



**HAL**  
open science

# Nouvelle génération de luminophores pour l'éclairage par LED

Pauline Burner

► **To cite this version:**

Pauline Burner. Nouvelle génération de luminophores pour l'éclairage par LED. Energie électrique. Université Grenoble Alpes, 2016. Français. NNT : 2016GREAI064 . tel-01599959

**HAL Id: tel-01599959**

**<https://theses.hal.science/tel-01599959>**

Submitted on 2 Oct 2017

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

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

## THÈSE

Pour obtenir le grade de

### **DOCTEUR DE LA COMMUNAUTE UNIVERSITE GRENOBLE ALPES**

Spécialité : **Matériaux, Mécanique, Génie civil, Electrochimie**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

**Pauline BURNER**

Thèse dirigée par **Isabelle GAUTIER-LUNEAU** et  
codirigée par **Alain IBANEZ**

préparée au sein de l'**Institut Néel, CNRS**  
dans l'**École Doctorale I-MEP2**

## **Nouvelle génération de luminophores pour l'éclairage par LED**

Thèse soutenue publiquement le **20 octobre 2016**,  
devant le jury composé de :

**Monsieur Mathieu ALLIX**

Chargé de Recherche au CNRS, CEMHTI, Orléans, Rapporteur

**Monsieur Rachid MAHIOU**

Directeur de Recherche au CNRS, ICCF, Clermont-Ferrand, Rapporteur

**Monsieur Stéphane JOBIC**

Directeur de Recherche au CNRS, IMN, Nantes, Président

**Madame Marie-Joëlle MENU**

Professeur à l'Université Toulouse 3, CIRIMAT, Examinatrice

**Monsieur Bruno VIANA**

Directeur de Recherche au CNRS, IRCP, Paris, Examineur

**Madame Isabelle GAUTIER-LUNEAU**

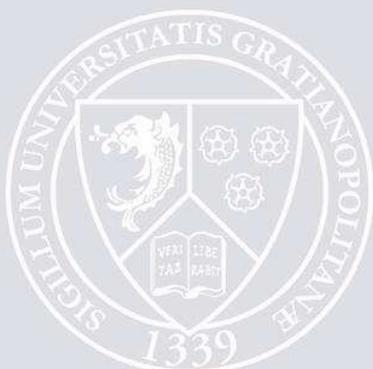
Professeur à l'Université Grenoble Alpes, Institut Néel, Directrice de thèse

**Monsieur Alain IBANEZ**

Directeur de Recherche au CNRS, Institut Néel, Grenoble, Directeur de thèse

**Monsieur Vincent MAUREL**

Chercheur au CEA, INAC, Grenoble, Invité



## Résumé

L'éclairage par « LEDs blanches » est devenu un enjeu majeur afin d'élaborer des dispositifs à bas coûts, produisant une lumière confortable pour l'œil en évitant de forte composante bleue nocive pour la vue et la santé. A l'Institut Néel, nous développons un nouveau type de luminophore à base de poudres d'aluminoborate d'yttrium. Le caractère innovant de ces poudres est de produire une large bande d'émission dans l'ensemble du spectre visible, à partir de défauts structuraux présents dans la matrice amorphe. Ainsi ces luminophores permettraient de générer un éclairage blanc sous l'excitation de LED émettant dans le proche UV (370-390 nm). De plus, ces matériaux n'ont pas de lanthanides, ce qui réduit leur coût.

Les luminophores d'aluminoborate d'yttrium ont dans un premier temps été préparés par la méthode des précurseurs polymériques, impliquant plusieurs étapes de recuits sous atmosphères contrôlées à des températures relativement élevées (700-740°C). Le travail de thèse a porté dans un premier temps sur la mise au point de la synthèse par voie sol-gel. Ces travaux ont permis de réduire simultanément les durées du procédé et les températures des traitements thermiques (450-650°C), ainsi que la perte de masse globale par décomposition des fonctions organiques des précurseurs.

Par analyses thermiques (ATD, ATG) couplée à la spectrométrie de masse et RMN  $^{13}\text{C}$ , nous avons caractérisé la présence de résidus carbonés dans les poudres lorsqu'elles présentent de la luminescence. Néanmoins, une partie de ces résidus carbonés se trouvent sous forme de carbones pyrolytiques (carbones aromatiques) qui entraînent une réabsorption partielle de la luminescence émise dans le visible, entraînant ainsi une diminution de l'intensité d'émission. Les caractérisations structurales (DRX, FTIR, RMN) menées sur les poudres ont montré que la première phase cristalline apparaissant pour les deux méthodes de synthèse est une phase d'aluminoborate  $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ . L'étude par Fonction de Distribution de Paires (PDF) montre que la matrice aluminoborate amorphe présente un ordre local proche de la phase  $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ , à savoir une organisation tridimensionnelle cyclique de métaux pontés par des ligands oxo ou hydroxo. D'autre part, sur la base des résultats RMN  $^{13}\text{C}$ , l'yttrium semble garder dans sa sphère de coordination des ligands propionates jusqu'aux hautes températures. Par ailleurs, la présence d'espèces radicalaires dans les poudres luminescentes a été mise en évidence par résonance paramagnétique électronique. Un ensemble de mesures à différentes fréquences, en mode continu et pulsé, ont permis d'attribuer ces espèces à des radicaux carbonés. Les études de photoluminescence non-résolues et résolues en temps, couplées à des analyses de thermoluminescence ont mis en évidence la présence de plusieurs espèces luminescentes présentant essentiellement des propriétés de fluorescence (durée de vie de quelques ns) mais aussi une très faible part de phosphorescence (durée de vie de la ms à plusieurs s). Les poudres synthétisées par voie sol-gel présentent un rendement quantique interne d'environ 30 %.

Aux vues des différentes analyses, les poudres luminescentes synthétisées par voie sol-gel semblent contenir deux types de résidus carbonés : l'un à l'origine des propriétés de

photoluminescence et l'autre défavorable (carbones pyrolytiques piégés) car absorbant partiellement l'émission de luminescence. En conclusion, nous proposons un mécanisme de photoluminescence extrinsèque, basé sur des centres carbonés dispersés au sein de la matrice minérale, favorisant majoritairement la fluorescence dans le bleu (bande centrée vers 430 nm) et dans le vert (bande centrée vers 500 nm) mais aussi une faible proportion de phosphorescence émettant dans la même gamme de longueurs d'onde.

## Abstract

White solid state lighting is recognized as a major disruptive technology with an urgent need of low cost prices, associated with good color quality, comfortable for eyes, by reducing the bluish harmful contribution of “cold” lighting. At Néel Institute, we develop a new type of phosphors based on yttrium aluminoborate powders. These innovating powders exhibit a large emission band on the whole visible range, arising from structural defects in the amorphous matrix. Thus, with a single phosphor, one can generate warm white lighting through the excitation of LEDs emitting in the near UV (370-390 nm). Moreover, these phosphors don't possess lanthanides, making them less expensive.

The powders synthesized by *chimie douce* routes, are annealed under controlled atmosphere. The yttrium aluminoborate phosphors were first prepared by the polymeric precursor method. This synthesis road involved several steps and relatively high annealing temperatures (700-740°C). This thesis was focused on the sol-gel synthesis method. By this work, the duration process, the annealing temperature (450°C-650°C), and the global mass loss incoming from the organic precursors decomposition were significantly reduced.

Thermal analysis (TDA-TG) coupled with mass spectrometry and  $^{13}\text{C}$  RNM show residual carbon groups in luminescent powders. Nevertheless, one part of the residual carbons is pyrolytic carbon (aromatic carbon), which leads to partial re-absorption of the visible emitted luminescence, and thus induces a decrease of the emission intensity.

The structural characterizations of yttrium aluminoborate powders (XRD, FTIR, NMR) show that  $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$  aluminoborate phase, is the first appearing crystalline phase during the increase of calcination temperature. The Pair Distribution Function (PDF) study demonstrates that amorphous aluminoborate matrix exhibits a short-range ordering close to  $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$  phase: a cyclic tridimensional organization of metal bridges by oxo or hydroxo ligands. On the other hand, based on  $^{13}\text{C}$  NMR results, yttrium seems to conserve propionate ligands in its coordination sphere until high temperature. Otherwise, the presence of radical species was evidenced in luminescent powders by electronic paramagnetic resonance. A set of measurements performed at different frequencies, in continuous and pulsed modes, allows attributing that species to carbon radicals. The presence of several luminescence species exhibiting essentially fluorescence properties (ns life time) and very weak phosphorescence emission (ms and s lifetime) was shown by the mean of photoluminescence studies steady-state and time resolved coupled with thermoluminescence analysis. The powders synthesized by sol-method exhibit a 30 % internal quantum yield.

Thanks to the different characterizations, luminescent powders synthesized by the sol-gel route seem to contain two types of residual carbons: one at the origin of the luminescence properties while the other, pyrolytic carbon, is damaging as it absorbs partially the luminescence emission. To conclude, we suggest an extrinsic mechanism for the photoluminescence, which is based on carbon centers dispersed inside the mineral matrix, favoring mainly fluorescence in blue (430 nm) and green emissions (500 nm) associated with a weak phosphorescence emission in the same emission range.

# Table des matières

Remerciements.....	7
Liste des abréviations .....	9
Introduction générale .....	11
Chapitre I : Contexte, état de l'art et motivations .....	13
1. Introduction.....	13
2. L'éclairage.....	13
2.1. Un peu d'histoire .....	13
2.2. Principe de fonctionnement d'une diode électroluminescente (LED).....	15
2.3. Avantages de l'éclairage à base de LED .....	17
3. Paramètres photométriques.....	18
4. Lumière et santé .....	19
5. Eclairage blanc à base de LED .....	19
5.1. Dispositifs uniquement constitués de LED.....	19
5.2. Dispositifs à base d'une LED recouverte d'un ou plusieurs luminophores (pc-LED).....	20
5.3. Caractéristiques attendues pour un luminophore pour l'éclairage .....	22
6. La luminescence.....	23
6.1. Dans les matériaux luminescents solides .....	23
6.2. La luminescence moléculaire.....	26
7. Luminophores basés sur les défauts structuraux .....	28
7.1. Composés cristallins.....	28
7.2. Matériaux amorphes.....	29
8. Une nouvelle famille de luminophores : Alumino Borate d'Yttrium (YAB) vitreux.....	33
8.1. Les verres d'alumino borates et le système ternaire $Y_2O_3-Al_2O_3-B_2O_3$ .....	33

8.2. Poudres de YAB vitreuses synthétisées par la méthode des précurseurs polymériques (PP).....	35
Bibliographie.....	39
<b>Chapitre II : Elaboration par voie sol-gel .....</b>	<b>47</b>
1. Introduction.....	47
2. Synthèse de poudres de YAB par voie sol-gel à partir du nitrate d'yttrium .....	48
2.1. Introduction au procédé sol-gel.....	48
2.2. Protocole de synthèse .....	49
2.3. Traitements thermiques .....	50
2.4. Influence des paramètres de synthèse.....	58
2.5. Etude et influence de la taille des grains sur les propriétés de PL.....	62
3. Synthèse de poudres de YAB par voie sol-gel à partir uniquement d'alcoxydes .....	64
3.1. Protocole de synthèse .....	64
3.2. Traitements thermiques .....	65
3.3. Influence des paramètres de synthèse.....	69
4. Synthèse de poudres amorphes de compositions chimiques différentes.....	70
4.1. Le système pseudo-binaire $Al_2O_3-B_2O_3$ .....	70
4.2. Le système pseudo-binaire $Y_2O_3-B_2O_3$ .....	74
5. Conclusion .....	76
Bibliographie.....	78
<b>Chapitre III : Caractérisations physico-chimiques .....</b>	<b>80</b>
1. Introduction.....	80
2. Etude de l'évolution des poudres de YAB SG-n au cours de la synthèse et des traitements thermiques.....	80
2.1. Étude structurale par DRX sur monocristal de $[Y(prop)_2(NO_3)(H_2O)]$ .....	80
2.2. Spectroscopie FTIR des poudres de YAB SG-n au cours du traitement thermique.....	82
2.3. Analyses RMN $^{13}C$ des poudres de YAB SG-n au cours du traitement thermique .....	84
2.4. Etudes structurales de poudres YAB SG-n en fonction du traitement thermique .....	93
2.5. Etudes structurales de l'ordre local des poudres de borate d'aluminium par la Fonction de Distribution de Paires (PDF) .....	99
3. Etude des défauts structuraux présents dans les échantillons vitreux.....	103
3.1. Analyses de RPE continue et pulsée sur des poudres YAB SG-n calcinées à différentes températures.....	103

