours / minute. Trois temps de broyages (20, 40 et 60 minutes) ont été étudiés.

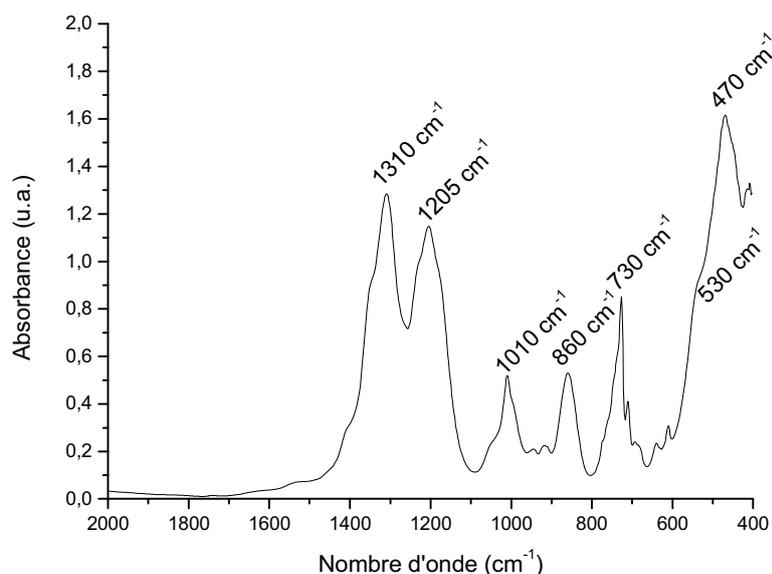
Les images MEB obtenues sur les poudres broyées 20, 40 et 60 minutes sont présentées en Figure 40b, c et d respectivement.



**Figure 40 : Images MEB du luminophore synthétisé a) avant et après b) 20, c) 40, d) 60 minutes de broyage et e) un zoom sur une particule après 60 minutes de broyage.**

Après 20 minutes de broyage (Figure 40b), la taille des agrégats a diminué mais reste de l'ordre de la dizaine de microns. De plus, la morphologie est toujours très hétérogène. Au bout de 40 minutes de broyage (Figure 40c), on commence à voir des agrégats plus petits d'environ un micron, cependant la distribution de taille et la morphologie sont très hétérogènes. Après 60 minutes de broyage (Figure 40d), la majeure partie des agrégats est de taille inférieure au micron et l'ensemble de la poudre se caractérise par une morphologie plus homogène bien que quelques agrégats plus gros demeurent. Lorsque nous observons de plus près les particules broyées 60 minutes (Figure 40e), nous pouvons constater qu'elles conservent la porosité observée avant le broyage. Au vu de ces résultats, un broyage de 60 minutes a été retenu.

Le luminophore broyé 60 minutes a été mis en pastille diluée avec du KBr afin d'être analysé par spectroscopie IR en transmission (Technique décrite en page 69). Le spectre IR du luminophore est présenté en Figure 41.



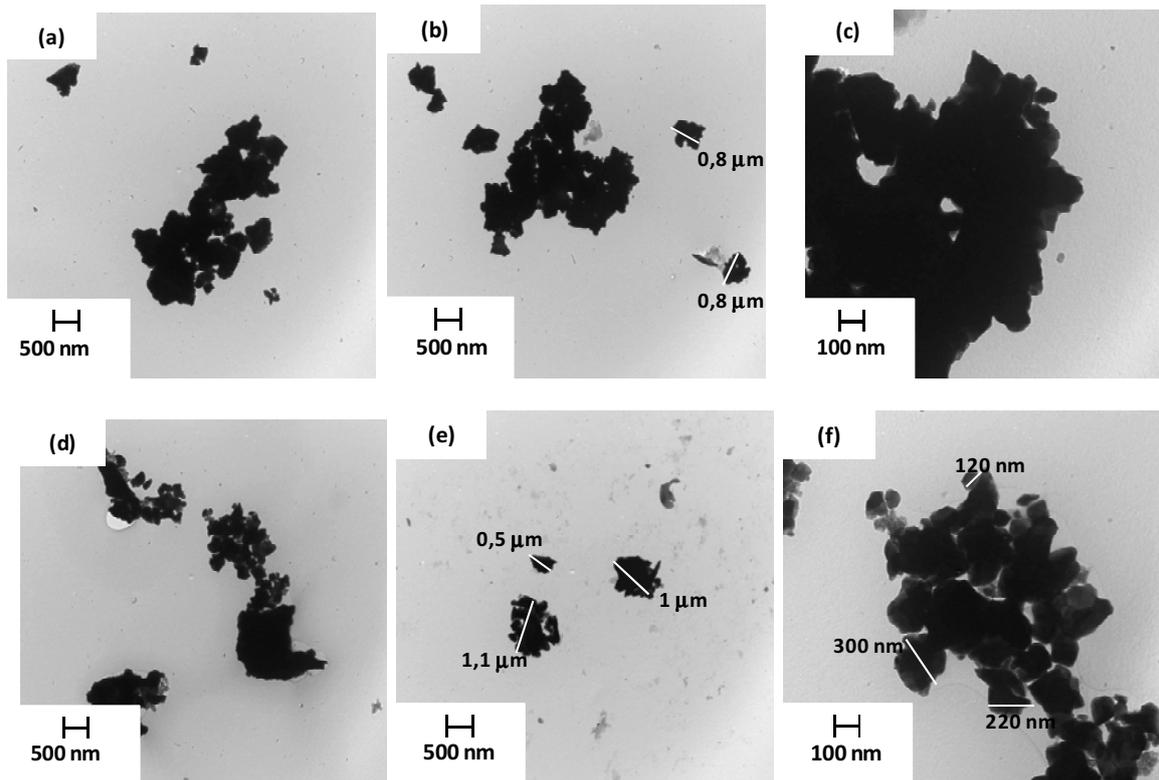
**Figure 41 : Spectre IR de la poudre  $Y_3BO_6 : 15\% Eu^{3+}$  synthétisée et broyée 60 minutes.**

Sur ce spectre IR, on retrouve toutes les bandes de vibration caractéristiques de la matrice  $Y_3BO_6$  déjà présentées dans la littérature<sup>45-46</sup>. Leur attribution est reportée dans le Tableau 9.

**Tableau 9 : Attribution des bandes infrarouge du luminophore<sup>45-46</sup>.**

Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Attribution
1310	$\nu_{BO}$
1205	$\nu_s BO_2$
1010	$\nu_s BO_2$ dans $B_2O_5^{4-}$
860	$\nu_s BOB$
730	$\gamma BO_3^{3-}$ et $\gamma BO_2$
530	Vibrations du réseau
470	

Une analyse par microscopie électronique en transmission (MET, technique décrite en page 75) de la poudre de luminophore broyée 60 minutes déposée sur une grille de cuivre à partir d'une solution dans le tétrahydrofurane (THF) à permis d'étudier le comportement des particules dans ce solvant. La Figure 42 présente les images de la poudre mise en suspension dans le THF avant (a, b et c) homogénéisation avec des ultrasons et après (d, e et f) 30 seconde de traitement à la cane à ultrason (puissance 70%).



**Figure 42 : Images MET du luminophore déposé à partir de suspension dans le THF a), b), c) sans utilisation d'ultrason, et d), e), et f) après passage à la canne à ultrasons pendant 30 seconde.**

Sur ces images, nous pouvons observer que avant les ultrasons, les particules sont regroupées en agrégats compacts de taille submicronique (Figure 42a et b). Ces agrégats semblent moins compacts après un passage aux ultrasons (Figure 42d et e). Ce phénomène est également visible sur les images réalisées à plus fort grossissement (Figure 42c et f). Après passage aux ultrasons, nous pouvons remarquer un amas constitué de plus petits agrégats, de tailles de l'ordre de quelques centaines de nanomètres (Figure 42f), que sur l'image avant le passage aux ultrasons (Figure 42c).

Le passage aux ultrasons permet donc de mieux séparer les agrégats de la poudre en suspension dans le THF. Il va donc nous permettre d'obtenir des films composites plus homogènes.

### **c. Elaboration des films composites polymère/ $Y_3BO_6$ :15% $Eu^{3+}$**

Pour l'élaboration des composites polymère/luminophore, le mélange en solution est la méthode choisie. La pureté de la poudre luminescente ayant été vérifiée, et la morphologie de cette dernière étant compatible avec la technique de mise en forme, des films de composite ont été réalisés. Nous avons décidé d'utiliser le THF comme solvant car c'est un bon solvant

de l'EVA et du PMMA, et il permet d'obtenir des suspensions stables avec le luminophore. De plus, il s'évapore facilement ce qui facilite la mise en forme des composites sous forme films.

### **Elaboration des composites polymère/luminophore**

Plusieurs composites ont été réalisés, soit avec l'EVA, soit avec le PMMA comme matrice polymère. De plus, plusieurs taux de charges ont été utilisés dans ce travail. Les notations et les masses pesées sont regroupées dans le Tableau 10.

**Tableau 10 : Récapitulatif des composites réalisés avec leurs notations, taux de charge massique et volumique, ainsi que les masses pesées.**

Polymère	Taux massique de luminophore (%massique)	Notation du composite	Taux volumique de luminophore (%volumique)*	Masse de polymère pesée (g)	Masse de luminophore pesée (g)
EVA	0	EVA	0	5	0
	5	EVA/YB5	1,1	5	0,26
	10	EVA/YB10	2,3	5	0,56
	15	EVA/YB15	3,6	5	0,88
	20	EVA/YB20	5,0	5	1,25
PMMA	0	PMMA	0	5	0
	5	PMMA/YB5	1,4	5	0,26
	10	PMMA/YB10	2,8	5	0,56
	15	PMMA/YB15	4,4	5	0,88
	20	PMMA/YB20	6,1	5	1,25

\*Densités utilisées pour la conversion :  $d_{EVA} = 0,957$  ;  $d_{PMMA} = 1,200$  ;  $d_{Y3BO6} = 4,611$ .

La procédure utilisée pour obtenir les composites est la même pour tout ceux décrits dans le tableau précédent et peut être décrite comme suit :

Le polymère est dissous dans 50 mL THF (Chromasolv plus, Sigma). Le luminophore broyé 1h est mis en suspension dans 20 mL de THF. Cette suspension est d'abord sonifiée 30 secondes avec une canne à ultrasons (Vibra Cell de Sonics) à une puissance de 70% (Figure 43a) afin d'améliorer la mise en suspension, puis agitée à nouveau au Vortex (Lab Dancer de Ika) 30 secondes (Figure 43b). La suspension stable obtenue est ajoutée à la solution de polymère, et le mélange est agité 1h. La solution de composite ainsi obtenue est homogénéisée par passage dans un laminoir (EXAKT 80E, Figure 43c). Les paramètres de laminage sont reportés dans le Tableau 11.

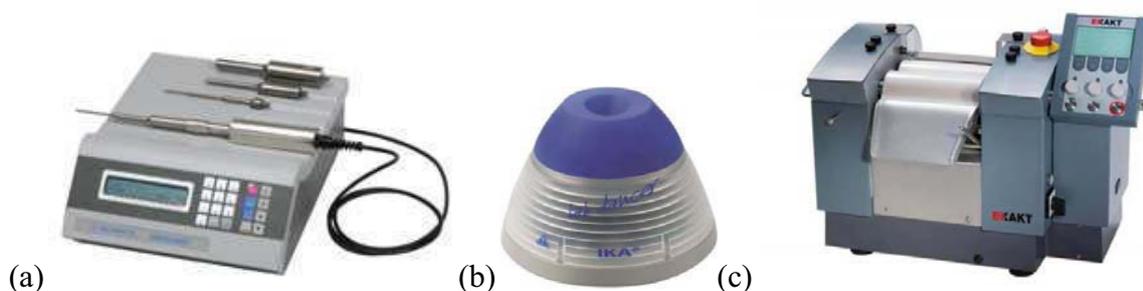


Figure 43 : Photographies a) de la canne à ultrason, b) du vortex et c) du laminoir utilisés.

Tableau 11 Conditions expérimentales utilisées avec le laminoir.

Ecartement entre les deux premiers rouleaux ( $\mu\text{m}$ )	Ecartement entre le second et le troisième rouleaux ( $\mu\text{m}$ )	Vitesse ( $\text{min}^{-1}$ )	Nombre de passage
90	30	200	1
60	20	200	1
45	15	200	1
15	5	200	2

### **Mise en forme des films composites**

Nous avons ensuite élaboré des films d'épaisseurs différentes dans le but de les adapter aux techniques de caractérisation à savoir : Spectroscopie IR et UV-Visible, étude des propriétés mécaniques et optiques.

#### ***Films minces ( $e = 30 \mu\text{m}$ )***

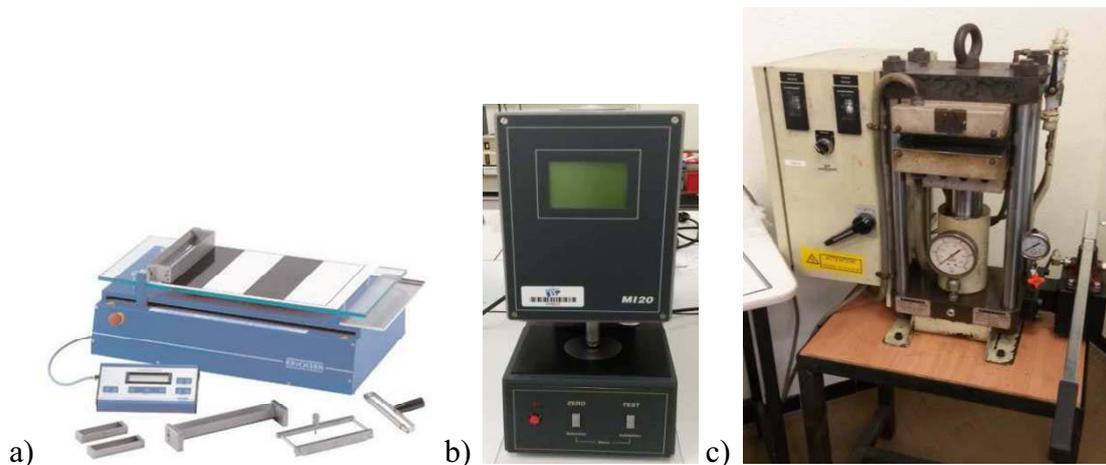
La suspension stable polymère/luminophore est déposée à l'aide d'un banc d'enduction ou « barcoat » (Erichsen Coatmaster 809 MC, Figure 44a) sur de la toile teflonnée. L'épaisseur du dépôt liquide est fixée à  $250 \mu\text{m}$  grâce à la réglette du barcoat, la vitesse de dépôt est fixée à  $25 \text{ mm/s}$  et la plaque du barcoat est chauffée à  $25^\circ\text{C}$ . Après séchage 2-3h sur la plaque du barcoat, les films sont stockés à température ambiante une semaine afin d'éliminer toute trace de solvant. L'épaisseur des films obtenus est de  $30 \mu\text{m}$  et a été contrôlée grâce à un micromètre de type MI20 CADAR (Figure 44b).

Les films ainsi obtenus sont utilisés pour les caractérisations par spectroscopies IR et UV-Visible.

### ***Films épais ( $e = 300 \mu\text{m}$ )***

Des films plus épais, pour les caractérisations mécaniques et les études optiques, sont obtenus en pressant plusieurs films minces issus selon la méthode précédente (barcoat) avec une presse à plateaux chauffants (Darragon type Labo, Figure 44c) selon le protocole suivant.

Plusieurs films minces repliés sur eux-mêmes sont placés entre deux feuilles de téflon dans les plateaux chauffants de la presse pendant une minute à  $100^\circ\text{C}$  pour l'EVA et ses composites et à  $150^\circ\text{C}$  pour le PMMA et ses composites afin de les faire fondre. Une pression de 200 bars est ensuite appliquée pendant une minute supplémentaire. Pour obtenir des films d'environ  $300 \mu\text{m}$ , des espaceurs d'épaisseur  $300 \mu\text{m}$  en aluminium sont utilisés.

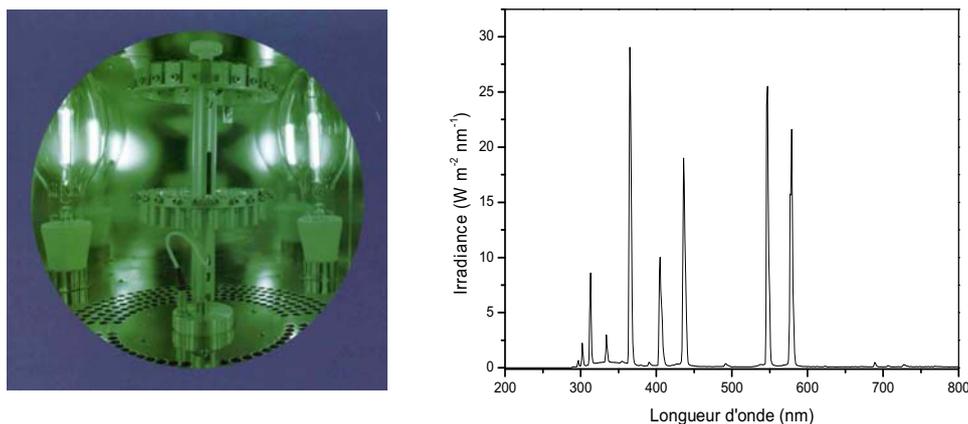


**Figure 44 : Photographies a) du barcoat, b) du micromètre, c) de la presse à plateaux chauffants utilisés.**

## **II. Techniques d'irradiation**

### **Irradiation à $\lambda > 300 \text{ nm}$**

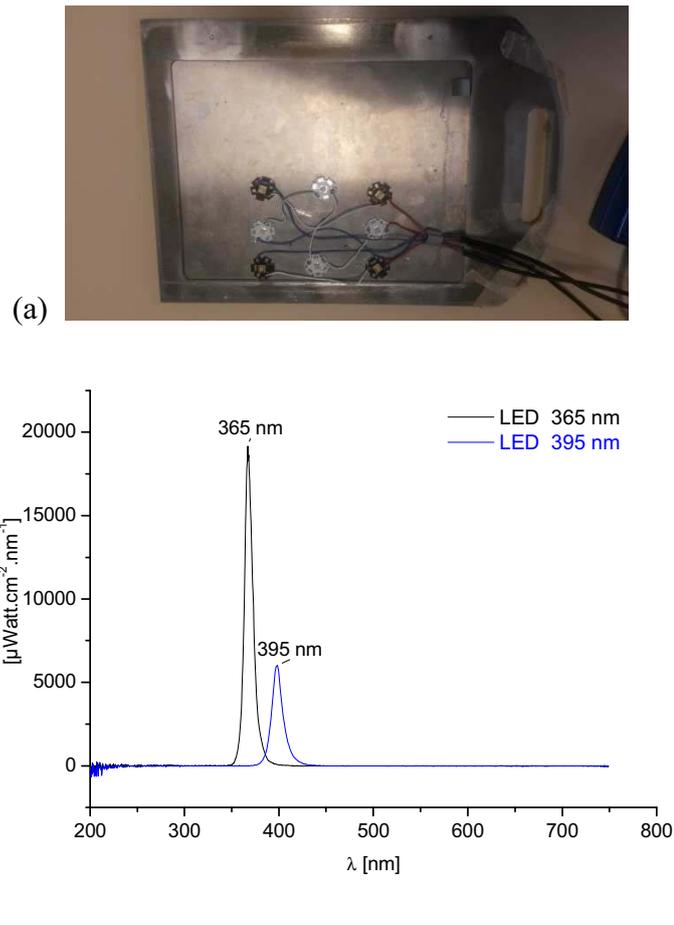
Les irradiations à grandes longueurs d'onde ( $\lambda > 300 \text{ nm}$ ), conditions représentatives du spectre solaire, pour des vieillissements artificiels accélérés ont été effectuées dans une enceinte SEPAP 12-24<sup>113</sup>. Cette enceinte se compose d'une chambre parallélépipédique au centre de laquelle se trouve un carrousel porte-échantillons tournant à la vitesse de  $4 \text{ tours min}^{-1}$ . Chaque angle de la chambre est occupé par une lampe à vapeur de mercure moyenne pression (Novalamp RVC 400W). Ces lampes sont protégées par une enveloppe en verre borosilicaté qui permet de filtrer les longueurs d'onde inférieures à  $295 \text{ nm}$ . Le spectre d'émission des lampes est représenté en Figure 45. La température est fixée à  $60^\circ\text{C}$  et contrôlée par l'intermédiaire d'une sonde platine en contact avec un film de polyéthylène situé sur la tourelle.



**Figure 45 (Gauche) Chambre d'irradiation d'une enceinte SEPAP 12-24  
(Droite) Spectre d'émission des lampes Novalamp RVC 400W.**

### **Irradiation sous LEDs à 365 nm**

Cependant, ces irradiations ne sont pas forcément représentatives du photovieillissement des matériaux étudiés dans leurs conditions d'usage prévu, à savoir l'application pour l'éclairage à LED. En effet, pour cette application, les composites seront soumis à un rayonnement monochromatique soit UV, soit bleu. Pour ce faire, un panneau muni de huit LEDs de puissance, quatre émettant à une longueur d'onde de 365 nm et quatre émettant à 395 nm, a été développé (Figure 46). Le système est contrôlé par ordinateur (logiciel Easy Stand Alone) ce qui nous permet de faire varier la puissance des LEDs en modulant l'intensité électrique qu'elles reçoivent (jusqu'à 700 mA). De plus, nous pouvons également choisir quelles LEDs sont en fonctionnement : soit les quatre LEDs à 395 nm soit deux LEDs à 365 nm, soit quatre LEDs à 365 nm, soit toutes en même temps.



**Figure 46 : a) Panneau de LEDs utilisé : les LEDs blanches émettent à 395 nm et les noires à 365 nm, b) Spectre d'émission des LEDs émettant à 365 et 395 nm.**

Pour les irradiations dans les conditions de l'éclairage à LEDs, la longueur d'onde de 395 nm (alimentation modulable jusqu'à 700 mA) avait été choisie dans un premier temps car elle peut être utilisée dans le cadre de l'application visée. Cependant, des premiers essais de vieillissement non concluants (vieillissement trop lent) nous ont poussé à choisir des LEDs à 365 nm (alimentation modulable jusqu'à 700 mA), longueur d'onde plus énergétique, et ne modifiant théoriquement pas le mécanisme de dégradation observé.

Plusieurs systèmes de fixation des échantillons ont été testés. Un premier essai a été réalisé en positionnant les échantillons sur un carrousel rotatif avec une distance LED-échantillon minimum de 10 cm. Dans ce système, le flux lumineux arrivant à la surface de l'échantillon était trop faible ( $4,6 \text{ W}/\text{cm}^2$ ) pour accélérer suffisamment le photovieillissement. Nous avons donc décidé d'irradier les échantillons posés directement sur les LEDs. Le problème de cette méthode est que nous ne pouvons pas contrôler la température et que celle-ci est élevée du fait de la proximité de la puce UV. Nous avons finalement opté pour la fabrication d'un support permettant de positionner les échantillons à une distance fixée à 1 cm de la LED afin d'éviter

la température élevée de la puce d'une part, et, d'autre part, de conserver le même flux lumineux pour tout les échantillons ( $900 \text{ W/cm}^2$ ).

Des irradiations ont donc été réalisées avec le panneau de LEDs à 365 nm (Figure 46), avec des échantillons positionnés à 1 cm en face des LEDs. La température était de  $35^\circ\text{C}$  lors de ces irradiations.

### **III. Techniques de caractérisation**

#### **a. Analyses spectroscopiques**

##### **Spectroscopie infrarouge en transmission**

Les spectres infrarouge (IR) en transmission sont réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre Nicolet 760 Magna IR en mode transmission, purgé à l'air sec. Les paramètres d'acquisition sont les suivants : 32 scans et résolution de  $4 \text{ cm}^{-1}$ .

La présence d'eau adsorbée à la surface des films est éliminée grâce à la purge dans le compartiment IR pendant 15 minutes avant d'enregistrer les spectres.

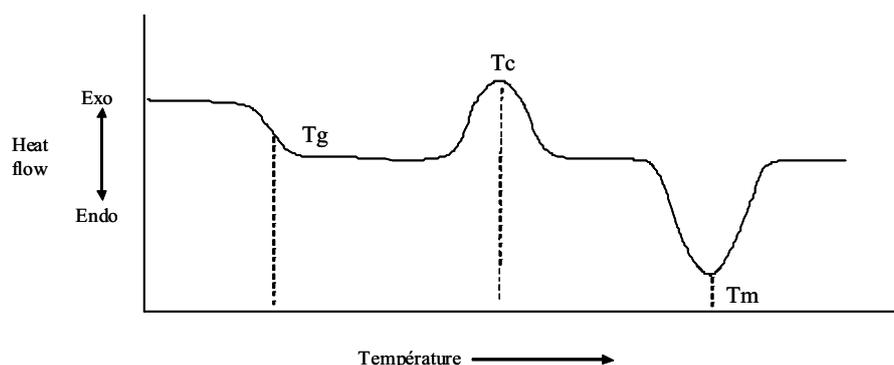
##### **Spectroscopie UV-visible**

Les spectres UV-visible sont réalisés en absorbance entre 200 et 800 nm avec une résolution de 0,5 nm à l'aide d'un spectrophotomètre Shimadzu UV 2600 équipé d'une sphère d'intégration.

#### **b. Analyses thermiques et mécaniques**

##### **Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)**

La DSC (Differential Scanning Calorimetry) est une technique employée pour mesurer les transitions thermiques d'un polymère. Elle traduit le changement du flux de chaleur entre un creuset de référence vide et un creuset contenant x mg de polymère lors d'un chauffage à vitesse constante. La DSC permet de détecter les processus exothermique (cristallisation d'un polymère) ou endothermique (fusion) subis par l'échantillon. Elle permet également de déterminer les changements de chaleur spécifique, comme la transition vitreuse dans le cas des polymères. L'ensemble de ces phénomènes est décrit en Figure 47.



**Figure 47 Transitions d'un polymère déterminées par DSC. Tg : transition vitreuse ; Tc : Température de cristallisation ; Tm : Température de fusion.**

Les analyses DSC ont été effectuées sur un appareil Mettler Toledo DSC 822e équipé d'un système de refroidissement '*intracooler*' permettant de descendre jusqu'à  $-70^{\circ}\text{C}$ . Pour l'étude de l'évolution des températures de transition vitreuse et de fusion au cours du vieillissement, environ 5 mg de polymère sont placés dans un creuset de 40  $\mu\text{L}$  en aluminium et la vitesse de chauffe appliquée est de  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$  sous un flux d'air sec.

### **Analyse thermogravimétrique (ATG)**

La plupart des phénomènes physiques, chimiques ou physico-chimiques se caractérisent par des variations de masse lorsque les échantillons sont soumis à des conditions d'environnement diverses, tel que, par exemple, un changement de la température. La thermogravimétrie est donc basée sur la mesure de la masse de l'échantillon en fonction de ces conditions extérieures.

La thermobalance permet de porter un solide à des températures déterminées, en enregistrant les variations de masse en fonction du temps. On dispose de 3 variables : la masse  $m$ , le temps  $t$  et la température  $\theta$ . Habituellement, on trace des courbes soit à température constante, soit en faisant varier la température linéairement en fonction du temps. Dans le cas le plus simple, on étudie les transformations d'un composé donné en fonction de la température.

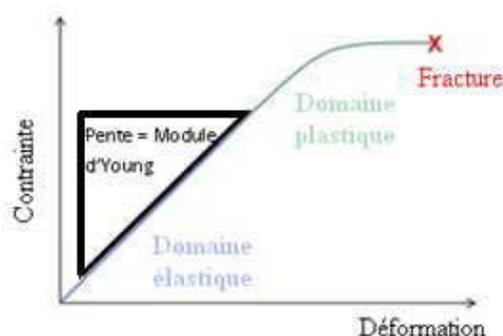
Dans notre cas, on suit l'évolution de la masse de l'échantillon au cours d'une montée en température linéaire. Les manipulations ont été effectuées sur un appareil TGA/DSC 1 STAR<sup>e</sup> SYSTEM de METTLER Toledo, sous air, de la température ambiante à  $700^{\circ}\text{C}$  à une vitesse de  $10^{\circ}\text{C.min}^{-1}$ .

### **Tests de traction**

Afin de pouvoir accéder aux propriétés mécaniques des échantillons, des tests de traction à une température fixée à  $30^{\circ}\text{C}$  sont réalisés à l'aide d'une DMA Q800 de marque TA

instruments (Figure 49) en mode traction classique. Les échantillons d'environ 200-300  $\mu\text{m}$  d'épaisseur sont fixés aux mors avec une force la plus faible possible pour limiter les contraintes induites. Les échantillons sont soumis à une force croissante jusqu'à 3 N (ou rupture) pour l'EVA et ses composites, et 18 N pour le PMMA et ses composites, à une vitesse de 1N/min. Cela nous permet d'obtenir le Module d'Young E, calculé à partir des courbes contrainte-déformation expérimentales (Figure 48). L'élongation à la rupture peut également être obtenue à partir de ces courbes : il s'agit de la valeur de la déformation au point de fracture. Cette valeur nous donne une indication sur la fragilité des échantillons.

Pour chaque matériau (polymère ou composite), cinq films sont analysés pour obtenir des résultats représentatifs.



**Figure 48 : Courbe contrainte-déformation type permettant de calculer le module d'Young.**



**Figure 49 : Photographie de la DMA Q800 utilisée pour les essais de traction.**

### **c. Analyses chromatographiques**

#### ***Chromatographie d'exclusion stérique***

La masse molaire d'un polymère se caractérise par la masse molaire moyenne en masse :  $M_w$  et la masse molaire moyenne en nombre :  $M_n$ . La distribution des masses molaires des

macromolécules constitutives du polymère est obtenue par une analyse par chromatographie d'exclusion stérique (SEC).



**Figure 50 : Photographie de l'appareil de chromatographie d'exclusion stérique Viscotek.**

La SEC est une méthode de chromatographie en phase liquide permettant de séparer des macromolécules en fonction de leur volume hydrodynamique. Elle est notamment utilisée pour évaluer la distribution des volumes hydrodynamiques dans un échantillon de polymère. Contrairement aux méthodes de chromatographie d'affinité, le principal phénomène physique permettant la séparation des différentes macromolécules constituant le polymère n'est pas basé sur l'affinité chimique avec le support, mais idéalement sur la taille des macromolécules en solution (leur volume hydrodynamique). Pour obtenir des valeurs des masses molaires moyennes des polymères, il est nécessaire d'établir une ou plusieurs courbes d'étalonnage indiquant la masse molaire moyenne en fonction du volume hydrodynamique des macromolécules. L'appareil de SEC utilisé permet une méthode de calibration universelle à l'aide de la diffusion de lumière, on peut alors obtenir des masses exactes (et non par référence à un étalon tel que le polystyrène). L'étalonnage est réalisé en injectant deux standards de polystyrène de polydispersité et masses molaires moyennes ( $M_w$  et  $M_n$ ) connues.

La SEC, couplée à une triple détection, est une technique récemment décrite et très puissante pour la caractérisation des macromolécules et le suivi de leur dégradation <sup>114</sup>.

Les analyses par SEC sont réalisées en utilisant une chaîne chromatographique Viscotek (Figure 50) équipée d'un refractomètre (Viscotek VE 3580), d'un double détecteur - viscosimètre et détecteur à diffusion de lumière (Viscotek TriSec Model 270 dual detector avec laser) - et de deux colonnes linéaires en série avec une pré-colonne Viscotek (HXLGuard/G3000HXL/GMHXL) [G3000HXL : taille de particules : 5  $\mu\text{m}$ , taille de pores : 16 000  $\text{\AA}$ , GMHXL : taille de particules : 9  $\mu\text{m}$ , taille de pore : 14 000  $\text{\AA}$ ]. L'éluion est réalisée avec du tétrahydrofurane (THF) circulant à un débit de 1 mL.min<sup>-1</sup> et à une température de 35°C.

La réponse de chaque détecteur est calculée selon les formules suivantes :

$$\text{Détecteur RI} = K_{RI} \times dn/dc \times \text{concentration}$$

$$\text{Viscosimètre} = K_V \times \text{viscosité intrinsèque} \times \text{concentration}$$

$$\text{Diffusion de lumière} = K_{LS} \times \text{masse molaire} \times (dn/dc)^2 \times \text{concentration}$$

Les différentes constantes  $K_{RI}$ ,  $K_V$  et  $K_{LS}$  sont calculées lors de l'étalonnage de l'appareil avec les polystyrènes standards.

La valeur de  $dn/dc$  est caractéristique d'un polymère dans un solvant, elle peut être donnée par la littérature pour certains polymères ou déterminée expérimentalement ce qui fut le cas dans le cadre de ce travail pour l'EVA dans le THF.

Pour déterminer le  $dn/dc$  de l'EVA dans le THF, plusieurs solutions de concentrations différentes et connues ont été réalisées et analysées par SEC. Le logiciel OmniSEC a ensuite calculé la valeur de  $dn/dc$  grâce à une droite d'étalonnage. La valeur de  $dn/dc$  déterminée pour l'EVA dans le THF est de 0,075 mL/g. La valeur de  $dn/dc$  pour le PMMA dans le THF est donnée dans la littérature et vaut 0,0843 mL/mg<sup>115</sup>. Il est alors possible de déterminer la masse molaire ainsi que la polydispersité de ces polymères dans des échantillons de films avant et après vieillissement.

#### **Micro-extraction en phase solide couplée chromatographie en phase gaz**

La micro-extraction en phase solide (SPME) repose sur l'adsorption de composés chimiques sur une phase polymère supportée par une fibre en silice. En fonction de la tension de vapeur des composés recherchés, l'adsorption sur la fibre SPME peut être conduite soit en mode espace de tête (head space), soit en mode immersion. Dans le cadre de ce travail, les expériences sont réalisées en mode espace de tête, c'est-à-dire que la fibre adsorbe les analytes dans la phase gazeuse située au-dessus de la matrice liquide ou solide. Une fois concentrés sur

la fibre SPME, les composés chimiques sont désorbés thermiquement dans l'injecteur d'un chromatographe en phase gazeuse (GC).

Le mélange à analyser est vaporisé à l'entrée d'une colonne, qui renferme une substance active solide ou liquide appelée phase stationnaire, puis il est transporté à travers celle-ci à l'aide d'un gaz porteur (ou gaz vecteur). Les différentes molécules du mélange sont alors séparées en fonction de leur affinité avec la phase stationnaire et de la température du four. A la sortie de la colonne, un détecteur type spectromètre de masse (MS) est utilisé.

La fibre SPME utilisée est une fibre 75 mm carboxen-polydiméthylsiloxane (CAR/PDMS) fournie par Supelco (Bellefonte, PA, USA). Elle est conditionnée à 250°C pendant 10 min avant chaque utilisation. Les analyses GC-MS sont réalisées à l'aide d'une chromatographie en phase gaz GC2010 de marque Shimadzu, en interface avec un spectromètre de masse (GC2010S de Shimadzu). La colonne capillaire en silice fondue fait 30 m de long avec un diamètre interne de 0,25 mm et avec une phase stationnaire polaire type ZB Wax Plus (Supelco, Bellefonte, PA, USA). La température de la colonne est programmée de 35°C (10 min de maintien) à 120°C à 5°C min<sup>-1</sup> (1 min de maintien). Puis la température est encore augmentée jusqu'à 250°C à 10°C min<sup>-1</sup> avec un palier de 10 min maintenu à 250 °C. Le gaz vecteur utilisé est l'hélium avec une pression constante de 13,5 kPa et un débit de 0,6 mL min<sup>-1</sup>. La température de la ligne de transfert est fixée à 250°C et la température de la source d'ions est fixée à 200°C. L'ionisation se fait par impact électronique avec une énergie de 70 V. Les spectres de masse ainsi que les chromatogrammes reconstruits sont obtenus en faisant un balayage dans une gamme de masse m/z 40-900.

Un film de polymère est introduit dans un flacon scellé de 20 mL muni d'un septum en silicone qui est placé en enceinte d'irradiation. Dès l'arrêt de l'irradiation, la fibre est introduite dans le flacon 10 min à 70°C pour adsorber les composés volatils issus de la dégradation du film polymère. L'aiguille de la fibre SPME est introduite dans le flacon en traversant le septum. La fibre SPME est ensuite rétractée dans l'aiguille et le tout est retiré du flacon. Enfin, on transfère manuellement l'ensemble dans l'injecteur de la chromatographie en phase gaz pour désorber la fibre SPME à 250°C pendant 10 min avant le début de l'analyse par GC-MS.

## **d. Analyses structurales**

### **Microscopie électronique à balayage (MEB)**

Le principe du MEB est de bombarder la surface de l'échantillon à observer par un faisceau d'électrons produit en appliquant une haute tension à un filament chaud de tungstène, et en accélérant les électrons émis par un champ électrique élevé (10-50 kV). L'utilisation du faisceau d'électrons nécessite que l'échantillon soit placé dans une chambre à vide pour l'observation. Les images des électrons qui sont réfléchis et ceux qui sont arrachés à la surface de l'échantillon sont ensuite numérisés lors du balayage.

Les clichés de microscopie électronique à balayage ont été réalisés au pôle technologique 2MATech d'Aubière sur un microscope ZEISS SUPRA 55VP avec les détecteurs d'électrons secondaires SE2, et le détecteur d'électrons rétrodiffusés QBSD.

Les échantillons sont déposés à la surface d'un film adhésif de carbone puis observés sous vide en mode HV (High Vacuum) avec une HT de 10 kV. Au préalable, les échantillons sont métallisés au carbone afin de rendre leur surface conductrice.

### **Microscopie électronique en transmission (MET)**

La microscopie électronique à transmission est proche dans son principe de la microscopie optique. Cependant la longueur d'onde associée au faisceau d'électrons étant beaucoup plus faible que celle d'un faisceau de lumière, la résolution en microscopie électronique s'en trouve nettement améliorée. Il existe néanmoins des contraintes liées à l'utilisation des électrons : la présence d'un vide poussé dans la colonne du microscope est indispensable, ainsi que l'utilisation d'échantillons ultra-minces (épaisseur de l'ordre de 100 nm) afin d'être le plus possible transparent aux électrons.

Un faisceau d'électrons est focalisé sur la préparation à observer par l'intermédiaire de lentilles électromagnétiques.

Les clichés MET ont été réalisés par le Centre d'Imagerie Cellulaire Santé (CICS) localisé à la Faculté de Médecine de Clermont-Ferrand. Les observations se font à l'aide d'un microscope électronique en transmission Hitachi H-7650 travaillant à 80 kV, équipé d'une caméra latérale AMT HR 1Kx1K.

Les échantillons de films composites ont été déposés sur une grille de cuivre à partir de solutions très diluées dans du THF.

### **Diffraction des rayons X (DRX)**

Les diffractogrammes X des poudres et des composites ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre X-Pert Pro de chez Philips fonctionnant en configuration Bragg-Brentano. La longueur d'onde utilisée correspond à la radiation  $K\alpha$  du cuivre située à 1,5406 Å.

Les mesures sont réalisées sur un domaine angulaire de 10 à 100° en  $2\theta$  par pas de 0,0334° avec un temps de comptage de 1,33 secondes.

### **Diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS)**

La diffusion des rayons X aux petits angles permet d'étudier la structure et l'organisation de particules dispersées présentant un contraste de densité électronique avec le milieu dans lequel elles sont immergées, les échelles d'observation allant de quelques dizaines à quelques centaines d'angström.

Dans cette méthode, on s'intéresse à la diffusion élastique, c'est-à-dire sans changement de longueur d'onde entre le faisceau incident et le faisceau diffusé. La diffusion élastique des rayons X est inversement proportionnelle à la masse au carré de l'élément diffusant. Par conséquent, au sein d'un échantillon placé sous faisceau X, seuls les électrons, vu leur faible masse, et non les noyaux des atomes, vont diffuser. Tous les électrons (électrons de cœur et électrons périphériques) diffusent de façon équivalente.

L'expérience consiste en une mesure de l'intensité diffusée en fonction de l'angle de diffusion. Les profils de diffusion sont ensuite tracés : il s'agit de la courbe reliant l'intensité diffusée  $I(q)$  au vecteur de diffusion  $q$  ( $q = 4\pi/\lambda \cdot \sin(2\theta/2)$  ; avec  $\lambda$  la longueur d'onde d'analyse et  $2\theta$  l'angle de diffusion). A partir de ce profil, il est possible de déterminer la dimension fractale du réseau. En effet, les profils de diffusion SAXS sont dominés par la loi en puissance décroissante de Porod ( $I(q) \propto q^{-Df}$ ) en fonction de  $Df$ , avec  $Df$  la dimension fractale du réseau. La valeur de  $Df$  nous donne une indication sur la morphologie de l'interface diffusante. De plus, lorsqu'un pic de diffusion est visible sur les profils de diffusion, il est possible de déterminer la distance entre deux éléments diffusants ( $L$ ), ainsi que leur nombre ( $Nc$ ) dans la superstructure. Il est important de noter que les éléments diffusants sont généralement des structures cristallines.

La valeur de  $L$  est calculée à partir de la loi de Bragg :  $L = 2\pi/q_{\max}$  ; avec  $q_{\max}$  la position du maximum du pic. La valeur de  $Nc$  est calculée en appliquant l'équation de Scherer dans la région de diffusion des rayons X aux bas angles :  $Nc = 4\pi/L\beta$  ; avec  $\beta$  la largeur à mi-hauteur du pic<sup>116</sup>.

D'un point de vue pratique, les mesures de Diffusion des rayons X aux petits angles (Small-Angle X-ray Scattering, SAXS) ont été réalisées grâce à une collaboration avec le Pr Celso Santilli (de l'*Instituto de Quimica*, UNESP à Araraquara au Brésil) sur la ligne de lumière SAXS du « National Synchrotron Light Laboratory » (LNLS) de Campinas au Brésil. La ligne de lumière est équipée avec un monochromateur Si(111) fournissant un faisceau monochromatique et horizontal. L'intensité diffusée est mesurée avec un détecteur de rayons X bidimensionnel (Pilatus, 300k, 84 mm\*107 mm).

Des mesures de SAXS résolues dans le temps ont également été réalisées. Les données ont été enregistrées, avec une période de 12 secondes, au cours d'un cycle de chauffe allant de -60°C à 120°C, à une vitesse de 5°C/min, en utilisant une cellule capillaire placée dans un régulateur de température Linkam THM 600.

### **e. Caractérisations optiques**

#### **Spectres d'émission et d'excitation avec une lampe au Xénon**

Les spectres d'émission et d'excitation du luminophore et des films composites ont été enregistrés avant et après vieillissement grâce au dispositif décrit ci-dessous. La source excitatrice est une lampe xénon de 400 W dont on sélectionne la longueur d'onde à l'aide d'un monochromateur TRIAX180 Jobin-Yvon équipé de deux réseaux 600 tr.mm<sup>-1</sup> et 1800 tr.mm<sup>-1</sup>. La fluorescence émise par l'échantillon est focalisée sur un faisceau de fibres optiques relié à un monochromateur TRIAX550 Jobin-Yvon équipé de trois réseaux (150 tr.mm<sup>-1</sup>, 1200 tr.mm<sup>-1</sup> et 2400 tr.mm<sup>-1</sup>) et d'une caméra CCD SYMPHONY 1024 × 256 pixels refroidie à l'azote liquide. L'ensemble du dispositif est adapté pour l'excitation entre 200 et 800 nm et pour la détection en émission entre 250 et 1000 nm. La résolution spectrale en excitation est de l'ordre de 0,01 nm et elle est de 0,01 nm en émission.

#### **Rendements de fluorescence**

Le dispositif utilisé pour la mesure de rendements de fluorescence est commercialisé par Hamamatsu sous la référence C9920-02G. Il permet l'enregistrement de différentes propriétés optiques :

- Rendement quantique (rapport entre photons émis et absorbés),
- Coordonnées trichromatiques,
- Spectre d'émission,
- Spectre d'excitation en rendement quantique de fluorescence,...

L'appareil est équipé d'une source d'excitation monochromatisée Xénon (150 W, 250-950 nm, avec une résolution de bande spectrale < 5 nm), d'une sphère d'intégration (Spectralon Coating, Ø = 3,3 inch) et d'un analyseur multicanaux photonique permettant des mesures sur la plage 200-950 nm avec une résolution spectrale de 2 nm.

La méthode de mesure adoptée consiste à mesurer à la fois, le rendement quantique interne de photoluminescence (PLQY<sub>int</sub>), qui est par définition le rapport du nombre de photons émis sur le nombre de photons absorbés par le luminophore, et le rendement quantique externe de PL (PLQY<sub>ext</sub>) qui est défini comme étant le rapport du nombre de photons émis par le luminophore sur le nombre de photons total émis par la source d'excitation<sup>117</sup>. Le PLQY<sub>ext</sub> correspond en effet au produit PLQY<sub>int</sub>\*Abs. Abs est le rapport d'absorption du luminophore et est défini en Figure 51. Ce paramètre est mesuré et donné directement par l'appareil de mesure. La valeur de PLQY<sub>ext</sub> est également appelée taux de conversion parce qu'elle mesure la partie de la lumière émise par la source incidente qui est convertie en lumière visible par le luminophore.



**Figure 51 : Définition du rapport d'absorption permettant de calculer le PLQY<sub>ext</sub> ou taux de conversion du luminophore.**

Pour calculer le rapport d'absorption, on s'intéresse au domaine spectral de la source (variable, dans l'exemple ci-dessus entre 343 et 364 nm). « A » correspond à l'aire du spectre d'émission de la source d'excitation donc au nombre de photons émis par la source. B correspond à l'aire du spectre d'émission du système source + luminophore dans le domaine

spectral de la source, donc au nombre de photons émis par la source et non absorbés par le luminophore. A-B correspond donc au nombre de photons absorbés par le luminophore.

Les rendements de fluorescence des luminophores et des composites ont été mesurés avant et après le photovieillissement.

### **Temps de déclin de fluorescence**

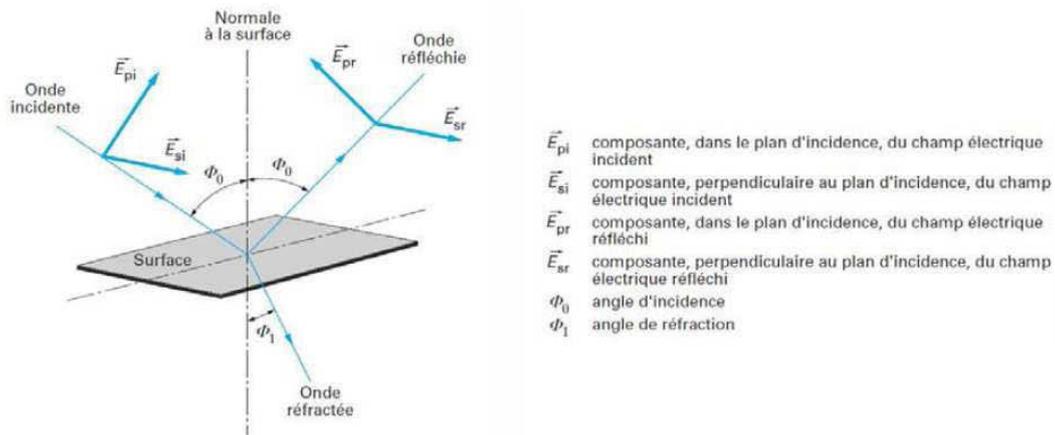
Il s'agit d'enregistrer la courbe donnant la variation de l'intensité de fluorescence en fonction du temps en utilisant un laser accordable à colorant (Continuum ND60) pompé par un laser YAG :Nd<sup>3+</sup> (Continuum Surelite I-SL10) impulsif (taux de répétition 10 Hz, durée d'impulsion 10 ns, largeur spectrale 0,1 cm<sup>-1</sup>) de fréquence doublée. Le colorant utilisé dans notre cas est de la Rhodamine 590. La fluorescence émise par l'échantillon est récoltée à 90° par rapport à l'excitation focalisée sur la fente d'entrée d'un monochromateur Jobin-Yvon HR1000 (1 m de focal, réseau 1200 tr.mm<sup>-1</sup>, bande passante 8 Å.mm<sup>-1</sup> de fente) et les photons détectés à l'aide d'un photomultiplicateur Hamamatsu R1104.

Le signal fourni par le photomultiplicateur est transmis à un oscilloscope numérique, LECROY de type Waverunner XiA, qui permet de mesurer des déclinés sur une gamme de temps allant de 0,1 µs à 1 s. Cet appareil offre également la possibilité de réaliser une acquisition sur un grand nombre de pulsation laser, la moyenne calculée permettant d'améliorer le rapport signal sur bruit.

Les mesures du déclin de fluorescence des films composites ont été réalisées avant et après vieillissement.

### **Ellipsométrie spectroscopique**

L'ellipsométrie est une technique d'analyse de surface basée sur la mesure du changement d'état de polarisation d'un faisceau incident de lumière polychromatique après réflexion sur la surface de l'échantillon analysé. La polarisation du faisceau incident de lumière peut être décomposée suivant une composante parallèle au plan d'incidence notée E<sub>pi</sub> et une composante perpendiculaire notée E<sub>si</sub> (Figure 52).



**Figure 52 : Principe de l'ellipsométrie spectroscopique : réflexion des axes de polarisation à la surface de l'échantillon <sup>118</sup>.**

La modification du champ électrique après réflexion sur l'échantillon peut être représentée par des coefficients notés  $R_p$  pour une polarisation parallèle et  $R_s$  pour une polarisation perpendiculaire au plan d'incidence. Ces deux coefficients complexes peuvent s'exprimer ainsi :

$$R_p = |R_p| * e^{j*\delta_p} \quad R_s = |R_s| * e^{j*\delta_s}$$

L'équation fondamentale de l'ellipsométrie s'écrit alors <sup>119-120</sup>:

$$(1) \quad \rho = \frac{R_p}{R_s} = \tan \Psi \cdot e^{j\Delta} \quad \text{avec} \quad \tan \Psi = \frac{|R_p|}{|R_s|}$$

$\tan \Psi$  correspond au changement d'amplitude du faisceau d'analyse après réflexion et  $\Delta$  est la différence de phase introduite par la réflexion.

D'un point de vue pratique, les mesures par ellipsométrie consistent à déterminer les valeurs des angles ellipsométriques  $\Psi$  et  $\Delta$  pour chaque longueur d'onde analysée. Ensuite, l'indice optique complexe  $N$  de l'échantillon est déduit de ces mesures. Cet indice comporte une composante réelle et une composante imaginaire <sup>119-120</sup>:

$$N = n + j.k$$

Avec  $n$  : indice de réfraction

$k$ : coefficient d'extinction

Dans les cas simples (matériaux massiques...), l'indice  $N$  peut être déterminé directement à partir de l'équation (1) et des expressions de  $R_p$  et de  $R_s$ . Dans le cas d'un matériau inhomogène ou multicouche, les valeurs des indices sont obtenues en comparant des modèles

mathématiques aux valeurs expérimentales de  $\tan\Psi$  et de  $\Delta$ . Différents modèles peuvent être utilisés en fonction de la nature du matériau étudié (transparent, opaque), du nombre de couches, de la rugosité... L'objectif est de faire correspondre le mieux possible les valeurs expérimentales avec les valeurs du modèle tout en utilisant un modèle représentatif de la structure réelle du matériau.

Les mesures ont été réalisées entre 250 et 820 nm avec un ellipsomètre Uvisel (Horiba Scientific) avec un angle d'incidence fixé à  $70^\circ$ . Les données ont été modélisées et exploitées à l'aide du logiciel DeltaPsi2.



**Chapitre 3 : Caractérisations  
initiales des composites  
EVA/Y<sub>3</sub>BO<sub>6</sub>**

## I. Introduction

La poudre luminescente Y<sub>3</sub>BO<sub>6</sub>:15% Eu<sup>3+</sup> synthétisée par voie Pechini (Chapitre 2 page 59) a été dispersée dans une matrice polymère afin d'élaborer des films composites luminescents (par voie solvant) compatibles avec l'application éclairage LEDs dans la configuration « remote phosphor » (Chapitre 1 page 18).

Le polymère choisi, EVA, est utilisé dans cette étude comme polymère modèle. Le choix de ce polymère a été guidé par la connaissance de son comportement en photooxydation, ainsi que par ses propriétés de solubilité (dans le THF) qui ont permis l'utilisation d'un procédé d'élaboration par voie solvant et ainsi d'obtenir une bonne dispersion de la poudre luminescente.

Dans ce chapitre, les composites EVA/Y<sub>3</sub>BO<sub>6</sub> ont été étudiés à l'état initial, c'est-à-dire avant photovieillissement, avec différents taux de charges allant jusqu'à 20% massique.

Dans un premier temps, l'influence de l'ajout du luminophore à hauteur de 10% massique dans l'EVA sur les propriétés (mécaniques, structurales et morphologiques) du polymère a été évaluée. L'influence du polymère sur les propriétés optiques du luminophore, telles que les rendements de fluorescence, l'excitation et l'émission de fluorescence, a aussi été étudiée.

Dans un second temps, l'effet du taux de charge sur les propriétés optiques et mécaniques du composite a été suivi afin de définir un taux de charge optimal pour la suite de l'étude.

## II. Caractérisation initiale du composite

Des composites EVA avec un taux de charge de 10% massique en luminophore ont été étudiés. Pour faciliter la lecture du manuscrit, le composite EVA chargé à 10% en masse avec  $Y_3BO_6 : 15\% Eu^{3+}$  sera noté EVA/YB10.

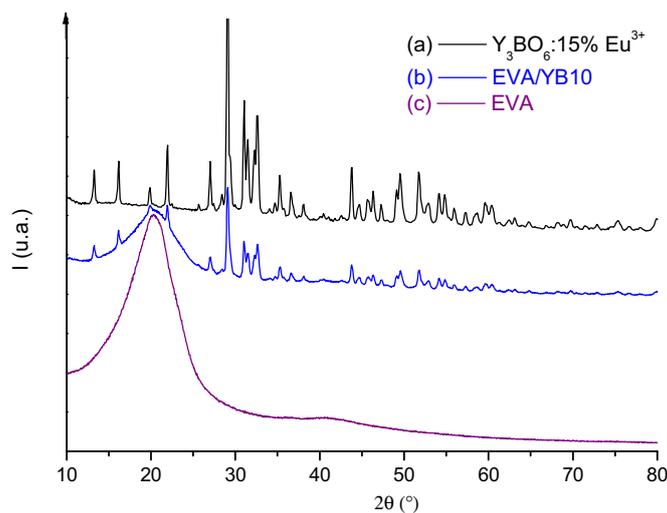
### a. Caractérisations structurales et morphologiques du composite EVA/YB10

Des films de revêtement composite EVA/YB10 et d'EVA ont été caractérisés par différentes techniques : DRX, IR, et microscopies MEB, MET.

#### Diffraction des rayons X (DRX)

Dans le but de vérifier que l'incorporation de la charge luminescente  $Y_3BO_6 : 15\% Eu^{3+}$  dans la matrice EVA n'entraîne pas de modifications structurales du luminophore, une analyse par DRX sur le composite a été réalisée.

La Figure 53 présente une comparaison entre les diffractogrammes X de la poudre  $Y_3BO_6 : 15\% Eu^{3+}$  (Figure 53a) élaborée par voie Pechini (Chapitre 2 page 59), du film composite EVA/YB10 (Figure 53b), et du film vierge d'EVA (Figure 53c).



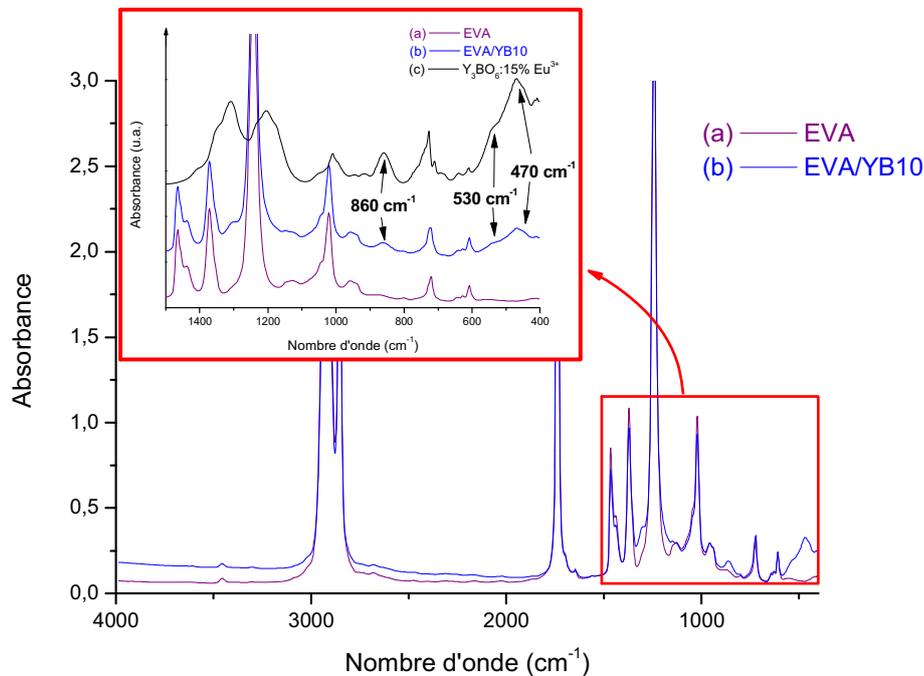
**Figure 53 : Diffractogrammes X a) de la poudre  $Y_3BO_6 : 15\% Eu^{3+}$ , b) d'un film de composite EVA/YB10 et c) d'un film d'EVA vierge.**

On observe que le diffractogramme X du composite (Figure 53b) présente tous les pics de diffraction caractéristiques de la poudre  $Y_3BO_6 : 15\% Eu^{3+}$  (Figure 53a). Ceci confirme

l'absence de modification structurale du luminophore dans le composite. D'autre part, le film d'EVA vierge (Figure 53c) présente une bande large localisée à  $20^\circ$  (en  $2\theta$ ) traduisant le caractère semi-cristallin du polymère. En effet, des travaux antérieurs ont montré à partir de l'analyse DRX<sup>121</sup> que l'EVA présentait une phase cristalline de type orthorhombique.

### **Spectroscopie infrarouge en transmission**

Les films de composite et de polymère ont été caractérisés par spectroscopie IR en transmission. La Figure 54 présente une comparaison entre le spectre infrarouge d'un film d'EVA (Figure 54a) et d'un film composite EVA/YB10 (Figure 54b). En encart de cette figure, un zoom, intégrant le spectre infrarouge de la poudre lumineuse, sur le domaine  $1500-400\text{ cm}^{-1}$ , est présenté.



**Figure 54 : Spectres IR de films d'EVA et de composite EVA/YB10.**

**Un zoom comparant les films et la poudre  $\text{Y}_3\text{BO}_6 : 15\% \text{Eu}^{3+}$  dans le domaine  $1500-400\text{ cm}^{-1}$  est présenté en encart.**

Le spectre IR de l'EVA (Figure 54a) présente toutes les bandes d'absorption caractéristiques de l'EVA. L'attribution<sup>58</sup> des bandes principales est présentée dans le Tableau 12.

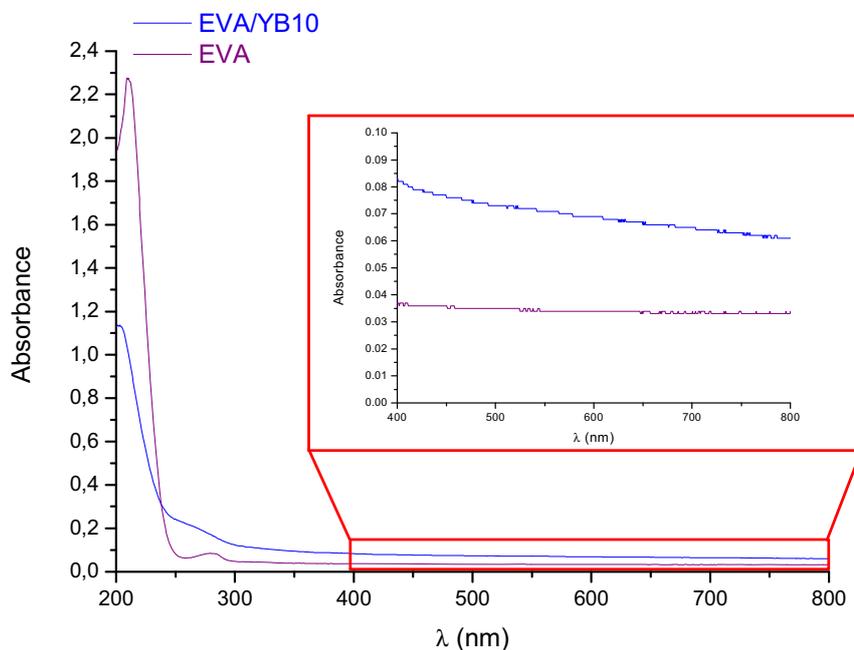
**Tableau 12 : Attribution des principales bandes d'absorption de l'EVA**

Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Attribution
1740	$\nu(\text{C}=\text{O})$
1465	$\delta(\text{CH}_3)_{\text{as}}$
1370	$\delta(\text{CH}_3)_{\text{s}}$
1245	$\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})_{\text{s}}$
1025	$\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})_{\text{as}}$
720	$\delta(\text{CH}_2)$ « rocking »

Sur le spectre IR du composite EVA/YB10 (Figure 54b), les bandes d'absorption de l'EVA sont observées sans modification de leur fréquence de vibration. On retrouve également les bandes d'absorption du luminophore (encart de la Figure 54 courbe c), par exemple celles localisées à 470, 530 et 860 cm<sup>-1</sup>, là encore sans modification de leur fréquence de vibration. De plus, aucune bande supplémentaire n'est observée. Ceci indique qu'il n'y a pas d'interaction visible par spectroscopie IR entre le polymère et les charges introduites.

### Caractérisation par spectroscopie UV-Visible

Les films d'EVA et de composite ont également été analysés par spectroscopie UV-visible. Les spectres sont présentés en Figure 55.



**Figure 55 : Spectres UV-visible de films d'EVA (e = 30 μm) et du composite EVA/YB10 (e = 25 μm).**

Le spectre UV-visible du film d'EVA montre que le polymère n'absorbe pas au-delà de 300 nm. Ainsi, l'EVA n'absorbe pas à la longueur d'onde d'excitation choisie ( $\lambda = 395$  nm)

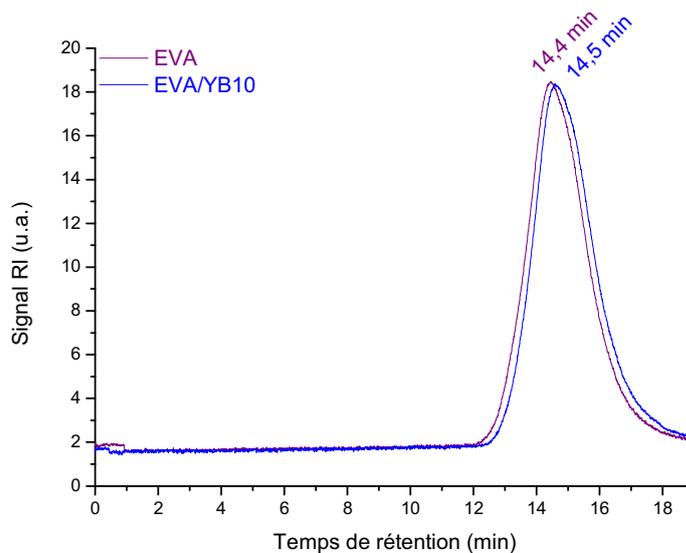
pour le luminophore  $Y_3BO_6 : 15\% Eu^{3+}$  et le polymère ne devrait pas interférer avec les propriétés d'émission du luminophore (émission située dans le domaine du visible) dans le composite. Sur le spectre UV-visible du film d'EVA, on note aussi une absorption située à 280 nm qui peut être attribuée à un antioxydant résiduel. Nous remarquons également un décalage de la ligne de base sur le spectre du film composite. Ceci est dû à la diffusion de la lumière par les charges. Cette diffusion se traduit par l'aspect laiteux du film visible sur la photo présentée en Figure 56.



**Figure 56 : Photographie d'un film de composite EVA/YB10 après mise en forme sur une feuille de téflon.**

### **Analyse par chromatographie d'exclusion stérique (SEC)**

Afin de déterminer la masse molaire du polymère, des analyses par SEC ont été réalisées. Les films de polymère et de composite obtenus avec le protocole décrit au Chapitre 2 (page 63) ont été dissous dans du THF à une concentration d'environ exactement 5 g/L. Avant d'être injectés dans le chromatographe, les échantillons sont filtrés. Les chromatogrammes sont présentés en Figure 57.



**Figure 57 : Superposition des signaux RI des chromatogrammes SEC du polymère EVA et du composite EVA/YB10.**

Les chromatogrammes de l'EVA et du composite (Figure 57) présentent chacun une bande relativement étroite centrée respectivement sur 14,4 et 14,5 minutes. Pour ces échantillons, la masse molaire en masse ( $M_w$ ), l'indice de polydispersité (IP) et la viscosité intrinsèque (VI) ont pu être déterminés et sont regroupés dans le Tableau 13. La concentration recalculée par les détecteurs et la concentration théorique des échantillons sont également présentées. La concentration théorique correspond à la concentration en polymère calculée à partir des masses pesées pour réaliser la solution analysée. Dans le cas du composite, seule la masse de polymère est prise en compte car les particules sont éliminées par filtration avant l'injection. Dans le Tableau 13, nous pouvons observer une valeur de concentration recalculée inférieure à la concentration théorique pour le composite EVA/YB10. Cet écart vient du nombre important de filtrations nécessaires pour éliminer complètement les particules de luminophore.

**Tableau 13 : Masses molaires moyennes en nombre, en masse, viscosité intrinsèque et concentrations déterminées par SEC pour l'EVA et le composite avant vieillissement.**

Echantillon	$M_w$ (Da)	IP	VI (dL/g)	$c_{théorique}$ (g/L)	$c_{recalculée}$ (g/L)
EVA	77 000	4,1	0,81	4,786	4,659
EVA/YB10	62 000	3,3	0,75	5,241	4,692

La valeur de la viscosité (VI) obtenue par SEC est en accord avec celle donnée par le fournisseur<sup>110</sup>.

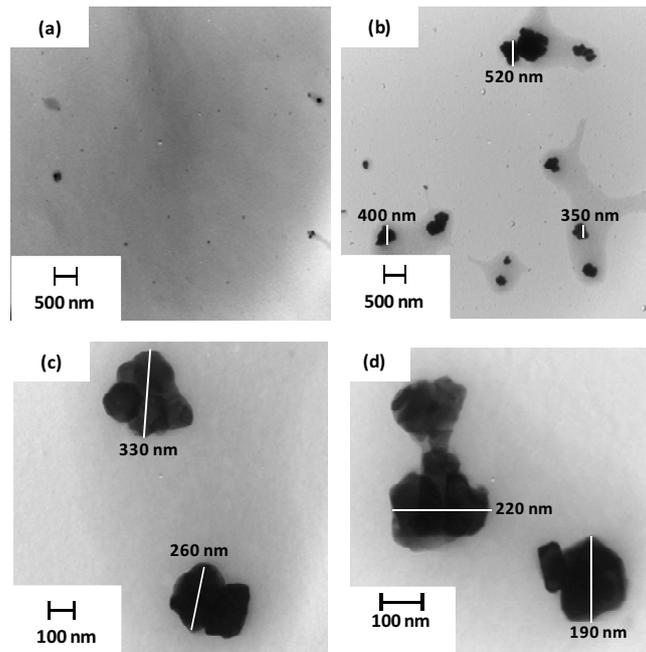
Nous constatons un  $M_w$  légèrement inférieur pour le composite par rapport au  $M_w$  de l'EVA seul. Ceci peut s'expliquer par une dégradation du polymère lors de la dispersion de la poudre de luminophore à l'aide du laminoir due à des phénomènes de cisaillement.

### **Microscopies électroniques**

Afin de caractériser la dispersion des charges dans le polymère, des images en microscopie électronique à balayage (MEB) et à transmission (MET) ont été réalisées.

#### ➤ **Analyse MET**

Les clichés de microscopie électronique en transmission ont été réalisés à partir de dépôts d'une solution de composite très diluée déposée sur une grille en cuivre adaptée à cette technique. Les images obtenues sont présentées en Figure 58.

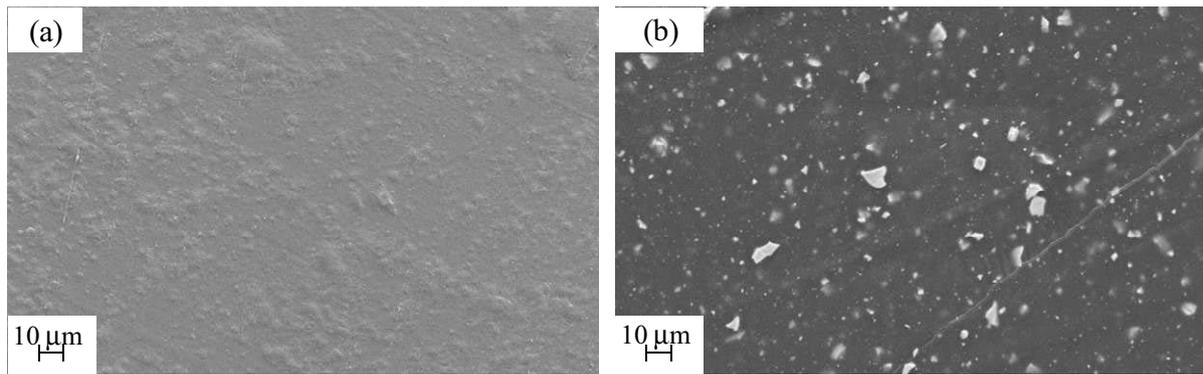


**Figure 58 : Images MET a) d'un film d'EVA et b), c) et d) d'un film composite EVA/YB10 sous différents grossissements.**

Ces images montrent que les particules sont bien dispersées dans le polymère (Figure 58b). Les clichés réalisés à plus forts grossissements (Figure 58c et d) montrent que les particules sont regroupées en agrégats de tailles submicroniques (190 à 520 nm).

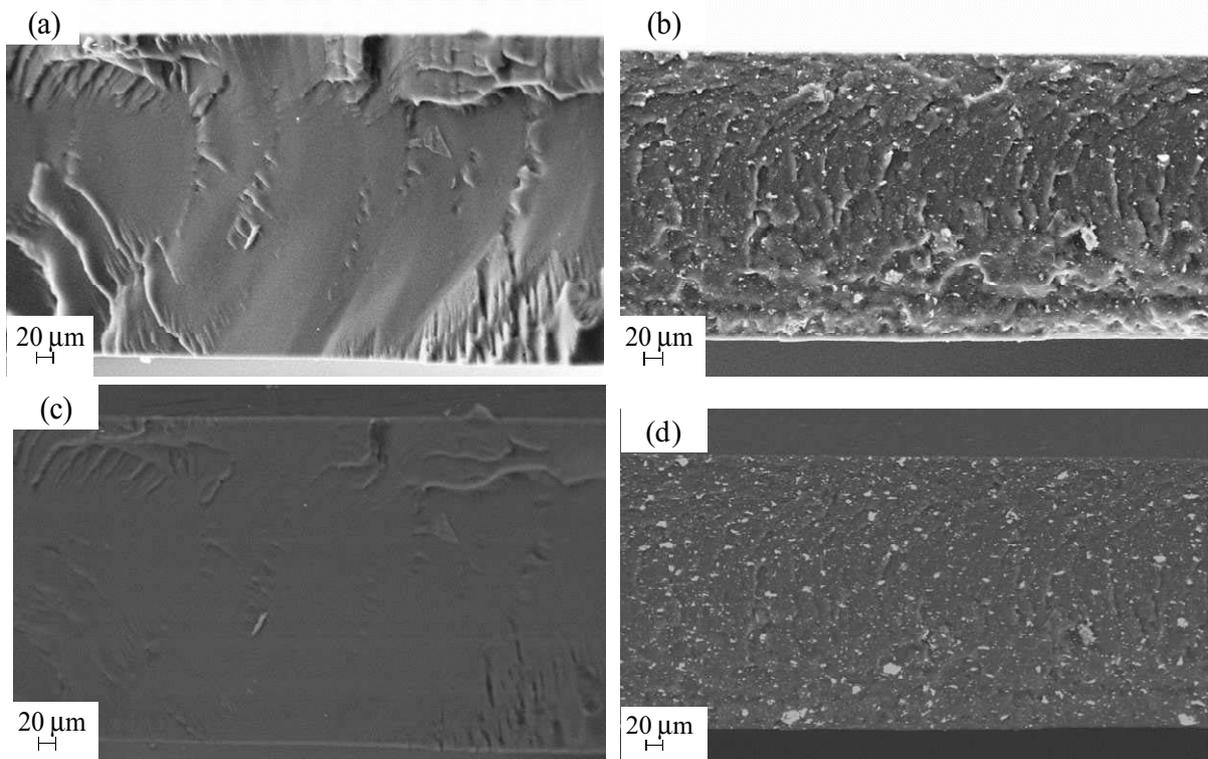
➤ **Analyse MEB**

De l'imagerie MEB a été réalisée sur des films préparés selon le protocole présenté au Chapitre 2 (page 75). La Figure 59 présente les images obtenues par microscopie électronique à balayage réalisées sur la surface des films de polymère EVA et de composite EVA/YB10 après une métallisation carbone. Le détecteur d'électrons secondaires utilisé (SE2) permet d'obtenir des clichés avec un contraste dépendant de la morphologie de la surface. Les deux films présentent peu de rugosité de surface. L'utilisation de fortes tensions d'accélération des électrons permet d'observer les particules présentes sous le polymère (points blancs sur la Figure 59b). On retrouve la présence d'agrégats de tailles variables pouvant aller de moins de 1  $\mu\text{m}$  jusqu'à 10  $\mu\text{m}$ . On peut également noter la bonne distribution du luminophore sur toute la surface analysée.



**Figure 59 : Images MEB de la surface de films a) d'EVA et b) du composite EVA/YB10, prises avec le détecteur d'électrons secondaires SE2.**

Afin de vérifier l'état de distribution des charges dans l'épaisseur des échantillons, ces films épais (environ 300 µm) ont été fracturés dans de l'azote liquide. Une analyse par imagerie MEB a été réalisée sur la tranche de fracture. Les images sont présentées en Figure 60.



**Figure 60 : Images MEB prises sur la tranches de films a,c) d'EVA et b,d) du composite EVA/YB10, prises avec le détecteur a,b) d'électrons secondaires SE2, et celui c,d) d'électrons rétrodiffusés QBSD.**

Sur les images réalisées avec ce détecteur d'électrons secondaires SE2 (Figure 60a et b), on peut observer des stries induites par la fracturation. Dans le cas du film composite, il est difficile d'observer les particules de luminophore avec ce détecteur car elles sont en parties masquées par le contraste dû au relief. L'utilisation d'un détecteur d'électrons rétrodiffusés (QBSD, Figure 60c et d) permet d'obtenir un contraste en fonction du numéro atomique des

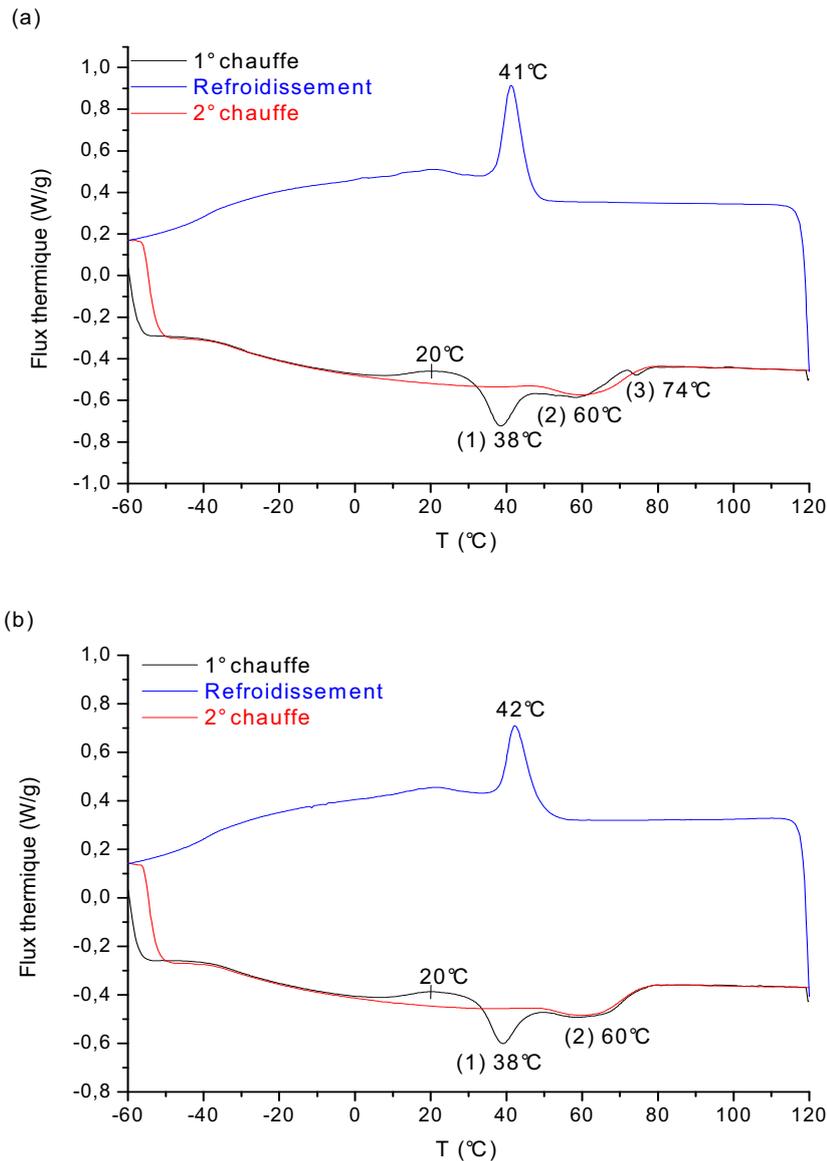
éléments chimiques présents. L'utilisation de ces deux détecteurs est donc complémentaire. L'image du film composite obtenue avec le détecteur QBSD (Figure 60d) révèle que les charges luminescentes sont distribuées de manière homogène dans l'ensemble de l'épaisseur du film.

La combinaison des observations faites par imagerie électronique (MET et MEB) nous permet de conclure que les particules luminescentes  $Y_3BO_6 : 15\% Eu^{3+}$  sont distribuées de manière homogène dans les trois directions au sein de la matrice polymère EVA.

## **b. Propriétés thermiques et mécaniques**

### **Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)**

L'analyse des propriétés thermiques du polymère et du composite EVA/YB10 et l'étude de l'influence du luminophore sur la cristallinité de l'EVA ont été réalisées grâce à des mesures DSC. Les thermogrammes obtenus sont présentés en Figure 61a et b pour l'EVA et le composite EVA/YB10 respectivement. Les différentes températures de fusion ( $T_f$ ) observées sur le premier cycle de chauffe sont reportées sur les thermogrammes.



**Figure 61 : Thermogrammes a) de l'EVA et b) du composite EVA/YB10.**

*Cas de l'EVA*

Le thermogramme d'un film d'EVA (Figure 61a) révèle, lors de la première chauffe, trois pics de fusion à 38°C, 60°C et 74°C. Un comportement similaire a déjà été observé pour de l'EVA à 14% d'acétate de vinyle (AV)<sup>121</sup>. Il a été montré que les segments de chaînes macromoléculaires qui impliquent les groupes acétate de vinyle (O-(C=O)-CH<sub>3</sub>) sont exclus du réseau cristallin. Ces chaînes peuvent être considérées comme des « défauts » et seront concentrées à l'interface entre les parties amorphes et cristallines. Il est donc important de noter que seules les parties poly(éthylène) (PE) c'est-à-dire -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- peuvent cristalliser.

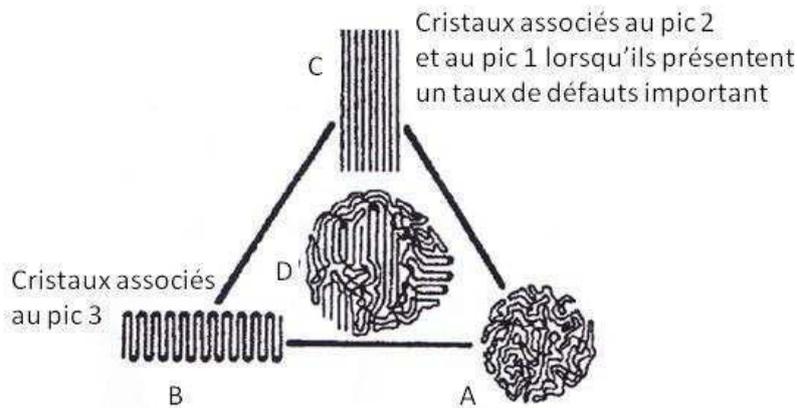
Dans cette étude, l'EVA étudié possède un taux de motifs acétate de vinyle de 33%, et ces motifs sont distribués de manière aléatoire le long de la chaîne. Il peut y avoir des segments

PE suffisamment longs pour se replier sur eux-mêmes et former des cristaux intramoléculaires (B) (Figure 62). La présence de ces cristaux est révélée par le pic de fusion situé à 74°C sur la Figure 61a. Ces cristaux présentent peu de défauts structuraux et leur fusion nécessite de ce fait plus d'énergie.

Bien que ne cristallisant pas, les motifs AV ont une influence sur la cristallisation des segments PE adjacents. Le pic de fusion noté (2) localisé à 60°C (Figure 61a) a été attribué à la fusion de cristaux intermoléculaires structurés en faisceaux (C) (Figure 62) et présentant quelques défauts structuraux.

Le pic de fusion noté (1) situé à 38°C (Figure 61a) correspond à la fusion des cristallites les moins stables thermiquement, présentant donc le plus fort taux de défaut structuraux. Ces cristallites ont été formées par les segments cristallisables les plus courts.

Afin d'illustrer ces différentes morphologies structurales, un schéma explicatif est présenté en Figure 62.



**Figure 62 : Schéma des différentes morphologies rencontrées : A amorphe, B cristal intramoléculaire à repliement de chaîne, C cristal intermoléculaire structuré en faisceau, et D mélange des morphologies précédentes correspondant à un polymère semi-cristallin.**

Les films d'EVA que nous avons analysés sont constitués d'un mélange de ces différentes structures et peuvent être représentés par le schéma D de la Figure 62.

*Cas du composite EVA/YB10*

La Figure 61b présente le thermogramme du composite EVA/YB10. Contrairement à celui de l'EVA, le thermogramme du composite ne présente que deux pics de fusion localisés à 38 et 60°C correspondant respectivement à la fusion des cristaux présentant le plus de défauts structuraux (pic (1)) et aux structures en faisceau (pic (2)). Il n'y a pas de pic de fusion correspondant aux cristallites intramoléculaires. Il semble que les charges luminescentes,

Y<sub>3</sub>BO<sub>6</sub> :15% Eu<sup>3+</sup>, réduisent la mobilité des segments cristallisables de l'EVA et inhibent la croissance de cristaux intra-moléculaire. Cet effet de diminution de la mobilité des chaînes a déjà été observé dans le cas d'un biocomposite EVA (28% de motifs AV) chargé avec des hydroxy-apatites (HA) <sup>122</sup>. Ce phénomène a été attribué à la formation de liaisons hydrogènes entre la charge et le polymère.