3.2.	Influence de la nature de l'acide carboxylique sur les espèces paramagnétiques.....	110
3.3.	Analyses de RPE continue sur les poudres synthétisées par voie tout alcoxyde, YAB SG-a .....	118
3.4.	Comparaison avec les poudres de YAB PP (analyses de RPE continue) .....	121
3.5.	Analyses RPE continues et pulsées des poudres de borate d'aluminium et de borate d'yttrium .....	122
3.6.	Analyses de RPE continue sous excitation UV .....	125
4.	Discussions et conclusions sur l'évolution structurale et chimique des poudres d'aluminoborate au cours des traitements thermiques.....	126
4.1.	Evolution en fonction de la température entre 70°C et 250°C.....	126
4.2.	Evolution en fonction de la température entre 450°C et 700°C.....	127
4.3.	Evolution en fonction de la température au-delà de 700°C .....	129
	Bibliographie.....	130
<b>Chapitre IV : Caractérisations de la luminescence .....</b>		<b>133</b>
1.	Introduction.....	133
2.	Caractéristiques de PL des poudres de YAB SG .....	133
2.1.	Caractérisations des propriétés de PL des poudres YAB SG-n et YAB SG-a.....	133
2.2.	Comparaison des propriétés de PL de poudres de YAB synthétisées par voie PP et par voie SG.....	142
3.	Caractérisations des propriétés de PL de poudres de borate d'aluminium et de borate d'yttrium .....	146
3.1.	Spectres de réflectance diffuse et d'excitation des poudres borates d'aluminium et d'yttrium .....	146
3.2.	Spectres d'émission de poudres de borate d'aluminium et de borate d'yttrium calcinées à 450°C ( $\lambda_{exc} = 254 \text{ nm}$ et $365 \text{ nm}$ ) .....	147
3.3.	Mesures de rendement quantique interne et de colorimétrie des poudres de borate d'aluminium et d'yttrium .....	147
4.	Photoluminescence résolue en temps .....	148
4.1.	Introduction à l'étude de la photoluminescence résolue en temps .....	148
4.2.	Caractéristiques de PL aux temps très courts (ns) .....	149
4.3.	Caractérisation de la PL aux temps longs (s) .....	150
5.	Etude du phénomène de luminescence stimulée thermiquement (TL) et de la luminescence persistante .....	152
5.1.	Introduction sur les mesures de luminescence stimulées thermiquement.....	153

5.2. Spectres de TL des différents échantillons.....	154
5.3. Attribution de l'origine du phénomène de phosphorescence.....	156
6. Discussion sur les différences de rendement quantiques entre les poudres obtenues par la voie des précurseurs polymériques et par la voie sol-gel.....	157
7. Origine de la PL.....	158
8. Conclusions .....	161
Bibliographie.....	163
<b>Conclusions et perspectives .....</b>	<b>166</b>
Conclusions générales.....	166
Perspectives .....	169
<b>Annexe 1 .....</b>	<b>171</b>
Spectrométrie de masse .....	171
Analyses thermiques de composés YAB synthétisés par voie PP .....	172
Analyse de la distribution en taille des grains de YAB SG-n.....	173
Analyses thermiques selon taille des grains de YAB SG-n .....	174
<b>Annexe 2 : Etudes structurales par rayonnement X.....</b>	<b>178</b>
Diffraction des rayons X sur poudre.....	178
PDRX du précipité formé au cours de la synthèse de YAB SG-n .....	178
PDRX des différentes phases cristallines apparaissant au cours de la calcination dans les échantillons YAB SG-a, AB et YB.....	179
PDRX des propionates d'yttrium .....	180
Étude structurale par DRX sur monocristal de $[Y(prop)_2(NO_3)(H_2O)]$ .....	181
Etudes structurales par la Fonction de Distribution de Paires (PDF) .....	184
<b>Annexe 3 : La spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire.....</b>	<b>187</b>
La technique de découplage du proton à forte puissance (High Power DECOUPLING, HPDEC) ..	190
La méthode de verrouillage de champ (ou <i>Spin Locking</i> ).....	191
La méthode de polarisation croisée appliquée aux $^{13}C$ ( <i>Cross Polarisation, CP</i> ).....	192
La technique d'élimination des bandes de rotation par interruption temporaire du déplacement chimique ( <i>Sideband Elimination by Temporary Interruption of the Chemical Shift, SELTICS</i> )....	192
La méthode de Déphasage Dipolaire (DD) (ou NQS , <i>Non Quaternary Suppression</i> ).....	193

Conditions expérimentales .....	194
Identification des raies d'un spectre de RMN <sup>13</sup> C d'une résine sèche de YAB SG-n à l'aide des différentes techniques de RMN du solide : HPCEC, SELTICS, DD et CPMAS.....	194
Identification des raies d'un spectre de RMN <sup>13</sup> C CPMAS d'une poudre de YAB SG-n calcinée à 450°C.....	197
<b>Annexe 4 : La spectroscopie de Résonance Paramagnétique Electronique.....</b>	<b>199</b>
RPE à onde impulsionnelle.....	203
La technique de RPE impulsionnelle ENDOR (Electron Nuclear Double Resonance).....	203
La technique de RPE impulsionnelle HYSCORE ( <i>Hyperfine Sublevel Correlation Spectroscopy</i> ) .....	203
Conditions expérimentales des différentes analyses RPE.....	206
Spectres HYSCORE d'une poudre de YAB PP pyrolysée à 700°C puis calcinée à 740°C.....	207
Comparaison du spectre YAB SG-a calciné à 450°C avec des centres BOHC.....	208
<b>Annexe 5 : Spectroscopie optique de photoluminescence.....</b>	<b>210</b>
La spectroscopie optique de photoluminescence continue en temps.....	210
Mesures qualitatives des spectres d'émission sous excitation à 385 nm avec le spectrophotomètre n°1.....	210
Mesures des spectres d'émission sous excitation à 254 nm avec le spectrophotomètre n°2. ...	210
Mesures des spectres d'excitation et d'émission pour une excitation variable entre 260 nm et 405 nm avec le spectrophotomètre n°3.....	212
Mesures de réflectance diffuse .....	212
Mesure de rendement quantique interne à l'aide d'une sphère d'intégration .....	214
Mesure des coordonnées trichromatiques.....	216
Mesures de PL résolues en temps .....	217
Aux temps courts (ns) .....	218
Aux temps longs (s).....	218
Luminescence stimulée thermiquement (TL).....	219
Spectres d'excitation et d'émission des poudres AB et YB calcinées à 450°C.....	220
Déclins de luminescence des échantillons de YAB PP.....	221
Aux temps courts (s).....	222
Aux temps longs (s).....	222



# Remerciements

Cette thèse a été une expérience dense et intense au cours de laquelle j'ai beaucoup appris scientifiquement mais également sur moi-même. Ce travail a été riche et fructueux grâce à la participation de nombreuses personnes.

En premier lieu, je souhaite remercier mes directeurs de thèse, Isabelle Gautier-Luneau et Alain Ibanez, qui singulièrement m'ont encadrée, aidée et soutenue tout au long de ces trois ans. Je leur suis extrêmement reconnaissante pour la confiance qu'ils m'ont accordée en me proposant de travailler avec eux pour le stage de M2, puis pour continuer l'aventure en thèse. J'ai apprécié leur présence et réactivité dans les moments clés, grâce à leur écoute et compréhension.

La collaboration des chercheurs de l'INAC au CEA à Grenoble a été indispensable. Je tiens tout particulièrement à adresser ma reconnaissance à Vincent Maurel et Michel Bardet pour le temps et l'investissement consacrés à mes échantillons, mon apprentissage de leurs techniques si puissantes mais si complexes, nos échanges, leurs retours sur mon manuscrit et leurs encouragements. L'investissement sincère de Vincent dans le projet dès notre rencontre a été une source de motivation supplémentaire. Mes remerciements également à Jean-Marie Mouesca et Serge Gambarelli pour les calculs DFT et l'accueil dans le laboratoire.

Ce travail a également été mené en collaboration avec Atul Sontake, Bruno Viana, Alban Ferrier et la participation de Patrick Aschehoug de l'Institut de Recherche de Chimie Paris. Je souhaite leur exprimer ma gratitude. En effet, ils ont toujours su m'accueillir avec gentillesse et chaleur pour des mesures d'optiques et m'ont prodigué des conseils avisés. Atul thanks a lot for your investment, your characterizations, our work together, and our discussions. Je suis particulièrement reconnaissante à Bruno de s'être rendu disponible pour des retours et corrections sur mon travail, et d'avoir accepté la fonction d'examineur.

Je tenais à remercier une nouvelle fois mes encadrants qui m'ont donné la possibilité de partir au Brésil à l'Université Fédérale de Goiás pour une campagne de mesures d'optique. J'ai ainsi pu travailler aux côtés de Lauro J. Q. Maia sur des équipements de qualité dans un laboratoire jeune et dynamique. Lauro, Tatiane merci pour l'accueil, l'aide, et les moments de convivialité. Lors de ce séjour à Goiânia, j'ai ainsi pu revoir Vinicius F. Guimarães dont j'ai pris la suite dans ce projet de recherche sur les luminophores à base d'aluminoborate. Je le remercie grandement pour la confiance, l'accueil en stage en M2, les connaissances et techniques qu'il m'a transmises.

Je suis extrêmement reconnaissante aux nombreuses personnes présentes au quotidien à l'Institut Néel pour leur support technique et scientifique : Marine Liotaud, Mathieu Salaün, Christophe Bouchard, Rémi Bruyère, Muriel Legendre, Isabelle Gélard, Laurent Joubert, Philippe Plaindoux, Sabine Douillet.

Merci à Wei Xin, Klaasjan Maas, Mélissa Kaufling et Maxime Gondrexon, « petites mains » de passage pour quelques semaines dont le bon travail et l'autonomie ont permis de faire avancer le projet, et personnellement de prendre du recul sur mon travail de recherche.

Je remercie le Ministère de l'Enseignement Supérieur de la Recherche qui a financé cette thèse ainsi que l'Agence Nationale de la Recherche qui soutient le projet LUMINOPHOR LED depuis janvier 2015.

Je souhaite adresser ma gratitude à Rachid Maihou pour avoir accepté de rapporter mon travail et d'avoir relu mon manuscrit avec autant d'attention. De même, je suis particulièrement reconnaissante à Mathieu Allix de l'intérêt qu'il a manifesté à l'égard de cette recherche en s'engageant à être rapporteur.

Pour finir, je remercie toutes les personnes de l'Institut Néel qui ont rendu les choses si gaies jour après jour : Elodie, fidèle collègue de bureau devenue amie, Marine pour toutes nos discussions et ton soutien sans failles, Cyril qui nous a permis de dédramatiser la thèse, Christophe à l'écoute, disponible et de bon conseil, Véronique pour sa bonté et sa façon d'être, Stéphanie pour son altruisme et sa disponibilité, Géraldine pour son intelligence, sa gentillesse et son tact, Céline qui sait souvent trouver les mots justes, Xavier pour ses retours sur ma pré-soutenance et son positivisme, Khalil et Justin pour leur gentillesse et leur écoute, Sydney pour son dynamisme et son amitié, Adrien, Mehdi, Anne qui nous ont ouvert la voie ...

Sans oublier mes proches, ainsi qu'Edith pour ses relectures, Meriam, ma voisine et confidente de galère, et Céline pour son éternel enchantement et ses accueils à Paris !

Cette aventure n'aurait pas eu une fin aussi positive sans l'amour, l'aide et le soutien inconditionnel de mon aujourd'hui époux, Alexandre. Merci d'avoir toujours su trouver les mots et les idées pour m'encourager, d'être toujours présent et positif.

Trois ans, c'est long et tellement rapide à la fois... J'ai sûrement oublié des personnes, je m'en excuse car toutes les pierres ont été essentielles pour mener ce travail jusqu'au bout.