A partir des thermogrammes de la Figure 61, nous avons pu déterminer le taux de cristallinité ( $\chi_c$ ) des échantillons grâce à la formule suivante :

$$\chi_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{f100}} * 100$$

Avec  $\Delta H_f$  l'enthalpie de fusion (J/g) correspondant à l'intégration des pics de fusion sur les thermogrammes DSC, et  $\Delta H_{f100}$ , l'enthalpie de fusion d'un PE 100% cristallin (277,1 J/g) <sup>123</sup>.

Nous avons également estimé la cristallinité associée à chaque type de structure cristalline décrite précédemment en intégrant les pics séparément. Les valeurs sont reportées dans le Tableau 14.

**Tableau 14 : Récapitulatif des températures de fusion et de la cristallinité de l'EVA et du composite EVA/YB10.**

Echantillon	Pic 1			Pic 2			Pic 3			Cristallinité globale du film
	Tf(1)	$\Delta_f H$ (J/g)	$\chi_c$ (%)	Tf(2)	$\Delta_f H$ (J/g)	$\chi_c$ (%)	Tf(3)	$\Delta_f H$ (J/g)	$\chi_c$ (%)	
EVA	38°C	17,70	6,4%	60°C	15,18	5,5%	74°C	0,82	0,3%	12,2%
EVA/YB10	38°C	18,26	6,6%	60°C	17,08	6,0%				12,6%

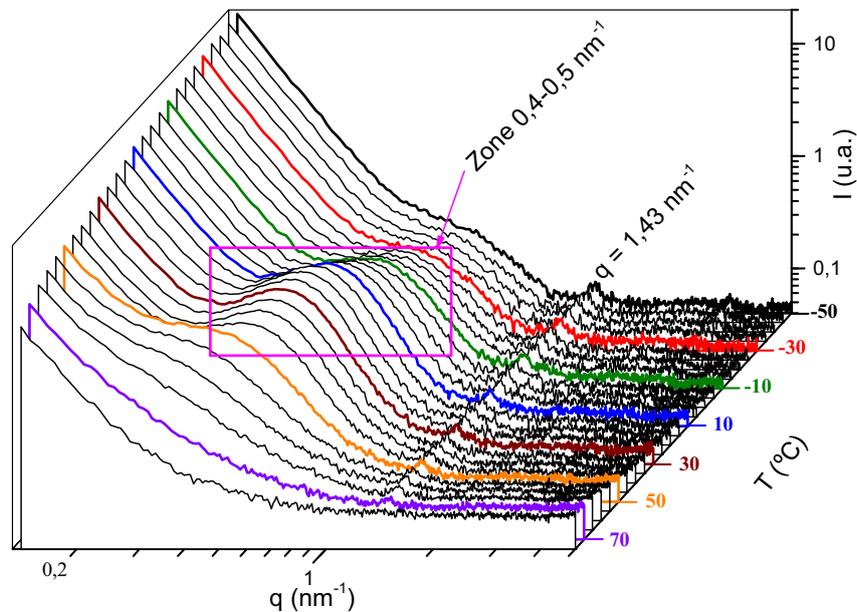
Dans ce tableau, on peut observer que le taux de cristallinité n'est globalement pas modifié par l'ajout des charges luminescentes (Tableau 14). La disparition du pic de fusion (3) n'influence pas le taux de cristallinité global car elle est compensée par l'augmentation de la contribution du pic (2) relatif aux structures en faisceaux dans le composite. Les particules submicroniques de ce luminophore rouge ne présentent donc pas d'effet nucléant, contrairement à ce qui avait été observé dans le cas de nanoparticules de TiO<sub>2</sub> dans un mélange EVA/PE <sup>109</sup>. Ceci peut être expliqué par le fait que l'effet nucléant des charges est directement lié à la taille des particules. Le pouvoir nucléant augmente lorsque la taille des particules diminue. Dans notre cas, les particules sont submicroniques voire microniques et non nanométriques, ce qui peut expliquer l'absence d'effet nucléant.

### Analyse SAXS

Afin de compléter l'étude morphologique, la nanostructuration des échantillons a été étudiée par diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS). Les mesures SAXS ont été réalisées par le Pr Celso Santilli (de l'*Instituto de Quimica*, UNESP à Araraquara au Brésil) lors d'un chauffage *in situ* de -50°C à 75°C.

La Figure 63 présente l'évolution des profils de diffusion SAXS-3D d'un film d'EVA en fonction de la température. Cette figure permet d'accéder à l'organisation macromoléculaire et aux distances entre les parties cristalline et amorphe. En effet, à partir des vecteurs de diffusion ( $Q_{\max}$ ), et de la formule de Bragg, il est possible de calculer la distance (L) entre deux éléments cristallins diffusants :

$$L = 2\pi/Q_{\max}$$



**Figure 63 : Evolution des profils de diffusion SAXS d'un film d'EVA en fonction de la température (de -50 à 75°C).**

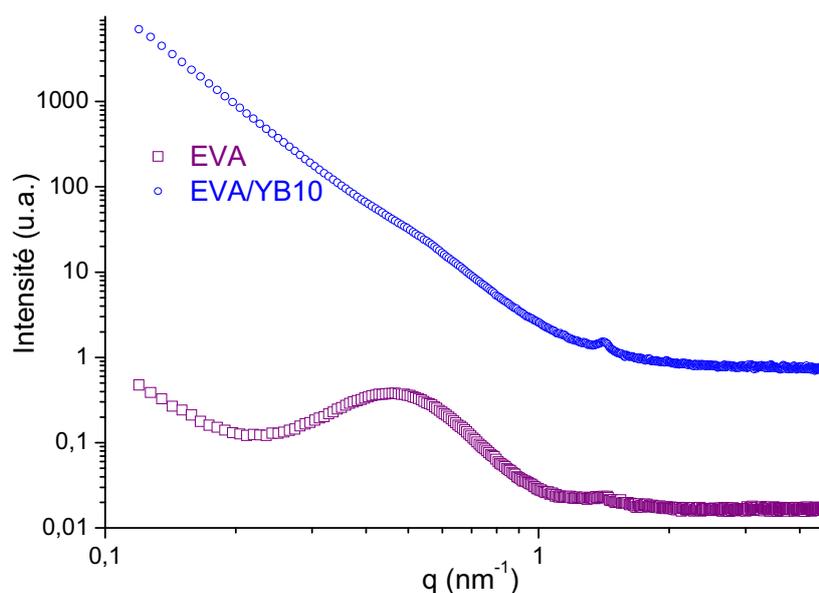
Sur cette figure, on peut observer un pic à  $q = 1,43 \text{ nm}^{-1}$  qui disparaît au-dessus de 70°C. Cette bande peut être corrélée avec le pic de fusion des cristallites intramoléculaires observé en DSC à 74°C (Figure 61a). D'après la formule de Bragg, la distance entre ces cristallites est de 4,39 nm.

Un autre point caractéristique du profil de diffusion SAXS de l'EVA est la présence d'une bande large dans la zone des  $q$  moyens ( $0,4\text{-}0,5 \text{ nm}^{-1}$ ) qui disparaît au delà de 50°C. Cette bande est attribuée à la diffraction due à des superstructures lamellaires dans le polymère

semi-cristallin et peut être corrélée au pic de fusion (2) observé à 60°C sur le thermogramme (Figure 61a). A 25°C, le maximum du pic est situé à 0,47 nm<sup>-1</sup>, ce qui correspond à une distance entre plans diffusants de 13,37 nm.

La forme et la position de ce maximum restent invariant pour des températures inférieures à -10°C. Quand la température augmente au-delà de -10°C, une importante augmentation de l'intensité et un élargissement du pic de diffraction sont observés, ainsi qu'un déplacement de la position du maximum. Ce comportement se traduit par une augmentation de l'aire du pic qui peut être une conséquence de l'augmentation du contraste de densité électronique entre la phase amorphe et la phase cristalline et/ou à la fraction volumique de la superstructure lamellaire. Ce phénomène peut être attribué à une cristallisation froide, ce qui serait en accord avec le large pic exothermique centré sur 20°C qui apparaît en DSC (Figure 61a) lors du premier cycle de chauffe de l'EVA et qui n'est pas présent sur le deuxième.

Le profil de diffusion du composite EVA/YB10 est comparé à celui de l'EVA (Figure 64).



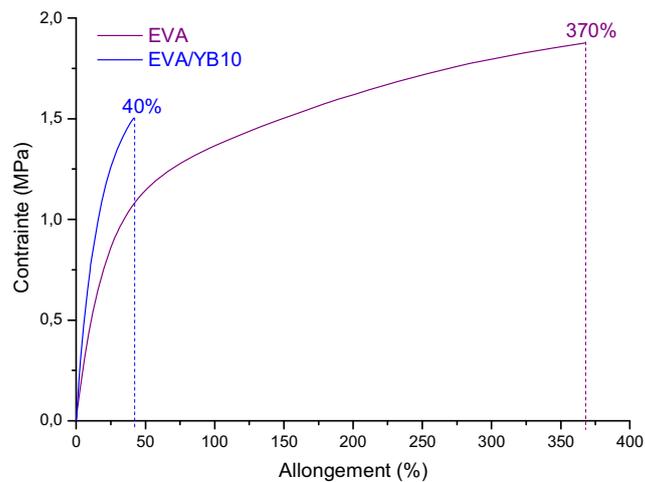
**Figure 64 : Profils de diffusion d'un film d'EVA et d'un film composite EVA/YB10 à température ambiante.**

La bande large attribuée au pic de diffusion à longue période de la phase semi-cristalline, centrée sur une valeur de  $q = 0,45 \text{ nm}^{-1}$  n'est pas clairement observé pour le composite EVA/YB10 (Figure 64) car les profils de diffusion SAXS du composite sont dominés par la loi en puissance décroissante de Porod ( $I(q) \propto q^{-D_f}$ ) en fonction de  $D_f$ , avec  $D_f$  la dimension fractale du réseau (ici  $D_f = 4$ ). Ce type de profil de diffusion ( $D_f = 4$ ) est caractéristique de la présence d'interfaces bien définies denses et peu diffusantes dans un système biphase <sup>124</sup>, ici,

entre le luminophore et la matrice EVA. Cette analyse ne nous a pas permis de déterminer des distances inter-particules car les tailles de ces dernières sont trop importantes pour de telles observations par SAXS . Par ailleurs, la présence du luminophore masque les phénomènes que nous pourrions observer sur le polymère dans le composite.

### **Essais de traction**

Les propriétés mécaniques du polymère et du composite ont été étudiées par des essais de traction. Les courbes « contrainte-déformation » obtenues sont présentées en Figure 65.



**Figure 65 : Courbes « contrainte-déformation » obtenues par essais de tractions à 30°C sur des films d'EVA et de composite EVA/YB10.**

On peut observer que l'allongement à la rupture de l'EVA passe de 370% à 40% lorsqu'il est mélangé avec des charges lumineuses à hauteur de 10% en masse (Figure 65 et Tableau 15). Ce résultat montre une fragilisation du composite par rapport au polymère seul: le film composite est moins ductile que le film EVA.

A partir de ces courbes « contrainte-déformation », il est également possible de calculer le module d'Young qui correspond à la pente du domaine linéaire. Les résultats sont regroupés dans le Tableau 15. Le composite EVA/YB10 possède un module d'Young deux fois plus important que celui du polymère seul (Tableau 15), le composite est donc plus rigide. Ces résultats mettent en évidence l'effet de renfort mécanique engendré par les charges.

**Tableau 15 : Allongement à la rupture et module d'Young de l'EVA et du composite EVA/YB10.**

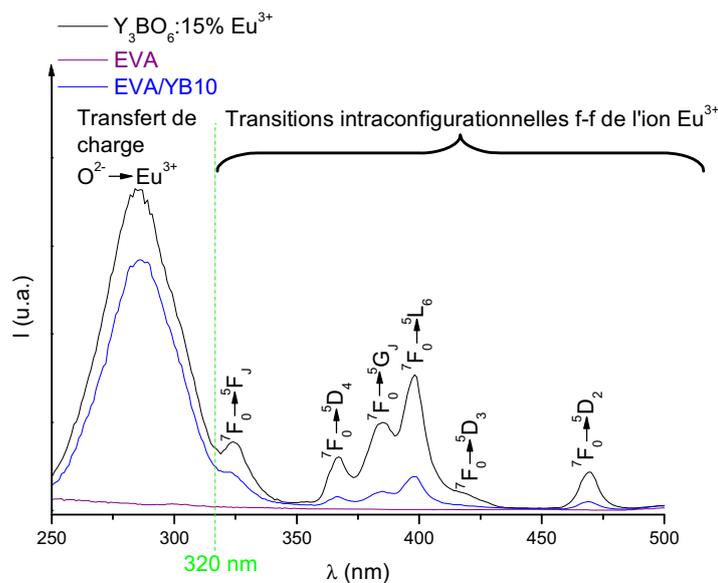
Echantillon	Allongement à la rupture	Module d'Young (MPa)
EVA	370%	5
EVA/YB10	40%	10

### c. Propriétés optiques

Après avoir caractérisé l'influence des charges luminescentes sur les propriétés thermiques et mécaniques des films composites, nous avons étudié l'évolution des propriétés optiques des luminophores lorsqu'ils sont incorporés dans la matrice polymère. Pour ce faire, une comparaison des propriétés optiques de la matrice  $Y_3BO_6:15\% Eu^{3+}$  seule sous forme de poudre avec celles du composite EVA/YB10 a été réalisée et est présentée ci-dessous. Il est important de noter que toutes ces mesures de luminescence ont été réalisées à température ambiante.

#### Spectre d'excitation

La Figure 66 présente les spectres d'excitation du luminophore et d'un film composite EVA/YB10 enregistrés à 300K en monitorant l'émission rouge à 620 nm<sup>45, 48, 77</sup> (Chapitre 1 page 28).



**Figure 66 : Spectres d'excitation du luminophore  $Y_3BO_6:15\% Eu^{3+}$ , du composite EVA/YB10 et de l'EVA (300K,  $\lambda_{em} = 620$  nm).**

Une première analyse montre que les spectres d'excitation du composite et celui de la poudre seule (Figure 66) présentent la même allure. On retrouve en effet les mêmes bandes d'absorption centrées sur les mêmes positions. Par ailleurs, le spectre d'excitation de l'EVA ne présente pas de bande d'absorption.

Le spectre d'excitation du luminophore (Figure 66) peut être décomposé en deux parties :

- En dessous de 320 nm, une bande large centrée sur 285 nm est attribuée au transfert de charge (TC) des ions  $O^{2-}$  vers les ions  $Eu^{3+}$  voisins ;

- Au-dessus de 320 nm, plusieurs bandes d'excitation fines présentant des maxima situés à 325, 365, 385, 395, 415, et 465 nm sont attribuées aux transitions intraconfigurationnelles f-f de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  dans la matrice  $\text{Y}_3\text{BO}_6$ . Cette attribution est résumée dans le Tableau 16<sup>2, 45, 48, 77</sup>.

**Tableau 16 : Attribution des bandes d'absorption de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  dans la matrice  $\text{Y}_3\text{BO}_6$  observées sur le spectre d'excitation de la Figure 66<sup>2, 45, 48, 77</sup>.**

$\lambda$ (nm)	Transition de l'ion $\text{Eu}^{3+}$
285	TC $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$
325	${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{F}_J$
365	${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_4$
385	${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{G}_J$
395	${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$
415	${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_3$
465	${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$

Bien que globalement semblable au spectre d'excitation du luminophore seul, on remarque que, dans le matériau composite, l'ensemble des bandes d'absorption (transitions f-f) présente une intensité beaucoup plus faible que pour la poudre seule mis à part pour la bande de transfert de charge qui demeure très intense dans les deux cas. Ceci est particulièrement visible lorsque l'on calcule le rapport entre l'intensité maximale de la bande de TC (centrée sur 285 nm) et l'intensité maximale de la transition  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$  située à 395 nm. On obtient un ratio de 2,4 pour la poudre seule et de 7,5 pour le composite. Cette exaltation a déjà été observée pour des luminophores inorganiques dopés par l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  enrobés dans du PMMA<sup>80</sup>. Elle a été expliquée par l'augmentation significative de l'indice de réfraction du polymère dans le domaine des courtes longueurs d'onde.

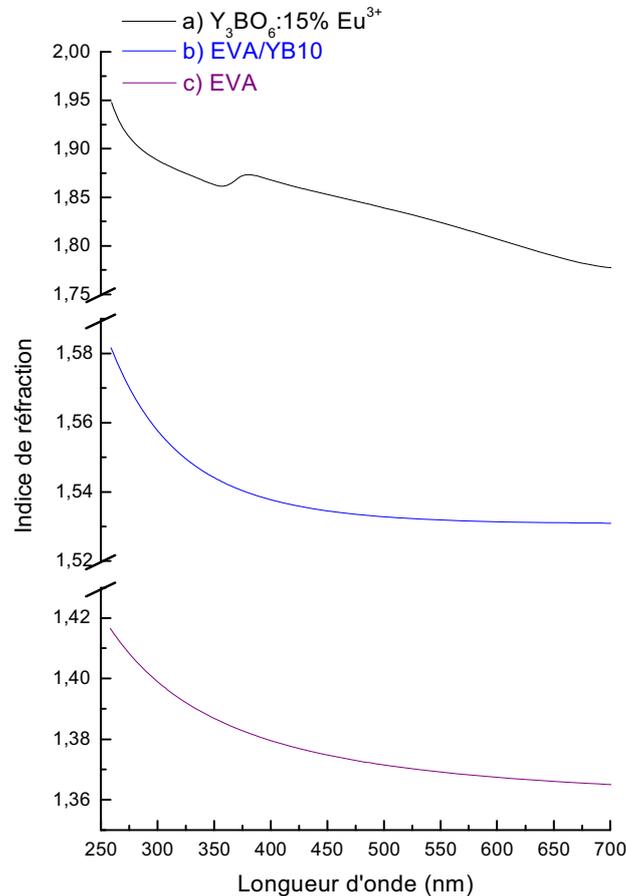
Afin de vérifier cette hypothèse, des mesures d'indice de réfraction par ellipsométrie ont été réalisées. L'évolution de l'indice de réfraction de l'EVA, du luminophore et du composite EVA/YB10 en fonction de la longueur d'onde, est tracé en Figure 67 en utilisant différents modèles. La description mathématique des modèles utilisés est présentée en Annexe A.

Pour l'EVA, le modèle utilisé est appelé « Cauchy Absorbant »<sup>125</sup>.

Pour le luminophore, le modèle utilisé s'appelle « New amorphous » complété par l'ajout de deux oscillateurs lorentziens.

Pour le composite EVA/YB10, le modèle utilisé est le même que celui de l'EVA, complété par l'ajout d'un oscillateur de Lorentz afin de prendre en compte l'absorption de la lumière par les charges luminescentes.

Les résultats obtenus sont présentés en Figure 67.



**Figure 67 : Evolution de l'indice de réfraction a) du luminophore Y<sub>3</sub>BO<sub>6</sub>:15% Eu<sup>3+</sup>, b) du composite EVA/YB10 et c) de l'EVA avec la longueur d'onde.**

L'indice de réfraction ( $n$ ) du luminophore (Figure 67, courbe a) dans le domaine de longueur d'onde compris entre 700 et 250 nm augmente lorsque la longueur d'onde diminue. Un décrochement est observé vers 380 nm, associé à l'absorption du luminophore dans le domaine de longueur d'onde 250 – 350 nm.

L'évolution de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde pour l'EVA (Figure 67, courbe c) suit une décroissance quasi-exponentielle avec l'augmentation de longueur d'onde. Dans le cas du composite (Figure 67, courbe b), un comportement similaire à celui du polymère seul est observé.

D'après Meltzer *et al.*<sup>78</sup>, pour des composites (charge/polymère), on peut calculer un indice de réfraction effectif ( $n_{\text{eff}}$ ) défini comme la somme des indices de réfraction des charges ( $n_c$ )

et du polymère ( $n_p$ ), pondéré par le taux de charge ( $x$ ) exprimé en fraction volumique selon la relation ci-dessous :

$$n_{\text{eff}} = x * n_c + (1 - x) * n_p$$

A partir de cette formule, un indice effectif pour le composite EVA/YB10 a été calculé (Tableau 17). La fraction volumique ( $x$ ) est alors de 2,3 % pour un taux de charge massique de 10% avec ce luminophore. Pour calculer la fraction volumique, nous avons utilisé 0,957 pour la masse volumique de l'EVA et 4,611 pour le luminophore (Chapitre 2 page 63).

**Tableau 17 : Comparaison de l'indice de réfraction mesuré par ellipsométrie et calculé à partir de la formule de Meltzer *et al*<sup>78</sup> pour le composite EVA/YB10 à 260 et 395 nm.**

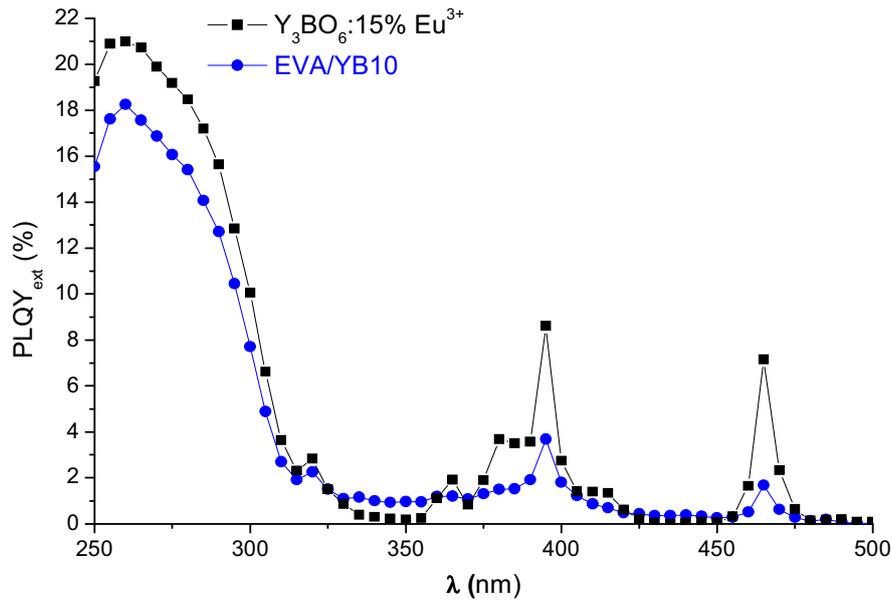
Echantillon	Indice de réfraction		
	Notation	$\lambda = 260 \text{ nm}$	$\lambda = 395 \text{ nm}$
$\text{Y}_3\text{BO}_6 : 15\% \text{ Eu}^{3+}$	$n_c$	1,944	1,870
EVA	$n_p$	1,416	1,380
EVA/YB10 mesuré	$n_{\text{ellipso}}$	1,580	1,538
EVA/YB10 calculé avec la formule de Hreniak <i>et al.</i>	$n_{\text{eff}}$	1,428	1,391

D'après le Tableau 17, on peut observer que l'indice de réfraction varie entre les valeurs calculées et mesurées. Ceci peut s'expliquer par la limite du modèle défini par Meltzer *et al* qui est décrit pour des particules de taille nanométrique (inférieure à la longueur d'onde du faisceau incident) or dans notre cas, les particules au sein de ce composite sont regroupées en agrégats de taille allant de moins de 1  $\mu\text{m}$  à 10  $\mu\text{m}$ .

Toutefois, d'après la Figure 67, l'indice de réfraction du composite augmente fortement en dessous de 350 nm. Concernant la poudre, le milieu environnant est l'air dont l'indice de réfraction est constant avec la longueur d'onde et vaut 1. C'est cette différence de comportement expliquerait l'effet de l'indice de réfraction sur la BTC et confirme ainsi l'hypothèse avancée précédemment quant à l'exaltation de la bande de transfert de charge.

### **Rendement de fluorescence**

Afin d'évaluer les performances optiques des composites luminescents EVA/YB10, nous nous sommes intéressés aux rendements de luminescence. L'évolution du rendement quantique externe de photoluminescence ( $\text{PLQY}_{\text{ext}}$ ) en fonction de la longueur d'onde d'excitation a été enregistrée pour le composite EVA/YB10 et le luminophore  $\text{Y}_3\text{BO}_6 : 15\% \text{ Eu}^{3+}$ . Les résultats obtenus sont présentés en Figure 68.



**Figure 68: Evolution du rendement quantique externe de photoluminescence en fonction de la longueur d'onde d'excitation pour le luminophore  $Y_3BO_6:15\% Eu^{3+}$ , et le composite EVA/YB10.**

L'allure des courbes obtenues (Figure 68) est similaire à celle des spectres d'excitation présentés en Figure 66. Une bande large en dessous de 320 nm correspondant à l'absorption dans la bande de TC et des bandes fines au-dessus de 350 nm correspondant aux transitions f-f de l'ion  $Eu^{3+}$  sont observées.

Sur la Figure 68, on peut observer que les courbes de rendement quantique externe de la poudre et du composite présente trois maxima pour des longueurs d'excitation centrées sur 260, 395 et 465 nm. Les valeurs des rendements quantiques externes (PLQY<sub>ext</sub>) à ces 3 longueurs d'onde sont regroupées dans le Tableau 18.

**Tableau 18: Rendements quantiques externes de photoluminescence du luminophore et du composite EVA/YB10 sous excitation à 260, 395 et 465 nm.**

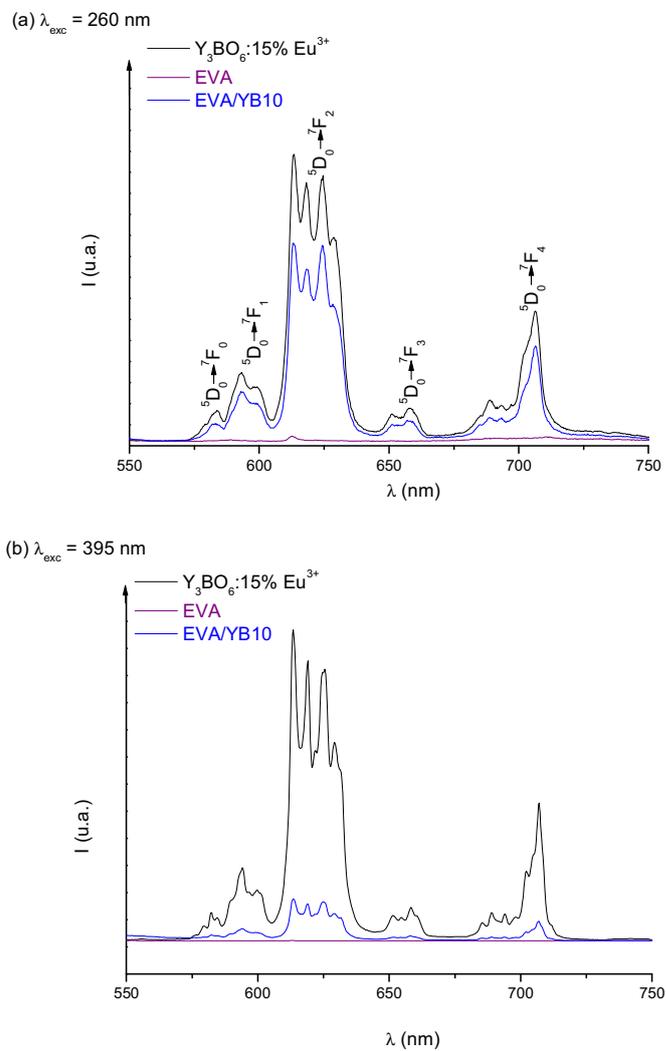
Echantillon	$\lambda_{exc} = 260 \text{ nm}$	$\lambda_{exc} = 395 \text{ nm}$	$\lambda_{exc} = 465 \text{ nm}$
	PLQY <sub>ext</sub> (%)	PLQY <sub>ext</sub> (%)	PLQY <sub>ext</sub> (%)
$Y_3BO_6:15\% Eu^{3+}$	21	9	7
<b>EVA/YB10</b>	<b>18</b>	<b>4</b>	<b>2</b>

Quel que soit la longueur d'onde d'excitation, le fait de diluer la charge luminescente dans la matrice polymère conduit à une diminution du rendement de conversion. Dans le composite, la diffusion de la lumière engendrée par les charges, et observée par spectroscopie UV-Visible (Figure 55), peut également contribuer à la diminution de PLQY<sub>ext</sub>. Il conviendra donc de définir le taux de charge optimal en luminophore conduisant aux meilleures propriétés

optiques. Les performances les plus intéressantes pour le matériau composite sont enregistrées après excitation à 260 nm. Toutefois, il est plus difficile de trouver aujourd'hui sur le marché et à un prix raisonnable des LEDs UV à 254 nm fiables. Comme le montre la Figure 68, le composite EVA/YB10, bien que moins performant que la poudre seule (pour le taux de charge sélectionné), peut comme cette dernière être excité par des LEDs bleues (465 nm) ou proche UV (395 nm) commerciales.

### Spectres d'émission

La Figure 69 présente les spectres d'émission du luminophore  $Y_3BO_6:15\% Eu^{3+}$ , du polymère seul et du composite, enregistrés sous excitation à 260 nm (Figure 69a) et à 395 nm (Figure 69b). Ces spectres ont été enregistrés à température ambiante ( $T = 300\text{ K}$ ).



**Figure 69 : Spectres d'émission du luminophore  $Y_3BO_6:15\% Eu^{3+}$ , du composite EVA/YB10 et de l'EVA sous a)  $\lambda_{exc} = 260\text{ nm}$  et b)  $\lambda_{exc} = 395\text{ nm}$  à 300K.**

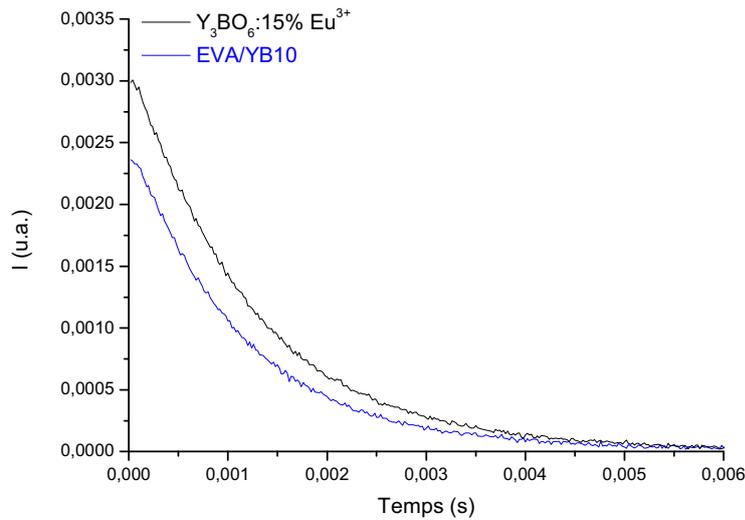
Le spectre d'émission de l'EVA confirme l'absence de fluorescence sur le domaine de longueur d'onde étudié 550-750 nm et ceci pour les deux longueurs d'onde d'excitation (Figure 69a et b).

Les spectres d'émission du luminophore possèdent la même allure quelle que soit la longueur d'onde d'excitation (Figure 69a et b). Ils présentent les raies d'émission correspondants aux transitions  $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$  ( $J=0-4$ ) de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  dans la matrice  $\text{Y}_3\text{BO}_6$  présentées dans la Chapitre 1 (page 28) et reportées sur la Figure 69a.

Les spectres d'émission du composite EVA/YB10 sous excitation à 260 nm (Figure 69a) et à 395 nm (Figure 69b) présentent le même profil que celui du luminophore seul excité à ces longueurs d'onde. L'EVA ne modifie pas et ne contribue pas aux propriétés d'émission de lumière du luminophore dans le composite. Nous pouvons simplement noter que la dilution des particules luminescentes dans le matériau polymère conduit à une baisse de l'émission de lumière. Cette baisse est plus marquée après excitation à 395 nm qu'à 260 nm ce qui peut être expliqué par des coefficients d'absorption différents avec la longueur d'onde d'excitation.

### **Temps de déclin**

Le déclin de fluorescence de la transition  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  ( $\lambda_{\text{em}} = 620$  nm) de l'ion europium trivalent a été enregistré pour la poudre  $\text{Y}_3\text{BO}_6 : 15\% \text{Eu}^{3+}$  et pour le composite EVA/YB10 après excitation dans la bande de transfert de charges ( $\lambda_{\text{exc}} = 280$  nm). La mesure a été réalisée à température ambiante au moyen d'un laser accordable à colorant pompé par un laser YAG :Nd<sup>3+</sup> et d'un oscilloscope numérique (dispositif détaillé au Chapitre 2 page 77). La Figure 70 présente ces déclin.



**Figure 70 : Déclin de la fluorescence de la transition  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  des ions  $Eu^{3+}$  pour le luminophore  $Y_3BO_6:15\% Eu^{3+}$  seul, et le composite EVA/YB10 après excitation dans la bande de transfert de charge ( $\lambda_{exc} = 280$  nm).**

La Figure 70 montre que l'aire sous la courbe du composite est plus faible que celle sous la courbe du luminophore seul. Cette aire peut être reliée à l'intensité d'émission et indique que le composite, comme nous l'avons observé précédemment, présente des performances optiques plus faibles que la poudre seule.

Les déclinés observés présentent un temps de montée suivi d'une décroissance mono-exponentielle. Les temps de déclinés sont calculés par fit avec la fonction suivante :

$$y = A_1 * \exp(-x/\tau_2) - A_2 * \exp(-x/\tau_1) + y_0$$

Avec  $A_1$ , et  $A_2$  servant à pondérer les expressions de  $\tau_1$  et  $\tau_2$ ,  $\tau_2$  le temps de déclin de fluorescence et  $\tau_1$  le temps de montée.

Les constantes de décroissance calculées sont reportées dans le Tableau 19.

**Tableau 19 : Temps de montée ( $\tau_1$ ) et de déclinés ( $\tau_2$ ) calculés.**

Echantillon	$\tau_1$ ( $\mu$ s)	$\tau_2$ (ms)	Contribution $\tau_1$ (%)	Contribution $\tau_2$ (%)	R <sup>2</sup>
$Y_3BO_6:15\% Eu^{3+}$	110	1,2	6	94	0,99966
EVA/YB10	71	1,1	8	92	0,99953

La durée de vie de l'ion  $Eu^{3+}$  dans le matériau composite n'est pas modifiée par rapport à celle de la poudre seule. Par contre, le temps de montée ( $\tau_1$ , Tableau 19) est plus court dans le matériau composite mettant en évidence l'influence du polymère qui facilite le transfert de

charge. Ce résultat est cohérent avec l'exaltation de la bande de transfert de charge dans le matériau composite due à l'augmentation de l'indice de réfraction du milieu.

### III. Influence du taux de charge en luminophore

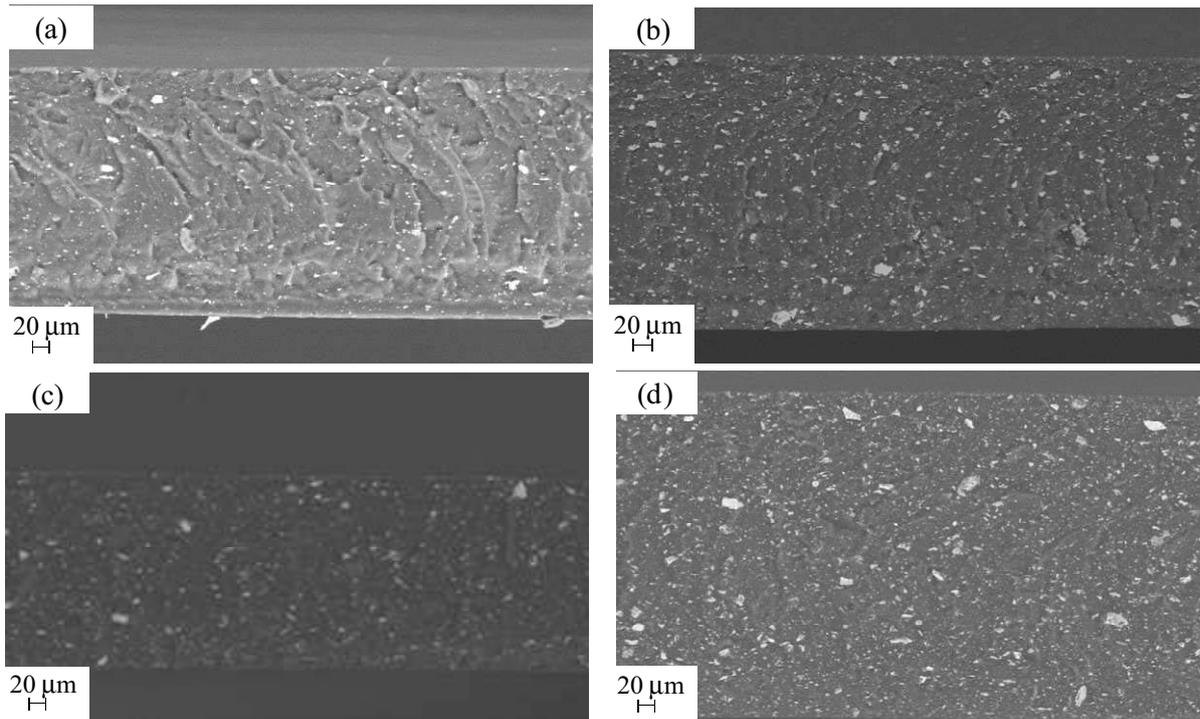
Afin d'étudier l'influence de la quantité de luminophore sur les propriétés du composite et de déterminer un taux de charge optimal, des composites avec différents taux de charges ont été préparés. Les abréviations utilisées dans cette partie sont regroupées dans le Tableau 20.

**Tableau 20: Taux de charges utilisés lors de cette étude.**

<b>Taux de charge (% massique)</b>	<b>Appellation</b>
<b>0</b>	EVA
<b>5</b>	EVA/YB5
<b>10</b>	EVA/YB10
<b>15</b>	EVA/YB15
<b>20</b>	EVA/YB20

#### **a. Morphologie des échantillons**

Avant de s'intéresser à l'influence du taux de charge sur les propriétés des composites, nous avons vérifié la bonne dispersion des charges dans les films composites. La Figure 71 présente les images MEB, obtenues avec le détecteur d'électrons rétrodiffusés QBSD, prises sur la tranche des films de composites fracturés dans l'azote liquide.



**Figure 71 : Images MEB prises sur la tranche de films des composites a) EVA/YB5, b) EVA/YB10, c) EVA/YB15 et d) EVA/YB20, avec le détecteur d'électrons rétrodiffusés QBSD.**

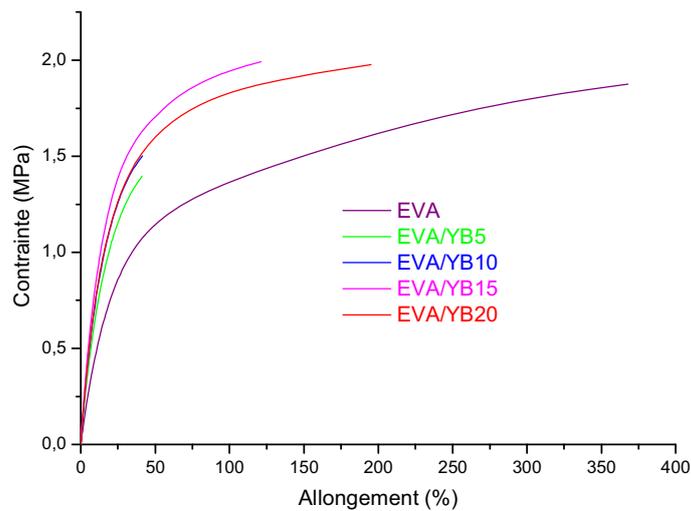
Sur ces images, nous pouvons observer, la bonne dispersion des charges (points blancs) dans l'ensemble de l'épaisseur des films composites, quel que soit le taux de charge. L'augmentation du taux de charge n'entraîne pas d'agrégation plus importante.

Sur la gamme de taux de charge étudiée (5 à 20% massique), les charges sont dispersées de manière homogène dans les films composites.

### **b. Effet sur les propriétés mécaniques**

Comme nous l'avons vu précédemment, l'incorporation de 10% massique de  $Y_3BO_6 : 15\% Eu^{3+}$  dans l'EVA a, à la fois, un effet de renfort mécanique (augmentation du module d'Young) et un effet fragilisant sur le composite (diminution de l'élongation à la rupture). Il est donc intéressant de voir si ces effets demeurent ou évoluent lorsque l'on modifie le taux de charge.

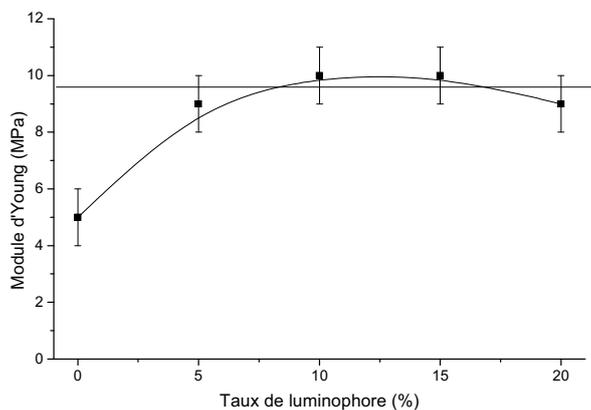
Des essais de traction ont été réalisés sur les composites EVA/YB avec les différents taux de charge allant de 5 à 20% massique. Les courbes « contrainte-déformation » enregistrées sont présentées en Figure 72.



**Figure 72: Courbes « contrainte-déformation » de l'EVA et des composites EVA/YB (taux de charge de 5 à 20% massique) obtenues à 30°C.**

Sur ces courbes de traction, on constate que l'allongement à la rupture (Chapitre 2 page71) est minimal pour 5% et 10% massique de charge et correspond à un allongement de 40%. Pour les composites, la valeur maximale obtenue (200%) correspond à un taux de charge de 20%, elle reste toutefois bien inférieure à celle de l'EVA seul (370%).

A partir de ces courbes, le module d'Young de l'EVA et des composites a été calculé. Les résultats sont présentés en Figure 73.



**Figure 73: Evolution du module d'Young des composites EVA/YB avec le taux de charge (entre 0 et 20% massique).**

On peut observer que le module d'Young augmente entre 0% et 5% massique de charge pour atteindre un palier au-delà de 10%. Ces résultats conduisent aux conclusions suivantes :

\* l'ajout de luminophore pour les taux de charge étudiés dans une matrice EVA conduit à une augmentation du module d'Young du matériau.

\* 5% de luminophore suffisent à apporter un effet de renfort.

\* 20% de luminophore apportent le maximum de ductilité.

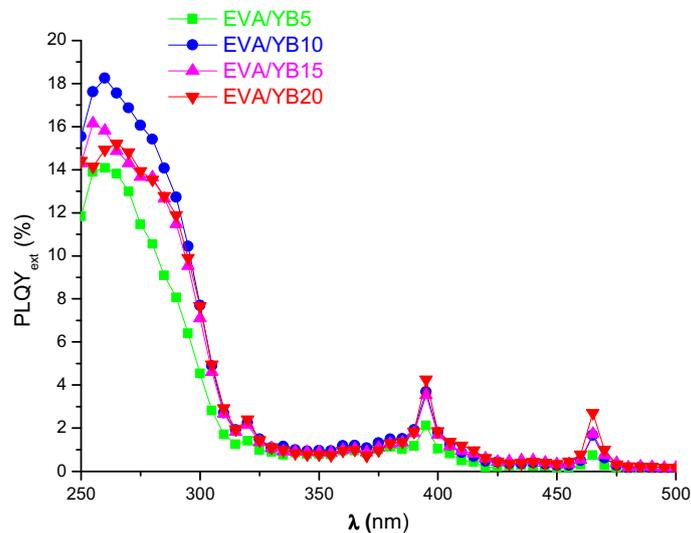
Au vu de ces résultats, les propriétés mécaniques les plus intéressantes sont enregistrées pour le composite EVA/YB20.

### c. Effet sur les propriétés optiques

L'influence du taux de charge sur les propriétés optiques a également été étudiée.

#### Rendements de fluorescence

L'évolution des  $PLQY_{ext}$  en fonction de la longueur d'onde d'excitation pour les différents taux de charge est présentée en Figure 74.



**Figure 74: Evolution du rendement quantique externe de photoluminescence en fonction de la longueur d'onde d'excitation pour les différents taux de charge.**

Premièrement, on observe que quel que soit le taux de charge, le rendement quantique externe de photoluminescence ( $PLQY_{ext}$ ) évolue de la même façon avec la longueur d'onde d'excitation.

On remarque que le composite EVA/YB5 présente un rendement quantique externe inférieur à tous les autres sur l'ensemble du domaine de longueur d'onde étudié.

Concernant les autres taux de charge (10, 15, et 20% massique), on observe que les composites EVA/YB10, EVA/YB15 et EVA/YB20 présentent des rendements quantiques externes proches, et supérieurs à ceux du composite EVA/YB5, notamment pour les longueurs d'onde inférieures à 300 nm.

Les valeurs de rendement quantique externe global (550-730 nm) enregistrées après excitation dans la bande de transfert de charge (260 nm) et à 395 nm dans la transition  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$  de l'Eu<sup>3+</sup> sont présentées dans le Tableau 21.

**Tableau 21: Rendements de fluorescence des composites sous excitation à 260 nm et 395 nm.**

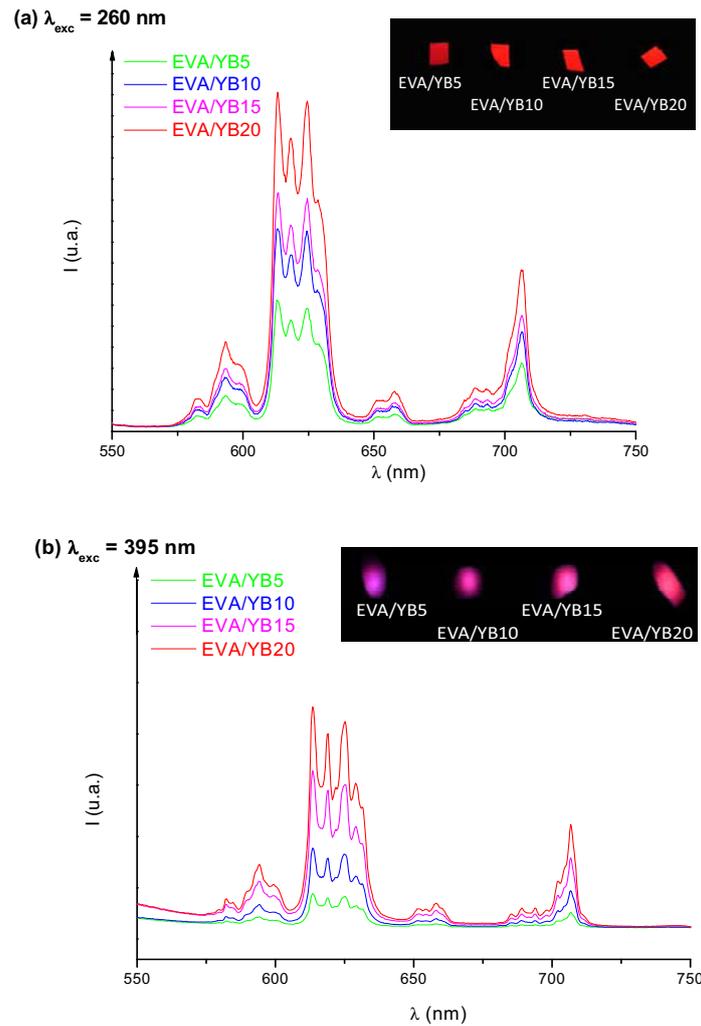
Echantillon	$\lambda_{exc} = 260 \text{ nm}$	$\lambda_{exc} = 395 \text{ nm}$
	PLQY <sub>ext</sub> (%)	PLQY <sub>ext</sub> (%)
EVA/YB5	14	2
EVA/YB10	18	4
EVA/YB15	16	4
EVA/YB20	15	4

Nous n'observons pas d'évolution significative du rendement quantique de photoluminescence avec le taux de charge et ce pour les 2 longueurs d'onde d'excitation (260 nm et 395 nm).

On peut cependant noter que le composite EVA/YB10 est celui qui présente le rendement le plus élevé sous excitation à 260 nm.

### **Spectres d'émission**

Pour les différents taux de charge, les spectres d'émission ont également été enregistrés (Figure 75).



**Figure 75: Spectres d'émission des composites sous excitation à : a) 260 nm et b) 395 nm (T = 300 K).**

Dans les deux cas, on peut observer que l'intensité émise augmente avec le taux de charge et que la position des raies d'émission ne soit pas influencée. Ceci s'explique par l'augmentation du nombre de centres émetteurs. La taille du faisceau excitateur ne variant pas, le nombre de particules lumineuses excitées va augmenter avec le taux de charge.

*(Attention : Il ne faut pas confondre ces résultats avec ceux des rendements quantiques externes de photoluminescence, les spectres d'émission ne sont pas pondérés par le rapport d'absorption.)*

Afin de mettre en évidence un éventuel changement de couleur avec le taux de charge en luminophore, le rapport d'intensité  $I_R$  entre les aires des raies d'émission  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  et  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  a été estimé pour chaque taux de charge, et est reporté dans le Tableau 22. Les transitions  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  de nature dipolaire magnétique (DM) centrées à 590 nm se caractérisent

par une couleur plutôt orangée, alors que les transitions  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  de nature dipolaire électrique (DE) centrées à 610 nm sont caractéristiques de la couleur rouge.

**Tableau 22 : Rapport entre les aires des raies d'émission  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  et  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  sous excitation à 260 nm et 395 nm pour différents taux de charge.**

Echantillon	$\lambda_{exc} = 260 \text{ nm}$	$\lambda_{exc} = 395 \text{ nm}$
	Rapport ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2 / {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$	Rapport ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2 / {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$
<b>EVA/YB5</b>	<b>3,4</b>	<b>3,1</b>
<b>EVA/YB10</b>	<b>4,0</b>	<b>3,8</b>
<b>EVA/YB15</b>	<b>4,2</b>	<b>4,3</b>
<b>EVA/YB20</b>	<b>4,5</b>	<b>4,8</b>
<b>Y<sub>3</sub>BO<sub>6</sub>:15% Eu<sup>3+</sup></b>	<b>4,3</b>	<b>5,9</b>

Ce rapport permet de caractériser de manière relative quel est l'échantillon émettant le rouge le plus saturé : plus le rapport est grand, plus la lumière émise par la poudre est rouge. A partir de ce tableau, nous pouvons déduire que le composite possédant l'émission la plus rouge est EVA/YB20.

Les résultats consignés dans ce tableau appellent cependant à quelques commentaires. Le rapport d'intensité  $I_R$  entre les deux transitions principales DM ( ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ ) et DE ( ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ) diffère selon que l'excitation est produite dans la bande de transfert de charge ou dans la transition  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ .

Ce rapport renseigne généralement sur l'écart à la centrosymétrie ou le degré de covalence des sites cristallographiques dans lesquels sont introduits les ions  $\text{Eu}^{3+}$  <sup>126</sup>.

Les charges luminescentes étant de taille submicronique, le rapport (S/V) entre la surface (S) et le volume (V) de ces charges (grains) est faible. Compte tenu de l'agrégation des particules (cf cliché MET Figure 58), Ce rapport S/V sera d'autant plus faible que la concentration en charge sera élevée.

Pour la poudre  $\text{Y}_3\text{BO}_6 : 15\% \text{Eu}^{3+}$ , le rapport  $I_R$  est de 4,3 et de 5,9 lorsque le luminophore est excité respectivement à 260 nm et 395 nm. Cette différence est largement en dehors des incertitudes de mesure qui sont de  $\pm 5\%$  et confirme qu'à ces deux longueurs d'onde on excite des sites ayant des coefficients d'absorption différents.

Dans le domaine des courtes longueurs d'onde, l'absorption est faite principalement à la surface des charges, alors qu'aux plus grandes longueurs d'onde, c'est l'absorption dans le volume qui prédomine.

Aussi, aux courtes longueurs d'onde, il y aura plus de sites de surface « perturbés » qui seront excités. Aux plus grandes longueurs d'onde, c'est le volume des charges qui véhiculera la

majorité de la fluorescence observée. A 260 nm et à 395 nm on excite donc des sites différents.

La symétrie des sites majoritairement excités influencera forcément le rapport des intensités entre les transitions DE et DM. Dans la matrice pure  $Y_3BO_6 : 15\% Eu^{3+}$ , c'est la transition DE qui domine et qui confère à ce luminophore une luminescence rouge. Au fur et à mesure que l'on augmente la concentration en charge le rapport  $I_R$  augmente et se rapproche de celui de la matrice pure  $Y_3BO_6 : 15\% Eu^{3+}$ .

Une mesure des coordonnées trichromatiques a également été réalisée pour les différents composites étudiés. Ces coordonnées enregistrées pour les différents composites sont présentées dans le Tableau 23. A titre de comparaison, les coordonnées trichromatiques du luminophore  $Y_3BO_6 : 15\% Eu^{3+}$ , considérées comme celles d'un luminophore rouge « idéal », ont été ajoutées.

**Tableau 23 : Coordonnées trichromatiques CIE (CIE x et CIE y) des composites pour une excitation à 260 nm et 395 nm.**

Echantillon	$\lambda_{exc} = 260 \text{ nm}$		$\lambda_{exc} = 395 \text{ nm}$	
	CIE x	CIE y	CIE x	CIE y
EVA/YB5	0,57	0,32	0,62	0,38
EVA/YB10	0,60	0,33	0,64	0,34
EVA/YB15	0,59	0,33	0,64	0,36
EVA/YB20	0,59	0,33	0,64	0,36
$Y_3BO_6 : 15\% Eu^{3+}$	0,62	0,33	0,66	0,33

En fonction de la longueur d'onde d'excitation, on remarque que les coordonnées trichromatiques varient légèrement. Sous excitation à 260 nm, les composites présentent une couleur plus éloignée du rouge idéal que sous excitation à 395 nm. Ce résultat peut s'expliquer par l'influence plus importante de la matrice polymère dans ce domaine de longueur d'onde (indice de réfraction élevé). Mis à part le composite EVA/YB5 qui présente des coordonnées trichromatiques assez éloignées de celles du luminophore rouge  $Y_3BO_6 : 15\% Eu^{3+}$ , les autres composites sous excitation à 395 nm offrent une couleur rouge saturée compatible avec l'application LEDs.

### **Temps de déclin**

Les temps de déclin de la fluorescence de l'ion  $Eu^{3+}$  dans les composites élaborés avec différents taux de charge ont été enregistrés en monitorant la transition  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$

( $\lambda_{em} = 620$  nm) de l'euporium trivalent, à température ambiante et sous excitation dans la bande de transfert de charge ( $\lambda_{exc} = 280$  nm).

Comme précédemment (§ II.c. page 105), les déclin de fluorescence présentent un temps de montée ( $\tau_1$ ) suivi d'un déclin mono-exponentiel ( $\tau_2$ ).

Les valeurs obtenues pour les composites sont regroupées dans le Tableau 24.

**Tableau 24 : Temps de montée  $\tau_1$  et temps de déclin  $\tau_2$  calculés.**

Echantillon	$\tau_1$ ( $\mu$ s)	$\tau_2$ (ms)	Contribution $\tau_1$ (%)	Contribution $\tau_2$ (%)	R <sup>2</sup>
<b>EVA/YB5</b>	<b>55</b>	<b>1,1</b>	<b>6</b>	<b>94</b>	<b>0,99800</b>
<b>EVA/YB10</b>	<b>71</b>	<b>1,1</b>	<b>8</b>	<b>92</b>	<b>0,99953</b>
<b>EVA/YB15</b>	<b>69</b>	<b>1,1</b>	<b>7</b>	<b>93</b>	<b>0,99914</b>
<b>EVA/YB20</b>	<b>76</b>	<b>1,1</b>	<b>7</b>	<b>93</b>	<b>0,99926</b>
<b>Y<sub>3</sub>BO<sub>6</sub>:15% Eu<sup>3+</sup></b>	<b>110</b>	<b>1,2</b>	<b>6</b>	<b>94</b>	<b>0,99966</b>

Le temps de déclin  $\tau_2$  n'évolue pas avec le taux de charge. En revanche, le temps de montée augmente avec le taux de charge. Bien que non étudié de façon fine (en enregistrant par exemple les déclin à temps courts), ce temps de montée qui représente la fonction de remplissage des états <sup>5</sup>D<sub>0</sub> à partir desquels la fluorescence est émise, est sensible à l'environnement. Si l'on admet qu'il existe deux types de centres fluorescents, de surface et de volume, la contribution des sites de surface sera d'autant plus faible que la concentration en charge est élevée. Ces considérations peuvent expliquer l'allongement du temps de montée observée avec le taux de charge.

## IV. Conclusion

Ce chapitre a été consacré à la caractérisation structurale, morphologique, mécanique et optique des composites EVA/YB10 essentiellement, mais aussi à l'étude du taux de luminophore conduisant aux propriétés les plus intéressantes pour une application éclairage LEDs.

Nous nous sommes intéressés dans un premier temps au composite EVA/YB10, c'est-à-dire avec 10% massique de luminophore. L'absence de modification structurale du luminophore dans le composite a été mise en évidence par DRX. La spectroscopie UV-visible a montré que les films composites EVA/YB10 sont transparents dans le visible et qu'ils n'absorbent pas à la longueur d'onde d'excitation d'une LED UV commerciale centrée sur 395 nm. Les études par microscopies ont révélé une bonne distribution et dispersion des particules luminescentes à la fois en surface et en épaisseur dans les films composites, ces particules sont regroupées en agrégats de taille submicronique.

La présence des particules luminescentes n'influe pas sur le taux de cristallinité du polymère dans le composite mais apporte un effet de renfort mécanique se traduisant par une augmentation du module d'Young. La diffusion des rayons X aux petits angles a permis de conclure à la présence d'interfaces bien définies denses et peu diffusantes entre le luminophore et la matrice EVA.

Les propriétés optiques du luminophore dans la matrice composite ont également été étudiées. Le spectre d'excitation de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  dans le composite EVA/YB10 est modifié dans le domaine des courtes longueurs d'onde. Une exaltation dans la bande de transfert de charge Eu-O a été mise en évidence et est associée à une augmentation de l'indice de réfraction du milieu pour  $\lambda < 350$  nm.

La seconde partie de ce chapitre a porté sur l'étude de l'influence du taux de charge dans le composite. En terme de propriétés mécaniques, le meilleur compromis entre l'effet renfort et la rigidité est apparu pour le composite EVA/YB20. Les performances optiques quant à elles sont assez similaires pour l'ensemble des taux de charges étudiés dès lors que l'on atteint 10% massique. Par ailleurs les valeurs du rapport d'intensité  $I_R$  tendent à montrer qu'il existe deux types de centres luminescents en surface et en volume des charges ayant des coefficients d'absorption différents.

Au vu des résultats issus de ce chapitre, nous avons choisi de consacrer l'étude de photovieillissement, présentée au chapitre 4, au composite EVA/YB10.

Les composites luminescents rouge EVA/YB (quel que soit le taux de charge) présentent un rendement quantique externe de photoluminescence faible sous excitation à 395 nm. Toutefois, lorsqu'ils sont associés à d'autres composites luminescents de couleurs complémentaires, ils peuvent permettre de générer de la lumière blanche de qualité sous excitation LED UV en augmentant l'indice de rendu de couleur, comme cela a été démontré dans des travaux antérieurs <sup>2</sup>.



**CHAPITRE 4 : Etude de la  
photooxydation du composite  
luminescent  
EVA/Y<sub>3</sub>BO<sub>6</sub> :15% Eu<sup>3+</sup> et  
évolution des propriétés  
optiques**

## **I. Introduction**

La configuration de luminaires à LEDs envisagée dans le cadre de cette étude est le « remote phosphor » (Chapitre 1 page 18). Dans cette configuration le composite luminescent, bien que soumis à des contraintes thermiques et mécaniques moins importantes que lorsque ce dernier est directement coulé sur la LED, doit rester stable et conserver ses propriétés colorimétriques, optiques et mécaniques jusqu'à des températures avoisinant les 100°C.

Or, comme nous l'avons vu au Chapitre 1, les polymères soumis à des radiations lumineuses UV subissent des réactions de photodégradation modifiant leurs propriétés. De plus, l'ajout de charges dans le polymère peut modifier son comportement photochimique (Chapitre 1 page 47).

Aussi, ce chapitre est consacré à l'étude du photovieillissement de l'EVA et du composite EVA/YB10 sous irradiation polychromatique à  $\lambda > 300$  nm. Dans un premier temps, l'influence de la charge luminescente sur le comportement photochimique du polymère a été étudiée par le biais d'analyses spectroscopiques et de caractérisations morphologiques. Dans un second temps, nous nous sommes intéressés à l'influence du vieillissement du polymère sur les propriétés optiques du composite.

Pour finir, une comparaison entre l'irradiation polychromatique en enceinte SEPAP 12/24 ( $\lambda > 300$  nm) et une irradiation monochromatique réalisée avec des LEDs ( $\lambda = 365$  nm) a été menée.

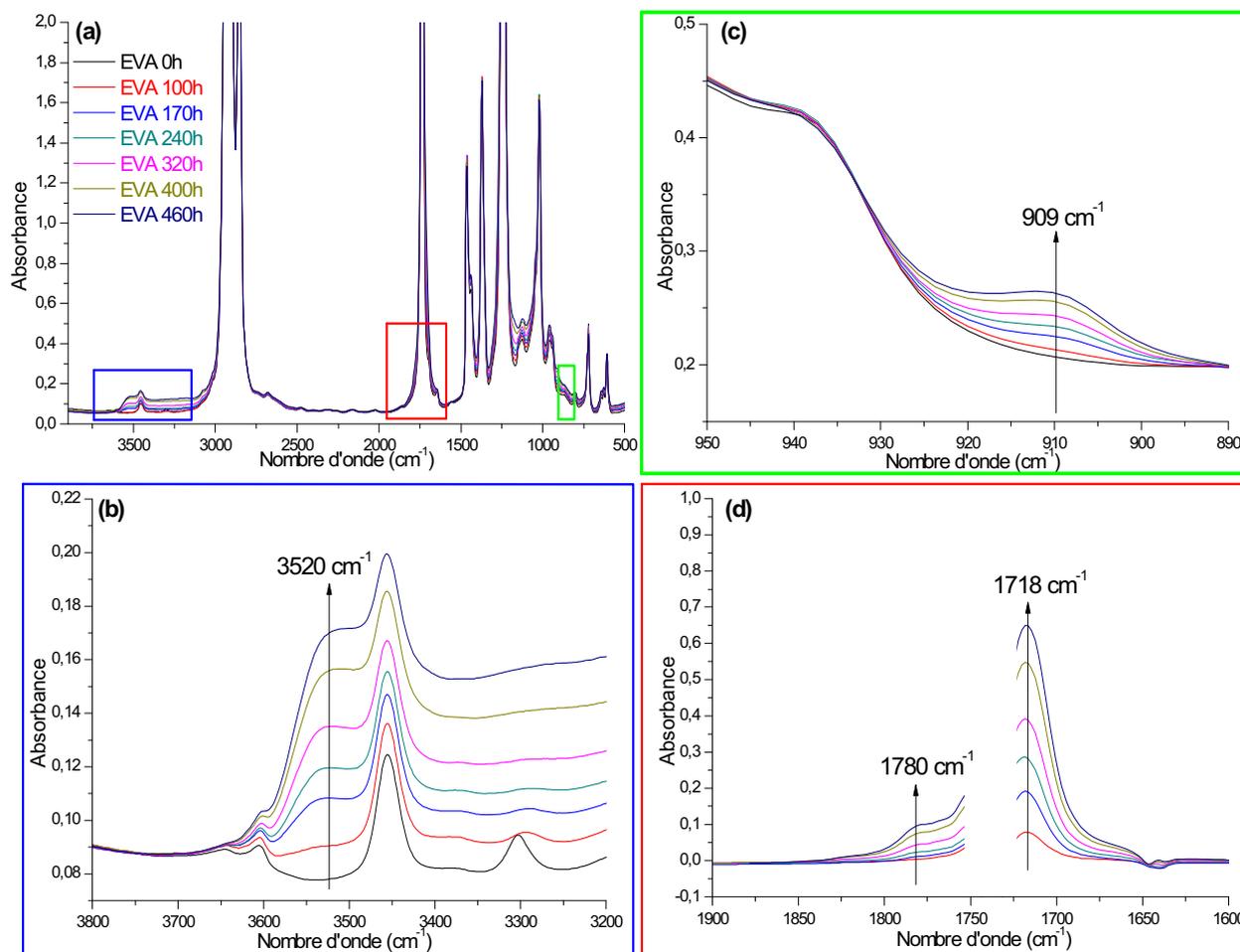
## **II. Influence du luminophore sur le comportement photochimique du composite**

Des films d'EVA et de composite EVA/YB10 ont été irradiés à  $\lambda > 300$  nm en présence d'oxygène en enceinte SEPAP 12/24. Les modifications chimiques du polymère induites par ces irradiations ont été caractérisées par spectroscopies IR et UV-Visible.

### **a. Analyse par spectroscopie IR**

Dans un premier temps, l'évolution du spectre IR de l'EVA au cours de l'irradiation a été étudiée. Les spectres IR obtenus sont regroupés en Figure 76a. Afin de pouvoir étudier plus précisément la formation des photoproduits d'oxydation, plusieurs zooms sur des zones d'intérêt sont proposés :

- Le domaine  $3800-3200\text{ cm}^{-1}$  (Figure 76b) permet d'étudier la formation des produits hydroxylés.
- le domaine  $950-890\text{ cm}^{-1}$  (Figure 76c) permet d'étudier la formation de doubles liaisons de type vinyle.
- le domaine  $1900-1600\text{ cm}^{-1}$  (Figure 76d). Ce zoom présente des spectres de différence ( $t_{\text{xh}}-t_{0\text{h}}$ ) pour faciliter la visualisation de la formation des produits carbonylés. Les photoproduits formés peuvent être masqués par la présence de la bande d'absorption des fonctions acétates présentes dans la structure chimique du polymère à l'état initial.



**Figure 76 : a) Evolution du spectre IR de l'EVA au cours de l'irradiation en enceinte SEPAP 12/24, b) zone 3800-3200  $\text{cm}^{-1}$ , c) domaine 950-890  $\text{cm}^{-1}$ , d) spectres de différences ( $t_{xh}-t_{0h}$ ) domaine 1900-1600  $\text{cm}^{-1}$ .**

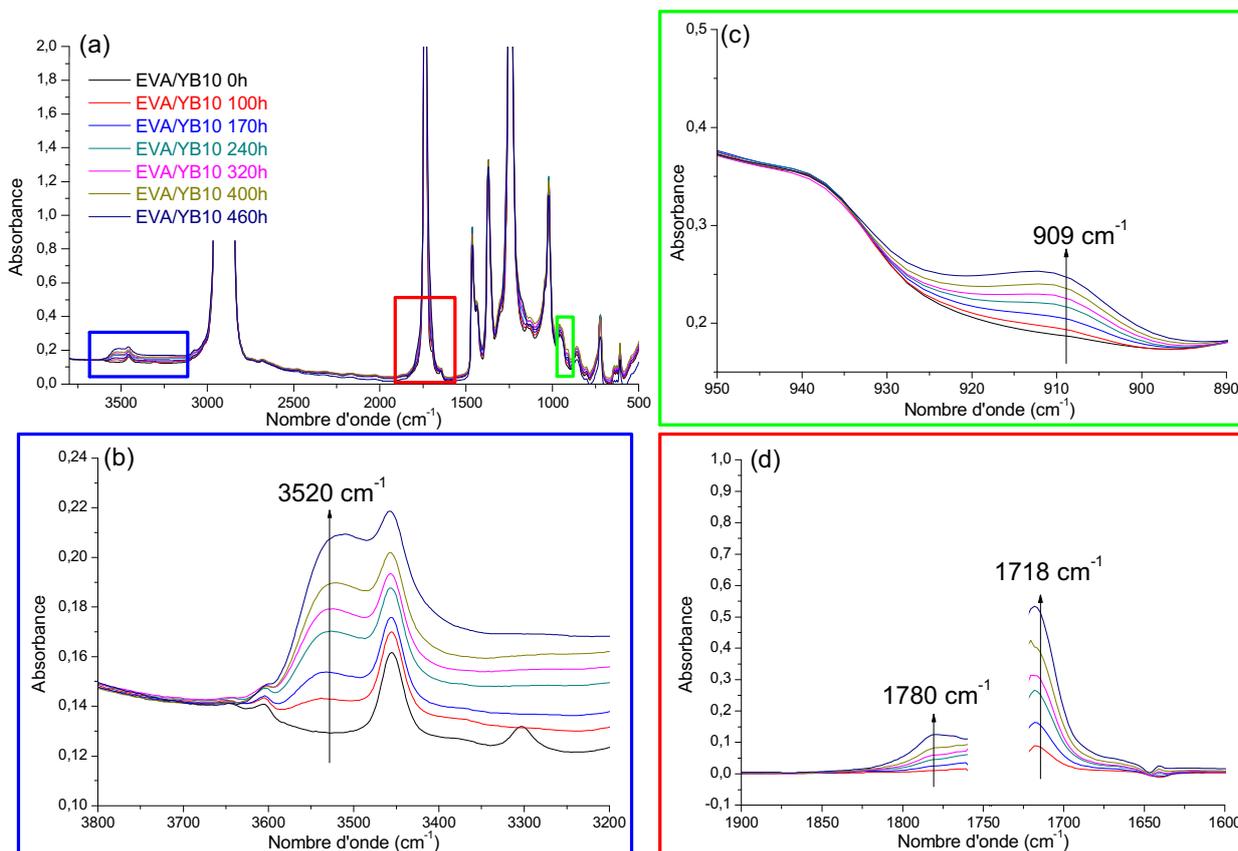
Les films d'EVA ont été irradiés entre 0 et 460 heures. Dans la zone 3800-3200  $\text{cm}^{-1}$  (Figure 76b) on note la présence d'une bande de vibration avant vieillissement à 3450  $\text{cm}^{-1}$ , qui est une harmonique de la bande à 1725  $\text{cm}^{-1}$  correspondant aux fonctions esters des groupements acétates (Figure 76a). Au cours de l'irradiation, on observe sur les spectres IR (Figure 76a), les principales bandes d'absorption attribuées aux produits d'oxydation de l'EVA déjà décrites dans la littérature<sup>57-58</sup>. Une large bande d'absorption à 3520  $\text{cm}^{-1}$  apparaît (Figure 76b) qui a été attribuée à des alcools liés aux fonctions acétates du copolymère alors que les alcools liés entre eux sont observables vers 3400  $\text{cm}^{-1}$ <sup>57-58</sup>.

Entre 950 et 890  $\text{cm}^{-1}$  (Figure 76c), on observe la formation d'une bande d'absorption avec un maximum à 909  $\text{cm}^{-1}$  qui correspond à des fonctions vinyliques ( $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ).

Deux nouvelles bandes IR apparaissent dans le domaine des carbonyles entre 1900 et 1600  $\text{cm}^{-1}$  (Figure 76d). La plus intense avec un maximum à 1718  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée aux

acides carboxyliques, alors que la seconde vers  $1780\text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux lactones. (Chapitre 1 page 35)

Les spectres IR du composite EVA/YB10 au cours de l'irradiation sont présentés en Figure 77.

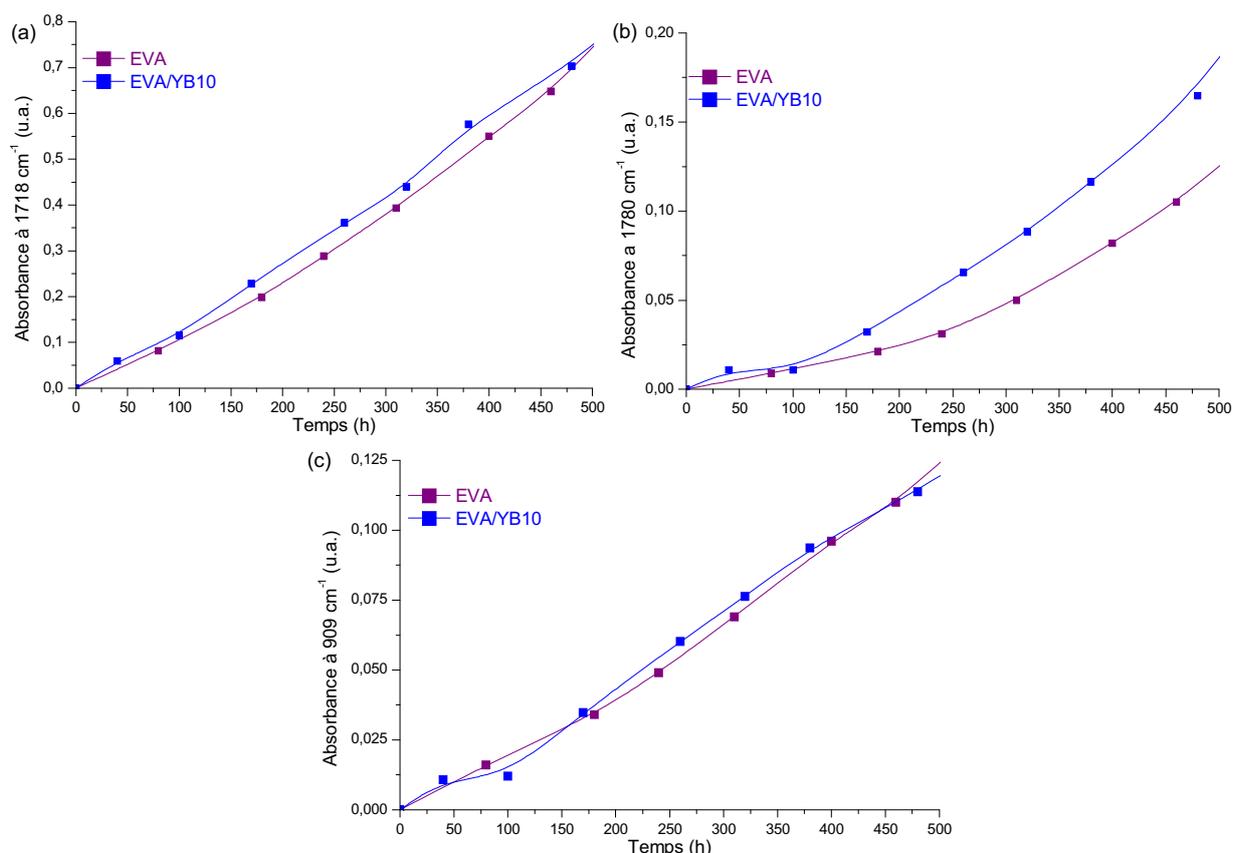


**Figure 77 : a) Evolution du spectre IR du composite EVA/YB10 au cours de l'irradiation en enceinte SEPAP 12/24, b) zone  $3800\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ , c) zone  $950\text{-}890\text{ cm}^{-1}$ , d) spectres de différences ( $t_{xh}-t_{0h}$ ) zone  $1900\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ .**

Sur cette figure, les spectres du composite EVA/YB10 présentent les mêmes évolutions que celles du polymère EVA au cours du photovieillissement. Les maxima d'absorption des photoproduits se situent aux mêmes nombres d'onde que ceux de l'EVA au cours du vieillissement, à savoir :  $3520$ ,  $1780$ ,  $1718$  et  $909\text{ cm}^{-1}$ , ce qui indique que les photoproduits sont identiques.

Une autre information que l'on peut obtenir de l'analyse par spectroscopie IR au cours de la photooxydation est la vitesse de formation des produits d'oxydation et donc la vitesse de dégradation du polymère. Pour suivre la cinétique de photooxydation du polymère, on trace

l'évolution de l'absorbance des bandes de vibration en fonction du temps d'irradiation. Pour pouvoir comparer différents échantillons, l'absorbance mesurée a été normalisée et ramenée à une même quantité de polymère. Les cinétiques de formation des principaux produits d'oxydation de l'EVA et du composite sont présentées en Figure 78 : la Figure 78a présente l'augmentation de l'absorption à  $1718\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la formation des acides carboxyliques, la Figure 78b présente la formation de la bande d'absorbance à  $1780\text{ cm}^{-1}$  correspondant aux lactones, et la Figure 78c montre la formation de la bande de vibration à  $909\text{ cm}^{-1}$  correspondant aux fonctions vinyles.



**Figure 78** : Cinétique de formation a) des acides carboxyliques ( $1718\text{ cm}^{-1}$ ), b) des lactones ( $1780\text{ cm}^{-1}$ ) et c) des vinyles ( $909\text{ cm}^{-1}$ ) dans l'EVA et le composite EVA/YB10.

Que l'on s'intéresse à la formation des acides carboxyliques ou des vinyles, les courbes de la Figure 78 montrent que la cinétique de formation des photoproduits est aussi rapide dans le polymère seul que dans le composite. Pour la formation des lactones à  $1780\text{ cm}^{-1}$ , on observe une formation plus rapide dans le composite. Il y a donc peu d'influence significative du luminophore sur la vitesse d'oxydation de l'EVA.

On peut aussi conclure que l'étude infrarouge montre que l'ajout du luminophore  $\text{Y}_3\text{BO}_6 : 15\% \text{ Eu}^{3+}$  ne modifie ni le mécanisme ni la cinétique de photodégradation de l'EVA.

La présence du luminophore n'a pas d'influence sur la photostabilité du polymère au sein du composite luminescent.

## b. Etude morphologique

Nous nous sommes ensuite intéressés à l'évolution de la morphologie des films au cours du photovieillissement.

### Microscopie électronique à balayage

Cette évolution a été suivie, dans un premier temps, par microscopie électronique à balayage (MEB). Les surfaces des films d'EVA et du composite EVA/YB10 ont été analysées par MEB avant vieillissement et après 200h et 400h de photooxydation, les images sont présentées en Figure 79 pour le polymère seul et en Figure 80 pour le composite.

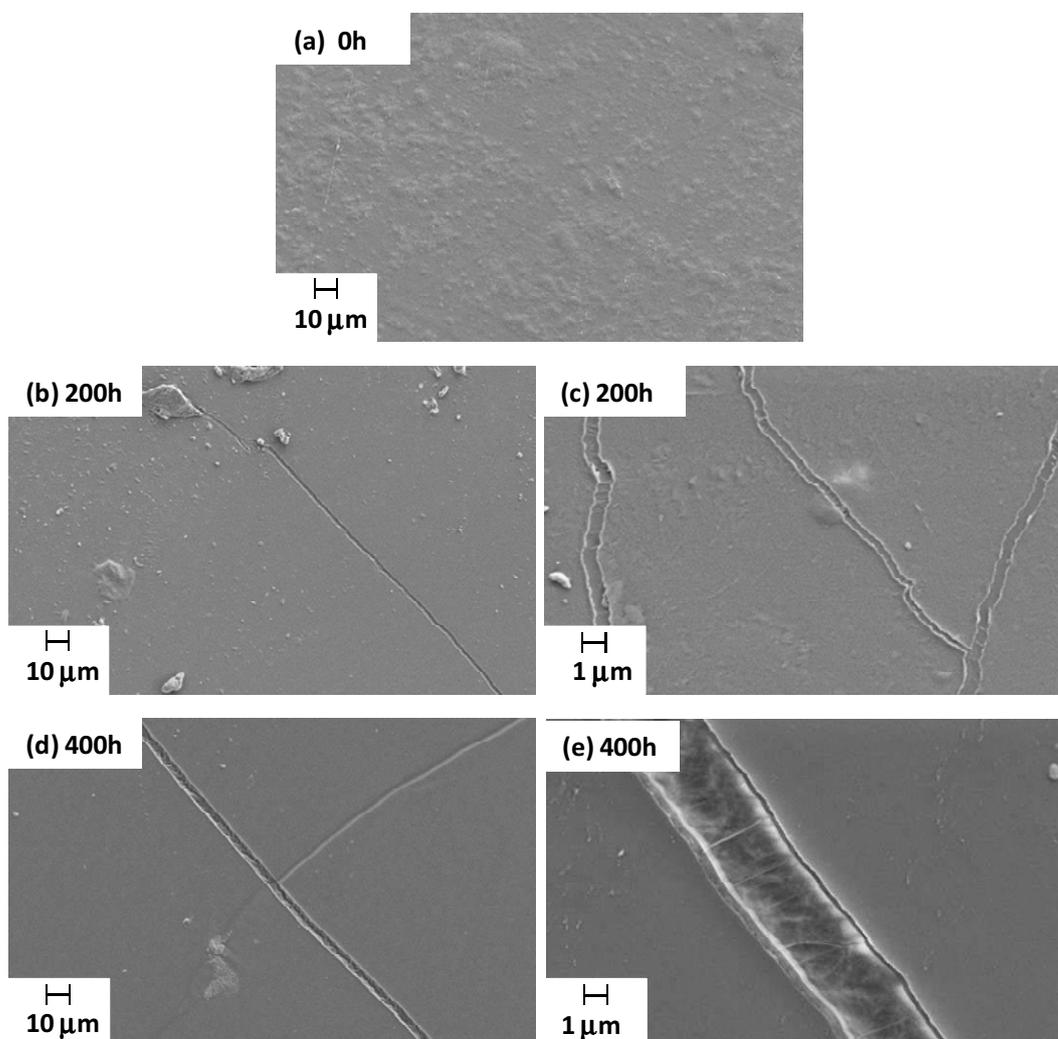
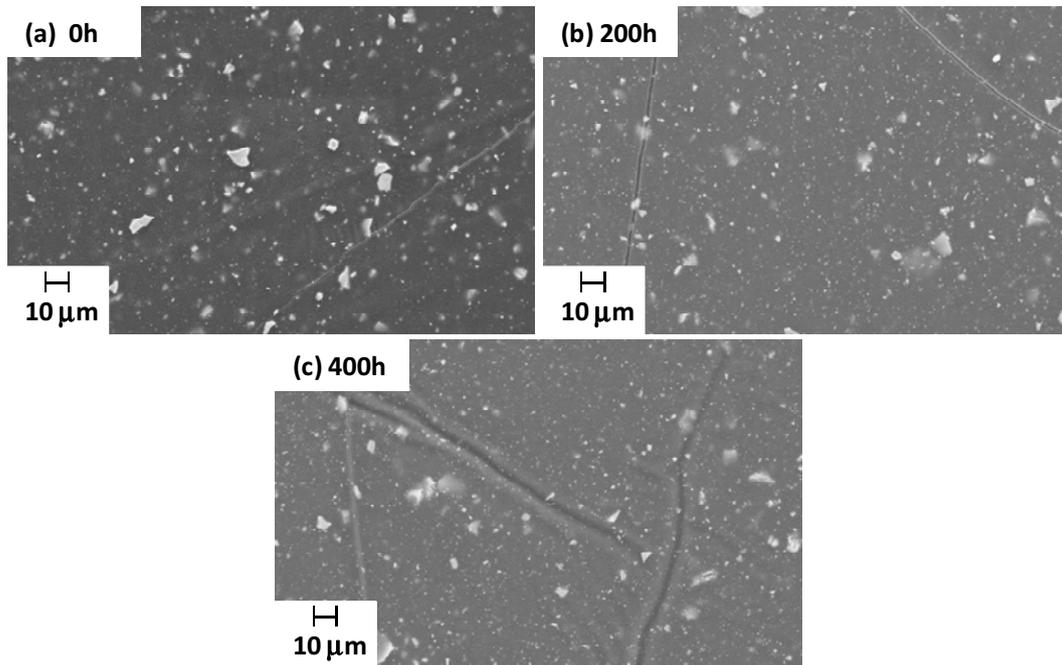


Figure 79 : Images MEB de la surface de films d'EVA vieillis a) 0h, b,c) 200h et d,e) 400h.