## Liste des abréviations

AB : Borate d'Aluminium

acac : ligand  $C_5H_7O_2^-$

ATD : Analyse Thermique Différentielle

ATG : Analyse Thermique Gravimétrique

BC : Bande de Conduction

BI : Bande Interdite

BV : Bande de Valence

CPMAS : *Cross Polarisation Magic-Angle Spinning*

DFT : *Density Functional Theory*

$E_g$  : *Band gap*

ENDOR : *Electron Nuclear Double Resonance*

eq. : équivalents

ES : Etat excité (*Excited State*)

FTIR : *Fourier Transformed Infra-Red spectroscopy*

GS : Etat fondamental (*Ground State*)

h : taux d'hydrolyse

$h^+$  : trou

HPDEC : *High Power DEcoupling*

HYSORE : *Hyperfine Sublevel Correlation Spectroscopy*

LED : *Light Emitting Diode*

pc-LED : *phosphor converted-Light Emitting Diode*

PDF : Fonction de Distribution de Paires

PDRX : Diffraction des Rayons X sur Poudre

P<sub>e</sub> : Piège à électrons

P<sub>h+</sub> : Piège à trou

PL : PhotoLuminescence

PP : Précurseurs Polymériques

prop : ligand C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>

RMN : Résonance Magnétique Nucléaire

RPE : Résonance Paramagnétique Electronique

SG : Sol-Gel

SM : Spectrométrie de Masse

T<sub>Cal</sub> : Température de calcination (traitement thermique sous O<sub>2</sub>)

YAB : matériau dont la stœchiométrie est proche de YAl<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>

YAB SG-a : matériau dont la stœchiométrie est proche de YAl<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> synthétisé par la méthode sol-gel avec uniquement de alcoxydes pour précurseurs

YAB SG-n : matériau dont la stœchiométrie est proche de YAl<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> synthétisé par la méthode sol-gel modifiée avec un sel de nitrate d'yttrium

YB : Borate d'Yttrium

# Introduction générale

Une grande révolution est aujourd'hui en marche dans le domaine de l'éclairage. Les dispositifs, dominés au siècle dernier par les lampes à incandescence, à décharge haute pression et les tubes fluorescents sont remplacés progressivement par les diodes électroluminescence (LED pour *Light Emitting Diode*). En effet, au début des années 90, Nakamura et ses collaborateurs réussirent le développement de la première LED bleue. Depuis, des progrès fulgurants dans le domaine de la recherche et du développement ont eu lieu qui permirent d'améliorer l'efficacité lumineuse des dispositifs. Cette technologie s'impose aujourd'hui comme la nouvelle source d'éclairage du XXI<sup>ème</sup> permettant de réduire considérablement la consommation d'énergie dédiée à l'éclairage. En effet, le département de l'énergie américain estime qu'en 2030, 84 % des sources d'éclairage seront basées sur l'éclairage tout solide, ce qui permettra de réduire de 40 % la consommation annuelle d'énergie dédiée à l'éclairage. Les objectifs sont de fabriquer des technologies d'éclairage tout solide peu énergivores, avec des durées de vie longues, à faibles coûts, avec des efficacités globales des dispositifs élevées (d'au moins 70 %) et de bonnes qualités de lumière émise (confortable pour l'œil avec un bon rendu des couleurs).

Pour atteindre ces objectifs, il est nécessaire de continuer la recherche de matériaux qui permettront de réduire les coûts de production, en utilisant des éléments abondants et non toxiques, *via* des procédés de fabrication simples, limitant au maximum l'impact environnemental (dispositifs éco-efficients).

Dans ce contexte, l'objectif de cette thèse est le développement d'une nouvelle famille de luminophores pour les dispositifs d'éclairage tout solide, basés sur une excitation par LED dans le proche UV (360-400 nm). Ces phosphores sont des poudres vitreuses d'aluminoborates d'yttrium (YAB) dont la composition est proche de la stœchiométrie du cristal de  $YAl_3(BO_3)_4$ . Les poudres amorphes de YAB, synthétisées sans lanthanides, présentent une large bande d'émission de photoluminescence (PL) dans le visible grâce à des défauts structuraux. Cette nouvelle famille de luminophore préparée par un procédé peu coûteux (synthèse par voie liquide avec des traitements thermiques à basses températures), pourrait-être intégrée dans des dispositifs d'éclairage, pc-LEDs, où la LED émettant dans le proche UV est recouverte d'un luminophore qui convertit l'émission de la puce en lumière visible.

Cette recherche a commencé il y a quelques années lorsque notre équipe à l'Institut Néel (CNRS-Grenoble) a étudié en collaboration avec l'Institut de Physique de l'université de Sao Paulo (Instituto de Fisica de Sao Carlos, IFSC, Brésil) la préparation, par chimie douce de films minces d'aluminoborates d'yttrium dopés par des ions de terres rares pour l'élaboration de couches minces pour des applications d'amplification en optique guidée. Au cours de ces travaux, la découverte des propriétés de luminescence de la matrice hôte a été à l'origine de la thèse précédente réalisée par V. Guimarães. Cette dernière a porté sur l'élaboration de poudres

vitreuses de YAB par la voie des précurseurs polymériques (PP), procédé multi-étapes, qui conduit à des poudres luminescentes grâce à des défauts structuraux (centres paramagnétiques observés par résonance paramagnétique électronique). Les poudres vitreuses de YAB obtenues présentent des rendements quantiques internes élevés, très prometteurs pour des applications. C'est dans ce contexte que s'inscrit cette thèse afin de développer une nouvelle voie de synthèse de poudres de YAB vitreuses en vue de réduire le temps du procédé, de tenter d'obtenir de fortes efficacités de PL et enfin, d'identifier les centres émetteurs à l'origine de la luminescence.

Dans le premier chapitre de ce manuscrit, nous présenterons un historique de l'éclairage et son contexte actuel. Puis, nous présenterons les principaux paramètres photométriques et les différentes voies qui permettent de générer de la lumière blanche à partir de LED, et plus particulièrement de *pc-LED*. Nous introduirons ensuite les mécanismes de luminescence dans les matériaux solides et dans les composés moléculaires. Les différents types de matériaux luminescents sans dopage par lanthanides seront présentés. Enfin, les travaux antérieurs réalisés sur les systèmes vitreux d'aluminoborates synthétisés par la voie des précurseurs polymériques ainsi que leurs propriétés de luminescences seront introduits.

Dans le second chapitre, nous décrirons la voie de synthèse sol-gel, utilisée pour préparer des poudres d'yttrium aluminoborate (YAB), de borate d'aluminium (AB) et de borate d'yttrium (YB). Nous détaillerons les études de traitements thermiques et d'optimisation des synthèses réalisées en vue d'obtenir les meilleures propriétés de PL des poudres.

Dans le troisième chapitre, seront présentées les caractérisations physico-chimiques et structurales menées sur les différentes poudres à savoir : la diffraction des rayons X, la diffusion des RX conduisant aux fonctions de distribution de paires atomiques (PDF), les spectroscopies Infra-Rouge, de Résonance Magnétique Nucléaire du  $^{13}\text{C}$  et de Résonance Paramagnétique Electronique.

Dans le dernier chapitre, l'étude des propriétés de PL des poudres de YAB, AB et YB résolues et non-résolues en temps, ainsi que des expériences de thermoluminescence seront présentées. Enfin, sur la base de l'ensemble des caractérisations réalisées sur ces poudres aluminoborates, nous avons tenté d'identifier les centres émetteurs qui sont à l'origine des propriétés de PL.

# Chapitre I : Contexte, état de l'art et motivations

## 1. Introduction

Dans ce chapitre, nous introduirons tout d'abord brièvement l'histoire des sources d'éclairage jusqu'à la découverte des diodes électroluminescentes (que l'on nommera par la suite LED pour *Light Emitting Diode*) et leurs applications dans l'éclairage tout solide. Nous présenterons ensuite les paramètres photométriques permettant de caractériser une source lumineuse tels que les coordonnées et la température de couleur, l'indice de rendu de couleur et l'efficacité lumineuse. Un bref point sera fait sur l'influence de la lumière sur la santé et l'activité humaine. Nous décrirons les différents dispositifs permettant d'obtenir un éclairage blanc à partir de LED et de LED recouvertes de luminophore. Par la suite, nous détaillerons les caractéristiques attendues pour les luminophores pour l'éclairage. Puis, nous aborderons les mécanismes de luminescence dans les matériaux solides et dans les composés moléculaires. Nous exposerons les différents types de luminophores cristallins et amorphes qui ne mettent pas en jeu des composés de lanthanides. Enfin, nous introduirons les résultats antérieurs obtenus sur le système vitreux aluminoborate et nous présenterons les poudres d'aluminoborate d'yttrium synthétisées par la voie des précurseurs polymériques et leurs propriétés de luminescence.

## 2. L'éclairage

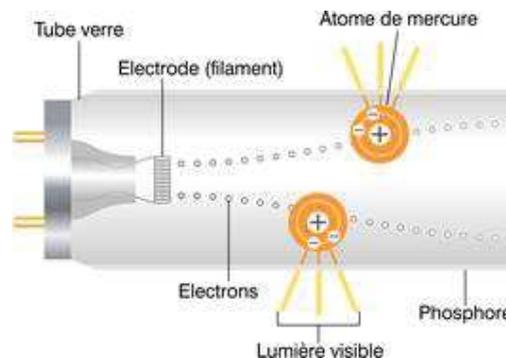
### 2.1. Un peu d'histoire

La notion d'éclairage est intimement liée à l'activité humaine. Elle apparaît dès la domestication du feu, il y a plus d'un million d'années quand la source de lumière provenait du foyer. Par la suite, les lampes ont été mises au point, tout d'abord en utilisant des matériaux naturels (pierre, coquillages...) comme réservoirs remplis de graisse animale ou végétale dans laquelle trempait une mèche faite de fibres. De tels mobiliers préhistoriques datés de 15 000 ans av. JC ont été découverts dans la grotte de Lascaux. Au fil des siècles, la forme et le matériau du réservoir ont évolué mais ce n'est qu'à partir de la fin du XVIII<sup>ème</sup> siècle que la source de combustion sera remplacée par le gaz, entraînant la démocratisation de l'éclairage des rues, des lieux publics et des habitations. L'invention du manchon à incandescence révolutionnera ensuite l'éclairage au gaz, où la lumière visible est émise par le chauffage de sels d'oxyde de thorium et de cérium. Enfin, l'invention de la lampe à incandescence dans les années 1880 stoppera l'utilisation de l'éclairage à gaz au profit de l'éclairage électrique [1].

Le premier phénomène de production de lumière par incandescence sera observé par Humphry Davy au début du XIX<sup>ème</sup> siècle. Il utilisa le courant électrique produit par une

batterie pour chauffer une fine plaque de platine. Il découvrit dans le même temps le phénomène d'arc électrique. Au cours du XIX<sup>ème</sup> siècle, de nombreuses recherches furent menées pour développer l'éclairage électrique. Celles-ci portèrent d'abord sur l'éclairage par décharge électrique produite à l'aide de deux électrodes de carbone qui permettaient de produire de fortes intensités lumineuses utilisées pour l'éclairage public. Ce type de sources restant trop intenses pour les lampes domestiques, les recherches sur l'éclairage par incandescence reprirent. Le carbone fut préféré au platine en raison du coût et de son point de fusion inférieur. Edison réussit à développer le système électronique de l'ampoule permettant de réguler la température du filament pour éviter qu'il ne se consume trop vite. Les premières ampoules avaient une durée de vie de 40 heures pour une efficacité lumineuse de 1,5 lm/W (rendement de conversion). Puis les filaments de carbone furent remplacés par des filaments de tungstène, permettant d'augmenter la durée de vie des ampoules à 1000 heures avec des efficacités lumineuses limitées à 16 lm/W [2 - 3]. Ce type d'ampoule a été commercialisé en France jusqu'en 2012 pour les puissances de travail inférieures à 100 W.

D'autre part, les lampes à décharge ont été développées, devenant très vite populaires dès le début des années 1930. Ainsi, les tubes fluorescents furent utilisés par les industriels et pour des applications domestiques. Ils contiennent des vapeurs de mercure à basse pression qui sont ionisées sous l'effet d'un courant de décharge traversant le tube. Lors de leur désexcitation, les molécules Hg<sub>2</sub> émettent majoritairement à une longueur d'onde de 254 nm. Cette émission UV est convertie en lumière visible par un ou plusieurs luminophores qui tapissent les parois du tube. Les luminophores étaient initialement un silicate de béryllium et de zinc dopé Mg<sup>2+</sup> (35 lm/W), remplacé dans les années 1940 par une combinaison d'halophosphates de calcium (75 lm/W), et depuis les années 1970 par des matrices cristallines dopées avec des lanthanides (Eu<sup>2+</sup>, Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> et Ce<sup>3+</sup> : (Ba,Sr)<sub>5</sub>MgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub> : Eu<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> ou BaMg<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>O<sub>17</sub> : Eu<sup>2+</sup> pour le bleu, Ce<sub>0.65</sub>Tb<sub>0.35</sub>MgAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub> ou LaPO<sub>4</sub> : Ce<sup>3+</sup>Tb<sup>3+</sup> pour le vert, bleu et Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : Eu<sup>3+</sup> pour le rouge). Ces dernières conduisent à des bandes d'émission étroites spectralement : quasiment monochromatiques pour les ions Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, et d'une centaine de nm de large pour les ions Eu<sup>2+</sup>, et Ce<sup>3+</sup>. Ces matrices cristallines permettent de développer des lampes avec des efficacités lumineuses de 80-90 lm/W [4 - 5] grâce à une meilleure conversion de l'énergie électrique en lumière (rendement de conversion de 30%, soit 8 fois plus que les lampes à incandescence) et une durée de vie plus longue (8 000 heures). Dès les années 1990, les lampes fluo compactes (tube fluorescent replié ou enroulé) apparaissent sur le marché pour réduire la quantité d'énergie consommée dans l'éclairage et remplacer les lampes à incandescence. Néanmoins, ces lampes ont des durées de vie limitées, une durée d'allumage longue qui peut dépasser la minute, et contiennent du mercure, métal toxique qui nécessite de grandes précautions pour la manipulation et le recyclage [6].