On observe l'apparition de microfissures à la surface des films d'EVA après 200h de photooxydation (Figure 79b), fissures qui s'élargissent après 400h (Figure 79d).

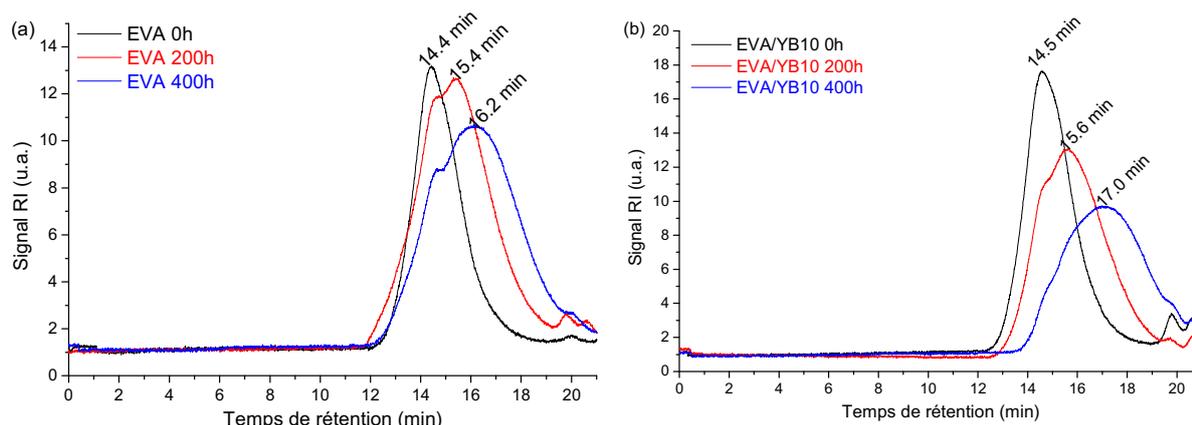


**Figure 80** : Images MEB de la surface de films de composite EVA/YB10 vieillies a) 0h, b) 200h et c) 400h.

Les images MEB relatives au composite EVA/YB10 (Figure 80) présentent des taches blanches qui correspondent aux particules luminescentes. Comme pour les films d'EVA (Figure 79), ces images (Figure 80) montrent que des fissures apparaissent en surface des films de composite EVA/YB10 dès 200h d'irradiation.

#### **Analyse par chromatographie d'exclusion stérique**

Les films d'EVA et de composite EVA/YB10 ont été caractérisés par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) au cours du photovieillissement. Les chromatogrammes obtenus sont présentés en Figure 81.



**Figure 81 : Evolution au cours du photovieillissement du chromatogramme SEC (Signal RI) a) de l'EVA et b) du composite EVA/YB10.**

Sur le chromatogramme de l'EVA (Figure 81a), on observe, avec le temps de vieillissement, un dédoublement du pic d'élution avec un maximum qui se décale vers un temps de rétention plus long. Ce décalage correspond à une diminution de la masse molaire du polymère au cours du photovieillissement, qui traduit des coupures de chaînes. On peut également observer, après 200h de photooxydation, un élargissement du pic vers des temps de rétention plus courts (environ 12 min) qui correspond à la présence de chaînes ayant des masses molaires plus importantes, ce qui traduirait des réactions de réticulation. (On ne peut cependant pas calculer les masses exactes du fait du dédoublement du pic.) Après 400h le chromatogramme ne montre pas cet élargissement du pic vers les plus hautes masses molaires (temps de rétention plus courts). Ce résultat peut s'expliquer par l'insolubilité des chaînes macromoléculaires ayant des masses molaires trop importantes, celles-ci seraient éliminées lors de la filtration réalisée avant l'analyse SEC.

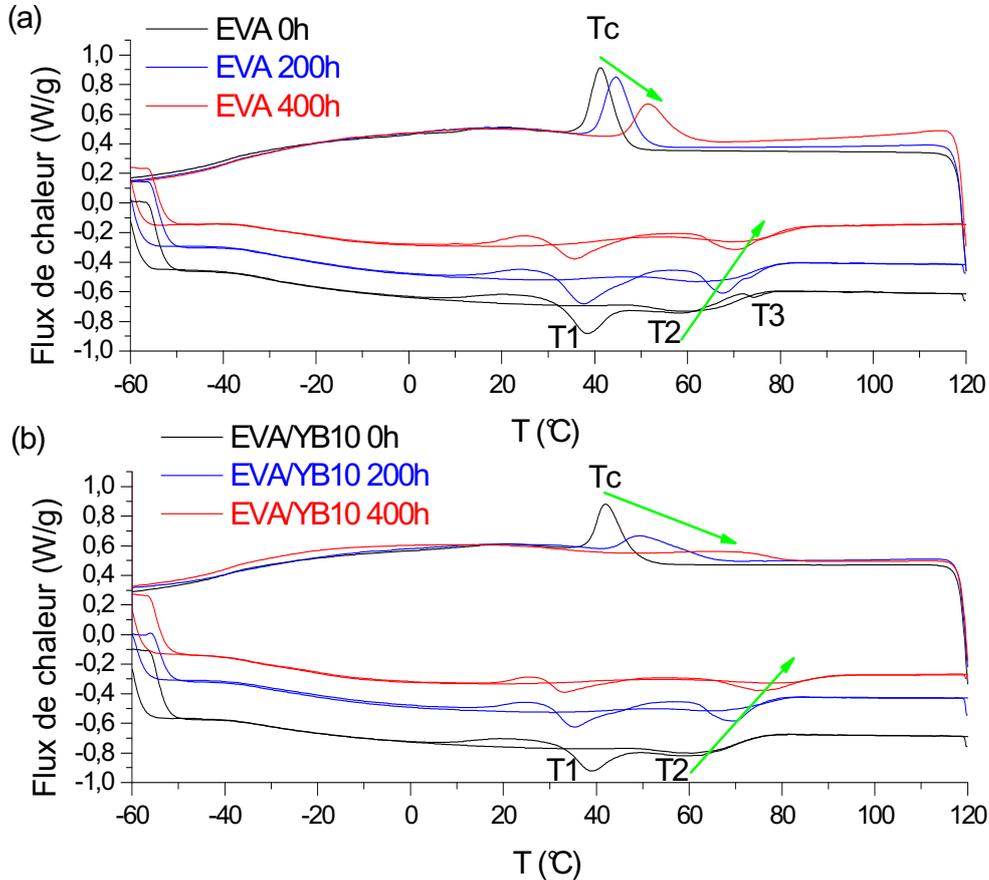
L'EVA subit des réactions de coupures de chaîne au cours de sa photooxydation, cependant, on ne peut pas exclure la présence de réactions de réticulations.

Sur le chromatogramme du composite EVA/YB10 (Figure 81b), on observe, comme pour l'EVA, un dédoublement avec apparition d'un pic vers les plus grands temps de rétention (à 15,6 minutes après 200h de vieillissement et à 17 minutes après 400h). Contrairement à l'EVA, après 200h de photooxydation, on n'observe pas d'élargissement vers les temps de rétention plus courts mais la distribution est modifiée par rapport à l'EVA.

L'analyse par SEC met en évidence de nombreuses coupures de chaînes de l'EVA au cours de la photooxydation, y compris en présence des charges.

**Analyse par DSC**

Afin de compléter cette étude, un suivi du photovieillissement par DSC a également été réalisé. La Figure 82 présente les thermogrammes obtenus par DSC pour des films d'EVA et de composite EVA/YB10 photooxydés jusqu'à 400h.



**Figure 82** : Evolution des thermogrammes DSC a) de l'EVA, et b) du composite EVA/YB10 au cours du photovieillissement en enceinte SEPAP 12/24.

A partir de ces thermogrammes, les températures de fusion (T1, T2, T3) et de cristallisation (Tc), ont pu être déterminées. Elles sont reportées dans le Tableau 25.

**Tableau 25** : Evolution des températures de fusion et de cristallisation de l'EVA et du composite EVA/YB10 au cours du vieillissement.

Echantillon	T1 (°C)	T2 (°C)	T3 (°C)	Tc (°C)
EVA 0h	38	60	74	41
EVA 200h	37	67	////	45
EVA 400h	36	71	////	52
EVA/YB10 0h	38	60	////	42
EVA/YB10 200h	35	70	////	50
EVA/YB10 400h	33	75	////	70

Au cours du vieillissement, le thermogramme de l'EVA (Figure 82a) présente trois modifications principales, (notons que T1 n'est pas modifiée) :

- une augmentation de la température de fusion T2 (Tableau 25) de 60°C à 71°C après 400h associée à un élargissement du pic,
- une disparition du troisième pic de fusion T3 (Tableau 25) après 200h de photooxydation, toutefois il est peut être masqué par l'élargissement du pic (2).
- une augmentation de la température de cristallisation (Tc, Tableau 25) de 41°C à 52°C.

Le décalage de T2 de 60 à 71°C après 400h de photooxydation peut s'expliquer par les conditions expérimentales du photovieillissement artificiel accéléré en enceinte SEPAP12/24 à 60°C. En effet, cette température de 60°C correspond à la fusion de cristaux intermoléculaires structurés en faisceau (T2, 60°C, Chapitre 3 page 93). De plus, les coupures de chaînes dues à la photooxydation (observées précédemment par SEC) conduisent à des chaînes plus courtes et plus mobiles, qui vont permettre des cristallisations secondaires avec une fusion entre 67 et 71°C, respectivement pour 200h et 400h d'irradiation. Ainsi, la dégradation et le recuit fournissent suffisamment de mobilité aux chaînes pour qu'elles puissent former des cristaux plus « parfaits » et de tailles plus importantes, comme cela a déjà été observé par Liu *et al.*<sup>109</sup>.

La température de cristallisation augmente de 41°C à 52°C au cours du vieillissement (Tableau 25), ce qui montre que les cristaux se forment plus facilement.

Au cours du photovieillissement, les thermogrammes du composite EVA/YB10 (Figure 82b) présentent les mêmes évolutions que celles du polymère seul. En effet, ces thermogrammes révèlent un décalage du pic de fusion (2) de 60°C à 75°C, ainsi qu'une augmentation de la température de cristallisation (de 42°C à 70°C) (Tableau 25) avec le temps d'irradiation. Contrairement à l'EVA seul (Figure 82a), la forme du pic de cristallisation est modifiée : dès 200h d'irradiation, le pic devient plus large (Figure 82b). Cette augmentation de Tc traduit une cristallisation plus facile pour les segments polyéthylène (PE) de l'EVA, et l'élargissement du pic montre qu'il se forme des cristallites avec une large distribution de tailles. Ce phénomène peut être expliqué par un effet de nucléation hétérogène de l'EVA en présence des particules de luminophore. Cet effet a déjà été observé dans le cas de biocomposites EVA chargés avec des hydroxyapatites<sup>122</sup>.

Les taux de cristallinité associés à chaque pic de fusion ont été calculés et sont reportés dans le Tableau 26.

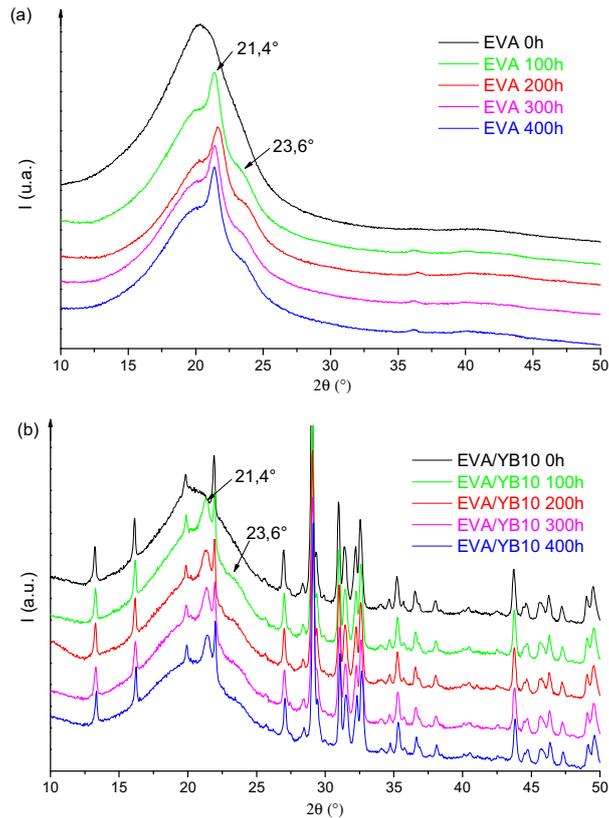
**Tableau 26** : Evolution du taux de cristallinité par pic de l'EVA et du composite EVA/YB10 au cours du vieillissement.

Echantillon	Pic 1		Pic 2		Pic 3		Cristallinité globale du film
	$\Delta_rH$ (J/g)	$\chi_c$ (%)	$\Delta_rH$ (J/g)	$\chi_c$ (%)	$\Delta_rH$ (J/g)	$\chi_c$ (%)	
<b>EVA 0h</b>	17,70	<b>6,4%</b>	15,18	<b>5,5%</b>	0,82	<b>0,3%</b>	<b>12,2%</b>
<b>EVA 200h</b>	19,42	<b>7,0%</b>	12,38	<b>4,4%</b>			<b>11,4%</b>
<b>EVA 400h</b>	12,50	<b>4,5%</b>	11,15	<b>4,0%</b>			<b>8,5%</b>
<b>EVA/YB10 0h</b>	18,26	<b>6,6%</b>	17,08	<b>6,0%</b>			<b>12,6%</b>
<b>EVA/YB10 200h</b>	16,64	<b>6,0%</b>	11,14	<b>4,0%</b>			<b>10,0%</b>
<b>EVA/YB10 400h</b>	8,42	<b>3,1%</b>	11,45	<b>4,1%</b>			<b>7,2%</b>

Le taux de cristallinité global diminue pour l'EVA comme pour le composite EVA/YB10 en passant de 12,2% à 8,5% et de 12,6% à 7,2% respectivement après 400h d'irradiation (Tableau 26). Cette diminution de cristallinité touche les 2 types de cristaux (1) et (2). Pour l'EVA photooxydé, comme pour le composite, la contribution du pic (3) n'est plus visible (disparition ou contribution masquée dans le cas de l'EVA).

#### **Analyse par diffraction des rayons X**

Les propriétés structurales de l'EVA et du composite EVA/YB10 au cours de la photooxydation ont été caractérisées par diffraction des rayons X. L'évolution des diffractogrammes X au cours du vieillissement est présentée en Figure 83a et b, respectivement pour un film d'EVA et pour un film de composite EVA/YB10.



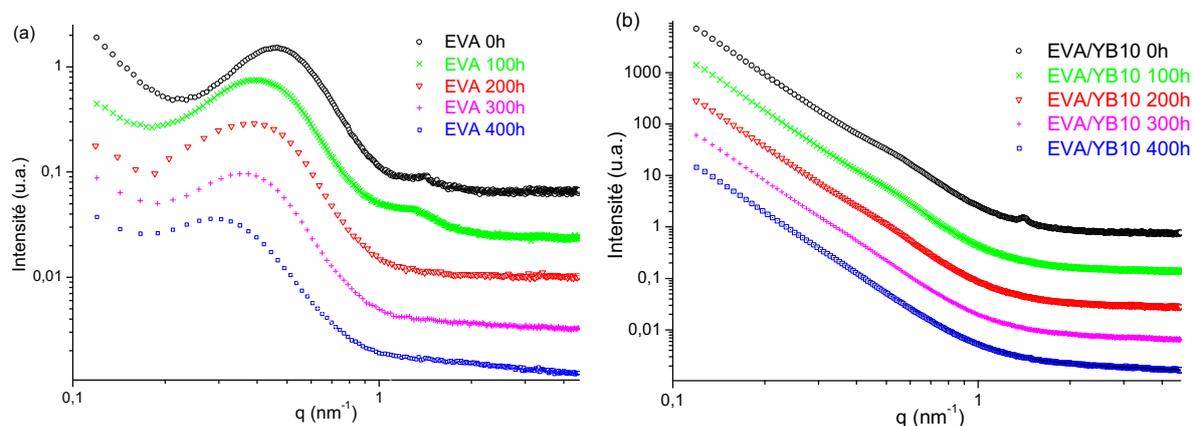
**Figure 83 : Evolution des diffractogrammes X a) des films d'EVA et b) des films de composite EVA/YB10 au cours du vieillissement.**

Alors que le polymère après mise en forme par presse (Figure 83a, 0h) présente seulement un pic large caractéristique de la structure semi-cristalline du polymère situé à  $20^\circ$ , deux pics de diffraction à  $21,4^\circ$  et  $23,6^\circ$  peuvent être observés dès 100h d'irradiation. Ces pics ont été attribués aux plans cristallographiques (110) et (200) caractéristiques de la phase cristalline orthorhombique dans l'EVA<sup>127</sup>, et témoignent d'une meilleure organisation du polymère. Dans le cas du composite EVA/YB10, on note également l'apparition des 2 pics caractéristiques de la phase cristalline de l'EVA, qui apparaissent dès 100h de vieillissement. Ces observations confirment une modification des cristallites, comme observée lors de l'analyse DSC, bien que la cristallinité du polymère après vieillissement diminue de façon significative (Tableau 26), avec ou sans charge.

Sur les diffractogrammes X du composite (Figure 83b), nous pouvons également observer l'ensemble des pics de diffraction du luminophore. Il est important de noter que ces pics restent inchangés au cours du photovieillissement du composite. La structure cristalline du luminophore n'est donc pas affectée après 400h de photooxydation à  $\lambda > 300 \text{ nm}$  et  $60^\circ\text{C}$ .

**Analyse par diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS)**

L'influence du temps de photooxydation sur la structuration de l'EVA et du composite EVA/YB10 a aussi été étudiée par SAXS. Les profils de diffusion SAXS enregistrés à température ambiante pour l'EVA et le composite EVA/YB10 au cours du vieillissement sont présentés en Figure 84.



**Figure 84** : Evolution des profils de diffusion SAXS a) d'un film d'EVA et b) d'un film de composite EVA/YB10 au cours du vieillissement.

*EVA*

Les profils de diffusion SAXS de l'EVA (Figure 84a) présentent un pic large de diffusion à longue période de la phase semi-cristalline. La position du maximum de ce pic se décale vers les plus faibles q au cours de la photooxydation de l'EVA. Le décalage de ce vecteur q ( $q_{max}$ ) vers de plus faibles valeurs indique une augmentation de la période de la phase semi-cristalline : les éléments cristallins diffusant (lamelles cristallines) sont plus éloignés les uns des autres.

Pour mieux évaluer l'effet du photovieillissement sur les paramètres structuraux de l'EVA, une correction du profil de diffusion par le bruit de fond est nécessaire. Lors de cette correction, le pic de diffusion observé en Figure 84a est considéré comme gaussien. A partir de là, les paramètres  $N_c$  et  $L$  ont pu être calculés, avec :

- $L$ , la distance entre deux lamelles cristallines adjacentes (calculée à partir de la loi de Bragg) :

$$L = 2\pi / q_{max}$$

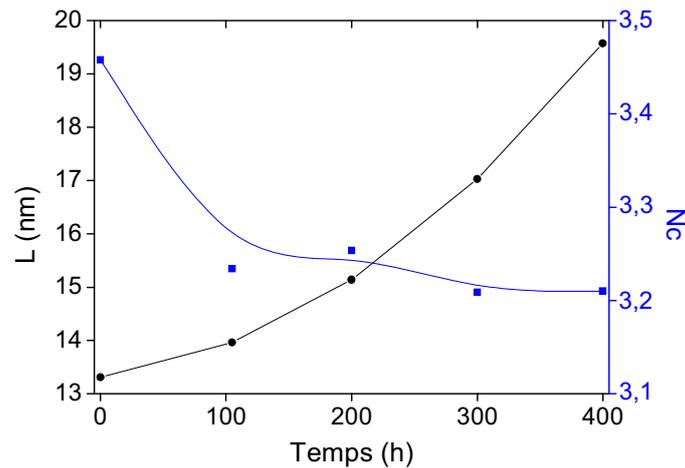
avec  $q_{max}$  la position du maximum du pic ;

- $N_c$ , le nombre d'unités cristallines dans chaque superstructure, calculé en appliquant l'équation de Scherer dans la région de diffusion des rayons X aux bas angles :

$$Nc=4\pi/L\beta$$

avec  $\beta$  la largeur à mi-hauteur du pic <sup>116</sup> ;

L'évolution de ces paramètres, Nc et L, au cours du photovieillissement, est reportée en Figure 85.



**Figure 85 : Effet du vieillissement sur la distance des périodes longues L et le nombre d'unités cristallines Nc dans le domaine lamellaire.**

Nc diminue de façon significative durant les 100 premières heures de photovieillissement (Figure 85), puis atteint un palier jusqu'à 400h. D'autre part, L augmente au cours du vieillissement. Comme L est la somme des épaisseurs d'une lamelle cristalline ( $L_c$ ) et d'une couche amorphe ( $L_A$ ), soit  $L = L_c + L_A$ , le comportement observé peut être expliqué par une augmentation de la fraction volumique occupée par la partie amorphe ( $L_A$ ) dans la superstructure lamellaire semi-cristalline. Ce comportement est en accord avec la diminution du taux de cristallinité au cours de la photooxydation observée par DSC (Tableau 26).

#### *Composite EVA/YB10*

Dans le composite, l'évolution de la cristallinité du polymère est masquée par l'influence des particules luminescentes, qui sont cristallisées et de taille submicronique. Les courbes de diffusion permettent d'obtenir des informations sur les zones polymère-particules. Ces courbes de diffusion sont dominées par la loi en puissance de Porod  $I(q)=q^{-Df}$ , avec  $Df = -4$ , traduisant une interface bien définie entre 2 zones de densité électronique différente. Le photovieillissement n'affecte pas les profils de diffusion (Figure 84b).

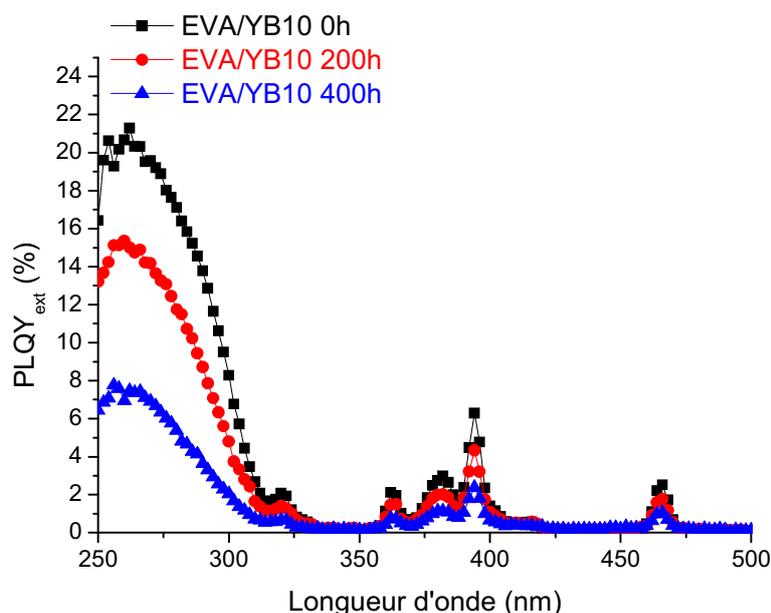
Les profils de diffusion SAXS du composite EVA/YB10 au cours du vieillissement ne permettent pas de déterminer des distances entre particules ou agrégats de luminophore car les tailles de particules sont trop importantes pour être observées par SAXS.

### III. Influence du vieillissement du polymère sur les propriétés optiques du composite

Après avoir étudié l'influence du luminophore rouge Y<sub>3</sub>BO<sub>6</sub>:15% Eu<sup>3+</sup> sur le photovieillissement du polymère, nous avons étudié l'influence du vieillissement de l'EVA sur les propriétés optiques du composite EVA/YB10.

#### a. Rendements de fluorescence

L'évolution du rendement quantique externe de photoluminescence (PLQY<sub>ext</sub>) au cours du photovieillissement est présentée en Figure 86.



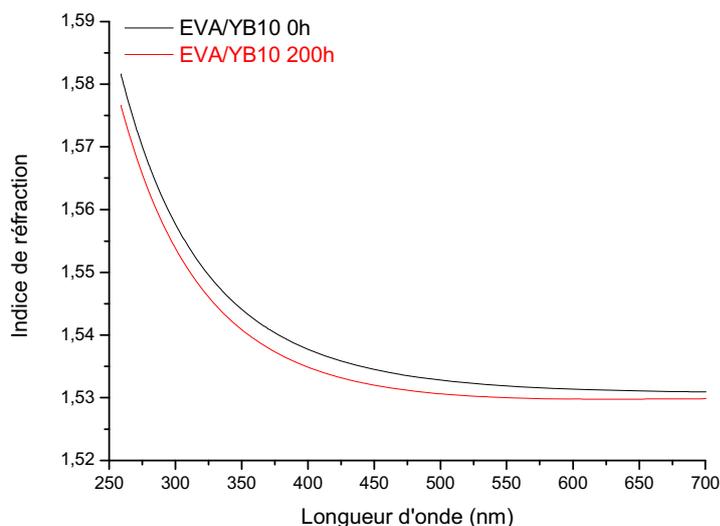
**Figure 86** : Evolution du rendement quantique externe de photoluminescence en fonction de la longueur d'onde d'excitation après 0, 200h et 400h de photovieillissement.

Les valeurs de PLQY<sub>ext</sub> sous excitation à 260 et 395 nm ont été relevées après différents temps de photovieillissement et sont reportées dans le Tableau 27.

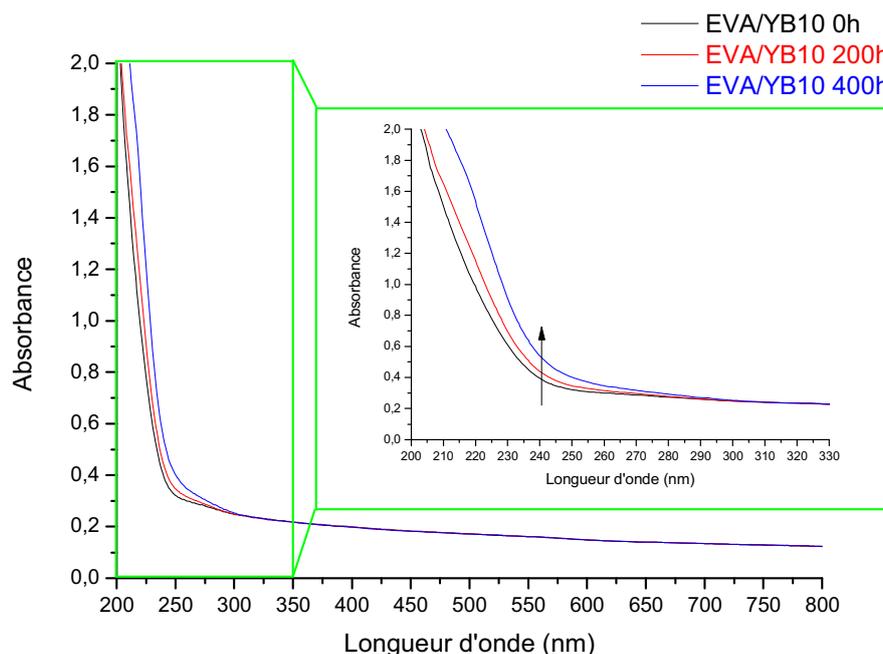
**Tableau 27 : Rendement quantique externe global de photoluminescence (PLQY<sub>ext</sub>) après excitation à 260 nm ou 395 nm pour le composite EVA/YB10 au cours du vieillissement.**

$\lambda_{exc}$ (nm)	Echantillon	PLQY <sub>ext</sub> (%)
260	EVA/YB10 0h	21
	EVA/YB10 200h	15
	EVA/YB10 400h	7
395	EVA/YB10 0h	6
	EVA/YB10 200h	4
	EVA/YB10 400h	2

Au cours du photovieillissement, on observe une diminution du rendement quantique externe de photoluminescence PLQY<sub>ext</sub>(%) sur tout le domaine de longueurs d'onde (250-500 nm). Compte tenu de l'influence de l'indice de réfraction du polymère sur les propriétés optiques (Chapitre 3 101), une mesure d'indice de réfraction par ellipsométrie spectroscopique a été réalisée sur les films composites vieillis 200h et 400h, seul les résultats relatifs au film composite après 200h de vieillissement sont présentés (Figure 87) ; après 400h l'état de surface du film rend les résultats inexploitable.

**Figure 87 : Evolution de l'indice de réfraction du composite avec la longueur d'onde du faisceau incident avant photooxydation et après 200h.**

La Figure 87 montre une légère diminution de l'indice de réfraction sur le domaine de longueur d'onde étudié. Nous avons donc poursuivi nos investigations avec l'analyse des spectres UV-visible des films composites au cours du photovieillissement. Ces spectres sont présentés en Figure 88 avec un zoom dans le domaine UV (200-330 nm).



**Figure 88** : Evolution du spectre UV-visible du composite EVA/YB10 au cours de la photooxydation. En encart, zoom sur le domaine 200-330 nm.

Les spectres UV-visible (Figure 88) montrent une faible augmentation de l'absorbance en-dessous de 280 nm au cours du photovieillissement. Cette absorption peut être due à la présence de photoproduits de l'EVA, et peut entrer en compétition avec celle du luminophore et ainsi entraîner une diminution du rendement quantique externe de photoluminescence (Figure 86).

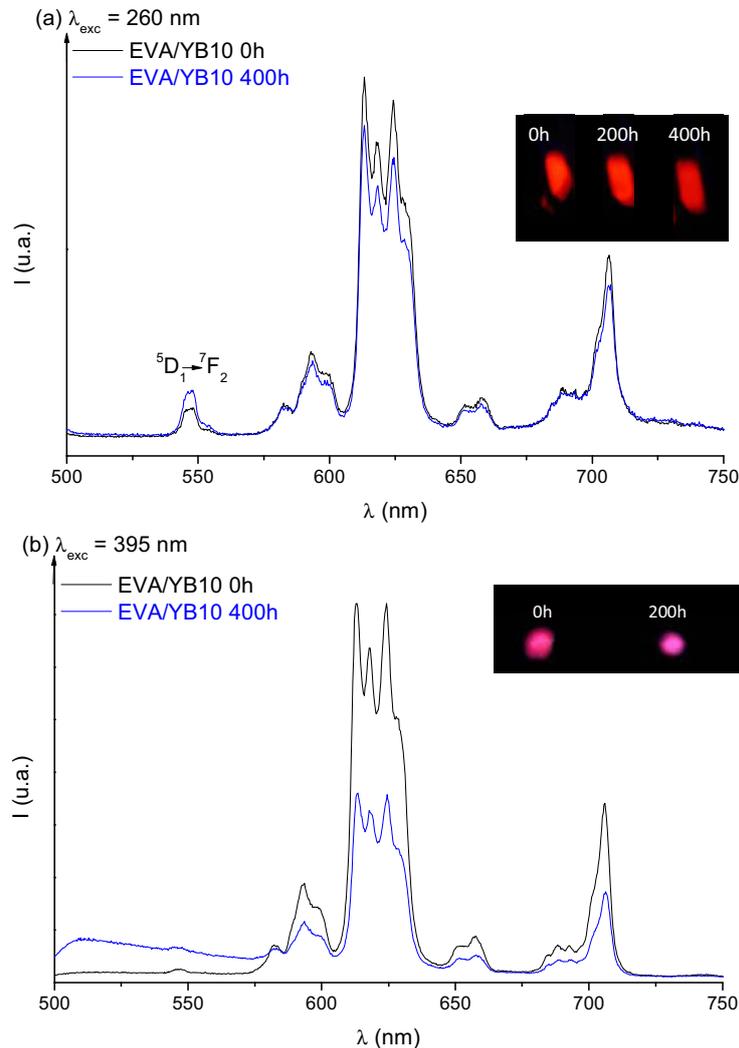
Sur les spectres UV-visible, on peut toutefois observer que le spectre d'absorption du composite EVA/YB10 reste transparent dans le domaine visible après 400h de photovieillissement.

La diminution du rendement quantique de photoluminescence peut ainsi être attribuée à un effet combiné de la diminution de l'indice de réfraction dans ce domaine et de l'absorption par les photoproduits de l'EVA pour  $\lambda < 300$  nm. La diminution du rendement de photoluminescence pourrait également s'expliquer par l'état de surface du film, qui est de plus en plus dégradé (craquelures) avec le photovieillissement, comme cela a été mis en évidence par les images MEB (Figure 80).

## **b. Emission de fluorescence**

Les spectres d'émission du composite EVA/YB10 après photovieillissement (400h) ont été enregistrés à température ambiante après excitation dans la bande de transfert de charge  $O^{2-}$

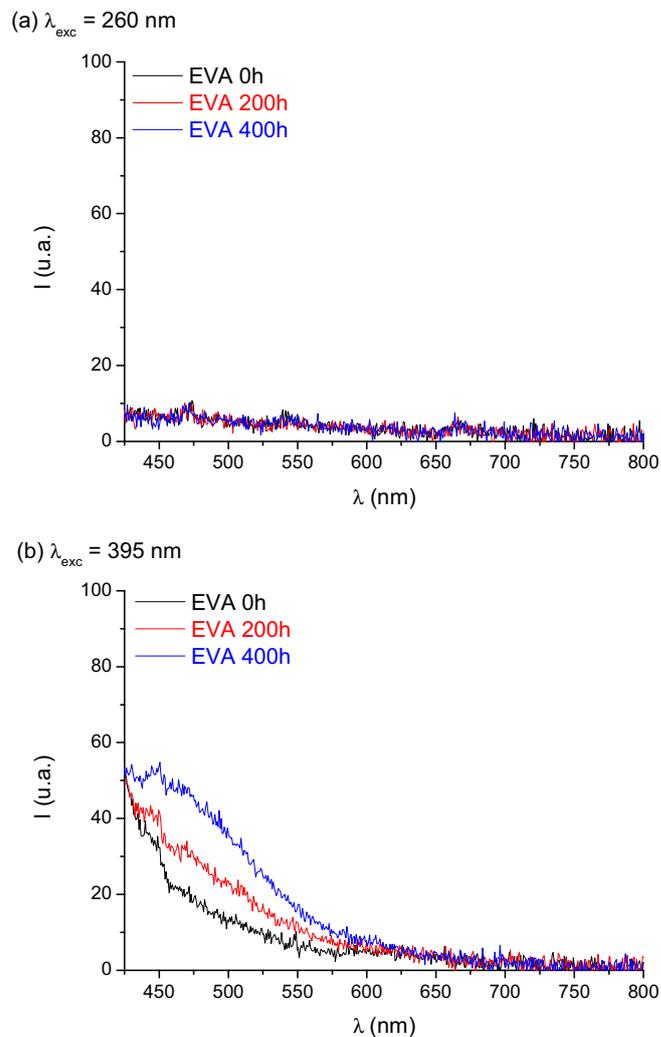
→Eu<sup>3+</sup> ( $\lambda_{exc} = 260$  nm) et dans la transition  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$  de l'ion Eu<sup>3+</sup> ( $\lambda_{exc} = 395$  nm). Les spectres d'émission sont présentés en Figure 89.



**Figure 89 : Spectres d'émission du composite EVA/YB10 avant (0h) et après photooxydation (400h) sous excitation à a) 260 nm et b) 395 nm.**

Ces spectres amènent à quelques commentaires. Tout d'abord, l'émission à partir du niveau  ${}^5D_1$  (manifestée par la présence de la transition  ${}^5D_1-{}^7F_2$ ) apparaît plus intense sous excitation à 260 nm que sous excitation à 395 nm. Le rapport d'intensité entre les émissions issues du niveau  ${}^5D_1$  et celles issues du niveau  ${}^5D_0$  renseignent sur le phénomène d'extinction de la fluorescence soit via les relaxations croisées ( ${}^5D_1-{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0-{}^7F_3$ ) multicentres, soit via la relaxation monocentre  ${}^5D_1-{}^5D_0$  par couplage avec les vibrations de réseau. Cette caractéristique étant intrinsèque à la charge présente dans la matrice polymère, un comportement différent selon la longueur d'onde d'excitation conforte notre hypothèse de centres luminescents différents selon qu'ils sont à la surface de la charge ou dans le volume de cette dernière.

Sous excitation à 395 nm, on voit apparaître avec l'accroissement du temps de vieillissement une bande dans la région spectrale du bleu vers 510 nm. Cette bande n'apparaît pas sous excitation à 260 nm. Une étude des propriétés d'émission de lumière réalisée sur l'EVA seul en fonction du vieillissement (Figure 90) montre l'apparition d'une bande d'émission avec un maximum situé au voisinage de 450 nm après excitation à 395 nm. Cette bande d'intensité très faible voit toutefois son intensité augmenter avec le temps de photooxydation.



**Figure 90** : Spectres d'émission de l'EVA seul avant et après photooxydation sous excitation à a) 260 nm et b) 395 nm.

Si on considère que le spectre UV-Visible, ne fait apparaître aucune bande d'absorption à 395 nm, on peut supposer que cette émission est issue de l'émission d'un ou de plusieurs photoproduits qui se forment au cours du photovieillissement et qui sont présents dans le composite en faible concentration.

Nous pouvons remarquer qu'après 400h de photovieillissement, la position des raies d'émission du luminophore ne varie pas (Figure 89). Nous nous sommes alors intéressés aux rapports  $I_R$  entre les aires des raies d'émission  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  et  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  aux deux longueurs d'onde d'excitation (260 nm et 395 nm) pour évaluer la pureté de la couleur rouge émise. Ce rapport est reporté dans le Tableau 22.

**Tableau 28 : Rapport d'intensité  $I_R$  entre l'aire de la raie d'émission  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  et l'aire de la raie  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  sous excitation à 260 nm et 395 nm pour différents temps d'irradiation.**

Echantillon	$\lambda_{exc} = 260 \text{ nm}$	$\lambda_{exc} = 395 \text{ nm}$
	Rapport ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2 / {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$	Rapport ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2 / {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$
EVA/YB10 0h	3,0	4,2
EVA/YB10 200h	3,0	3,6
EVA/YB10 400h	2,9	3,2

Ce rapport n'évolue pas de façon significative sous excitation dans la bande de transfert de charge à 260 nm au cours du photovieillissement alors qu'il diminue après une excitation à 395 nm (Tableau 22). Sous excitation à 395 nm, le rouge émis devient plus rosé après photooxydation du composite (cf photo sur la Figure 89b).

Le rapport d'intensité  $I_R = I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2) / I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)$  renseigne comme nous l'avons mentionné précédemment au chapitre 3 sur l'écart à la centrosymétrie du site de l'euprium ou sur le degré de covalence. Lorsque le rapport  $I_R$  diminue, cela signifie que les ions  $\text{Eu}^{3+}$  sont situés dans des environnements cristallographiques présentant une symétrie plus élevée (on favorise les transitions DM). D'après le Tableau 22, sous excitation à 395 nm, le rapport  $I_R$  diminue au cours du photovieillissement.

La transition  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  de nature dipolaire électrique (DE) est connue pour être hypersensible à l'environnement dans lequel l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  est plongé, alors que la transition  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  de nature dipolaire magnétique (DM) est dite insensible.

Pour expliquer la différence de comportement au cours du photovieillissement entre l'excitation à 395 nm et celle à 260 nm (alors que l'indice de réfraction varie très peu après photovieillissement) (Figure 87), deux hypothèses peuvent être émises :

- l'une consisterait à considérer que certains ions  $\text{Eu}^{3+}$  voient la symétrie de leur site abaissée, ce qui favoriserait l'augmentation de la transition dipolaire électrique comparativement à la transition dipolaire magnétique, et conduirait à une augmentation de  $I_R$ . Cette hypothèse est à écarter puisque  $I_R$  diminue avec le photovieillissement.

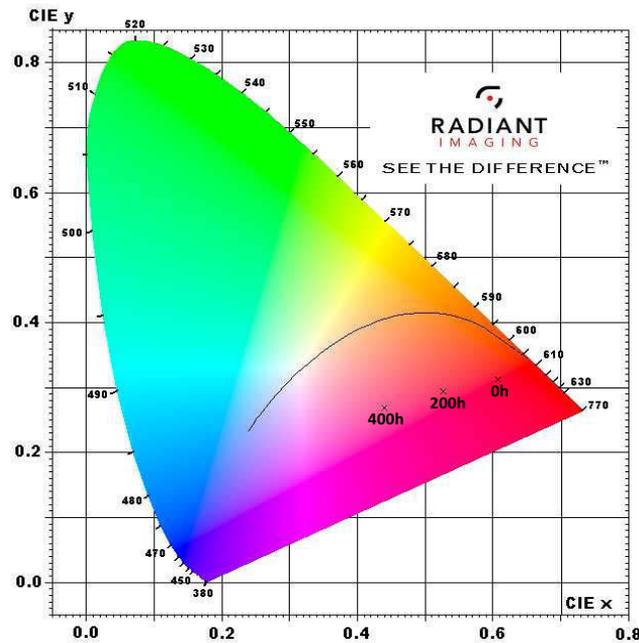
- l'autre consiste à supposer que le polymère a une influence sur les niveaux de la configuration excitée  $4f^5 5d^1$ , niveaux externes qui seraient sensibles à l'effet de la pression, par exemple : « La pression engendrée par le photovieillissement du polymère conduirait à la contraction de ce dernier. »

D'après les interprétations déduites du chapitre 3, deux types de centres Eu<sup>3+</sup> avec des coefficients d'absorption différents émettent de la lumière. Du fait que les grains (les charges) sont parfaitement cristallisés, seuls les ions Eu<sup>3+</sup> qui sont à la surface des grains seront impactés par l'effet de l'environnement. En faisant l'hypothèse que sous l'effet du vieillissement la pression augmente autour des grains, cet effet aura pour conséquence d'accroître l'intensité du champ cristallin vu par les ions Eu<sup>3+</sup> se trouvant à la surface des grains. Il en résulte un déplacement de la bande  $4f^5-5d^1$  vers les hautes énergies et un raccourcissement de la distance Eu-O pour ces ions-là, comme cela a été mentionné par plusieurs auteurs<sup>128-129</sup>.