**Figure 1 : Schéma du fonctionnement d'un tube fluorescent.**

D'autre part, à partir des années 1970, les lampes à vapeur de sodium ont remplacé les lampes à vapeur de mercure pour l'éclairage public grâce à leur efficacité lumineuse élevée. Les vapeurs de sodium peuvent être contenues à basse et haute pression. Les lampes basses pressions sont largement utilisées dans l'éclairage des villes car elles ont une efficacité lumineuse de 200 lm/W. Toutefois, leur durée de vie reste limitée et leur émission monochromatique est largement due à une raie autour de 590 nm, ce qui conduit à un mauvais rendu de couleurs. Les lampes hautes pressions ont une émission polychromatique et émettent quasiment dans tout le domaine visible, bien que les raies entre 550 et 600 nm restent majoritaires. Leur efficacité lumineuse est de 150 lm/W pour une durée de vie de 20 000h [5]. Elles sont utilisées pour les éclairages professionnels.

Le développement des lampes à décharges et à incandescence a aujourd'hui atteint ses limites. Les lampes à incandescence consomment de l'énergie en émettant une grande majorité des radiations dans l'IR. D'autre part, les tubes fluorescents contiennent des vapeurs de mercure, très nocives pour l'homme et l'environnement, entraînant un recyclage difficile. Depuis la fin des années 2000, une nouvelle source de lumière blanche apparaît sur le marché : les diodes électroluminescentes, communément appelées LED.

L'histoire des LED démarre au début du XXème siècle, lorsque H. J. Round rapporte, en 1907, la première observation d'électroluminescence dans un cristal de SiC soumis à une différence de potentiel électrique [7]. Le phénomène a également été étudié dans des cristaux de ZnO et SiC entre 1924 et 1930 par O. Losev [8]. La compréhension de la physique des semi-conducteurs et des jonctions p-n se fit majoritairement dans les années 1940-1955 et permit des avancées majeures sur la compréhension du phénomène physique. En 1962, la première émission de lumière en bord du spectre visible (à 710 nm) est obtenue avec une LED réalisée à partir d'un semi-conducteur de  $\text{GaP}_x\text{As}_{1-x}$  [9]. Dès les années 1950, la production de lumière bleue par une jonction p-n dans un matériau de GaN a été envisagée. Il faudra cependant attendre les années 1990 et le développement des techniques de croissance d'épitaxie par jet moléculaire de solutions organométalliques pour voir le développement d'une hétérojonction efficace de InGaN/AlGaIn par Nakamura et ses collaborateurs. Cette découverte ouvrira la possibilité du développement des LED bleues et leur utilisation pour l'éclairage. Elle a été récompensée en 2014 par le prix Nobel de physique [4]. Aujourd'hui, une révolution majeure s'opère dans le domaine de l'éclairage, grâce aux progrès très rapides de la R&D sur les LED. En effet, les dispositifs actuels sont devenus compétitifs et commencent à remplacer toutes les sources d'éclairage traditionnelles [10].

## 2.2. Principe de fonctionnement d'une diode électroluminescente (LED)

L'émission de lumière dans les LED est produite par la recombinaison d'une paire électron-trou au niveau de la jonction p-n du semi-conducteur (Figure 2). Lorsque la jonction p-n est soumise à une différence de potentiel, les électrons sont injectés du côté du matériau dopé n et vont rejoindre le matériau dopé p, alors que les trous font le chemin inverse. Au niveau de la jonction les électrons et les trous se recombinent, larguant l'excès d'énergie sous forme de photons. Les semi-conducteurs à gap direct sont préférés car ils n'entraînent pas de pertes d'énergie par phonons. De plus, leur longueur d'onde d'émission est directement reliée au gap d'énergie caractéristique du semi-conducteur [11]. La lumière émise par une LED est donc

conditionnée par la nature de la jonction entre les semi-conducteurs. Quelques exemples de semi-conducteurs actuellement utilisés dans la composition des LED sont répertoriés dans le tableau 1. Il faut toutefois garder à l'esprit que les LED actuelles sont composées de plusieurs types de jonction p-n, pour augmenter l'efficacité des dispositifs [12].

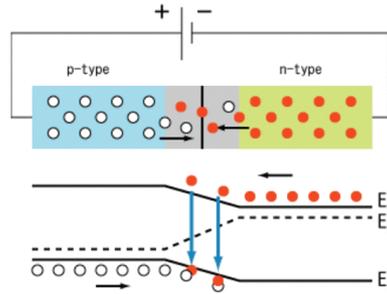


Figure 2 : Schéma de principe d'une jonction p-n utilisée dans les LED.

Tableau 1 : Exemple des principaux semi-conducteurs utilisés dans la composition des LED [4] [12-15].

Couleur de l'émission	Matériaux semi-conducteurs
Proche-UV	AlGaN/SiC
Bleue	InGaN/SiC, GaN/SiC
Verte	GaN/GaP (peu efficace)
Blanche	InGaN/SiC (très peu efficace)
Jaune	GaAsP/GaP (peu efficace)
Orange	AlGaInP, GaAsP/GaP
Rouge	GaAlAs/GaAlAs, AlGaInP
Infra-rouge	GaAlAs/GaAs

Le premier dispositif d'éclairage blanc à base de LED a été développé par la compagnie Nichia Chemical en 1997. Il est composé d'une puce InGaN p-n constituant une LED bleue, recouverte d'un luminophore, le YAG : Ce<sup>3+</sup>, (Figure 3). La lumière bleue émise par la puce est partiellement absorbée par le luminophore qui émet dans le jaune (entre 500 et 700 nm avec un maximum à 540 nm) [16]. Ce type de dispositif d'éclairage basé sur les LED est appelé en anglais *Solid-State-Lighting* (SSL) pour éclairage tout solide.

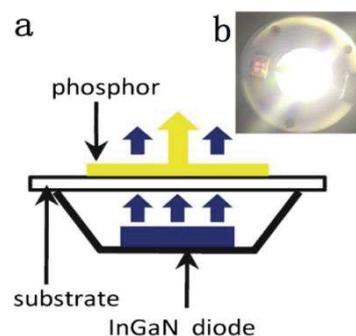


Figure 3 : Schéma (a), et photographie (b), d'un dispositif d'éclairage tout solide basé sur une LED bleue et un luminophore de YAG : Ce<sup>3+</sup> [17].

### 2.3. Avantages de l'éclairage à base de LED

L'éclairage tout solide est une méthode d'éclairage qui remplace progressivement les éclairages traditionnels grâce à ses différents atouts :

- Une très bonne efficacité énergétique des puces (entre 150 lm/W et 220 lm/W pour les plus performantes), qui diminue néanmoins dans les ampoules à LED constituées de plusieurs puces, notamment à cause de la chaleur produites par les LED lors de leur fonctionnement (50-100 lm/W).
- Une durée de vie inégalée. Les LED vendues actuellement présentent des durées de vie de 40 000 h.
- Un éclairage instantané au flux désiré et la possibilité de réaliser des allumages et extinctions fréquents. Les LED couplées à un dispositif de commande électronique peuvent ainsi permettre la mise en œuvre de solutions de gestion de l'éclairage, comme la détection de présence ou la variation de l'intensité lumineuse en fonction de la lumière du jour. D'autre part, leur capacité à s'éteindre et s'allumer instantanément est utilisée pour transmettre des informations en réseau internet via la technologie Li-Fi pour (Light-Fidelity).
- Des tailles très petites qui permettent d'envisager de nombreux designs [6] [12].

L'éclairage représente actuellement environ 18% de la consommation électrique mondiale, 12% de la consommation électrique d'un logement, et participe à hauteur de 5% des émissions de gaz à effet de serre. La transition vers des systèmes d'éclairages plus intelligents et moins énergivores pourrait entraîner une économie de 140 milliards de \$US et réduire de 580 millions de tonnes les émissions mondiales de CO<sub>2</sub>. La technologie des LED est au cœur de la R&D. Actuellement, les performances des dispositifs doublent tous le 2 ans tandis que les prix diminuent de 20 % [18]. Les défis actuels pour améliorer les capacités d'éclairage à forte puissance et réduire les coûts de dispositifs sont les suivants :

- Pouvoir soumettre les puces à des courants électriques plus forts. Les LED actuellement fonctionnent à basse tension (quelques V) ce qui pose des problèmes pour l'alimentation par les réseaux électriques de moyenne tension (220 V).
- Améliorer les performances des puces (réduire l'affaiblissement du courant de densité dû à des recombinaisons non-radiatives ou encore limiter la perte d'efficacité dans les hétérostructures) [6].
- Améliorer les LED émettant dans le vert [19].
- Remplacer les matériaux de base considérés comme des ressources critiques In, Ga ou les lanthanides [6].

Il faut également noter qu'aujourd'hui, la recherche sur les dispositifs à diodes lasers est en plein essor. En effet, le recours à un système d'éclairage pulsé et non continu permet d'éviter la limitation de courant de charge qui limite l'efficacité lumineuse dans les puces LED. Pour les applications dans l'éclairage, il est nécessaire de transformer la lumière cohérente en lumière diffuse. Toutefois, certains constructeurs automobiles souhaitent utiliser la lumière cohérente pour faire des systèmes de pilotage de plus en plus intelligents [19].

### 3. Paramètres photométriques

Dans cette partie sont brièvement introduites les notions d'indice de rendu de couleur, de température de couleur, et d'efficacité lumineuse utilisées pour caractériser les sources lumineuses. La colorimétrie reflète la perception des couleurs par l'œil humain et fournit une description quantitative et qualitative des couleurs. En 1931, la Commission Internationale de l'Éclairage (CIE) a établi le système des trois stimuli de couleurs X, Y, et Z qui fait l'hypothèse que chaque couleur est la combinaison de trois couleurs primaires : rouge, bleue et verte [20]. Les valeurs des trois stimuli X, Y et Z sont obtenues en intégrant le spectre de la puissance lumineuse de la radiation des trois courbes de réponse des yeux :  $x(\lambda)$ ,  $y(\lambda)$ ,  $z(\lambda)$  entre 380 et 780 nm (Figure 4). Les coordonnées colorimétriques connues x, y, z sont alors dérivées des valeurs des trois stimuli.

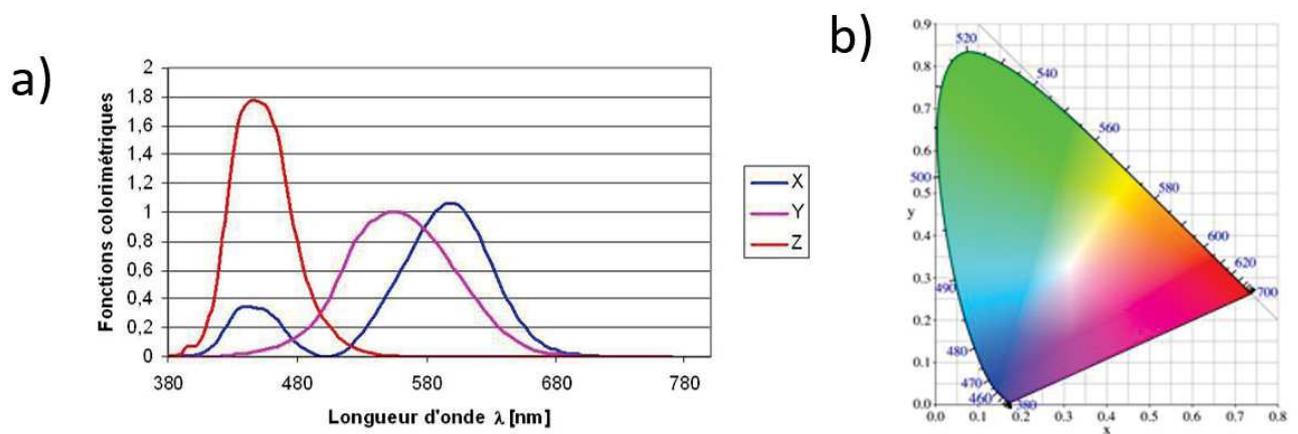


Figure 4 : (a) Spectres des fonctions trichromatiques, b) diagramme de chromaticité xy.

La température de couleur se mesure en Kelvin (K). Elle correspond à la température absolue qui doit être appliquée sur un corps noir pour obtenir la même colorimétrie que la source de lumière analysée [21]. Cette notion est utilisée pour indiquer la température de couleur des ampoules à incandescence dont l'émission est très proche de celle du corps noir. Dans ce cas-là, la température de couleur correspond à la température du filament de tungstène autour de 2500-3000 K. Par ailleurs, lorsque l'on souhaite mesurer la température de couleur de dispositifs qui n'émettent pas grâce à une émission d'origine thermique, comme pour les tubes fluorescents et les LED, on utilise alors la température de couleur proximale (CCT pour *Color Correlated Temperature* en anglais). Elle est définie comme celle du corps noir dont la couleur se rapproche le plus de celle de la lumière à caractériser. Les températures de couleur faibles, entre 2500 et 4000 K, correspondent à un éclairage chaud, avec une forte composante rouge, tandis que les températures de couleur supérieures à 5000 K sont caractéristiques des lumières froides présentant une forte composante bleue [22]. Par exemple, un tube fluorescent produit une couleur froide autour de 5000 K. Avec la technologie actuelle LED, il existe des dispositifs pouvant avoir des CCT comprises entre 2500 K et 6000 K.

L'indice de rendu des couleurs (IRC) est un indice qui permet de mesurer la capacité d'une source lumineuse à reproduire la couleur d'objets choisis en comparaison avec une source de lumière idéale ou solaire. Ce paramètre est basé sur le fait que la couleur des objets peut apparaître différente lorsque les conditions d'illumination sont différentes. L'IRC est calculé sur une échelle de 0 à 100 % [21]. A titre d'exemple, un corps noir a un IRC de 100 %, alors qu'un

tube fluorescent ou un dispositif LED bleue + luminophore YAG :Ce ont des IRC d'environ 80-85 %. Toutefois, il faut tenir compte du fait que les couleurs tests sont limitées. Si la source a un spectre discontinu dont les valeurs maximales tombent à côté des valeurs de référence, l'IRC pourra être mauvais alors que globalement la perception des couleurs sera bonne. Inversement, dans certaines situations, l'IRC pourra être bon tandis que certaines couleurs seront très mal rendues. De nouvelles méthodes sont donc développées régulièrement, comme par exemple la méthode développée par le NIST (*National Institut of Science and Technology*) sous le nom de *Color Quality Scale* (CQS) ou le TM-30-15 de l'IES (*Illuminating Engineering Society*) d'Amérique du Nord, mais aucune n'a encore obtenu un consensus international [23].

L'efficacité lumineuse, exprimée en lumen par Watt (lm/Watt), est le paramètre qui précise comment une radiation lumineuse est perçue par l'œil humain. L'unité, le lumen, est définie comme 1/683 W pour une lampe monochromatique verte (émission centrée à 555 nm), qui correspond au maximum de sensibilité de l'œil humain. Par conséquent, l'efficacité lumineuse obtenue par n'importe quelle source sera inférieure à 683 lm/W [21]. Ainsi, l'efficacité lumineuse est toujours en contradiction avec l'IRC, car un IRC élevé nécessite une large dispersion spectrale sur tout le spectre visible, ce qui entraîne une diminution de l'efficacité lumineuse. Ceci est dû à la faible sensibilité des yeux pour les émissions orange-rouges. C'est pourquoi, selon l'application souhaitée, l'efficacité lumineuse et l'IRC devront être adaptés.

#### **4. Lumière et santé**

La couleur de la lumière peut influencer le comportement humain. Il a été récemment montré que la lumière bleue, plus particulièrement les émissions entre 459 et 484 nm, peuvent perturber de manière significative le rythme circadien avec une réduction importante de la mélatonine (hormone du sommeil) qui affecte la qualité du sommeil. De plus, la lumière avec une forte composante bleue est inconfortable pour l'œil et peut causer des brûlures et lésions rétinienne. Tous ces problèmes associés à de fortes expositions à la lumière bleue sont nommés dans la littérature en anglais « *blue light-hazards* » [24].

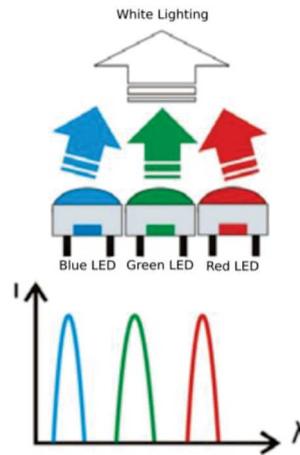
#### **5. Eclairage blanc à base de LED**

Il existe deux approches pour réaliser un éclairage blanc à partir de LED :

##### **5.1. Dispositifs uniquement constitués de LED**

Cette approche est basée sur des dispositifs composés de plusieurs LED, dans lesquels trois ou quatre LED sont utilisées comme sources lumineuses pour obtenir de la lumière blanche. Les LED présentent différentes émissions de couleur dans le bleu, vert, jaune, jaune-orangé ou le rouge. Ces émissions lumineuses sont mélangées dans des proportions précises pour obtenir un éclairage blanc. Dans le premier cas, la combinaison de l'émission de trois LED : rouge, verte et bleue conduit à une lumière blanche. Ces LED sont appelées RGB (pour *Red Green Blue*) (Figure 5). Dans le second cas, la combinaison de l'émission de quatre LED : rouge, verte, bleue

et jaune-orangée conduit également à une lumière blanche. Ces dispositifs LED sont appelés RGBA (pour *Red Green Blue Amber*).



**Figure 5 : Schéma d'un dispositif basé sur la méthode tri-chromatique RGB.**

Ces dispositifs présentent de grands avantages comme une flexibilité spectrale, spatiale, temporelle et de température de couleur. Ils sont actuellement utilisés pour l'éclairage de salles de spectacle ou sur des supports de communication publicitaire. Cependant, cette technologie n'est aujourd'hui pas suffisamment compétitive car elle rencontre de nombreux problèmes techniques tels que la nécessité d'utiliser plusieurs courants de charge, ce qui rend difficile leur fabrication. Leurs IRC sont généralement faibles en raison des bandes d'émission des LED très étroites spectralement. De plus, la génération de chaleur qui est un enjeu crucial pour tout type de LED, est exacerbée pour ces dispositifs. En effet, l'émission des puces LED étant fortement influencée par la température de travail, chaque LED de couleur différente évolue différemment avec la température ce qui s'avère problématique à long terme. De plus, l'efficacité des LED vertes et jaunes reste aujourd'hui le point majeur à améliorer bien qu'il y ait eu ces dernières années de grands progrès sur la fabrication des puces [10] [14].

## **5.2. Dispositifs à base d'une LED recouverte d'un ou plusieurs luminophores (pc-LED)**

En raison des problèmes techniques évoqués précédemment, 75% des dispositifs commercialisés sont réalisés à partir de pc-LED (pour *phosphor-converted LED*). Dans ces dispositifs, la lumière est obtenue par la combinaison de l'émission de la LED et d'au moins un luminophore qui convertit une partie de la lumière émise par la puce LED en une couleur plus chaude [10]. Les luminophores représentent 19 % du prix d'une LED.

### **5.2.1. Dispositifs basés sur une LED bleue (émission à 450-470 nm) recouverte d'un ou plusieurs luminophores**

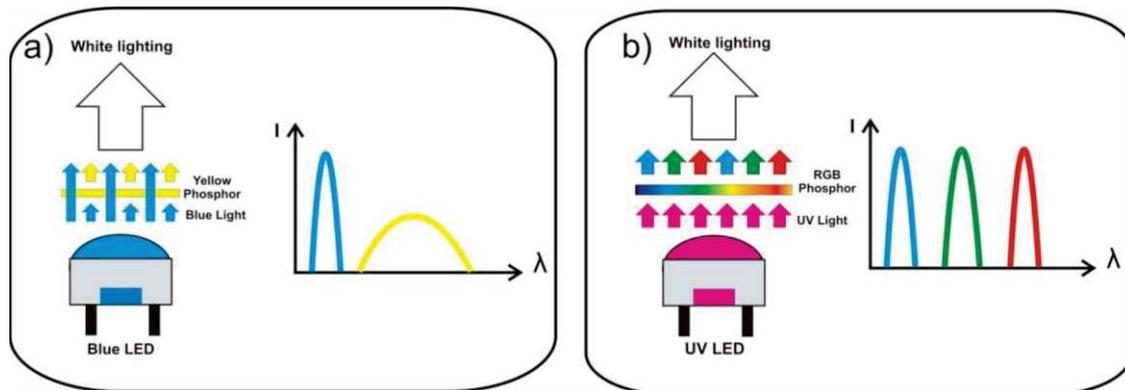
Parmi les pc-LED, le dispositif le plus courant est constitué d'une LED bleue, qui excite un ou plusieurs luminophore dont l'émission va du vert au rouge. L'exemple le plus représentatif est le luminophore YAG : Ce (Figure 6-a) qui représente 95 % des ampoules pc-LED vendues aujourd'hui. La faible émission dans le rouge est dans certains cas palliée par l'emploi de

luminophores dopés avec des ions  $\text{Eu}^{2+}$  émettant dans le rouge-orangé ( $\text{SrS} : \text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{SrSi}_6\text{N}_8 : \text{Eu}^{2+}$ ). Ces dispositifs allient un faible coût, une facilité de fabrication et un flux lumineux élevé, ce qui les rend hautement compétitifs [10].

### 5.2.2. Dispositifs basés sur une LED émettant dans le proche UV (émission à 365-385 nm) recouverte de plusieurs luminophores

On trouve également des LED émettant dans le proche UV qui excitent une combinaison de trois luminophores émettant dans le bleu, vert et rouge pour générer de la lumière blanche (Figure 6-b). La luminescence des luminophores utilisés est généralement basée sur des éléments de terres rares et des métaux de transitions tels que  $\text{Eu}^{2+}$  et  $\text{Mn}^{2+}$  (émission bleue :  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{Eu}^{2+}$ , verte :  $\text{SrGa}_2\text{S}_4 : \text{Eu}^{2+}$  et rouge :  $\text{BMS} : \text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ ). Ce type de sources trichromatiques allie une forte efficacité lumineuse (pouvant atteindre 250 lm/W), de bons ICR et des températures de couleurs ajustables selon la proportion de chaque luminophore [10].

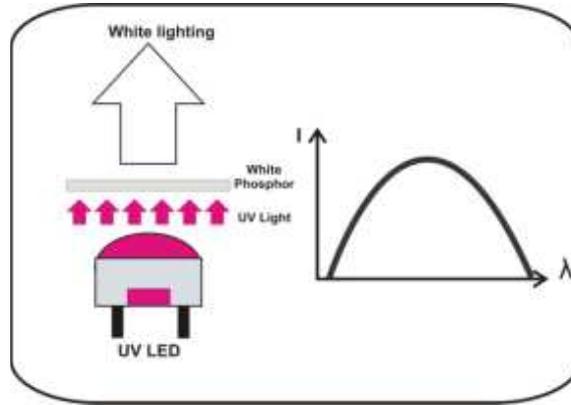
Cependant, tous les dispositifs composés de plusieurs luminophores font face à un problème de vieillissement différencié entre chaque luminophore, ce qui entraîne une dérive spectrale de l'émission globale au cours du temps. De plus, l'encapsulation des différents luminophores pour obtenir les coordonnées colorimétriques souhaitées est difficile [10].