Sur les spectres de luminescence, sous excitation à 395 nm, cela se traduit par la diminution du rapport  $I_R$ . En revanche, sous excitation à 260 nm, ce rapport ne varie pas. Aux faibles longueurs d'onde, l'absorption se fait essentiellement en surface alors qu'elle se fait en volume pour les longueurs d'onde plus grandes. Cela tend à indiquer que sous l'effet du vieillissement on accroît le nombre d'ions Eu<sup>3+</sup> en surface qui se trouvent dans des sites déformés. Toutefois le nombre de sites en surface même si il augmente avec la photooxydation reste faible comparativement aux nombres de sites présents en volume des charges. Par ailleurs les résultats tendent à montrer que ces sites de surface sont caractérisés par un faible coefficient d'absorption.

Aussi, toutes ces observations conforteraient donc l'hypothèse d'une augmentation de la pression exercée sur les grains (charges) avec l'accroissement du vieillissement.

Les coordonnées trichromatiques permettant de caractériser la couleur de la lumière émise ont été enregistrées après excitation à 395 nm et replacées sur le diagramme CIE présenté en Figure 91.

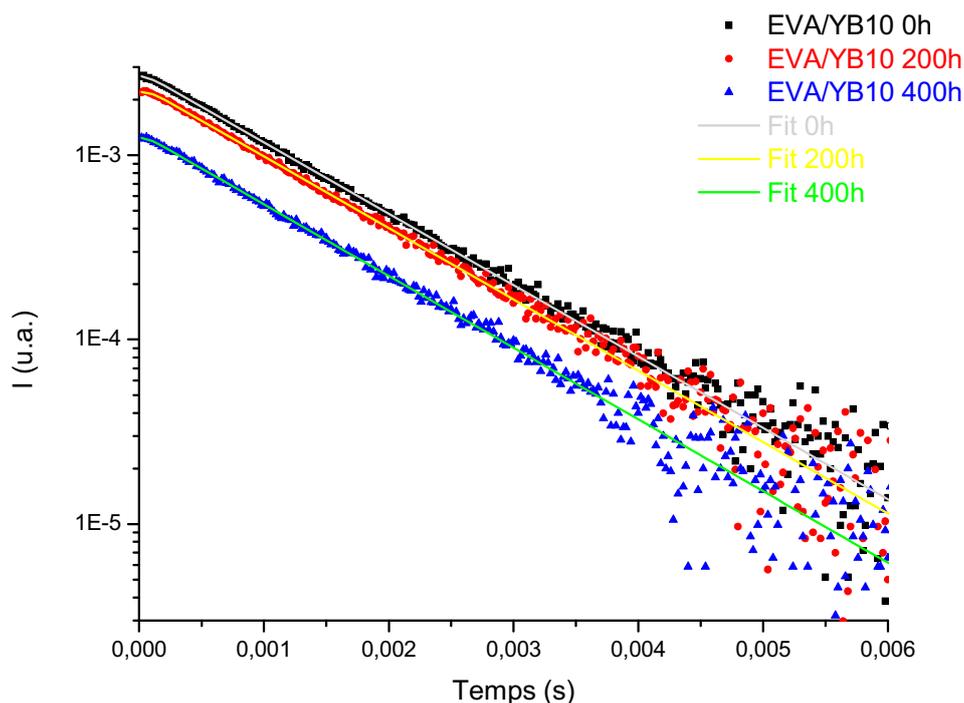


**Figure 91 : Position des coordonnées trichromatiques du composite EVA/YB10 après 0, 200, et 400h de vieillissement sur le diagramme de chromaticité CIE (sous  $\lambda_{exc} = 395$  nm).**

Avant le vieillissement, le composite EVA/YB10 se caractérise par l'émission d'une couleur rouge saturée proche du rouge idéal. Après vieillissement, sous excitation à 395 nm, comme nous avons pu le mettre en évidence sur les spectres d'émission (Figure 89b), le rapport d'intensité entre les transitions  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2 / {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  caractéristiques de l'ion  $Eu^{3+}$  dans la matrice  $Y_3BO_6$  varie et conduit à une évolution des coordonnées trichromatiques et donc à une dérive de la couleur vers le rouge-rosé après 200h et le magenta après 400h.

### c. Temps de déclin

Les déclins de fluorescence de la transition  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  ( $\lambda_{em} = 620$  nm) de l'ion  $Eu^{3+}$ , dans le composite EVA/YB10, ont été enregistrés après vieillissement, après excitation dans la bande de transfert de charge ( $\lambda_{exc} = 280$  nm). La Figure 92 présente ces déclins.



**Figure 92** : Déclins de la fluorescence de la transition  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  pour les différents temps de vieillissement ( $\lambda_{\text{exc}} = 280 \text{ nm}$ ).

Bien que les déclins n'aient pas été enregistrés à temps courts, on voit bien apparaître un temps de montée, qui reste cependant court comparativement à la décroissance à temps long.

Les temps de montée ( $\tau_1$ ) et de décroissance ( $\tau_2$ ) ont été calculés avec la formule utilisée précédemment (Chapitre 3 page 106) et sont regroupés dans le Tableau 29.

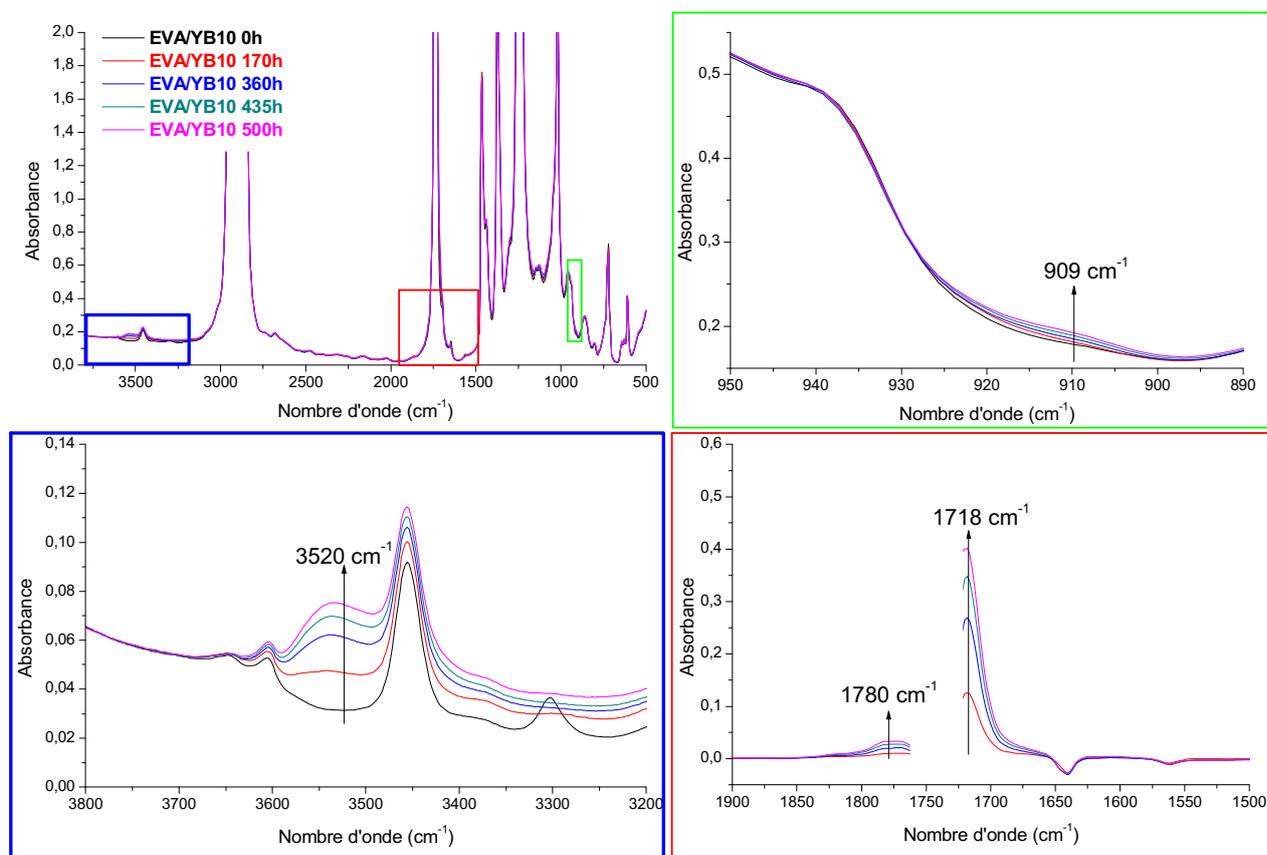
**Tableau 29** : Constantes de temps pour le composite EVA/YB10 au cours du vieillissement.

Echantillon	$\tau_1$ ( $\mu\text{s}$ )	$\tau_2$ (ms)	Contribution $\tau_1$ (%)	Contribution $\tau_2$ (%)	$R^2$
EVA/YB10 0h	70	1,1	8	92	0,99924
EVA/YB10 200h	57	1,1	8	92	0,99935
EVA/YB10 400h	44	1,1	7	93	0,99871

Dans ce tableau, on observe que la durée de vie à temps long  $\tau_2$  n'est pas modifiée au cours du photovieillissement. Par contre, nous pouvons observer que le temps de montée diminue avec le vieillissement du polymère. La diminution du temps de montée tend à prouver que la probabilité de transfert de charge entre  $\text{O}^{2-}$  et  $\text{Eu}^{3+}$  est plus grande. Ceci peut être dû à une distance O-Eu plus courte comme nous l'avons suggéré précédemment.

## IV. Irradiation monochromatique avec des LEDs UV

Afin d'évaluer la représentativité du photovieillissement artificiel accéléré réalisé en enceintes SEPAP 12/24 ( $\lambda > 300$  nm,  $T = 60^\circ\text{C}$ ) par rapport au cas réel des LEDs UV, une étude de vieillissement sous irradiation LEDs ( $\lambda = 365$  nm,  $T = 35^\circ\text{C}$ ) a été réalisée sur le composite EVA/YB10. L'évolution des spectres IR du composite EVA/YB10 au cours d'irradiations LEDs est présentée en Figure 93.

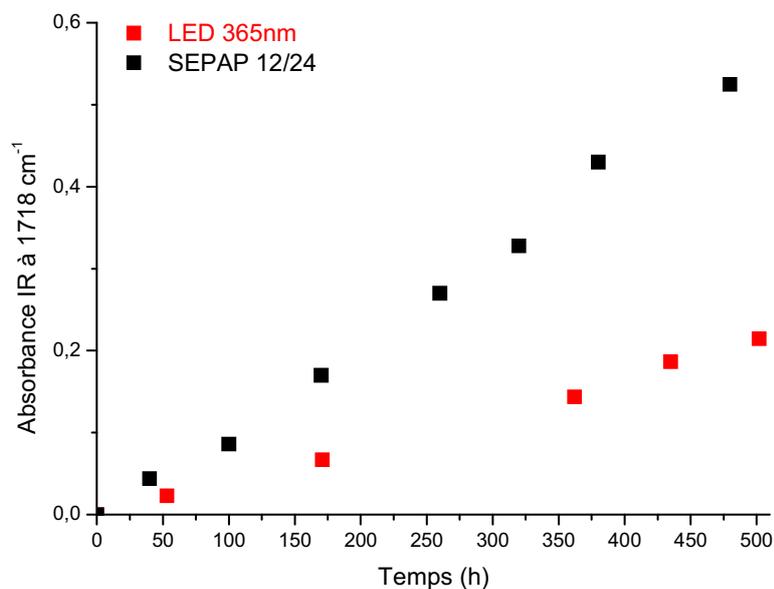


**Figure 93 : a) Spectres IR d'un film EVA/YB10 au cours d'irradiation en enceinte LEDs, b), d) zooms respectivement dans les domaines 3800-3200  $\text{cm}^{-1}$ , et 950-890  $\text{cm}^{-1}$ , et c) spectres de différences ( $t_{\text{xi}}-t_{0\text{h}}$ ) dans le domaine des carbonyles (1900-1500  $\text{cm}^{-1}$ ).**

Après 500h de photovieillissement sous irradiation LEDs, la Figure 93 montre la formation de bandes d'absorption à 3520, 1780, 1718 et 909  $\text{cm}^{-1}$ . Ces bandes sont similaires à celles observées précédemment sous irradiation à grandes longueurs d'onde ( $\lambda > 300$  nm) (Figure 76 page 122 et Figure 77 page 123) et correspondent aux produits de photooxydation de l'EVA décrits précédemment. Les produits de photooxydation formés au cours de l'irradiation à LED sont donc identiques à ceux formés en enceinte SEPAP 12/24. Le mécanisme de

photodégradation de l'EVA en présence d'oxygène est identique pour ces deux systèmes d'irradiation, le photovieillissement artificiel accéléré à grandes longueurs d'onde réalisé en SEPAP12/24 est donc représentatif du vieillissement sous LEDs UV à 365 nm.

La cinétique de formation des acides carboxyliques (bande IR à 1718 cm<sup>-1</sup>) dans le composite EVA/YB10 avec les deux systèmes d'irradiation (SEPAP12/24 et LEDs 365 nm) est tracée en Figure 94.



**Figure 94** : Comparaison des cinétiques de formation des acides carboxyliques en enceinte SEPAP 12/24 et sous irradiation LED (365 nm) pour un film de composite EVA/YB10.

La Figure 94 montre que la cinétique de formation des acides carboxyliques est plus rapide en enceinte 12/24 que sous irradiation LEDs à 365 nm, avec un facteur de l'ordre de 3.

Les conclusions issues du vieillissement en enceinte SEPAP 12/24 pourront donc être transposées à celles d'un vieillissement sous irradiation LEDs UV, car même mécanisme, mais avec un facteur d'accélération de l'ordre de 3.

## V. Conclusion

L'étude menée dans ce chapitre porte sur trois points : l'influence du luminophore sur le comportement photochimique de l'EVA, l'influence du photovieillissement de l'EVA sur les propriétés optiques du composite EVA/YB10, et la comparaison entre le vieillissement en conditions d'usage et le vieillissement artificiel accéléré. Pour cette étude, un taux de 10% massique de  $Y_3BO_6:15\% Eu^{3+}$ , luminophore rouge, a été choisi pour être incorporé dans l'EVA.

La photooxydation de l'EVA entraîne la formation d'acides carboxyliques, de lactones, d'alcools et de vinyles. Cette étude a montré que la formation de ces produits est accompagnée de réactions de coupures des chaînes de polymère, et de profondes modifications morphologiques : baisse de la cristallinité, cristallisation secondaire. Il a aussi été démontré que le luminophore  $Y_3BO_6:15\% Eu^{3+}$ , ne modifie ni le mécanisme, ni la vitesse de photodégradation de l'EVA.

Du point de vue des propriétés optiques, la photooxydation de l'EVA entraîne une baisse des rendements quantiques externes de fluorescence lorsque le composite EVA/YB10 est excité dans la bande de transfert de charge (260 nm). Cette baisse s'accompagne logiquement d'une diminution de l'intensité lumineuse émise, et peut être expliquée à la fois par l'accumulation de photoproduits d'oxydation de l'EVA dans le film tels que les acides carboxyliques qui sont connus pour leur rôle de piège pour la fluorescence ; et par le fait que le vieillissement induit un accroissement de la pression exercée à la surfaces des charges. Outre l'intensité émise et les rendements, la position (en longueur d'onde) des différentes transitions de l'ion europium trivalent n'est pas modifiée par le vieillissement du polymère. Cependant, la couleur émise par le composite est modifiée au cours de son photovieillissement : de rouge saturé, elle se décale progressivement vers le magenta. Cette modification de la couleur émise par le composite serait due à une augmentation de la pression du polymère sur le luminophore. Cette pression modifierait les centres luminescents à la surface des charges et donc le rapport  $I_R$  caractéristique du rouge émis.

La dernière partie de l'étude présentée dans ce chapitre concernait la comparaison entre le photovieillissement artificiel accéléré du composite EVA/YB10 en enceinte SEPAP 12/24, et le photovieillissement du même composite sous irradiation LED à 365 nm plus représentatif des conditions d'utilisation envisagées, à savoir l'éclairage à base de LEDs. Cette partie de l'étude a montré que le mécanisme de photodégradation est identique dans les deux conditions de vieillissement, mais qu'il est plus rapide en enceinte SEPAP 12/24. Ceci valide l'utilisation de telles enceintes pour l'étude de composites luminescents pour les applications d'éclairage à base de LEDs.

# **Chapitre 5 : Etude des composites PMMA/ $Y_3BO_6$**

## I. Introduction

Nous avons étudié dans ce chapitre un polymère compatible avec l'application visée, à savoir, l'éclairage ou la visualisation à base de LEDs. Notre choix s'est porté sur le PMMA connu pour sa stabilité photochimique (Chapitre 1 page 38). Aussi, les composites PMMA /YB a différents taux de charge (0 à 20%) ont été étudiés

Dans un premier temps, l'influence du taux de luminophore sur les propriétés mécaniques et optiques du composite a été caractérisé avant le vieillissement. Dans un deuxième temps, le photovieillissement du PMMA et du composite chargé à 10% massique avec le luminophore a été étudié. Nous avons ainsi suivi le photovieillissement du PMMA et l'influence du luminophore sur ce dernier. Enfin, l'influence du photovieillissement du PMMA sur les propriétés optiques du luminophore dans le composite a été mise en évidence.

## II. Influence du taux de luminophore

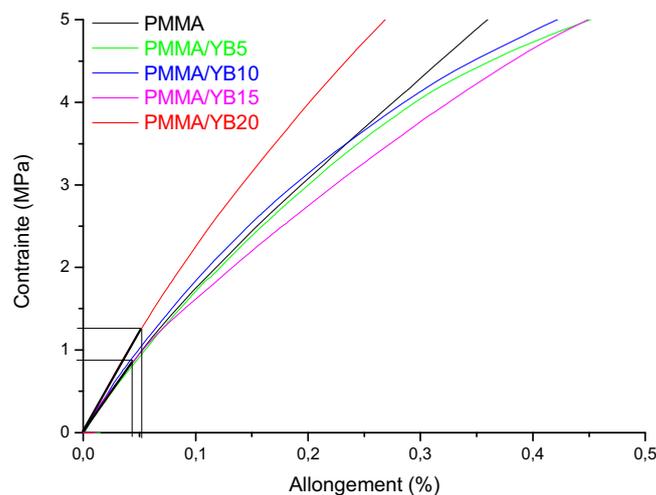
Afin d'étudier l'influence du taux de luminophore sur les propriétés mécaniques et optiques des composites à matrice polymère PMMA, des composites PMMA/YB avec des taux de charges allant de 5 à 20% massique ont été préparés. Pour faciliter la lecture du manuscrit, les abréviations utilisées sont regroupées dans le Tableau 30.

**Tableau 30 : Taux de charge et abréviations utilisées dans cette partie.**

Taux de charge massique	Abréviation
0%	PMMA
5%	PMMA/YB5
10%	PMMA/YB10
15%	PMMA/YB15
20%	PMMA/YB20

### a. Effet sur les propriétés mécaniques

Dans un premier temps, l'influence du taux de luminophore sur les propriétés mécaniques du composite a été étudiée. Pour ce faire, des essais de traction ont été réalisés sur les différents composites PMMA/YB. Les courbes « contrainte-déformation » obtenues par DMTA sont présentées en Figure 95.



**Figure 95 : Courbes « contrainte-déformation » obtenues par essais de traction du PMMA et des composites PMMA/YB (taux de charge allant de 5 à 20% massique) obtenues à 30°C.**

Sur la gamme de contrainte étudiée (0 à 5 MPa), la déformation observée ne dépasse pas les 0,5%. Les courbes nous ont permis de calculer le module d'Young des différents composites.

Ces courbes montrent que le module d'Young est sensiblement le même pour le PMMA et les composites PMMA/YB jusqu'à 15% de charge et ce module est égal à 1,9 GPa, alors que pour 20% de particules, le module d'Young est plus grand (2,4 GPa). Ces résultats montrent que les composites PMMA/YB sont rigides. Le luminophore joue un rôle de renfort mécanique pour le composite PMMA/YB20.

## b. Etude morphologique

Avant le photovieillissement, la dispersion du luminophore (10% massique) dans le PMMA a été étudiée par microscopie électronique en transmission (MET). Les échantillons ont été déposés sur une grille de cuivre permettant l'analyse à partir de solutions de PMMA et de composites dans le THF (Figure 96).

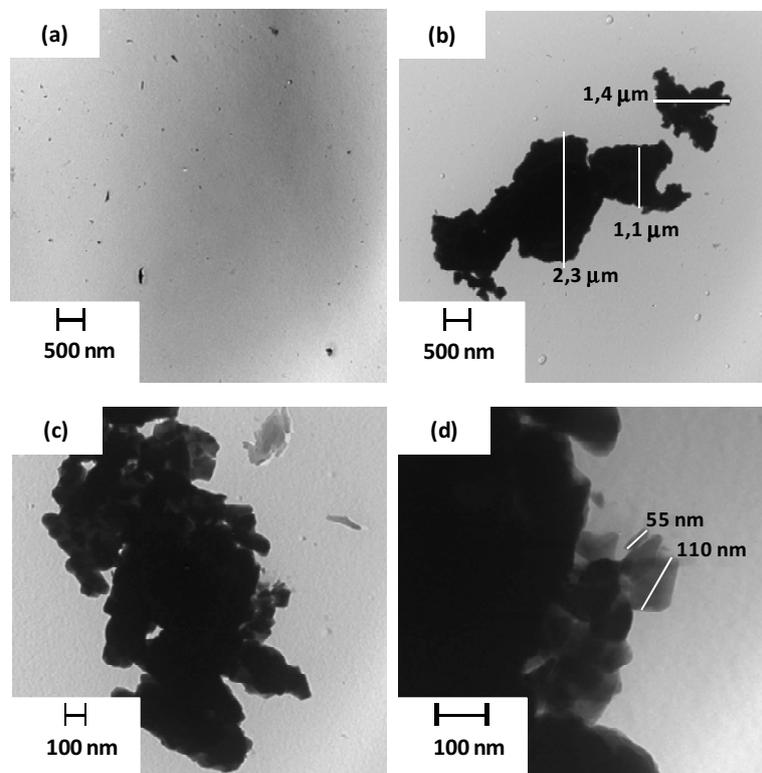


Figure 96 : Images MET a) de PMMA et b), c), et d) de composite PMMA/YB10 à partir de solutions déposées sur grille de cuivre.

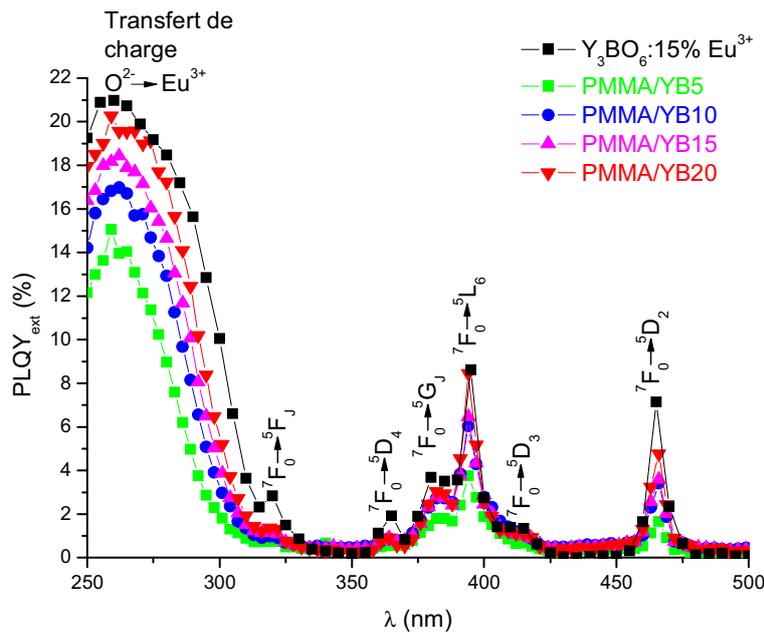
Sur cette figure, nous pouvons voir que les particules sont regroupées en agrégats de taille supérieure au micron, constitués de particules de plus petite taille (taille nanométrique) dont certaines sont visibles en bordure de ces agrégats (Figure 96d).

### c. Effet sur les propriétés optiques

Dans un second temps, l'influence du taux de charge en luminophore sur les propriétés optiques a été étudiée.

#### Rendements de fluorescence

L'évolution du rendement quantique externe de luminescence en fonction de la longueur d'onde d'excitation à température ambiante a été étudiée pour les différents taux de charge en luminophore dans le composite PMMA/YB. Cette évolution est présentée en Figure 97.



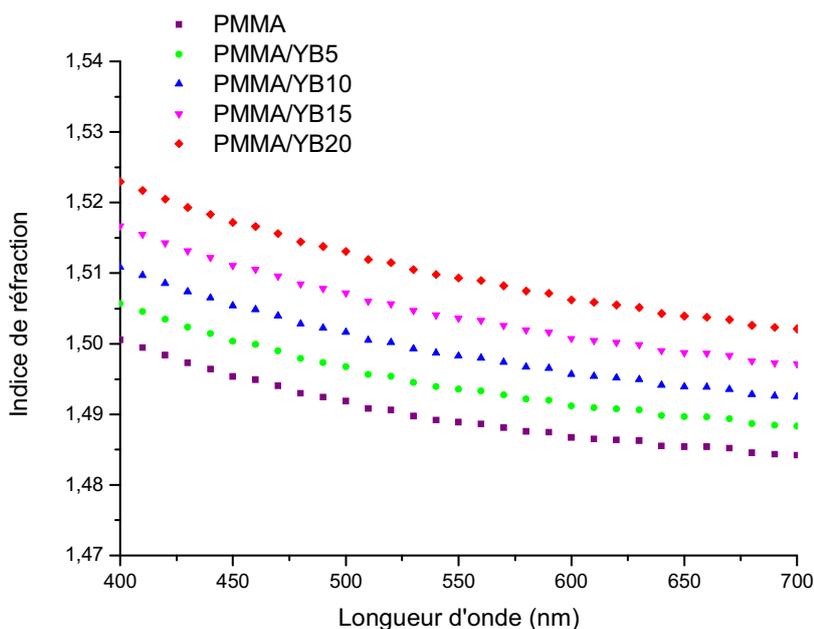
**Figure 97 : Evolution du rendement quantique externe de luminescence (PLQY<sub>ext</sub>) en fonction de la longueur d'onde d'excitation pour les différents taux de charge.**

Sur la Figure 97, on observe que, quel que soit le taux de charge, l'évolution du rendement quantique externe de luminescence en fonction de la longueur d'onde d'excitation présente la même allure et est comparable à celle du composite EVA/YB. On retrouve en effet la bande de transfert de charge  $O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$  (BTC) et les transitions f-f de l'ion  $Eu^{3+}$  dans la matrice  $Y_3BO_6$ . Deux maxima principaux sont visibles sur cette figure : un à 260 nm dans la bande de transfert de charge, et un à 395 nm dans la transition  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ .

On note une augmentation du PLQY<sub>ext</sub> (%) avec l'augmentation du taux de charge ainsi qu'un élargissement de la BTC (de 25 nm quand le taux de charge passe de 5% massique à 20% massique), le maximum d'intensité de cette dernière est quant à lui inchangé.

Cette augmentation du PLQY<sub>ext</sub> (%) peut être associée à l'augmentation du nombre de centres émetteurs avec le taux de charge et l'exaltation de la bande de transfert de charge est à

relier à l'augmentation de l'indice de réfraction du milieu dans ce domaine de longueur d'onde (Figure 98). Bien que cet indice n'ait pas pu être déterminé par ellipsométrie, les valeurs calculées à partir de la relation de Hreniak utilisée au Chapitre 3 (page 102) ont permis de simuler l'évolution de ce dernier avec la longueur d'onde d'excitation et le taux de charge en luminophore dans le polymère. Cette évolution est présentée en Figure 98. Cette figure met bien en évidence une augmentation de l'indice de réfraction lorsqu'on se déplace du côté des courtes longueurs d'onde.



**Figure 98 : Evolution de l'indice de réfraction des composites PMMA/YB avec la longueur d'onde du faisceau incident.**

Les valeurs de rendement quantiques externe global ( $PLQY_{ext}$ ) enregistrées sous excitation à 260 et 395 nm sont reportées dans le Tableau 31.

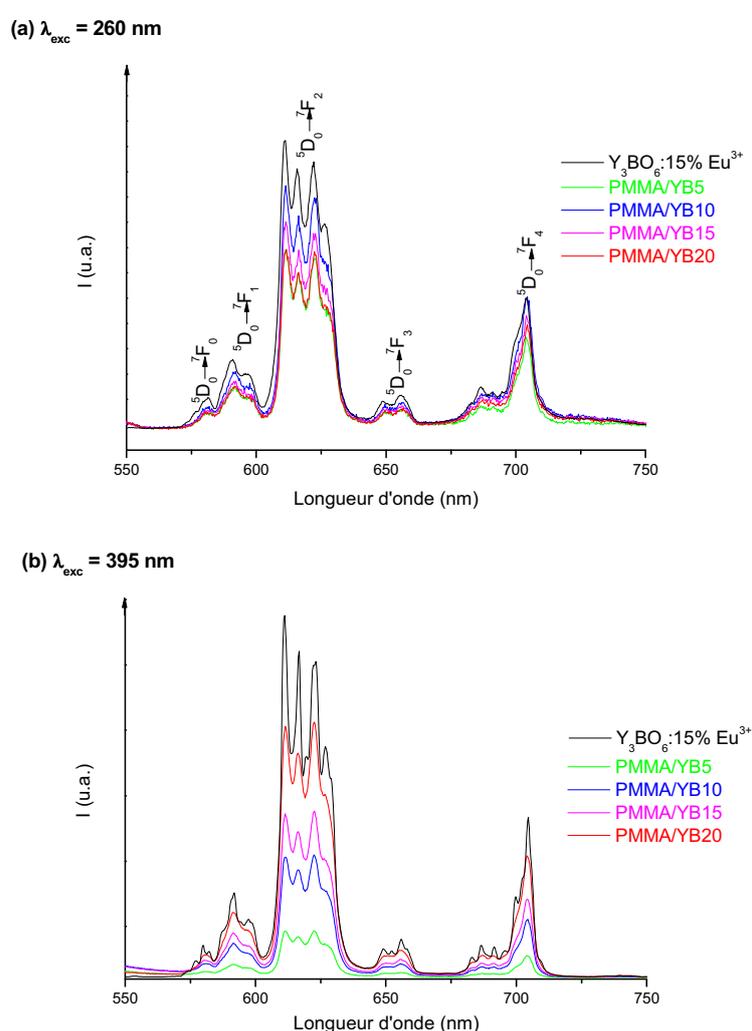
**Tableau 31 : Valeurs des rendements quantiques externes global de luminescence pour les composites PMMA/YB.**

Echantillon	$\lambda_{exc} = 260 \text{ nm}$	$\lambda_{exc} = 395 \text{ nm}$
	PLQ <sub>ext</sub> (%)	PLQ <sub>ext</sub> (%)
$Y_3BO_6 : 15\% Eu^{3+}$	21	9
PMMA/YB5	15	4
PMMA/YB10	17	6
PMMA/YB15	18	6
PMMA/YB20	20	8

Ce tableau nous confirme que les rendements quantiques externes augmentent avec le taux de charge, que ce soit sous excitation à 260 nm ou 395 nm. Nous pouvons également noter que pour ces deux longueurs d'ondes d'excitation l'efficacité du composite PMMA/YB20 est similaire à celle du luminophore seul.

### Spectres d'émission

Les propriétés d'émission des composites PMMA/YB ont également été analysées par l'enregistrement des spectres d'émission sous excitation à 260 nm (Figure 99a) et 395 nm (Figure 99b). A des fins de comparaison, le spectre d'émission du luminophore  $\text{Y}_3\text{BO}_6 : 15\% \text{Eu}^{3+}$  est également présenté.



**Figure 99 : Spectres d'émission des composites PMMA/YB sous excitation à (a) 260 nm et (b) 395 nm (T=300K).**

Quelle que soit la longueur d'onde d'excitation utilisée (260 ou 395 nm), tous les spectres d'émission présentent la même allure que celui du luminophore seul. On retrouve les raies d'émission correspondant aux transitions  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$  ( $J = 0-4$ ) de l'ion europium trivalent dans

la matrice Y<sub>3</sub>BO<sub>6</sub>. La position de ces raies d'émission n'est modifiée ni par l'incorporation dans la matrice polymère PMMA, ni par l'augmentation du taux de charge jusqu'à 20% massique.

On peut également observer que l'intensité émise par le composite augmente avec le taux de charge.

Le rapport d'intensité I<sub>R</sub> entre les aires des transitions DE et DM pour les différents composites est donné dans le Tableau 3.

**Tableau 32 : Rapport d'intensité entre les aires des raies d'émission  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  et  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  sous excitation à 260 nm et 395 nm pour les différents taux de charges étudiés.**

Echantillon	$\lambda_{exc} = 260 \text{ nm}$	$\lambda_{exc} = 395 \text{ nm}$
	Rapport $^5D_0 \rightarrow ^7F_2 / ^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	Rapport $^5D_0 \rightarrow ^7F_2 / ^5D_0 \rightarrow ^7F_1$
PMMA/YB5	2,6	3,3
PMMA/YB10	2,7	4,0
PMMA/YB15	2,7	4,3
PMMA/YB20	2,6	4,9

Après excitation dans le niveau  $^5L_6$  de l'ion Eu<sup>3+</sup> le rapport I<sub>R</sub> augmente avec le taux de charge en luminophore dans le PMMA toutefois il reste inchangé après excitation dans la BTC.

Comme nous l'avons mentionné au Chapitre 3 de ce mémoire, à 260 et à 395 nm nous n'excitons pas les mêmes sites.

A 260 nm nous excitons principalement les sites de surface alors que l'on excite les sites localisés dans le volume des grains à plus grande longueur d'onde. Le rapport S/V diminue avec l'augmentation du taux de charge, comme nous l'avons montré sur les clichés MET (Figure 96), les particules sont regroupées en agrégats, ce qui explique l'évolution de ce rapport avec l'augmentation du taux de charge, on favorise donc à 395 nm les transitions DE alors que ce sont les transitions DM qui sont favorisées après excitation dans la BTC (Eu<sup>3+</sup> dans des sites déformés localisés à la surface des grains). Ces considérations associées au fait que ces deux sites ont très probablement des coefficients d'absorption différents permettent d'expliquer l'évolution du rapport I<sub>R</sub> avec le taux de charge.

Les coordonnées trichromatiques ont été déterminées sous excitation à 395 nm. Les résultats sont reportés dans le Tableau 33 et présentés sur le diagramme de chromaticité CIE en Figure 100.

Tableau 33 : Coordonnées trichromatiques des composites ( $\lambda_{exc} = 395 \text{ nm}$ ).

Echantillon	CIE x	CIE y
PMMA/YB5	0,64	0,35
PMMA/YB10	0,65	0,35
PMMA/YB15	0,65	0,35
PMMA/YB20	0,66	0,34
$\text{Y}_3\text{BO}_6:15\% \text{Eu}^{3+}$	0,66	0,33

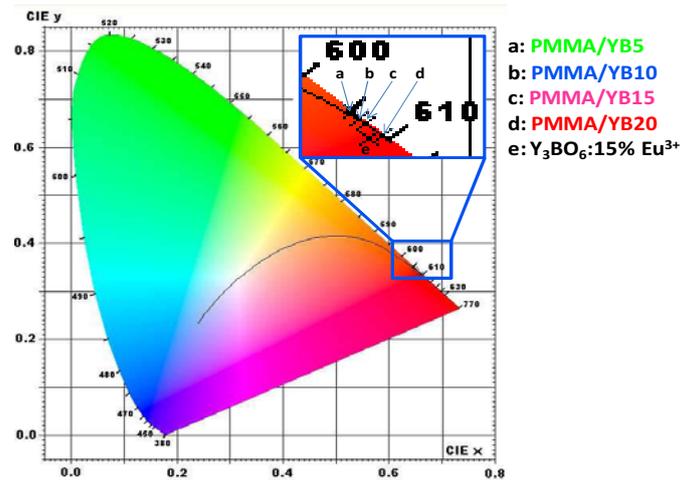


Figure 100 : Positionnement des composites dans le diagramme de chromaticité C.I.E. 1931.

Sur ce diagramme (Figure 100), on peut observer que la position de la couleur de la lumière émise par les composites se décale vers le rouge quand le taux de charge augmente. Le rouge le plus saturé est obtenu pour le composite chargé à 20% massique avec le luminophore. Ce résultat est cohérent avec les valeurs de  $I_R$ .

### Temps de déclin

Pour compléter l'étude des propriétés optiques, l'enregistrement des déclin de fluorescence a été enregistré en monitorant l'émission la transition  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  située à 620 nm. La mesure a été réalisée à température ambiante après excitation à 260 nm (transfert de charge  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ ). Les déclin de fluorescences enregistrés pour les composites PMMA/YB étudiés présentent un temps de montée ( $\tau_1$ ) suivi d'une décroissance exponentielle caractérisée par le temps de déclin ( $\tau_2$ ). Les constantes de temps obtenus sont présentées dans le Tableau 34.

Tableau 34 : Constantes de temps  $\tau_1$  et  $\tau_2$  calculés ( $\lambda_{em} = 620 \text{ nm}$  ;  $\lambda_{exc}=260 \text{ nm}$  ;  $T=300\text{K}$ ).

Echantillon	$\tau_1$ ( $\mu\text{s}$ )	$\tau_2$ (ms)	Contribution $\tau_1$ (%)	Contribution $\tau_2$ (%)	$R^2$
PMMA/YB5	52	1,1	4	96	0,99996
PMMA/YB10	43	1,2	5	95	0,99995
PMMA/YB15	64	1,2	8	92	0,99996
PMMA/YB20	107	1,2	6	94	0,99996
Y <sub>3</sub> BO <sub>6</sub> :15% Eu <sup>3+</sup>	110	1,2	6	94	0,99943

Dans ces conditions d'enregistrement, la constante de temps  $\tau_2$  à temps long ne varie pas avec le taux de charge en luminophore dans la matrice polymère. Si on s'intéresse maintenant au temps de montée comme dans le cas des composites EVA/YB on observe un allongement du temps de montée avec le taux de charge. Cette évolution peut être associée au fait que l'on excite les sites de « surface » dont la concentration diminue avec l'augmentation du taux de charge (Chapitre 3 page 115).

Sur la gamme de taux de charge étudiée (5 à 20% massique), les propriétés optiques et mécaniques sont maximales pour 20% massique de luminophore dans le PMMA.

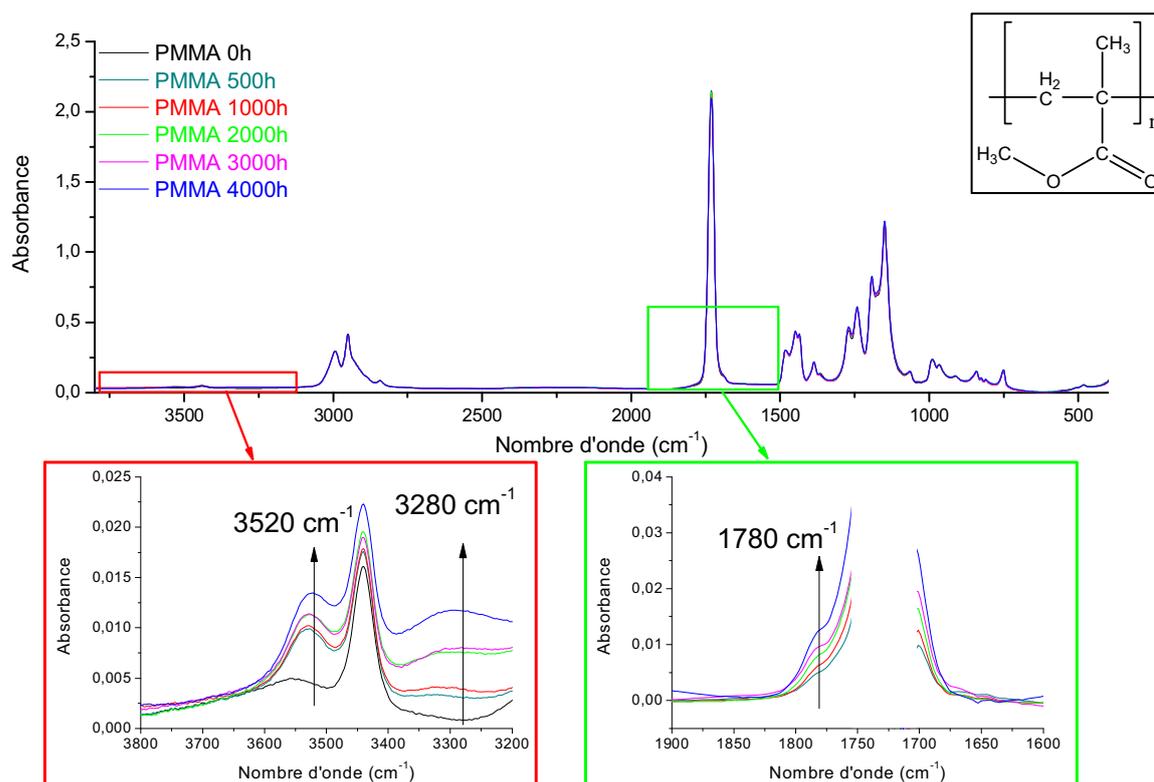
### III. Influence du luminophore sur le comportement photochimique du composite

Cette partie est consacrée à l'étude du comportement photochimique du PMMA et d'un composite PMMA/YB10 au cours du vieillissement sous irradiation à grandes longueurs d'onde. Le taux de charge de 10% massique en luminophore a été choisi pour permettre une comparaison avec le photovieillissement du composite EVA/YB10 étudié au Chapitre 4.