**Figure 6 : Exemple de dispositifs pc-LED, (a) basé sur une excitation dans le bleu, (b) basé sur une excitation dans le proche UV.**

Dans ce contexte, ces travaux de thèse s'inscrivent dans une nouvelle approche, peu développée pour l'instant, qui consiste à coupler une LED émettant dans le proche UV (NUV,  $\lambda = 365\text{-}390\text{nm}$ ) avec un luminophore présentant une large bande d'émission sur l'ensemble du spectre visible, convertissant l'émission UV des LED en lumière blanche (Figure 7). Cette approche permettrait ainsi d'obtenir une meilleure qualité de conversion de la lumière : grâce à des IRC élevés ( $>85$ ) et de bonnes qualités colorimétriques (proche du blanc standard avec des températures de couleurs entre 2500 et 4000 K), induisant une lumière confortable et sans danger pour l'œil (si toute lumière UV est absorbée ou filtrée). De plus, cette stratégie permettrait de réduire le nombre de luminophores utilisés et le coût de production des dispositifs. En outre, nous proposons une émission de photoluminescence issue de défauts structuraux pour pallier à l'utilisation des lanthanides, composants majoritaires des luminophores actuels. En effet, il existe aujourd'hui une crise sur l'approvisionnement en terres rares. La Chine, qui contrôle près de 99 % de la production mondiale, a commencé à imposer des restrictions et des quotas sur les exportations de terres rares. Ceci a conduit ces dernières

années à de très fortes augmentations des prix, tendance qui devrait se poursuivre et entraîner de sérieux problèmes dans l'industrie de l'éclairage [25]. C'est pourquoi, le développement de nouveaux matériaux présentant de bonnes propriétés d'émission sans terres rares doit être renforcé [26].



**Figure 7 : Nouvelle approche de pc-LED basée sur une UV-LED et un luminophore émettant sur une large bande du visible.**

### 5.3. Caractéristiques attendues pour un luminophore pour l'éclairage

Aujourd'hui, les luminophores doivent présenter les caractéristiques suivantes pour être éligibles à la commercialisation :

- Un rendement quantique interne  $> 95\%$  pour une émission dans le jaune et le vert et de  $90\%$  environ pour une émission dans le rouge.
- La longueur d'onde d'excitation optimale du phosphore doit correspondre à la gamme de longueur d'onde d'émission de la LED, avec un coefficient d'absorption élevé à cette longueur d'onde d'excitation.
- Pas de recouvrement entre les spectres d'émission et d'excitation (auto-absorption ou réabsorption).
- Des durées de vie courtes pour éviter la saturation de l'état excité sous haut flux d'excitation, sinon le luminophore pourra uniquement être utilisé dans des applications pour lesquelles le flux incident est faible, comme par exemple des lampes à éclairage rétrodiffusées.
- Une bande d'émission uniquement dans le visible et non dans l'IR qui pourrait accentuer les problèmes de gestion de la thermique des dispositifs.
- Un bon rendu des couleurs, ICR, ( $> 90$ ) et des efficacités lumineuses élevées.
- Etre stable thermiquement, chimiquement et luminescer efficacement dans toutes conditions de travail (sous fort flux lumineux et à haute température  $100-120^{\circ}\text{C}$ , voire jusqu'à  $125-150^{\circ}\text{C}$  pour l'éclairage par LED laser).
- Enfin, la taille de la couche de luminophore doit être raisonnablement fine (quelques centaines de  $\mu\text{m}$ ), ceci pour limiter au maximum les effets de réflexion partielle de l'émission de la LED et de l'émission de luminescence vers la puce (et non vers l'avant du dispositif, comme souhaité). Ces réflexions entraînent une réduction de l'efficacité d'extraction lumineuse de la source d'éclairage et amplifie également l'échauffement au niveau de la puce, ce qui entraîne un vieillissement accéléré des composants électroniques [10][27]

## 6. La luminescence

Certains corps, suite à une absorption d'énergie, ont la capacité de retourner à l'état fondamental en restituant une partie de l'énergie sous forme de rayonnement électromagnétique. On dit qu'elles sont luminescentes. Le phénomène de luminescence est souvent opposé au phénomène d'incandescence où l'émission lumineuse provient d'une excitation thermique. Il existe une large gamme de sources d'excitation pouvant induire de la luminescence. On peut citer, à titre d'exemple, l'électroluminescence qui est engendrée par une excitation électrique, utilisée dans les diodes électroluminescentes. Il existe également la cathodoluminescence où le matériau devient luminescent après avoir été excité par un faisceau d'électrons. Nous nous attarderons sur la photoluminescence (PL) qui nous intéresse plus particulièrement, où l'absorption d'une radiation électromagnétique conduit à l'excitation du matériau, de molécules ou encore d'ions qui vont émettre en retour des photons de plus basses d'énergies.

Lorsqu'une entité est excitée par absorption de lumière, différents chemins de désexcitation s'offrent à elle pour retourner à l'état fondamental (qui est statistiquement le plus peuplé à température ambiante), qui peuvent être radiatifs ou non radiatifs. Lorsque la désexcitation est radiative, il y a émission de rayonnement lumineux tandis que la voie non-radiative s'accompagne d'une dissipation d'énergie sous forme de chaleur par génération de vibrations de réseau (émission de phonons). Le phénomène de PL peut être séparé en deux catégories dépendant du temps pendant lequel l'espèce luminescente reste dans son état excité après l'excitation : fluorescence et phosphorescence. La fluorescence est une émission radiative spontanée depuis les niveaux électroniques de l'état excité avec conservation de la multiplicité de spin. Les durées de vie correspondantes ont pour ordre de grandeur  $10^{-9}$  s à  $10^{-6}$  s. Tandis que la phosphorescence est un processus plus complexe avec des durées de vie allant de  $10^{-6}$  s à 1 s voire de plusieurs heures [28].

On distinguera les mécanismes de la luminescence généralement rencontrés dans les solides de la luminescence moléculaire (atomes isolés, molécules, entités ioniques).

### 6.1. Dans les matériaux luminescents solides

Le mécanisme de luminescence dans les solides peut être décrit par un schéma de bandes d'énergies (Figure 8). Dans un isolant pur (cristal parfait), il y a deux bandes d'énergie bien définies : une bande de valence presque entièrement remplie et une bande de conduction presque entièrement vide. Les deux bandes d'énergie sont séparées par une bande interdite (BI) exempte de niveaux énergétiques. Des électrons peuvent migrer de la bande de valence vers la bande de conduction, ils créent par conséquent des électrons « libres » dans la bande de conduction et des trous « libres » dans la bande de valence. La différence d'énergie entre les deux niveaux énergétiques est appelée en anglais *energy band-gap* ( $E_g$ ).

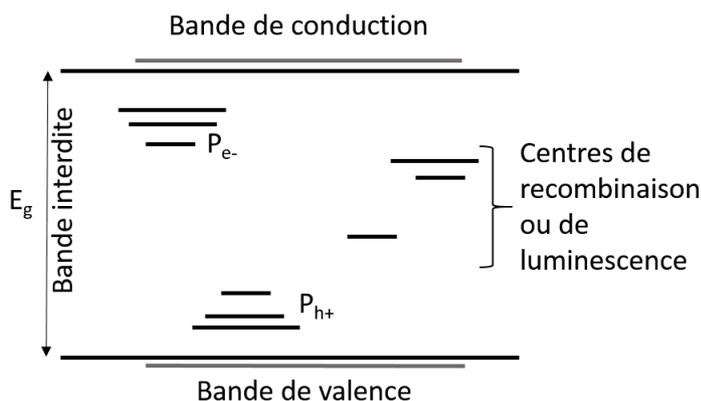
La luminescence peut être d'origine intrinsèque ou extrinsèque. La luminescence intrinsèque est généralement issue de l'émission radiative d'excitons (états excités non conducteurs) célibataires alors que la luminescence extrinsèque est basée sur des défauts ponctuels (dopants, impuretés, lacunes...) ou étendus (dislocation...) dans le cristal. Les dopants ou les impuretés occupent dans le cristal des positions interstitielles ou de

substitutions et lorsqu'elles sont actives en luminescence, elles sont appelées centres luminescents.

La présence d'imperfections dans le cristal (impuretés et/ou défauts dans la maille) introduit des niveaux électroniques localisés permis dans la bande interdite. La position de ces niveaux dépend de la nature des défauts, et de la matrice hôte (Figure 8).

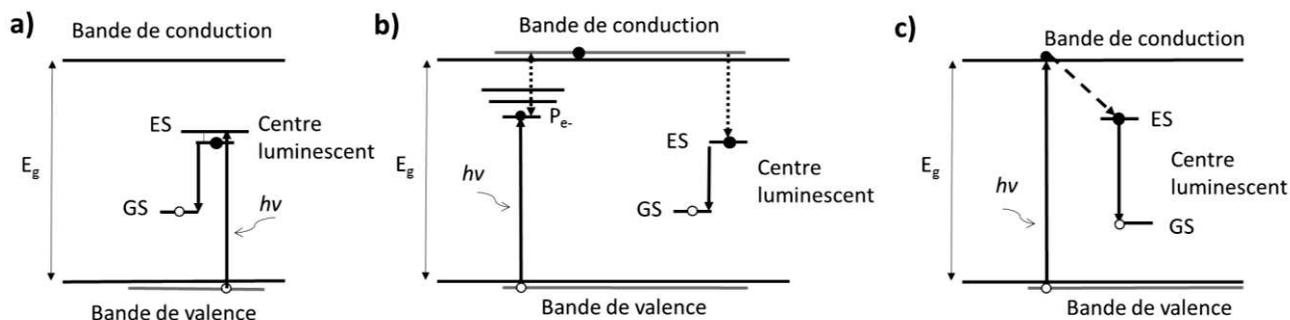
Ces niveaux peuvent être de plusieurs sortes :

- Des niveaux de recombinaisons ( $h^+/e^-$ ) pouvant être des centres luminescents.
- Des niveaux métastables : pièges à électrons  $e^-$  ( $P_{e^-}$ ) ou à trous  $h^+$  ( $P_{h^+}$ ).



**Figure 8 : Niveau d'énergie dans un isolant avec les centres de recombinaison et les états métastables.**

Les niveaux fondamentaux (GS) et excités (ES) des centres luminescents peuvent être isolés énergétiquement. L'excitation des centres peut se faire par absorption d'énergie  $h\nu$  (Figure 9-a), via l'intervention de porteurs libres issus des bandes permises de conduction (Figure 9-b) et de valence ou via un transfert d'énergie (Figure 9-c).



**Figure 9 : Schémas des différentes voies d'excitation d'un centre luminescent : par excitation directe (a), par l'intermédiaire de porteur libre issus de la bande de conduction (b), par transfert d'énergie (c). Transitions radiatives : trait plein, transitions non-radiatives : pointillés.**

L'exemple le plus simple de piège à électrons est un centre F, une lacune d'oxygène dans le réseau cristallin (F provient de 'Fabre' en allemand signifiant couleur, d'où le nom de centres colorés). Pour maintenir l'électroneutralité, pour chaque électron qui est piégé dans  $P_{e^-}$ , un trou est produit. Ce dernier peut être piégé dans un  $P_{h^+}$ , alors un trou piégé est formé. Ces états électroniques peuvent être remplis ou vides. Par exemple, une lacune d'oxygène peut être vide ou occupée par un ou plusieurs électrons. [29].

La matrice hôte au sein de laquelle sont dispersés les défauts/impuretés a plusieurs rôles : elle permet aux centres luminescents d'être fixes, statistiquement dispersés et mécaniquement isolés. Elle peut également jouer le rôle d'antenne en absorbant l'énergie d'excitation et en la transférant ensuite aux centres luminescents (Figure 9-c) De plus, lors de la désexcitation, des interactions entre le système électronique des centres luminescents et les vibrations de la matrice entraînent des modifications transitoires de l'énergie de l'électron dans son retour vers l'état fondamental [30].

### ***Les composés amorphes***

Même si le potentiel périodique issu de l'arrangement à longue distance des réseaux cristallins est généralement étudié et pris comme modèle, il y a des preuves expérimentales et théoriques que le même modèle de bandes peut s'appliquer aux matériaux amorphes et vitreux [31]. Les détails des structures de bandes sont principalement déterminés par le potentiel dans la maille ou ordre local, plutôt que par l'ordre à longue distance. Puisque les impuretés et imperfections dominent les phénomènes de luminescence, l'ordre local est suffisant pour permettre de bien définir les niveaux d'énergie de ces systèmes et en particulier dans le cas de liens forts. Cependant, les mécanismes d'excitation qui impliquent des transports de charge ou d'énergie sont eux influencés par la perte d'ordre à longue distance.

Dans les verres, le manque de périodicité dans l'arrangement atomique multiplie le nombre d'environnements énergétiques différents au sein duquel les centres luminescents peuvent se trouver. Ceci entraîne en général, un élargissement dit « inhomogène » des bandes de luminescence en comparaison des mêmes matériaux à l'état cristallin. En outre, il est possible de produire une grande variété de centre luminescents en partant de groupes énergétiquement isolés jusqu'aux ions dont la luminescence est influencée par l'anisotropie des forces de liaisons les entourant [31].

Les types de défauts généralement rencontrés dans les verres sont les suivants :

- Des atomes neutres métalliques isolés suite à une dissociation thermique d'un oxyde ou d'un sel. Du fait qu'ils sont isolés énergétiquement dans la matrice, ils ne peuvent donc pas perdre d'énergie par dissipation de chaleur (ex :  $Ag^0$ ) [32].
- Des molécules organiques isolées énergétiquement dans la matrice vitreuse qui conservent leurs propriétés de PL. Les motifs cristallins de quelques unités atomiques (nanocristaux ou quantum dots) qui sont également identifiés comme des entités moléculaires à cause du caractère covalent de leurs liaisons. Pour être des centres luminescents, ils doivent être isolés énergétiquement car plus ils grossissent plus l'intensité de PL diminue (ex : CdS ou CdSe) [33].
- Certains ions participant à la structure vitreuse peuvent luminescer : des groupes individuels de cations ou d'anions où le cation est entouré d'un nombre significatif d'ions d'oxygène peuvent avoir un caractère luminescent. Dans ce cas, les ions se trouvant dans certains états quantiques vont présenter une émission de PL lorsqu'ils sont correctement activés [31].

Des modifications dans la composition des verres peuvent jouer sur l'asymétrie, l'intensité du champ cristallin, les états d'oxydation ou d'agrégation des centres luminescents, ce qui influence la longueur d'onde de PL et son intensité. Lorsque des modificateurs de réseaux sont

introduits dans la matrice vitreuse (les oxydes monovalents ou divalents), ces derniers viennent prendre part au réseau minéral. Ils sont reliés aux ponts oxygène avec des ions formateurs de réseau de la matrice (comme  $B^{3+}$  ou  $Al^{3+}$  dans notre étude). Ces changements entraînent une perte de symétrie dans l'environnement des centres luminescents pouvant modifier leur état d'oxydation. Ceci peut entraîner aussi bien une augmentation de la luminescence, qu'une diminution [31].

## 6.2. La luminescence moléculaire

La luminescence dans des atomes isolés, des composés moléculaires ou des ions est basée sur le modèle électronique des niveaux énergétiques de larges molécules décrit par le diagramme de Jablonski (Figure 10).

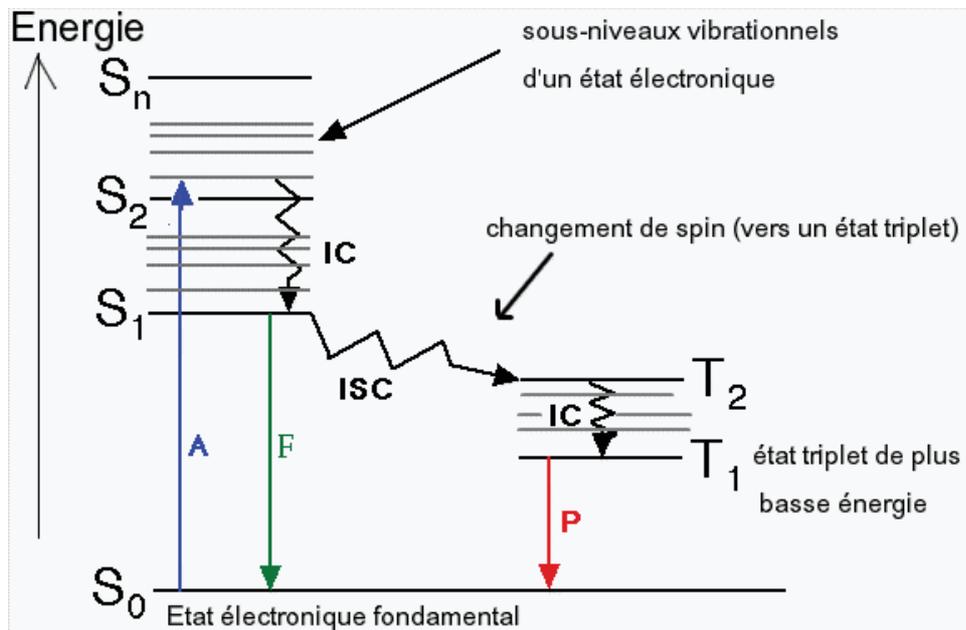
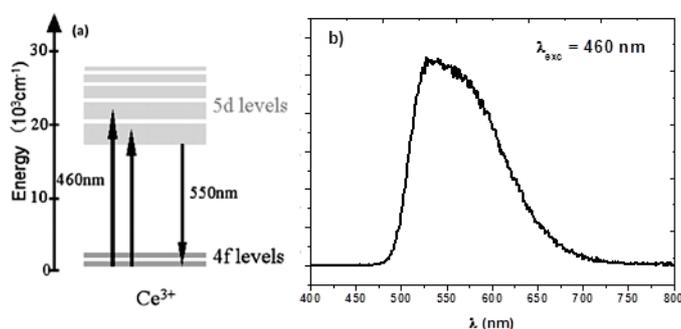


Figure 10 : Diagramme de Jablonski, issu de [34].

Lorsque la matière absorbe l'énergie d'un photon, un des électrons de valence est excité de l'état électronique fondamental ( $S_0$ ) vers un état électronique de plus haute énergie ( $S_1, S_2$  ou  $S_n$ ) sans changement d'état de spin (état singulet). Cette transition est très rapide, de l'ordre de  $10^{-15}$  s. Lorsque l'électron est dans l'état excité, dans un premier temps il y a perte d'énergie cinétique par relaxation vibrationnelle ( $v_r$ ) entre les niveaux d'énergie vibrationnels de l'état excité de la molécule. Cette relaxation vibrationnelle est un processus non-radiatif, l'électron retourne au niveau énergétique vibrationnel ( $S_1$ ) de l'entité chimique instantanément sans émission de radiation.

Dans l'état excité de haute énergie, l'entité excitée peut perdre de l'énergie par différents processus de relaxation. En premier lieu, le retour à l'état fondamental peut se faire via l'émission d'un photon (fluorescence). En second lieu, l'énergie peut être transférée vers un autre niveau électronique singulet par conversion interne (IC, Figure 10). La probabilité de ce processus dépend de la durée de vie de l'électron excité dans ce nouvel état. D'un point de vue

électronique, on peut remarquer que la fluorescence est un processus assez lent de l'ordre de  $10^{-9}$  à  $10^{-7}$ s et se produit avec la conservation de l'état de spin électronique. L'énergie de fluorescence est toujours inférieure à celle d'absorption à cause la perte induite par la relaxation vibrationnelle. La différence d'énergie entre l'absorption et l'émission est appelée le déplacement de Stokes. Dans le cas de transitions permises (c'est-à-dire entre les niveaux d'énergie de parité différente, selon la règle de Laplace), les spectres d'absorption et d'émission sont élargis dû à la combinaison des transitions radiatives de l'état excité électronique de plus basse énergie et des différents états électroniques par relaxation vibrationnelle non radiative [35]. C'est ce que l'on observe pour les molécules organiques et certains ions de terres rares, comme par exemple pour les ions  $\text{Ce}^{3+}$  (Figure 11) ou  $\text{Eu}^{2+}$  qui ont des bandes d'émission larges.



**Figure 11 : Schéma des niveaux d'énergie de l'ion  $\text{Ce}^{3+}$  dans une matrice de YAG (a) issu de [36]. Spectre d'émission du YAG :  $\text{Ce}^{3+}$  excité à 460 nm (b).**

Il peut également y avoir une dissipation d'énergie entre des états électroniques excités de différentes multiplicités. Ceci est appelé un processus de conversion intersystème (ISC, Figure 10). Dans ce cas, le spin électronique passe d'un état singulet à un état triplet (Ex. de  $S_1$  vers  $T_1$ , Figure 10). Dans l'état triplet, les états excités des molécules organiques ont un temps de vie plus élevé de l'ordre de  $10^{-6}$  à 10 s voire plus long, avant de retourner à l'état fondamental [37]. On observe alors une émission de faible intensité qui peut durer plusieurs minutes après l'excitation. Généralement, la transition provenant de l'état singulet est une transition permise ( $\Delta S = 0$ ), par conséquent elle peut être mesurée même à température ambiante. Par contre, la phosphorescence est généralement difficile à observer à température ambiante car la transition est une transition interdite de spin à cause des règles de sélections électroniques ( $\Delta S = 1$ ). Cependant, les transitions interdites peuvent être autorisées grâce au couplage spin-orbite ou au couplage vibrationnel [38].

Dans le cas des ions de terres rares, tels que  $\text{Eu}^{3+}$  et  $\text{Tb}^{3+}$ , les transitions observées sont des transitions interdites ( $\Delta S = 1$ ), autorisées par l'influence du champ cristallin de la matrice sur les ions. Elles ont généralement des durées de vie de l'ordre de la  $10^{-6}$  à  $10^{-3}$ s, avec des bandes d'émission très étroites comme illustré sur la Figure 12.

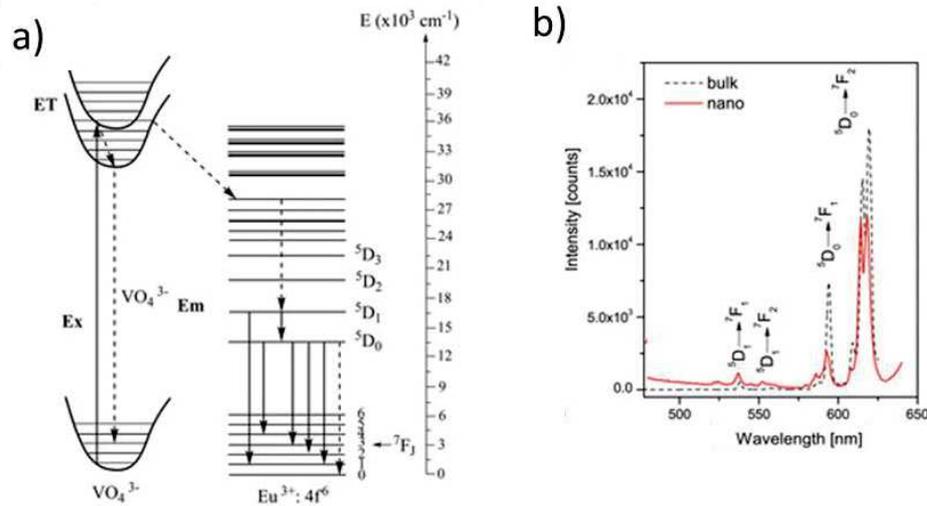


Figure 12 : Schéma des niveaux d'énergie de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  dans une matrice vanadate (a), spectres d'émission du luminaire  $\text{GdVO}_4: \text{Eu}^{3+}$  (6 mol%) sous excitation à 330 nm (b), issu de [39].

## 7. Luminophores basés sur les défauts structuraux

Dans cette partie sont présentés des composés luminescents sous excitation dans le proche UV et dans le bleu dont la luminescence n'est pas basée sur du dopage par des métaux de transition ou des terres rares. Nous introduirons tout d'abord le cas des matériaux cristallins, puis celui des amorphes qui concernent plus particulièrement ces travaux de thèse.

### 7.1. Composés cristallins

Les composés de la famille des tungstates tels que  $\text{CaWO}_4$ ,  $\text{SrWO}_4$  et  $\text{BaWO}_4$ , ont de larges bandes d'émission de PL entre 450 et 700 nm sous irradiation à 350 nm. Des calculs *Ab-initio* de mécanique quantique basés sur de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, *Density Functional Theory*) permettent d'appuyer l'hypothèse du mécanisme de PL basé sur des distorsions de maille des composés tungstates [40-43]. Le zirconate de baryum ( $\text{BaZrO}_2$ ), partiellement cristallisé présente une luminescence bleu-verte sous excitation à 350 nm. Les auteurs, sur la base de caractérisations structurales (diffraction et absorption des RX) font l'hypothèse d'un mécanisme de luminescence basé sur des lacunes d'oxygène ( $\text{V}_\text{o}$ ) dans les octaèdres  $[\text{ZrO}_6]$ , qui entraînent la formation de clusters déformés de  $[\text{ZrO}_5\text{V}_\text{o}]$ . Ces déformations induisent de nouveaux niveaux électroniques au sein de la bande interdite de la matrice qui induiraient les propriétés de PL [44]. Dans le cas, des matrices hôtes de titanates, telles que  $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ , élaborées par synthèses micro-onde, il été fait état d'une large bande de PL allant de 400 nm à 800 nm sous irradiation à 350 nm. La luminescence est attribuée dans ce cas aux déformations des octaèdres  $\text{TiO}_6$  [45]. En outre, les matrices vanadates, telles que  $\text{Ca}_2\text{KMg}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$ , ont une large bande d'émission de PL lorsqu'elles sont excitées dans le proche UV à 375 nm. Cette émission de PL a été attribuée à des transferts de charges des tétraèdres  $\text{VO}_4^{3-}$  qui dépend de leur degré de déformation mis en évidence par diffraction des rayons X [46]. En conclusion, ces matrices d'oxydes cristallisés, présentent de larges bandes d'émission dans le visible dont l'origine est généralement attribuée à des distorsions structurales,

éventuellement associées à des lacunes d'oxygène. Néanmoins, l'émission de PL de ces composés est centrée dans le bleu-vert, ce qui engendre une émission de couleur froide. De plus, l'intensité de PL est assez faible et aucun rendement quantique n'est mentionné dans ces études.