#### a. Etude spectroscopique

##### PMMA

La spectroscopie IR a d'abord été utilisée pour suivre l'évolution de la structure chimique du PMMA au cours de la photooxydation. Les spectres IR enregistrés pendant la photooxydation d'un film de PMMA de 10  $\mu\text{m}$  d'épaisseur sont présentés en Figure 101a. La structure chimique du PMMA est également rappelée.



**Figure 101 : a) Evolution du spectre IR du PMMA au cours de l'irradiation en enceinte SEPAP 12/24, b), zoom dans le domaine 3800-3200  $\text{cm}^{-1}$ , et, c) spectres de différences ( $t_{\text{xi}}-t_{0\text{h}}$ ) dans le domaine des carbonyles (1900-1600  $\text{cm}^{-1}$ ). La structure chimique du PMMA est rappelée en encart.**

Au cours de la photooxydation, des modifications dans les domaines des hydroxyles (3800-3200  $\text{cm}^{-1}$ ) et des carbonyles (1900-1600  $\text{cm}^{-1}$ ) sont visibles sur le spectre IR d'un film de PMMA. Afin de mieux visualiser, deux zooms sont proposés en Figure 101b et Figure 101c respectivement. Les spectres IR montrent la formation de nouvelles bandes de faible intensité même après 4000h de photovieillissement accéléré, ce qui confirme la bonne stabilité aux UV du PMMA mentionnée au Chapitre 1 (page 38) de ce manuscrit.

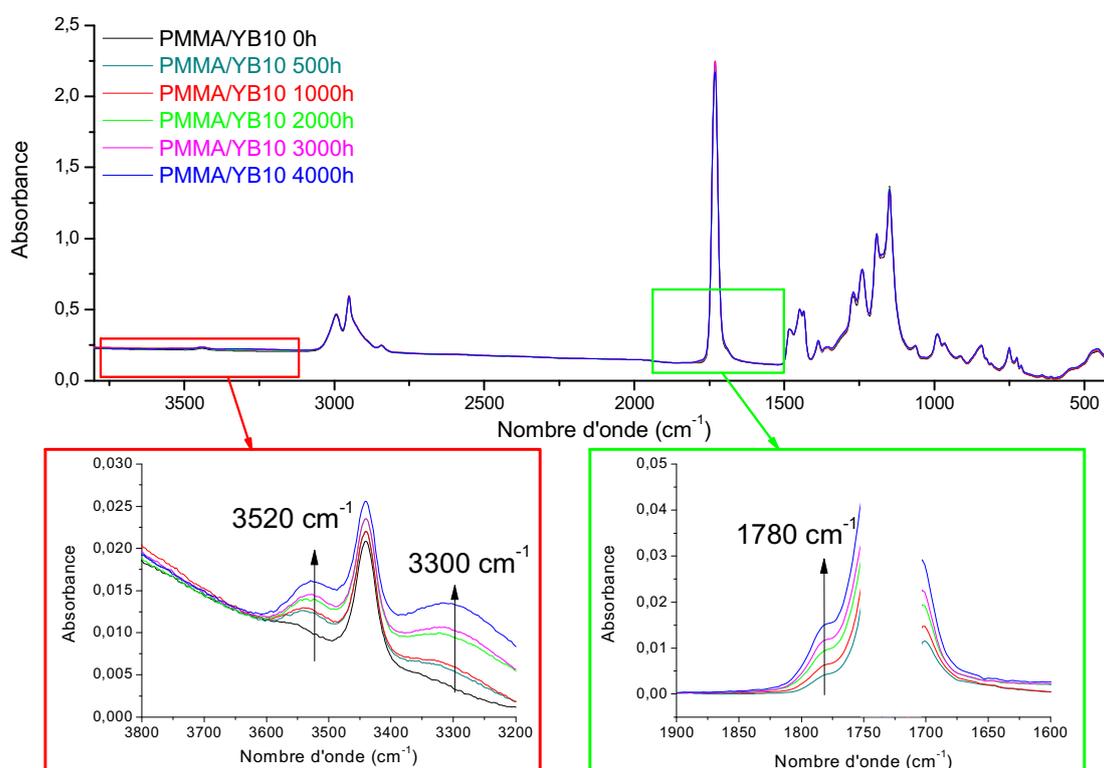
Dans le domaine des hydroxyles (Figure 101b), nous pouvons observer l'apparition de deux maximums à 3520 et 3280  $\text{cm}^{-1}$ . La formation de ces deux bandes a déjà été décrite par Siampirique *et al.*<sup>60</sup> (Chapitre 1 page 39) lors de la photooxydation de films de PMMA en SEPAP 12/24 ( $T = 60^\circ\text{C}$ ,  $\lambda > 300 \text{ nm}$ ). Ces bandes d'absorption ont été attribuées à la formation de fonctions alcool, soit associées aux groupements esters du PMMA par liaisons hydrogènes (3520  $\text{cm}^{-1}$ ), soit associées entre elles (3280  $\text{cm}^{-1}$ ).

Dans le domaine des carbonyles, la bande initialement présente à 1720  $\text{cm}^{-1}$  correspondant aux fonctions esters du PMMA masque les produits carbonylés formés. Les spectres de différence présentés en Figure 101c ( $t_{\text{xi}}-t_{0\text{h}}$ ) permettent toutefois d'observer un élargissement de cette bande et d'observer un maximum d'absorption à 1780  $\text{cm}^{-1}$  dans l'un des deux

épaulements. Ce type de maximum à  $1780\text{ cm}^{-1}$  est observé sur nombre de polymères et est généralement attribué à la formation de lactones.

#### Composite PMMA/YB10

Les modifications de la structure chimique du composite ont également été suivies par spectroscopie IR. La Figure 102a présente l'évolution du spectre IR du composite au cours du photovieillissement, avec un zoom dans le domaine des hydroxyles ( $3800\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ ) (Figure 102b) et un zoom sur les spectres de différence ( $t_{xh}-t_{0h}$ ) dans le domaine des carbonyles ( $1900\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ ) (Figure 102c).

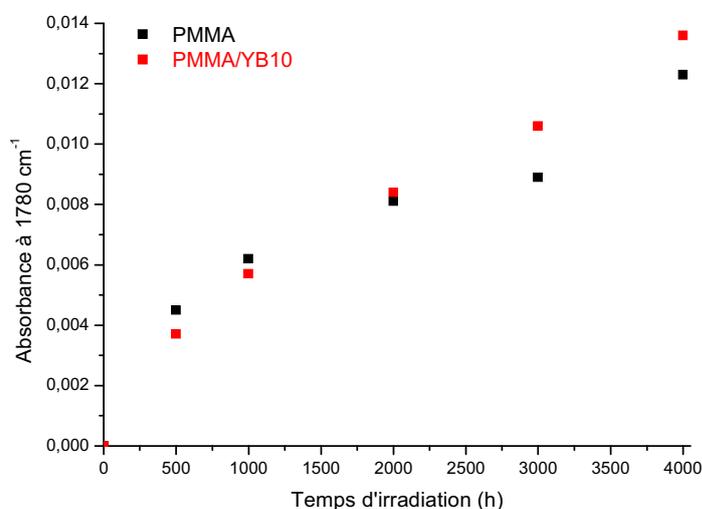


**Figure 102 :** a) Evolution du spectre IR du composite PMMA/YB10 au cours de l'irradiation en enceinte SEPAP 12/24, b), zoom dans le domaine  $3800\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ , et, c) spectres de différences ( $t_{xh}-t_{0h}$ ) dans le domaine des carbonyles ( $1900\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ ).

On observe la formation de deux bandes d'absorption à  $3520$  et  $3300\text{ cm}^{-1}$  dans le domaine des hydroxyles (Figure 102b), et un élargissement de la bande à  $1720\text{ cm}^{-1}$  des fonctions esters (méthacrylates) du PMMA dans le domaine des carbonyles (Figure 102c) avec un maximum à  $1780\text{ cm}^{-1}$ , comme dans le cas du PMMA seul (Figure 102). Toutes ces bandes d'absorption sont les mêmes que celles présentées précédemment pour le vieillissement du PMMA en Figure 101.

L'incorporation du luminophore rouge  $\text{Y}_3\text{BO}_6 : 15\% \text{Eu}^{3+}$  ne modifie donc pas le mécanisme de photooxydation du PMMA à grandes longueurs d'onde ( $\lambda > 300\text{ nm}$ ).

A partir des spectres IR des Figure 100 et Figure 101, nous pouvons tracer l'évolution de la bande d'absorption à  $1780\text{ cm}^{-1}$  en fonction du temps d'irradiation (Figure 103).



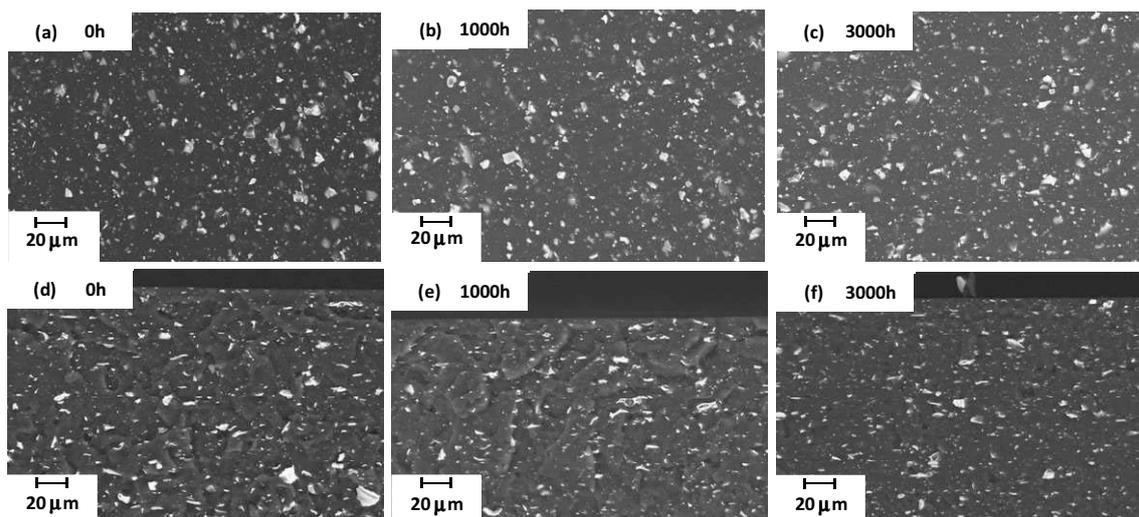
**Figure 103 : Evolution de l'absorbance IR à  $1780\text{ cm}^{-1}$  en fonction du temps d'irradiation de films PMMA et PMMA/YB10.**

La Figure 103 montre la même cinétique pour le polymère PMMA seul et le composite au cours de la photooxydation. Ceci montre que le luminophore n'a pas d'influence sur la photooxydation du polymère.

## **b. Etude morphologique**

### ***Imagerie par microscopie électronique à balayage (MEB)***

Des images par microscopie électronique à balayage ont été réalisées avant et après différents temps de photovieillissement. Ces images ont été réalisées, grâce au détecteur d'électrons rétrodiffusés (QBSD), sur la surface des films de composite PMMA/YB10 et sur la tranche des mêmes films fracturés. Ces images sont présentées en Figure 104. Sur ces images, les points blancs correspondent aux particules luminescentes.



**Figure 104 : Images MEB réalisées à la surface (a,b,c) et sur la tranche (d,e,f) de films de composite PMMA/YB10 photooxydés (a,d) 0h, (b,e) 1000 h et (c,f) 3000 h.**

Avant le photovieillissement, les agrégats de particules sont bien distribués sur toute la surface de l'échantillon (Figure 104a) et dans toute l'épaisseur (Figure 104d). Cette bonne distribution dans tout le volume du film n'évolue pas avec le temps de photovieillissement.

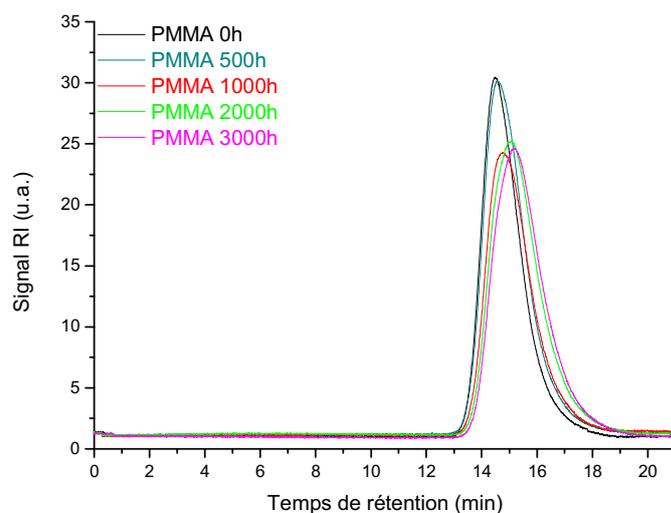
### **Analyses par chromatographies**

#### *Phase gaz- SPME*

Pour compléter les résultats obtenus par IR, une recherche de produits volatils a été réalisée par micro-extraction en phase solide couplée chromatographie en phase gaz - spectroscopie de masse (SPME-GC-MS), technique décrite au Chapitre 2 page 71. Aucun produit volatil après 3000 heures de photovieillissement d'un film de PMMA n'a été détecté.

#### *SEC*

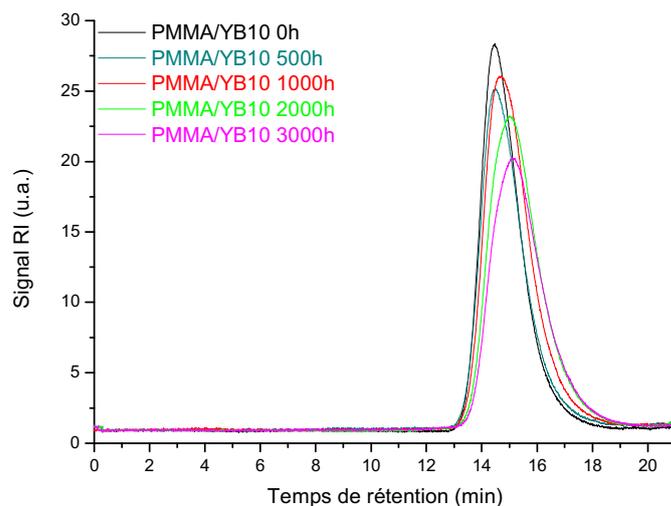
L'évolution de la masse molaire du PMMA au cours de la photooxydation du PMMA seul et en présence de luminophore a été suivie par chromatographie d'exclusion stérique (SEC). La Figure 105 présente le chromatogramme de l'analyse de films de PMMA (dissous dans le THF) au cours du vieillissement.



**Figure 105 : Chromatogrammes SEC (signal RI) du PMMA au cours du photovieillissement.**

Les chromatogrammes (Figure 105) montrent un décalage du pic vers les plus grands temps de rétention (de 14,5 min avant irradiation à 15,2 min après 3 000 h). Ceci traduit une diminution de la masse molaire du polymère, et correspond à des phénomènes de coupures de chaînes.

Les chromatogrammes de l'analyse SEC du composite PMMA/YB10 (correspondants au signal RI) sont présentés en Figure 106.



**Figure 106 : Chromatogrammes SEC (signal RI) de films de PMMA/YB10 au cours du photovieillissement.**

Sur la Figure 106, nous pouvons observer que les chromatogrammes obtenus pour le composite au cours du photovieillissement présentent la même évolution que ceux du PMMA seul.

A partir de ces chromatogrammes, nous avons pu calculer les masses molaires en nombre (Mn), en masse (Mw), l'indice de polydispersité (IP) et la viscosité intrinsèque (VI) du polymère pour les films de PMMA et de composite PMMA/YB10 pour chaque temps de vieillissement. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 35.

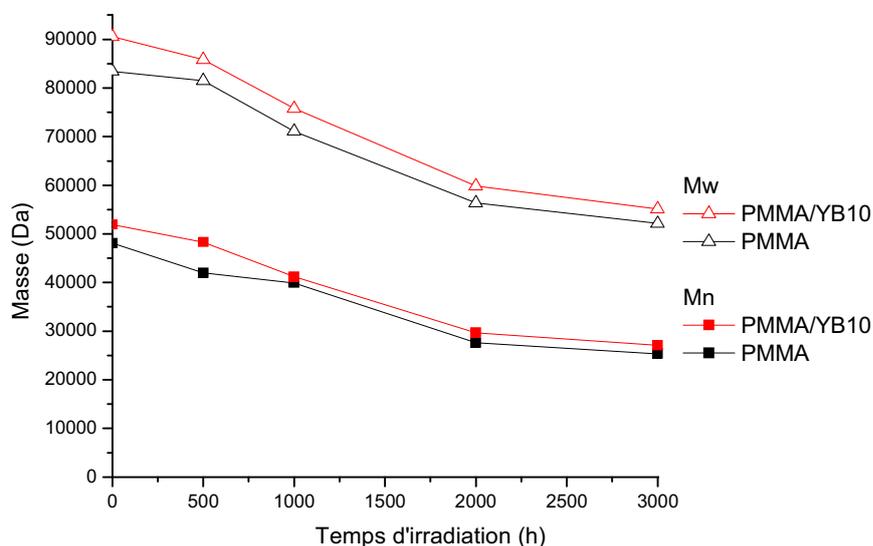
**Tableau 35 : Masses molaires Mn et Mw calculées par analyse SEC.**

Echantillon	T <sub>ré</sub> ten	Mn	Mw	IP	VI
	(min)	(Da)	(Da)		(dL/g)
PMMA 0h	14,5	50 000	88 000	1,8	0,348
PMMA 500h	14,6	43 000	81 000	1,9	0,318
PMMA 1000h	14,8	39 000	71 000	1,8	0,288
PMMA 2000h	15,0	27 500	56 500	2,0	0,246
PMMA 3000h	15,2	25 500	52 000	2,1	0,234
PMMA/YB10 0h	14,4	52 000	91 000	1,7	0,351
PMMA/YB10 500h	14,5	48 000	86 000	1,8	0,327
PMMA/YB10 1000h	14,7	41 000	76 000	1,8	0,289
PMMA/YB10 2000h	15,0	30 500	60 000	2,0	0,243
PMMA/YB10 3000h	15,1	27 000	55 000	2,0	0,220

Avant vieillissement, le PMMA a un Mw de l'ordre de 90 000 et un indice de polydispersité de 1,8, que ce soit après mise en forme en film PMMA seul ou mélangé avec le luminophore dans le composite. Dans les 2 cas, PMMA seul ou composite PMMA/YB10, les valeurs de masse molaire Mw et Mn diminuent au cours du photovieillissement, pour atteindre respectivement 55 000 et 27 000 après 3000h de photooxydation, pour le PMMA dans le composite.

Ceci confirme les réactions de coupures de chaînes lors du photovieillissement du PMMA à  $\lambda > 300$  nm. Ce phénomène de coupure de chaîne va entraîner une modification des propriétés thermiques et mécaniques du polymère PMMA et du composite. La viscosité intrinsèque du polymère avant vieillissement est de 0,348, cette valeur est du même ordre de grandeur que la valeur du fournisseur (0,40)<sup>111</sup>. Au cours du photovieillissement, nous observons (Tableau 5) une diminution de cette viscosité intrinsèque qui est liée à la diminution de la masse molaire du polymère.

Afin d'étudier l'influence de 10% de charges sur les coupures de chaîne de la matrice PMMA, l'évolution des masses  $M_w$  et  $M_n$  a été tracée en fonction du temps de photovieillissement pour le composite PMMA/YB10 et le PMMA. Ces cinétiques sont présentées en Figure 107.



**Figure 107 : Evolution des masses  $M_w$  et  $M_n$  du PMMA et du composite PMMA/YB10 au cours du vieillissement.**

L'évolution des masses molaires du PMMA montre la diminution des masses molaires pour le polymère et le composite avec des cinétiques comparables, la présence du luminophore  $Y_3BO_6 : 15\% Eu^{3+}$  dans le PMMA ne modifie pas les cinétiques de coupure de chaîne au cours du photovieillissement.

### c. Analyses thermiques

Le photovieillissement du PMMA et du composite a également été suivi par des analyses thermiques faites par DSC et ATG.

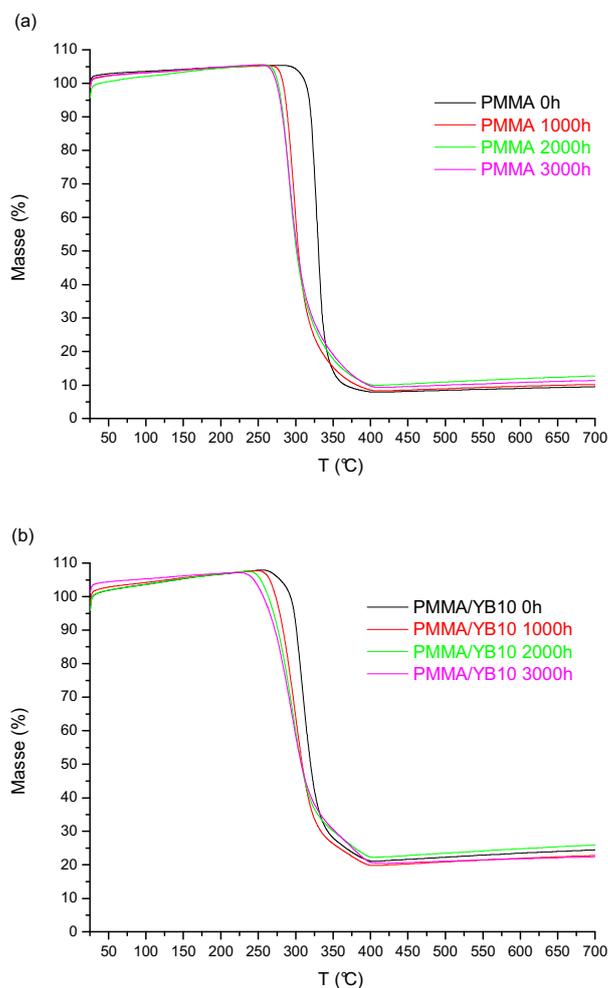
#### DSC

Les thermogrammes obtenus pour le PMMA et le composite PMMA/YB10 montrent une température de transition vitreuse  $T_g$  à 105°C et ne présentent pas de pic de fusion, le PMMA est amorphe.

Après vieillissement, la valeur de  $T_g$  n'est pas modifiée.

ATG

Nous nous sommes intéressés à la stabilité thermique du PMMA. Pour ce faire, une analyse thermogravimétrique (ATG) a été réalisée sous air avec une vitesse de chauffe de 10°C/min. Les courbes obtenues sont présentées en Figure 108.



**Figure 108 : Thermogramme ATG a) du PMMA et b) du composite après différents temps de vieillissements.**

Sur ces thermogrammes ATG (Figure 108), on peut observer que le PMMA et le composite, se dégradent en une seule étape. Ces courbes nous ont permis de déterminer la température de début de décomposition ( $T_{dbt}$ ) qui nous renseigne sur la stabilité thermique du matériau. Ces résultats sont présentés dans le Tableau 36.

**Tableau 36 : Températures de début de décomposition pour le PMMA et le composite durant le photovieillissement.**

	$T_{\text{dbt}} (^{\circ}\text{C})$
PMMA 0h	280
PMMA 1000h	265
PMMA 2000h	260
PMMA 3000h	255
PMMA/YB10 0h	255
PMMA/YB10 1000h	250
PMMA/YB10 2000h	235
PMMA/YB10 3000h	230

Nous pouvons comparer la décomposition du PMMA et celle du composite avant le vieillissement. Le PMMA commence à se décomposer à 280°C et le composite PMMA/YB10 se décompose à partir de 255°C. L'ajout du luminophore dans le PMMA diminue donc sa stabilité thermique.

On peut observer, à la fois dans le Tableau 36 et sur la Figure 108, que la température de début de décomposition du PMMA diminue au cours du photovieillissement. Ce phénomène a déjà été observé pour du PMMA vieilli sous UV (254 nm) par Kaminska *et al.*<sup>61</sup> et a été attribué à la déstabilisation du polymère suite aux coupures de chaînes. Ces coupures de chaîne ont également été mises en évidence précédemment par SEC.

Nous pouvons faire la même observation pour le composite.

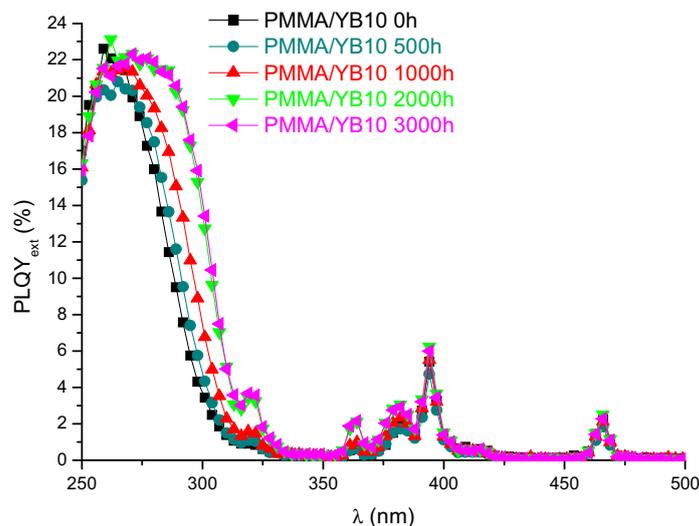
Nous avons montré que l'ajout de 10% massique de  $\text{Y}_3\text{BO}_6:15\% \text{Eu}^{3+}$  dans le PMMA n'influence pas le comportement photochimique du PMMA.

#### **IV. Influence du vieillissement du polymère sur les propriétés optiques du composite**

Dans cette dernière partie, l'influence de la photooxydation de la matrice PMMA dans le composite PMMA/YB10 sur les propriétés optiques du luminophore a été étudiée.

### a. Rendements de fluorescence

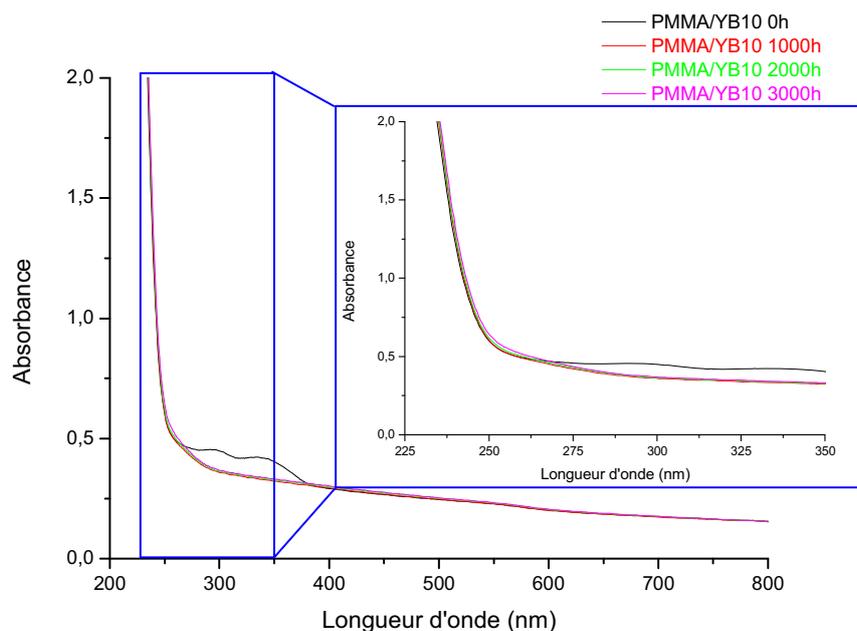
L'évolution du rendement quantique externe de luminescence ( $PLQY_{ext}$ ) en fonction de la longueur d'onde d'excitation pour des films de composite photooxydés jusqu'à 3000h est présentée en Figure 109.



**Figure 109 : Evolution du rendement quantique externe de photoluminescence enregistrée pour le composite PMMA/YB10 en fonction de la longueur d'onde d'excitation après différents temps de photooxydation.**

Sur cette figure, on observe que l'allure globale des courbes reste inchangée au cours du photovieillissement. Cependant, on note un décalage de la bande de transfert de charge vers les plus grandes longueurs d'onde (le maximum d'intensité de cette bande passe de 265 nm pour 0h à 280 nm pour 3000h).

Afin d'expliquer ce résultat, nous nous sommes également intéressés à l'évolution des spectres d'absorption UV-visible du composite au cours du photovieillissement (Figure 110).



**Figure 110 : Evolution du spectre UV-visible du composite EVA/YB10 au cours de la photooxydation.**

Avant vieillissement, le composite présente deux maximum d'absorption à 295 et 335 nm. Ces bandes traduisent la présence de stabilisants (probablement des anti-UV) introduits dans le polymère par le fabricant. Nous pouvons noter qu'elles disparaissent après 1000h de photooxydation, les antioxydants sont donc entièrement consommés. Après photovieillissement aucune absorption n'est visible.

Au vu des données issues de l'interprétation des spectres UV-Visible il est clair que le décalage de la BTC avec le temps de photoxydation, observée sur la Figure 109, n'est pas dû à un changement d'absorbance du film composite. Ce résultat peut être associé à une augmentation du champ cristallin qui s'accompagne d'une diminution de la distance Eu-O avec le photovieillissement. Les valeurs du rendement quantique externe sous excitation à 260 et 395 nm (Tableau 37) ne présentent pas d'évolutions significatives avec le temps de photovieillissement.

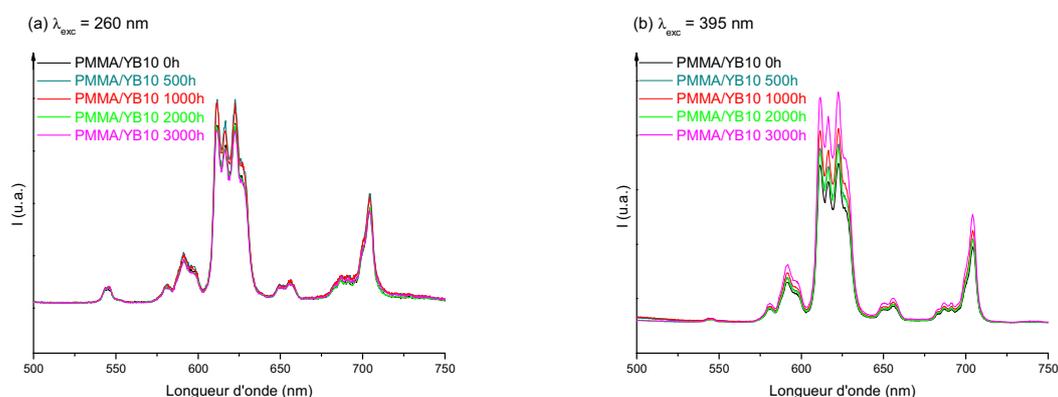
Nous pouvons conclure sur le fait que le photovieillissement du PMMA ne modifie pas de façon significative l'efficacité du luminophore.

**Tableau 37 : Valeurs des rendements quantique externe de luminescence (PLQY<sub>ext</sub>) pour le composite PMMA/YB10 photooxydé.**

Echantillon	$\lambda_{exc} = 260 \text{ nm}$	$\lambda_{exc} = 395 \text{ nm}$
	PLQY <sub>ext</sub> (%)	PLQY <sub>ext</sub> (%)
PMMA/YB10 0h	19	5
PMMA/YB10 500h	19	5
PMMA/YB10 1000h	18	5
PMMA/YB10 2000h	18	6
PMMA/YB10 3000h	19	6

### b. Emission

Les propriétés d'émission des composites ont également été enregistrées sous excitation à 260 et 395 nm. Les spectres sont présentés en Figure 111.



**Figure 111 : Spectres d'émission du composite PMMA/YB10 enregistrés sous excitation à a) 260 nm et b) 395 nm après différents temps de photovieillissement (T=300K).**

Sur la Figure 111, on peut observer que la position des transitions  $^5D_0-^7F_J$  n'est pas modifiée par le photovieillissement du PMMA. On observe par contre comme pour les composite EVA/YB une diminution de l'intensité d'émission avec le temps de photooxydation.

Comme précédemment le rapport  $I_R$  a été calculé au cours du photovieillissement après excitation à 260 nm et 395 nm. Les résultats obtenus sont reportés dans le Tableau 38.

**Tableau 38 : Rapport d'intensité  $I_R$  entre l'aire des transitions d'émission  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  et l'aire des transitions d'émission  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  sous excitation à 260 et 395 nm pour différents temps d'irradiation.**

Echantillon	$\lambda_{exc} = 260 \text{ nm}$	$\lambda_{exc} = 395 \text{ nm}$
	Rapport ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2 / {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$	Rapport ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2 / {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$
PMMA/YB10 0h	2,7	4,0
PMMA/YB10 500h	2,7	4,2
PMMA/YB10 1000h	2,8	4,3
PMMA/YB10 2000h	2,8	4,2
PMMA/YB10 3000h	2,7	4,5

Au cours du photovieillissement, alors que ce rapport reste inchangé après excitation dans la BTC, il augmente légèrement après excitation à 395 nm. Des travaux antérieurs<sup>130</sup> ont montré que le coefficient d'expansion thermique de PMMA irradié par rayons  $\gamma$  augmente avec la dose. Ceci pourrait traduire dans notre cas une expansion du PMMA lors de la photooxydation. Ce phénomène serait à l'opposé de celui qui se produit dans l'EVA (cf chapitre 4) à savoir une contraction de la matrice polymère et une diminution du rapport  $I_R$  après excitation à 395 nm.

Les coordonnées trichromatiques ont également été déterminées sous excitation à 395 nm. Elles sont reportées dans le Tableau 39.

**Tableau 39 : Evolution des coordonnées trichromatiques CIE (CIE x et CIE y) du rayonnement émis par le composite PMMA/YB10 sous excitation à 395 nm au cours du photovieillissement.**

Echantillon	CIE x	CIE y
PMMA/YB10 0h	0,65	0,35
PMMA/YB10 500h	0,66	0,34
PMMA/YB10 1000h	0,66	0,34
PMMA/YB10 2000h	0,66	0,34
PMMA/YB10 3000h	0,66	0,34

Dans ce tableau, on peut voir que ces coordonnées ne varient pas au cours du photovieillissement. La qualité de la couleur émise reste inchangée après 3000h de photovieillissement du composite PMMA/YB10.

Les variations de  $I_R$  avec le vieillissement présentées dans le tableau 9 sont très faibles et n'ont pas d'incidence sur la colorimétrie comme le montre l'évolution des coordonnées trichromatiques

## V. Conclusion

L'étude menée dans ce chapitre porte sur trois points :

- ✓ l'influence du taux de luminophore sur les propriétés mécaniques et optiques du PMMA,
- ✓ l'étude du photovieillissement du PMMA et du composite chargé à 10% massique avec le luminophore  $Y_3BO_6 : 15\% Eu^{3+}$
- ✓ l'influence du photovieillissement du PMMA sur les propriétés optiques du composite PMMA/YB10.

Les résultats obtenus par DMA ont permis de conclure que les particules de luminophore jouent un rôle de renfort mécanique pour le composite chargé à 20% massique en luminophore.

La caractérisation des propriétés optiques en fonction du taux de charge a montré que l'efficacité du composite PMMA/YB20 est similaire à celle du luminophore seul après excitation dans la BTC et à 395 nm.

L'étude du comportement photochimique du PMMA et du composite PMMA/YB10 a révélé qu'il n'y avait pas d'influence du luminophore sur la photooxydation de la matrice polymère aussi bien en termes de mécanisme que de cinétique.

L'évolution des propriétés optiques avec le photovieillissement est faible et ne conduit pas, après 3000h de photooxydation, à une dérive de la colorimétrie.

Le PMMA semble donc être un bon candidat en terme de photostabilité bien que ce comportement devra être étudié et confirmé pour des temps d'irradiation plus long ( en phase avec la durée de vie des LEDs).

# **Conclusion générale et perspectives**

Les systèmes d'éclairage à base de LEDs ont fait une entrée remarquée dans le marché de l'éclairage, avec une progression impressionnante. Malgré des durées de vie annoncées par les constructeurs dépassant 30 000h, des problèmes de stabilité des paramètres photométriques au cours de leur utilisation subsistent. Pour étudier ce phénomène, nous avons choisi de nous intéresser au photovieillissement de la partie de ces dispositifs la plus soumise au flux lumineux intense de la puce : le composite polymère/luminophore(s). Mon travail de thèse vise à comprendre le vieillissement photochimique de films composites luminescents pouvant servir de couche de conversion dans des LEDs en configuration « remote-phosphor ».

Pour mener ce projet à bien, un luminophore servant de modèle a été choisi :  $\text{Y}_3\text{BO}_6 : 15\% \text{Eu}^{3+}$ . Ce luminophore a été choisi car il est facile à synthétiser par une méthode dérivant des synthèses Pechini, il présente une importante émission rouge saturée facilitant les caractérisations et il peut être excité par des LEDs commerciales à différentes longueurs d'onde bleue et UV, et de ce fait conduire après association avec d'autres luminophores à une lumière blanche avec un haut IRC.

Deux polymères ont été étudiés dans ce travail. Le premier polymère est un copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle (EVA). Il a été choisi comme polymère modèle dans cette étude car des durées de vieillissement artificiel accéléré de quelques centaines d'heures permettent d'étudier les modifications chimiques et de propriétés, ainsi que les interactions avec le luminophore. Le second polymère est le polyméthacrylate de méthyle (PMMA). Connue pour sa transparence et sa stabilité photochimique, il pourrait être un candidat potentiel pour l'encapsulation des LEDs et constituer une alternative aux silicones et résines époxy utilisés actuellement.

Une première partie a été consacrée à l'étude de l'influence de l'insertion du luminophore dans l'EVA sur les différentes propriétés du composite et pour différents taux de charges allant de 5 à 20% massique.

Aucune modification de structure chimique n'a été observée lors de la réalisation des composites, que ce soit pour le polymère ou le luminophore. Les agrégats de particules luminescentes ont montré une bonne dispersion autant dans l'épaisseur que sur la surface des films. Il est important de noter que ces agrégats sont de taille submicronique. Du fait de cette taille, les films composites présentent un caractère diffusant. Cependant, les analyses UV-

visible ont montré que le polymère n'absorbe ni dans le domaine d'excitation des LEDs UV commerciales (395 nm), ni dans le domaine du visible.

Bien que ne modifiant pas le taux de cristallinité des films, les charges luminescentes apportent un effet de renfort mécanique qui se traduit par une augmentation du module d'Young, ainsi qu'une fragilisation des films. Les meilleures propriétés mécaniques ont ainsi été obtenues pour les composites chargés à 20% en masse par le luminophore.

Les propriétés optiques des composites avec les différents taux de charge ont également été étudiées. La position des bandes d'excitation de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  n'a pas été modifiée, cependant, une exaltation de la bande de transfert de charge  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$  a été observée dans le composite et attribuée à une augmentation significative de l'indice de réfraction à ces longueurs d'onde. Deux types de sites ont été mis en évidence pour l'euporium trivalent : des sites en surface des charges et des sites dans leur volume. Ces sites présentent des caractéristiques d'émission et d'excitation différentes. De plus, les performances optiques varient peu lorsque le taux de charge dépasse les 10% massique. C'est pourquoi ce taux a été choisi pour réaliser la suite de l'étude.

La deuxième partie de ce travail concerne l'étude du photovieillissement du composite EVA chargé à 10% avec le luminophore (ou EVA/YB10). Dans un premier temps, les résultats ont montré que le photovieillissement de l'EVA se traduit par la formation de lactones, d'acides carboxyliques, d'alcools et de fonction vinyloxy. La présence de réactions de coupures de chaîne et d'importantes modifications de la morphologie des échantillons a également pu être révélée. Aucune influence du luminophore sur le comportement photochimique de l'EVA n'a pu être mise en évidence.

Dans un second temps, le travail a porté sur l'effet du photovieillissement de l'EVA sur les propriétés de luminescence du luminophore dans le composite. Il a été montré que le photovieillissement de l'EVA entraîne une diminution du rendement de luminescence lors de l'excitation dans la bande de transfert de charge ( $250 \text{ nm} < \lambda_{\text{exc}} < 300 \text{ nm}$ ) ainsi qu'une baisse de l'intensité émise. Bien qu'aucune modification de la position des raies d'émission n'ait été observée, la position de la couleur émise est modifiée du rouge saturé vers le magenta au cours du photovieillissement. Cette évolution de la couleur a été expliquée par une modification de l'environnement des sites de surface avec probablement une augmentation de la pression exercée sur les charges par le polymère.

Le troisième temps a été dédié à la comparaison entre le photovieillissement du composite en SEPAP 12/24 et sur des LEDs à 365 nm. Les résultats ont montré que le mécanisme de photodégradation de l'EVA est identique avec ces deux systèmes de photovieillissement. Le photovieillissement artificiel accéléré en enceinte SEPAP 12/24 est représentatif des conditions d'utilisation de ces matériaux.

La dernière partie de ce travail est dédiée aux composites PMMA chargés avec  $Y_3BO_6 : 15\% Eu^{3+}$ . Une première partie de ce chapitre est consacrée à l'étude de l'influence du taux de luminophore sur les propriétés des composites. Une augmentation des propriétés mécaniques et optiques (rendements, intensité émise) avec le taux de luminophore a été observée sur toute la gamme étudiée (5 à 20% massique). Les meilleures propriétés ont été obtenues pour le composite chargé à 20% massique avec le luminophore. Un taux de charge de 10% a cependant été choisi pour l'étude du photovieillissement car il nous permettra de comparer les résultats avec ceux obtenus lors de l'étude du photovieillissement du composite EVA/YB10.

La deuxième partie de ce chapitre porte sur l'étude du photovieillissement du PMMA et du composite PMMA/YB10. Les résultats ont montré que le photovieillissement du polymère se traduit par la formation d'alcools et de lactones ainsi que par la diminution de la masse molaire et de la stabilité thermique. Une fois encore, le luminophore n'a montré aucune influence sur ces phénomènes.

La troisième partie de ce chapitre nous a permis de montrer que le photovieillissement du PMMA ne modifie pas les caractéristiques de la lumière émise (intensité, coordonnées trichromatiques). Le PMMA est donc un candidat idéal pour l'application visée.

Deux types de polymères avec des comportements photochimiques différents ont été étudiés avec un polymère stable, le PMMA, et un polymère sensible à la photodégradation, l'EVA. Ceci nous a permis de comparer l'influence de la photostabilité du polymère sur les propriétés optiques du composite. Pour résumer, la photooxydation de l'EVA engendre la formation de nombreux photoproduits qui vont modifier les propriétés mécaniques des composites mais aussi les propriétés colorimétriques et donc la température de la couleur émise. Ces deux évolutions ont été reliées à une contraction de la matrice polymère. A l'opposé, le PMMA génère peu de photoproduits, et les paramètres colorimétriques de la

lumière émise par le composite varient peu. Cependant, une évolution des propriétés mécaniques a été observée et peut être reliée à une expansion de la matrice polymère.

Pour aller plus loin dans l'interprétation et caractériser les deux sites identifiés pour l'ion  $\text{Eu}^{3+}$ , en surface et dans le volume des charges, des mesures de durées de vie en monitorant les transitions  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  après excitation à 260 et 395 nm sont nécessaires, ainsi qu'une étude des spectres d'émission par spectroscopie résolue dans le temps.

Afin de se rapprocher de l'application LED, l'étude des propriétés optiques sur des durées de vieillissement encore plus longues permettra de valider les conclusions proposées.

Une autre perspective serait d'étudier l'influence d'un mélange de plusieurs luminophores sur le comportement photochimique de polymère comme le PMMA, les silicones ou les résines époxy. De plus, l'évaluation de l'effet du photovieillissement de ces composites luminescents sur leurs propriétés optiques doit permettre de développer, dès la conception, des couches de conversion photostables pouvant être utilisées en configuration « remote-phosphor » dans les LEDs blanches.

L'ensemble des résultats obtenus montre l'importance de l'encapsulant et de sa photostabilité sur la stabilité des paramètres photométriques et donc sur la qualité des dispositifs d'éclairage incluant des modules de LEDs.



## **Annexe A : Description des modèles utilisés en ellipsométrie spectroscopique pour simuler l'indice de réfraction**

Comme expliqué précédemment (Chapitre 2 page 80, et Chapitre 3 page 101), plusieurs modèles ont été utilisés afin de simuler l'indice de réfraction des matériaux utilisés :

- Le modèle « Cauchy absorbant » pour l'EVA,
- Le modèle « New Amorphous » complété par l'ajout de deux oscillateurs de Lorentz pour le luminophore,
- Et le modèle « Cauchy absorbant » complété à l'aide d'un oscillateur de Lorentz pour le composite EVA/YB10.

Dans cette Annexe, je vais décrire de manière mathématique chacun de ces modèles.

### **Le modèle « Cauchy absorbant » <sup>131</sup>**

Ce modèle est utilisé dans le cadre de matériaux peu absorbant et permet de déterminer à la fois l'indice de réfraction ( $n$ ) et le coefficient d'extinction ( $k$ ) grâce au système suivant :

$$\begin{cases} n(\lambda) = A + \frac{10^4 * B}{\lambda^2} + \frac{10^9 * C}{\lambda^4} \\ k(\lambda) = 10^{-5} D + \frac{10^4 * E}{\lambda^2} + \frac{10^9 * F}{\lambda^4} \end{cases}$$

Avec A, B, C, D, E et F les paramètres à ajuster telles que :

- A correspond à la valeur de  $n$  quand  $\lambda$  tend vers l'infini,
- B (en  $\text{nm}^2$ ) permet de faire varier la courbure et l'amplitude de la courbe  $n(\lambda)$  dans le visible
- Et C (en  $\text{nm}^4$ ) possède la même fonction que B mais dans le domaine UV.

D, E et F sont analogues à A, b et C pour le coefficient d'extinction.

## Le modèle « New Amorphous » 132

Ce modèle a été développé pour donner une forme Lorentzienne aux expressions de  $k$  et  $n$ .

Leurs expressions respectives sont données par les formules suivantes :

$$k(\omega) = \begin{cases} \frac{f_j * (\omega - \omega_g)^2}{(\omega - \omega_j)^2 + \Gamma_j^2} ; \text{pour } \omega > \omega_g \\ 0 & ; \text{pour } \omega < \omega_g \end{cases}$$

$$n(\omega) = n_\infty + \frac{B_j * (\omega - \omega_j) + C_j}{(\omega - \omega_j)^2 + \Gamma_j^2}$$

Avec

$$\begin{cases} B_j = \frac{f_j}{\Gamma_j} * (\Gamma_j^2 - (\omega_j - \omega_g)^2) \\ C_j = 2 * f_j * \Gamma_j * (\omega_j - \omega_g) \end{cases}$$

Lorsque plusieurs oscillateurs sont nécessaires pour traduire les absorbances du matériau, il est possible de compléter ces formules. Les expressions de  $k$  et  $n$  deviennent alors :

$$k(\omega) = \begin{cases} \sum_{j=1}^N \frac{f_j * (\omega - \omega_g)^2}{(\omega - \omega_j)^2 + \Gamma_j^2} ; \text{pour } \omega > \omega_g \\ 0 & ; \text{pour } \omega < \omega_g \end{cases}$$

$$n(\omega) = n_\infty + \sum_{j=1}^N \frac{B_j * (\omega - \omega_j) + C_j}{(\omega - \omega_j)^2 + \Gamma_j^2}$$

Dans toutes ces formules :

$\omega$  correspond à l'énergie des photons en eV et peut facilement être transformée en longueur d'onde (nm) avec la formule :  $\omega = h*c/\lambda$  avec  $h$  la constante de Planck et  $c$  la vitesse de la lumière dans le vide.

$j$  est le nombre d'oscillateurs nécessaires pour décrire le système, avec  $j = 1, 2, \text{ ou } 3$ .

$f_j$  (en eV) traduit l'amplitude du pic du coefficient d'extinction. Plus  $f_j$  est grand, plus  $n$  et  $k$  seront grand. Généralement,  $f_j$  est compris entre 0 et 1.

$\Gamma_j$  (en eV) traduit la largeur du pic d'absorption, plus sa valeur est grande, plus le pic sera grand et plus l'amplitude sera faible. Généralement, sa valeur est comprise entre 0,2 et 8.

$\omega_j$  (en eV) correspond à la position du maximum du pic d'absorption. Généralement, sa valeur est comprise entre 1,5 et 10.

$\omega_g$  (en eV) est l'énergie de la bande interdite (bandgap) du matériau.  $\omega_g$  est égal au minimum d'énergie requis pour une transition entre la bande de valence et la bande de conduction du matériau. C'est également l'énergie pour laquelle l'absorption n'est plus nulle. Il est important de noter que  $\omega_g$  est toujours inférieur à  $\omega_j$ .

$n(\infty)$  est égal à la valeur de l'indice de réfraction quand  $\omega$  tend vers l'infini. Cette valeur est toujours supérieure à 1.

### **Les oscillateurs de Lorentz <sup>132</sup>**

Lorsque cela est nécessaire, les modèles utilisés sont complétés en ajoutant un ou plusieurs oscillateurs de Lorentz. Ces oscillateurs permettent de traduire les absorbances ponctuelles du matériau étudié et peuvent être décrit par les formules suivantes :

$$\text{dans l'expression de } k(\omega): \frac{f_j * (\omega - \omega_g)^2}{(\omega - \omega_j)^2 + \Gamma_j^2}$$

$$\text{dans l'expression de } n(\omega): \frac{B_j * (\omega - \omega_j) + C_j}{(\omega - \omega_j)^2 + \Gamma_j^2}$$

Avec les différentes variables décrites précédemment dans le modèle « New Amorphous ».



# **Référence bibliographiques**

1. Bien choisir son éclairage. *Les avis de l'ADEME* 2015.
2. Chadeyron, G.; Pradal, N.; Potdevin, A.; Boyer, D.; Therias, S.; Consonni, M.; Mahiou, R., Soft-chemistry derived advanced phosphors for smart lighting devices based on blue or UV LEDs. *ECS Journal of Solid State Science and Technology* 2013, 2, R3041-R3047.
3. Pradal, N. Synthèses, mise en forme et caractérisations de luminophores nanostructurés pour une nouvelle génération de dispositifs d'éclairage sans mercure. Thèse de Doctorat, Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2012.
4. Objectifs européens 2020 et 2050 <http://www.developpement-durable.gouv.fr/Objectifs-europeens-2020-et-2050,13966.html>.
5. Convention sur le retrait de la vente des ampoules à incandescence et la promotion des lampes basse consommation. Grenelle de l'environnement: 2008.
6. <http://www.arehn.asso.fr/dossiers/ampoules/ampoules.html>.
7. <http://www.led-econergy.com/index.php/fr/actualites-led/24-fonctionnement-d-une-led.html>.
8. [http://conseils-thermiques.org/contenu/comparatif\\_ampoule\\_incandescence\\_fluocompact\\_halogene\\_led.php](http://conseils-thermiques.org/contenu/comparatif_ampoule_incandescence_fluocompact_halogene_led.php).
9. Light Emitting Diodes (LEDs) for general illumination, an OIDA technologie roadmap update. 2002.
10. <http://www.castorama.fr/store/Lot-de-2-ampoules-classiques-eco-halogene-E27-53W-prod11060075.html?isSearchResult=true&navAction=jump>.
11. <http://www.castorama.fr/store/Lot-de-2-ampoules-spirale-E27-23-W-Blanc-chaud-prod10200002.html?isSearchResult=true&navAction=jump>.
12. <http://www.castorama.fr/store/Lot-de-2-Ampoules-LED-E27-60W-prod17130023.html?isSearchResult=true&navAction=jump>.
13. Bardsley, N.; Bland, S.; Pattison, L.; Pattison, M.; Stober, K.; Welsh, F.; Yamada, M., Solid-state lighting research and development multi-year program plan. Energy, U. S. D. o., Ed. April 2014.
14. Lighting the way: Perspectives on the global lighting market. *McKinsey & Company* 2011.
15. 2014-2020: nouvelle ère pour l'éclairage LED ? *MIROVA* 2014.
16. <http://www.led-evolution.com/Interior/Technology/how-LEDs-work.html>.
17. Kim, J. K.; Luo, H.; Schubert, E. F.; Cho, J.; Sone, C.; Park, Y., Strongly enhanced phosphor efficiency in GaInN white light-emitting diodes using remote phosphor configuration and diffuse reflector cup. *Japanese Journal of Applied Physics* 2005, 44, L649.
18. Royer, M.; Tuttle, R.; Rosenfeld, S.; Miller, N., Color maintenance of LEDs in laboratory field applications. *Gateway demonstration, U.S. Department of Energy* 2013.
19. Lu, G.; van Driel, W. D.; Fan, X.; Yazdan Mehr, M.; Fan, J.; Jansen, K. M. B.; Zhang, G. Q., Degradation of microcellular PET reflective materials used in LED-based products. *Optical Materials* 2015, 49, 79-84.
20. Lu, G.; Yazdan Mehr, M.; van Driel, W. D.; Fan, X.; Fan, J.; Jansen, K. M. B.; Zhang, G. Q., Color shift investigations for LED secondary optical designs: Comparison between BPA-PC and PMMA. *Optical Materials* 2015, 45, 37-41.
21. Blasse, G.; Grabmaier, B. C., *Luminescent materials*; Springer-Verlag, Berlin, 1994.
22. Nakamura, S.; Pearton, S.; Fasol, G., *The blue laser diode: the complete story* Springer, Berlin, 2000.
23. Ye, S.; Xiao, F.; Pan, Y. X.; Ma, Y. Y.; Zhang, Q. Y., Phosphors in phosphor-converted white light-emitting diodes: Recent advances in materials, techniques and properties. *Materials Science and Engineering: R: Reports* 2010, 71, 1-34.
24. Smet, P. F.; Parmentier, A. B.; Poelman, D., Selecting conversion phosphors for white light-emitting diodes. *Journal of The Electrochemical Society* 2011, 158, R37-R54.
25. Jang, H. S.; Im, W. B.; Lee, D. C.; Jeon, D. Y.; Kim, S. S., Enhancement of red spectral emission intensity of  $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$  phosphor via Pr co-doping and Tb substitution for the application to white LEDs. *Journal of Luminescence* 2007, 126, 371-377.
26. Yang, H.; Lee, D.-K.; Kim, Y.-S., Spectral variations of nano-sized  $Y_3Al_5O_{12}:Ce$  phosphors via codoping/substitution and their white LED characteristics. *Materials Chemistry and Physics* 2009, 114, 665-669.
27. Katelnikovas, A.; Bareika, T.; Vitta, P.; Juestel, T.; Winkler, H.; Kareiva, A.; Zukauskas, A.; Tamulaitis, G.,  $Y_{3-x}Mg_xAlSi_2O_{12}$ : phosphors - prospective for warm-white light emitting diodes. *Optical Materials* 2010, 32, 1261-1265.

28. Katelnikovas, A.; Bettentrup, H.; Uhlich, D.; Sakirzanovas, S.; Juestel, T.; Kareiva, A., Synthesis and optical properties of Ce<sup>3+</sup>-doped Y<sub>3</sub>Mg<sub>2</sub>AlSi<sub>2</sub>O<sub>12</sub> phosphors. *Journal of Luminescence* 2009, 129, 1356-1361.
29. Yang, H.; Kim, Y.-S., Energy transfer-based spectral properties of Tb-, Pr-, or Sm-codoped YAG:Ce nanocrystalline phosphors. *Journal of Luminescence* 2008, 128, 1570-1576.
30. Wang, W.; Tang, J.; Hsu, S. T.; Wang, J.; Sullivan, B. P., Energy transfer and enriched emission spectrum in Cr and Ce co-doped Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> yellow phosphors. *Chemical Physics Letters* 2008, 457, 103-105.
31. Wang, L.; Zhang, X.; Hao, Z.; Luo, Y.; Wang, X.-j.; Zhang, J., Enriching red emission of Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce<sup>3+</sup> by codoping Pr<sup>3+</sup> and Cr<sup>3+</sup> for improving color rendering of white LEDs. *Optics Express* 2010, 18, 25177-25182.
32. Zhang, X.; Lu, Z.; Meng, F.; Lu, F.; Hu, L.; Xu, X.; Tang, C., A yellow-emitting Ca<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Eu<sup>2+</sup> phosphor for white LEDs. *Materials Letters* 2012, 66, 16-18.
33. Hsu, C.-H.; Jagannathan, R.; Lu, C.-H., Luminescent enhancement with tunable emission in Sr<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup> phosphors for white LEDs. *Materials Science and Engineering: B* 2010, 167, 137-141.
34. Jang, H. S.; Won, Y. H.; Jeon, D. Y., Improvement of electroluminescent property of blue LED coated with highly luminescent yellow-emitting phosphors. *Applied Physics B* 2009, 95, 715-720.
35. Xie, R.-J.; Hirotsaki, N.; Li, Y.; Takeda, T., Rare-earth activated nitride phosphors: synthesis, luminescence and applications. *Materials* 2010, 3, 3777-3793.
36. Chen, L.; Lin, C.-C.; Yeh, C.-W.; Liu, R.-S., Light converting inorganic phosphors for white light-emitting diodes. *Materials* 2010, 3, 2172-2195.
37. Li, Y. Q.; van Steen, J. E. J.; van Krevel, J. W. H.; Botty, G.; Delsing, A. C. A.; DiSalvo, F. J.; de With, G.; Hintzen, H. T., Luminescence properties of red-emitting M<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>:Eu<sup>2+</sup> (M=Ca, Sr, Ba) LED conversion phosphors. *Journal of Alloys and Compounds* 2006, 417, 273-279.
38. Watanabe, H.; Kijima, N., Crystal structure and luminescence properties of Sr<sub>x</sub>Ca<sub>1-x</sub>AlSiN<sub>3</sub>:Eu<sup>2+</sup> mixed nitride phosphors. *Journal of Alloys and Compounds* 2009, 475, 434-439.
39. Mueller-Mach, R.; Mueller, G.; Krames, M. R.; Höpfe, H. A.; Stadler, F.; Schnick, W.; Juestel, T.; Schmidt, P., Highly efficient all-nitride phosphor-converted white light emitting diode. *Physica Status Solidi (a)* 2005, 202, 1727-1732.
40. Yumi, F.; Kunio, I.; Iwao, M.; Shinya, N., Luminescence properties of Eu<sup>2+</sup>-doped green-emitting Sr-Sialon phosphor and its application to white light-emitting diodes. *Applied Physics Express* 2009, 2, 012401.
41. Setlur, A. A., et al., Energy-efficient, high-color-rendering LED lamps using oxyfluoride and fluoride phosphors. *Chemistry of Materials* 2010, 22, 4076-4082.
42. Guo, X.; Canet, J.-L.; Boyer, D.; Gautier, A.; Mahiou, R., Sol-gel emulsion synthesis of biphotonic core-shell nanoparticles based on lanthanide doped organic-inorganic hybrid materials. *Journal of Materials Chemistry* 2012, 22, 6117-6122.
43. Huang, C.-H.; Chen, T.-M., Ca<sub>9</sub>La(PO<sub>4</sub>)<sub>7</sub>:Eu<sup>2+</sup>,Mn<sup>2+</sup>: an emission-tunable phosphor through efficient energy transfer for white light-emitting diodes. *Optics Express* 2010, 18, 5089-5099.
44. Song, W.-S.; Kim, Y.-S.; Yang, H., Yellow-emitting phosphor of Sr<sub>3</sub>B<sub>2</sub>O<sub>6</sub>:Eu<sup>2+</sup> for application to white light-emitting diodes. *Materials Chemistry and Physics* 2009, 117, 500-503.
45. Lin, J. H.; Zhou, S.; Yang, L. Q.; Yao, G. Q.; Su, M. Z., Structure and luminescent properties of Y<sub>17.33</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(B<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O<sub>16</sub>. *Journal of Solid State Chemistry* 1997, 134, 158-163.
46. Boyer, D.; Bertrand-Chadeyron, G.; Mahiou, R.; Brioude, A.; Mugnier, J., Synthesis and characterization of sol-gel derived Y<sub>3</sub>BO<sub>6</sub>:Eu<sup>3+</sup> powders and films. *Optical Materials* 2003, 24, 35-41.
47. Jia, G.; Tanner, P. A.; Duan, C.-K.; Dexpert-Ghys, J., Eu<sup>3+</sup> spectroscopy: A structural probe for yttrium orthoborate phosphors. *The Journal of Physical Chemistry C* 2010, 114, 2769-2775.
48. Chadeyron, G.; Mahiou, R.; Arbus, A.; Cousseins, J. C., Optical characteristics of Y<sub>3</sub>BO<sub>6</sub> activated by Eu<sup>3+</sup>. *European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry* 1997, 34, 25-39.
49. Caumont-Potdevin, A. Sol-gel synthesis and characterization of luminescent nanostructured materials for a new generation of free-mercury lamps. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2007.
50. Wang, C.; Yan, B., Sol-gel synthesis and photoluminescence of RE<sub>3</sub>BO<sub>6</sub>:Eu<sup>3+</sup>/Tb<sup>3+</sup> (RE = Y, Gd) microcrystalline phosphors from hybrid precursors. *Journal of Non-Crystalline Solids* 2008, 354, 962-969.
51. Pan, W.; Wang, P.; Xu, Y.; Liu, R., Electrodeposition and luminescent properties of YBO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> and Y<sub>3</sub>BO<sub>6</sub>:Eu<sup>3+</sup> films. *Thin Solid Films* 2015, 578, 69-75.
52. Yin, X.-h.; Li, Y.-h.; Gao, Y.; Yang, X.-y., Hydrothermal synthesis and luminescent properties of flower-like Y<sub>3</sub>BO<sub>6</sub>:Eu<sup>3+</sup>. *Wuji Huaxue Xuebao* 2014, 30, 2064-2074.

53. Gardette, J.-L., Fundamental and technical aspects of the photooxidation of polymers. *Environmental Science and Pollution Control Series* 2000, 671-698.
54. Bolland, J.; Gee, G., Kinetic studies in the chemistry of rubber and related materials. II. The kinetics of oxidation of unconjugated olefins. *Transactions of the Faraday Society* 1946, 42, 236-243.
55. Ranby, B. G.; Rabek, J. F., *Photodegradation, photo-Oxidation, and photostabilization of polymers: principles and applications*; John Wiley & Sons, 1975.
56. Lemaire, J.; Gardette, J.-L.; Rivaton, A.; Roger, A., Dual photo-chemistries in aliphatic polyamides, bisphenol A polycarbonate and aromatic polyurethanes: A short review. *Polymer Degradation and Stability* 1986, 15, 1-13.
57. Glikman, J. F.; Arnaud, R.; Lemaire, J.; Seiner, H., Photooxidation and photolysis of ethylene-vinyl acetate copolymers at short and long wavelengths. *Die Makromolekulare Chemie* 1987, 188, 987-1004.
58. Morlat-Therias, S.; Fanton, E.; Gardette, J.-L.; Peeterbroeck, S.; Alexandre, M.; Dubois, P., Polymer/carbon nanotube nanocomposites: Influence of carbon nanotubes on EVA photodegradation. *Polymer Degradation and Stability* 2007, 92, 1873-1882.
59. Skowronski, T. A.; Rabek, J. F.; Raanby, B., Photo-oxidation of ethylene-vinyl acetate copolymers. *Polymer Photochemistry* 1983, 3, 341-55.
60. Siampiringue, N.; Leca, J.-P.; Lemaire, J., Mécanismes de photo-oxydation du poly(méthacrylate de méthyle). *European Polymer Journal* 1991, 27, 9.
61. Kaminska, A.; Swiatek, M., Thermal and photochemical stability of poly(methyl methacrylate) and its blends with poly(vinyl acetate). *Journal of Thermal Analysis* 1996, 46, 1383-1390.
62. [http://www.larousse.fr/encyclopedie/divers/mat%C3%A9riau\\_composite/35744](http://www.larousse.fr/encyclopedie/divers/mat%C3%A9riau_composite/35744). (accessed 03/03/2015).
63. Manias, E., Nanocomposites: Stiffer by design. *Nature Materials* 2007, 6, 9-11.
64. <http://www.horiba.com/scientific/products/particle-characterization/applications/what-is-a-nanoparticle/>.
65. Gelfuso, M. V.; Silva, P. V. G. d.; Thomazini, D., Polypropylene matrix composites reinforced with coconut fibers. *Materials Research* 2011, 14, 360-365.
66. Matuana, L. M.; Kamdem, D. P.; Zhang, J., Photoaging and stabilization of rigid PVC/wood-fiber composites. *Journal of Applied Polymer Science* 2001, 80, 1943-1950.
67. Musbah, S. S.; Radojevic, V. J.; Borna, N. V.; Stojanovic, D. B.; Dramicanin, M. D.; Marinkovic, A. D.; Aleksic, R. R., PMMA-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Eu<sup>3+</sup>) nanocomposites: Optical and mechanical properties. *Journal of the Serbian Chemical Society* 2011, 76, 1153-1161.
68. Mishra, S. B.; Mishra, A. K.; Luyt, A. S.; Revaprasadu, N.; Hillie, K. T.; vdM, S. W. J.; Coetsee, E.; Swart, H. C., Ethylene-vinyl acetate copolymer-SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu,Dy and Sr<sub>4</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>25</sub>:Eu,Dy phosphor-based composites: Preparation and material properties. *Journal of Applied Polymer Science* 2009, 115, 579-587.
69. Saladino, M. L.; Zanotto, A.; Chillura, M. D.; Spinella, A.; Nasillo, G.; Caponetti, E., Ce:YAG nanoparticles embedded in a PMMA matrix: preparation and characterization. *Langmuir* 2010, 26, 13442-13449.
70. Zanotto, A.; Spinella, A.; Nasillo, G.; Caponetti, E.; Luyt, A. S., Macro-micro relationship in nanostructured functional composites. *eXPRESS Polymer Letters* 2012, 6, 410-416.
71. Dudek, M.; Jusza, A.; Anders, K.; Lipinska, L.; Baran, M.; Piramidowicz, R., Luminescent properties of praseodymium doped Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and LaAlO<sub>3</sub> nanocrystallites and polymer composites. *Journal of Rare Earths* 2011, 29, 1123-1129.
72. Saladino, M. L.; Chillura Martino, D.; Floriano, M. A.; Hreniak, D.; Marciniak, L.; Stręk, W.; Caponetti, E., Ce:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>-Poly(methyl methacrylate) Composite for White-Light-Emitting Diodes. *The Journal of Physical Chemistry C* 2014, 118, 9107-9113.
73. Perthue, A. Vers une amélioration des performances et de la durabilité de cellules photovoltaïques organiques par l'application d'un film composite multifonctionnel. Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2014.
74. Potdevin, A.; Chadeyron, G.; Therias, S.; Mahiou, R., Luminescent nanocomposites made of finely dispersed Y<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Tb powder in a polymer matrix: promising candidates for optical devices. *Langmuir* 2012, 28, 13526-13535.
75. Bussièrre, P.-O.; Peyroux, J.; Chadeyron, G.; Therias, S., Influence of functional nanoparticles on the photostability of polymer materials: Recent progress and further applications. *Polymer Degradation and Stability* 2013, 98, 2411-2418.
76. Pradal, N.; Chadeyron, G.; Therias, S.; Potdevin, A.; Santilli, C. V.; Mahiou, R., Investigation on combustion derived BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu<sup>2+</sup> phosphor powder and its corresponding PVP/BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu<sup>2+</sup> nanocomposite. *Dalton Transactions* 2013, 43, 1072-1081.

77. Pradal, N.; Boyer, D.; Chadeyron, G.; Therias, S.; Chapel, A.; Santilli, C. V.; Mahiou, R., Investigations on PVP/Y<sub>3</sub>BO<sub>6</sub>:Eu<sup>3+</sup>, a red luminescent composite for lighting devices based on near UV-LEDs. *Journal of Materials Chemistry C* 2014, 2, 6301-6311.
78. Meltzer, R. S.; Feofilov, S. P.; Tissue, B.; Yuan, H. B., Dependence of fluorescence lifetimes of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> nanoparticles on the surrounding medium. *Physical Review B* 1999, 60, R14012-R14015.
79. Bhat, S. V.; Govindaraj, A.; Rao, C. N. R., Tuning the emission bands of nanophosphors through the refractive index of the medium. *Chemical Physics Letters* 2006, 422, 323-327.
80. Hreniak, D.; Doskocz, J.; Gluchowski, P.; Lisiecki, R.; Streck, W.; Vu, N.; Loc, D. X.; Anh, T. K.; Bettinelli, M.; Speghini, A., Enhancement of luminescence properties of Eu<sup>3+</sup>:YVO<sub>4</sub> in polymeric nanocomposites upon UV excitation. *Journal of Luminescence* 2011, 131, 473-476.
81. Morlat, S.; Mailhot, B.; Gonzalez, D.; Gardette, J.-L., Photo-oxidation of polypropylene/montmorillonite nanocomposites. 1. Influence of nanoclay and compatibilizing agent. *Chemistry of Materials* 2004, 16, 377-383.
82. Dintcheva, N. T.; Al-Malaika, S.; La Mantia, F. P., Effect of extrusion and photo-oxidation on polyethylene/clay nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability* 2009, 94, 1571-1588.
83. Qin, H.; Zhang, Z.; Feng, M.; Gong, F.; Zhang, S.; Yang, M., The influence of interlayer cations on the photo-oxidative degradation of polyethylene/montmorillonite composites. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 2004, 42, 3006-3012.
84. Diagne, M.; Guèye, M.; Dasilva, A.; Tidjani, A., Comparative photo-oxidation under natural and accelerated conditions of polypropylene nanocomposites produced by extrusion and injection molding. *Journal of Applied Polymer Science* 2007, 105, 3789-3793.
85. Mailhot, B.; Morlat, S.; Gardette, J.-L.; Boucard, S.; Duchet, J.; Gérard, J.-F., Photodegradation of polypropylene nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability* 2003, 82, 163-167.
86. Morlat-Therias, S.; Mailhot, B.; Gonzalez, D.; Gardette, J.-L., Photooxidation of polypropylene/montmorillonite nanocomposites. 2. Interactions with antioxidants. *Chemistry of Materials* 2005, 17, 1072-1078.
87. La Mantia, F. P.; Dintcheva, N. T.; Malatesta, V.; Pagani, F., Improvement of photo-stability of LLDPE-based nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability* 2006, 91, 3208-3213.
88. Morlat-Therias, S.; Fanton, E.; Gardette, J.-L.; Dintcheva, N. T.; La Mantia, F. P.; Malatesta, V., Photochemical stabilization of linear low-density polyethylene/clay nanocomposites: Towards durable nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability* 2008, 93, 1776-1780.
89. Gaume, J.; Rivaton, A.; Thérias, S.; Gardette, J.-L., Influence of nanoclays on the photochemical behaviour of poly(vinyl alcohol). *Polymer Degradation and Stability* 2012, 97, 488-495.
90. Leroux, F.; Meddar, L.; Mailhot, B.; Morlat-Therias, S.; Gardette, J.-L., Characterization and photooxidative behaviour of nanocomposites formed with polystyrene and LDHs organo-modified by monomer surfactant. *Polymer* 2005, 46, 3571-3578.
91. Lonkar, S. P.; Therias, S.; Caperaa, N.; Leroux, F.; Gardette, J.-L., Photooxidation of polypropylene/layered double hydroxide nanocomposites: Influence of intralamellar cations. *European Polymer Journal* 2010, 46, 1456-1464.
92. Zhu, H.; Feng, Y.; Tang, P.; Cui, G.; Evans, D. G.; Li, D.; Duan, X., Synthesis and UV absorption properties of aurintricarboxylic acid intercalated Zn-Al layered double hydroxides. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2011, 50, 13299-13303.
93. Bocchini, S.; Morlat-Therias, S.; Gardette, J. L.; Camino, G., Influence of nanodispersed hydrotalcite on polypropylene photooxidation. *European Polymer Journal* 2008, 44, 3473-3481.
94. Magagula, B.; Nhlapo, N.; Focke, W. W., Mn<sub>2</sub>Al-LDH- and Co<sub>2</sub>Al-LDH-stearate as photodegradants for LDPE film. *Polymer Degradation and Stability* 2009, 94, 947-954.
95. Iijima, S., Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* 1991, 354, 56-58.
96. Shi, X.; Jiang, B.; Wang, J.; Yang, Y., Influence of wall number and surface functionalization of carbon nanotubes on their antioxidant behavior in high density polyethylene. *Carbon* 2012, 50, 1005-1013.
97. Lonkar, S. P.; Kushwaha, O. S.; Leuteritz, A.; Heinrich, G.; Singh, R. P., Self photostabilizing UV-durable MWCNT/polymer nanocomposites. *RSC Advances* 2012, 2, 12255-12262.
98. Valadez-Gonzalez, A.; Cervantes-Uc, J. M.; Veleza, L., Mineral filler influence on the photo-oxidation of high density polyethylene: I. Accelerated UV chamber exposure test. *Polymer Degradation and Stability* 1999, 63, 253-260.
99. Morreale, M.; Dintcheva, N. T.; La Mantia, F. P., The role of filler type in the photo-oxidation behaviour of micro- and nano-filled polypropylene. *Polymer International* 2010, 60, 1107-1116.

100. Mishra, S.; Shimpi, N. G.; Mali, A. D., Investigation of photo-oxidative effect on morphology and degradation of mechanical and physical properties of nano CaCO<sub>3</sub> silicone rubber composites. *Polymers for Advanced Technologies* 2012, 23, 236-246.
101. Li, J.; Yang, R.; Yu, J.; Liu, Y., Natural photo-aging degradation of polypropylene nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability* 2008, 93, 84-89.
102. Grigoriadou, I.; Paraskevopoulos, K. M.; Chrissafis, K.; Pavlidou, E.; Stamkopoulos, T. G.; Bikiaris, D., Effect of different nanoparticles on HDPE UV stability. *Polymer Degradation and Stability* 2011, 96, 151-163.
103. Yang, R.; Christensen, P. A.; Egerton, T. A.; White, J. R., Degradation products formed during UV exposure of polyethylene-ZnO nano-composites. *Polymer Degradation and Stability* 2010, 95, 1533-1541.
104. Yang, R.; Li, Y.; Yu, J., Photo-stabilization of linear low density polyethylene by inorganic nanoparticles. *Polymer Degradation and Stability* 2005, 88, 168-174.
105. Therias, S.; Gardette, J. L., Unpublished results.
106. Nakayama, N.; Hayashi, T., Preparation and characterization of poly(l-lactic acid)/TiO<sub>2</sub> nanoparticle nanocomposite films with high transparency and efficient photodegradability. *Polymer Degradation and Stability* 2007, 92, 1255-1264.
107. Therias, S.; Larché, J.-F.; Bussière, P.-O.; Gardette, J.-L.; Murariu, M.; Dubois, P., Photochemical behavior of polylactide/ZnO nanocomposite films. *Biomacromolecules* 2012, 13, 3283-3291.
108. Man, C.; Zhang, C.; Liu, Y.; Wang, W.; Ren, W.; Jiang, L.; Reisdorffer, F.; Nguyen, T. P.; Dan, Y., Poly (lactic acid)/titanium dioxide composites: Preparation and performance under ultraviolet irradiation. *Polymer Degradation and Stability* 2012, 97, 856-862.
109. Liu, Z.; Jin, J.; Chen, S.; Zhang, J., Effect of crystal form and particle size of titanium dioxide on the photodegradation behaviour of ethylene-vinyl acetate copolymer/low density polyethylene composite. *Polymer Degradation and Stability* 2011, 96, 43-50.
110. <http://scientificpolymer.com/shop/ethylenevinyl-acetate-copolymers-4/>.
111. <http://scientificpolymer.com/shop/polymethyl-methacrylate-21/>.
112. Cruz Santiago, L. A., Synthèse du système de Ln<sub>3</sub>BO<sub>6</sub>:Eu<sup>3+</sup> (Ln = Y et Gd). Méthodes Pechini et hydrothermales. *Stage de Master* Octobre-Décembre 2010.
113. Lemaire, J.; Arnaud, R.; Gardette, J. L., Aging of polymers. Principles of the study of photoaging. *Revue générale du caoutchouc et des plastiques* 1981, 613, 87-92.
114. Hartmann, W. K.; Sapharishi, N.; Yang, X. Y.; Mitra, G.; Soman, G., Characterization and analysis of thermal denaturation of antibodies by size exclusion high-performance liquid chromatography with quadruple detection. *Analytical Biochemistry* 2004, 325, 227-239.
115. Leamen, M. J.; McManus, N. T.; Penlidis, A., Refractive index increment (dn/dc) using GPC for the  $\alpha$ -methyl styrene/methyl methacrylate copolymer at 670 nm in tetrahydrofuran. *Journal of Applied Polymer Science* 2004, 94, 2545-2547.
116. Dahmouche, K.; Santilli, C. V.; Pulcinelli, S. H.; Craievich, A. F., Small-Angle X-ray Scattering Study of Sol-Gel-Derived Siloxane-PEG and Siloxane-PPG Hybrid Materials. *The Journal of Physical Chemistry B* 1999, 103, 4937-4942.
117. Kamiyama, Y.; Hiroshima, T.; Isobe, T.; Koizuka, T.; Takashima, S., Photostability of YAG:Ce<sup>3+</sup> nanophosphors synthesized by glycothermal method. *Journal of The Electrochemical Society* 2010, 157, J149-J154.
118. Bernoux, F.; Piel, J.-P.; Castellon, B.; Defranoux, C.; Lecat, J.-H.; Boher, P.; Stehle, J.-L., Ellipsométrie Théorie. *Techniques de l'ingénieur Métrologie optique et photonique* 2003, base documentaire : TIB143DUO.
119. Fujiwara, H., *Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications*; Wiley, 2007.
120. Tompkins, H. G.; Irene, E. A., Handbook of Ellipsometry. In *Handbook of Ellipsometry*, Irene, H. G. T. A., Ed. William Andrew Publishing: Norwich, NY, 2005; pp xv-xvi.
121. Shi, X.; Jin, J.; Chen, S.; Zhang, J., Multiple melting and partial miscibility of ethylene-vinyl acetate copolymer/low density polyethylene blends. *Journal of Applied Polymer Science* 2009, 113, 2863-2871.
122. Wang, Y.; Zhang, L.; Zhou, S.; Huang, D.; Gao, S.; Gong, M.; Li, Y., Influence of processing condition and HA content on the crystallization behavior of HA-filled EVA biocomposite. *Polymer Engineering & Science* 2011, 51, 341-346.
123. Brandrup J, I. E., Grulke EA, *Polymer Handbook*. New York: John Wiley & Sons inc.: 1999.
124. Xiong, M.; You, B.; Zhou, S.; Wu, L., Study on acrylic resin/titania organic-inorganic hybrid materials prepared by the sol-gel process. *Polymer* 2004, 45, 2967-2976.

125. Bin Anooz, S.; Schwarzkopf, J.; Dirsyte, R.; Agócs, E.; Petrik, P.; Kwasniewski, A.; Wagner, G.; Fornari, R., Spectroscopic ellipsometry studies on the optical constants of  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}:\text{xNa}$  thin films grown by metal-organic chemical vapor deposition. *Thin Solid Films* 2011, 519, 3782-3788.
126. Zhao, Z.; Zuo, J.; Ding, Z., Pressure effect on optical properties and structure stability of  $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$  hollow spheres. *Journal of Rare Earths* 2010, 28, Supplement 1, 254-257.
127. Chen, S.; Zhang, J.; Su, J., Effect of hot air aging on the properties of ethylene-vinyl acetate copolymer and ethylene-acrylic acid copolymer blends. *Journal of Applied Polymer Science* 2009, 112, 1166-1174.
128. Chen, G.; Haire, R. G.; Peterson, J. R., Effect of pressure on amorphous  $\text{Eu}(\text{OH})_3$ : A luminescence study. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 1995, 56, 1095-1100.
129. Dai, R.; Wang, Z.; Zhang, Z.; Ding, Z., Photoluminescence study of  $\text{SiO}_2$  coated  $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$  core-shells under high pressure. *Journal of Rare Earths* 2010, 28, Supplement 1, 241-245.
130. Subrahmanyam, H. N.; Subramanyam, S. V., Thermal expansion of irradiated poly(methyl methacrylate). *Polymer* 1987, 28, 1331-1333.
131. Cauchy and related empirical dispersion formulae for transparent materials. *Horiba Jobin Yvon Technical Note 14*.
132. New Amorphous dispersion formula. *Horiba Jobin Yvon Technical Note 12*.





**Résumé** – Les lampes à LEDs s'imposent comme la solution d'avenir pour l'éclairage vert de demain. Malgré des durées de vie annoncées par les constructeurs supérieures à 50 000h, une dérive prématurée de la qualité colorimétrique a été constatée. Ce travail de thèse porte sur l'influence de la photodégradation sur les propriétés optiques de l'un des composants d'un module LED : le composite luminescent qui est associé à la puce semi-conductrice. Des composites luminescents ont été élaborés à partir d'une matrice polymère (EVA ou PMMA) et d'un luminophore inorganique :  $Y_3BO_6 : 15\% Eu^{3+}$ . L'évolution des propriétés physico-chimiques et optiques de ces composites a été étudiée sous irradiation dans des conditions accélérées ( $\lambda > 300$  nm) et dans les conditions d'usage (LED UV,  $\lambda = 365$  nm). Le luminophore n'a pas montré d'effet pro-dégradant sur la photooxydation du polymère. Une perte des propriétés optiques du composite sous l'effet de la photodégradation du polymère a été mise en évidence dans le cas de la matrice EVA. L'évolution des paramètres photométriques de la lumière émise par les composites luminescents au cours du photovieillissement a pu être reliée à l'accumulation des photoproduits dans les films. En revanche, pour les composites PMMA/luminophore, la structure chimique et les propriétés optiques de ces composites ne sont pas modifiés pour des durées de photovieillissement accélérés de 4000h.

**Mots-clefs** – LED, composites luminescents, photodégradation, paramètres photométriques, EVA, PMMA,  $Y_3BO_6$

---

**Abstract** – Phosphor-converted LEDs are emerging as an eco-friendly solution for the next generation lighting. Despite lifetimes claimed over 50 000h, a loss of the optical properties was noticed. This work focuses on the influence of photodegradation of the materials on the optical properties of the polymer/phosphor composite that is used to encapsulate the semiconductor chip. Luminescent composites were made from a polymer matrix (EVA or PMMA) and an inorganic phosphor:  $Y_3BO_6 : 15\% Eu^{3+}$ . The evolution of physical, chemical and optical properties of these composites was investigated under irradiation in accelerated conditions ( $\lambda > 300$  nm) and in the use conditions of UV LED ( $\lambda = 365$  nm). The phosphor showed no pro-degrading effect on the photooxidation of the polymer. A loss of the optical properties of the composite was observed and ascribed to the photodegradation of the polymer in the case of the EVA matrix. The evolution of photometric parameters of the emitted light by the luminescent composite during photoaging can be attributed to the accumulation of photoproducts in films. However, for PMMA/phosphor composites, the chemical structure and optical properties of such composites are kept for accelerated photoaging time up to 4000h.

**Keyword** – LED, luminescent composite, photodegradation, photometric parameter, EVA, PMMA,  $Y_3BO_6$