D'autres part, les cristaux de  $\text{BPO}_4$  synthétisés par voie Pechini, présentent une large bande d'émission centrée dans le bleu à 409 nm sous excitation à 307 nm avec un rendement quantique de 17% et une durée de vie de 6,4 ns. Les auteurs attribuent la luminescence à des impuretés d'origines carbonées. Lorsqu'un faible pourcentage de bore est substitué par un ion alcalin ou alcalinoterreux ( $\text{Ba}^{2+}$  ou  $\text{Li}^+$ ), les propriétés de luminescence des cristaux sont améliorées : l'intensité de la bande d'émission est augmentée avec son maximum décalé vers le rouge. Par exemple, le cristal  $\text{BPO}_4 : \text{Ba}^{2+}$  (6%) présente sous excitation à 325 nm une large bande d'émission dans le visible avec un maximum entre 416 et 415 nm, une durée de vie autour de 11 ns et un rendement quantique interne de 31%. La luminescence de ces cristaux est attribuée à la combinaison de résidus carbonés et à des radicaux peroxydes pour le dopage au  $\text{Ba}^{2+}$  ou à des lacunes d'oxygène pour le dopage par  $\text{Li}^+$  [47 - 48]. Des résultats similaires ont été obtenus par Lin et collaborateurs pour des systèmes  $\text{BPO}_4\text{-xSiO}_2$  (x : 0-0.7) et  $\text{BPO}_4\text{-yAl}_2\text{O}_3$  (x : 0-0.2) élaborés par voie Pechini qui présentent de large bande d'émission sur le bleu et des durées de vie autour de 5 ns. L'origine de la PL est attribuée à des défauts carbonés et à des lacunes d'oxygène suite à des analyses FTIR, XPS et de calculs DFT [49].

## 7.2. Matériaux amorphes

### *Les silicates*

Des travaux pionniers ont été réalisés par Green *et coll.* en 1997 sur la synthèse de verres de silicates possédant une large bande d'émission de PL dans le visible (de 450 à 600 nm sous excitation à 365 nm). L'élaboration a été effectuée à basse température par chimie sol-gel : réaction d'alcoxyde de silicium (tetratethyl-orthosilicate, TEOS ou tetratmethyl-orthosilicate, TMOS,) dans un excès d'acide carboxylique (citrique, formique), suivi de recuits sous air entre 250 et 450°C. Ces poudres possèdent des rendements quantiques de PL de 20 à 45% sous excitation à 365 nm et pour des durées de vie inférieures à 10 ns. L'origine de la luminescence est attribuée à des défauts carbonés dans la matrice inorganique, détectés par FTIR avec des bandes d'absorption entre 2700 et 3000  $\text{cm}^{-1}$  signifiant la présence de groupes aliphatiques et entre 700 et 1400  $\text{cm}^{-1}$  attribués à des résidus cabonyles. Lors du traitement thermique, les résidus organiques encore présents se décomposent partiellement induisant des défauts carbonés décrits Figure 13 [50].

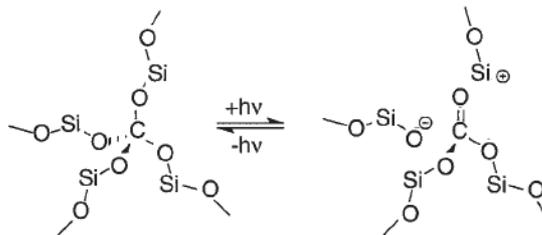


Figure 13 : Schéma des centres luminescents dans la silice vitreuse [50].

Ces premiers rendements de PL prometteurs, ont entraîné ensuite des recherches sur les matériaux luminescents à base de silicates : des verres, des gels, des sphères, des nanotubes, des aérogels de silice, ou en jouant sur la morphologie : des nanofils, des fibres, des nanoparticules de silice et encore des hybrides organiques-inorganiques à base de silicates [51-55]. Parmi ces matériaux qui présentent de larges bandes de PL dans le visible, différents mécanismes de PL ont été proposés : des atomes d'oxygène non-pontants qui sont des centres à trous,  $h^+$  (appelés *Non Bridging Oxygen Hole Center*, NBOHC), décrits comme  $\text{SiOH} \rightarrow \text{SiO}^\bullet + \bullet\text{H}$ , associés à des bandes d'émission de PL caractéristiques à 653 et 689 nm [56-57], et à des groupements peroxydes absorbeurs [58] ; ou des centres appelés  $E'$  ( $\equiv\text{Si}^\bullet$ ) caractérisés par une bande d'émission de PL à 584 nm [59-60]. Par ailleurs, Narisawa *et coll.* ont synthétisé des poudres silicatées à partir de particules de polysiloxanes recuites sous hydrogène entre 800 et 1100°C pour éliminer les résidus carbonés, puis calcinées ensuite sous  $\text{O}_2$  entre 300 et 1200°C. Ils font état de l'existence de liaisons Si-O-C identifiées par analyses FTIR (bande d'absorption Si-O-C à 1100  $\text{cm}^{-1}$  [52]) qui seraient associées à une large bande d'émission de PL étendue sur tout le visible avec un maximum vers 530 nm, sous excitation à 370 nm. En outre, ces poudres présentent des propriétés de phosphorescence qui sont détériorées pour les plus hautes températures de calcination [61]. Enfin, des matrices de silice amorphe synthétisées par pyrolyse assistée micro-onde à partir d'un alcoxydes de silicium et d'acide citrique, présentent une large bande d'émission de PL centrée à 440 nm. Les auteurs attribuent l'origine des propriétés de PL à des petits agrégats de cycles aromatiques graphitiques (*Carbon Dots* CDs) dispersés au sein de la matrice de silice [62].

Des verres d'alumino-silicate préparés par voie sol-gel et recuits sous air autour de 500°C présentent sous irradiation à 337,1 nm une large bande de PL entre 400 et 650 nm, avec deux maxima à 420 et 520 nm et des rendements quantiques internes élevés (environ 66%) [63]. Pour l'émission à 420 nm, la luminescence est attribuée à des lacunes d'oxygène dans les verres, appelées centre  $F^+$  [64]. Ce type de défaut peut être détecté par absorption optique avec une forte bande à 5.0 eV (248 nm) [65]. Quant à l'émission à 520 nm, elle est attribuée à des radicaux carbonyles sur la base de mesures FTIR montrant les bandes de groupements C=O (1500 et 1700  $\text{cm}^{-1}$ ) et de fonctions aliphatiques (3000  $\text{cm}^{-1}$ ), et de Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) présentant un signal hyperfin à  $g = 2,003$  [64].

### ***Alumine et aluminates***

L'alumine amorphe synthétisée par voie sol-gel [66 - 68] ou par anodisation [69] présente sous excitation UV ou bleue (235-425 nm) de larges bandes d'émission (de 350 à 600 nm) avec un maximum compris entre 390 et 450 nm avec l'émission de PL qui disparaît dès l'apparition des premiers pics de cristallisation en DRX [70]. Wakui *et coll.* proposent un mécanisme de PL avec transfert d'énergie entre des lacunes d'oxygène de type  $V_{\text{O}}^0$ ,  $V_{\text{O}}^{+1}$  et  $V_{\text{O}}^{+2}$  (excitées respectivement à 220 nm, 280 nm et à 310 nm) et des résidus carbonés de type Al-O-C $\bullet$ =O permettant une émission à 420 nm [70]. Les lacunes d'oxygène sont identifiées par la présence d'Al en coordinance 5 (identifiés par RMN  $^{27}\text{Al}$ ) d'après les travaux de Yodas [68] et par une raie hyperfine RPE avec un  $g=2,004$  et par spectroscopie d'absorption des RX [70]. Nous avons également noté les travaux réalisés sur une alumine amorphe synthétisée par la méthode des précurseurs polymériques, avec des calcinations sous air entre 500 et 900°C. Les propriétés de PL sont similaires avec des durées de vie de 6-7 ns. La PL est dans ce cas imputée à des

radicaux carbonyles [66] identifiés par FTIR (bande de vibration à 1435 et 1527  $\text{cm}^{-1}$ ) et par un facteur de Landé (RPE),  $g = 2,002$ . Enfin, pour des films minces transparents d'alumine synthétisés par voie sol-gel, l'émission de PL essentiellement dans le bleu est attribuée à la présence de lacunes d'oxygène (présence de Al en coordinance V, confirmée par RMN  $^{27}\text{Al}$ ) et de peroxydes (Al-O-O●) mis en évidence par un signal hyper fin à  $g = 2,004$  en RPE [71].

### ***Les titanates***

Des films minces de  $\text{PbTiO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$  et  $\text{BaTiO}_3$  synthétisés par la voie des précurseurs polymériques et calcinés entre 300 et 500°C présentent une large bande d'émission entre 500 et 700 nm sous excitation à 448 nm (laser argon). La PL est corrélée aux structures désordonnées car elle disparaît lors de la cristallisation des films. Ces structures désordonnées présentent deux environnements pour le titane,  $\text{TiO}_5$  et  $\text{TiO}_6$ , qui ont été déterminés par spectroscopie d'absorption RX au seuil du titane. Lorsque les films sont calcinés à des températures supérieures à 500°C, la diminution de l'intensité de PL est associée à la réduction des environnements  $[\text{TiO}_5]$ , qui entraîne une réduction du nombre d'atomes d'oxygène non-pontants. Ainsi, d'après ces études la présence d'oxygène non-pontant dans les phases désordonnées serait responsable de l'émission de PL intense [72-77].

### ***Les oxydes métalliques***

Des poudres de zircone amorphes ont été synthétisées par la voie des précurseurs polymériques ou chimie sol-gel et calcinées sous  $\text{O}_2$  vers 500°C. Elles présentent une bande d'émission de PL étendue entre 400 et 600 nm avec un maximum d'émission à 425 nm sous excitation dans le proche UV et dans le bleu. Ces études proposent une luminescence basée sur des résidus carbonés dispersés dans la matrice. Des analyses FTIR confirment la présence de groupements carboxylates  $-\text{COO}^-$  (bandes d'absorption à 1457 et 1556  $\text{cm}^{-1}$ ) et de liaisons C-O, C-H et C-C (bandes d'absorption à 1409, 1342 et 1276  $\text{cm}^{-1}$ ). D'autre part, un signal RPE avec un  $g = 2,0045$  a été caractérisé et attribué à un radical carboné qui serait à l'origine de l'émission centrée vers 425 nm. De plus, des échantillons de zircone amorphes, préparés par voie solide directement à partir du précurseur  $\text{ZrCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  recuit à 500°C, sans contamination de carbone, ne présentent aucune émission de PL. C'est pourquoi, les auteurs estiment que les centres émetteurs sont des résidus carbonés piégés au cours du traitement thermique au sein de la matrice minérale hôte [78-81].

Des oxydes d'yttrium amorphes ( $\alpha\text{-Y}_2\text{O}_3$ ) synthétisés par voie sol-gel et calcinés à 550°C, présentent une émission intense blanche bleutée entre 350 et 600 nm avec un maximum d'émission à 420 nm, lorsqu'elles sont excitées dans le proche UV. De plus, ils présentent de hauts rendements quantiques internes autour de 65 % (mesurés par la méthode de la sphère d'intégration). La présence de groupes carboxylates a été montrée par analyses FTIR (bandes d'absorption à 1408 et 1516  $\text{cm}^{-1}$ ). De plus, une émission à 285 eV a été observée par XPS due à la présence de  $\text{C}_{1s}$ , et d'un signal RPE à  $g = 2,005$  confirmant la présence d'impuretés carbonés dans la matrice  $\text{Y}_2\text{O}_3$  générée par la décomposition des précurseurs organiques [82]. Par ailleurs, Wnag *et coll.* ont réalisé la synthèse de poudres de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  à partir de poudres de carbure d'yttrium élaborées par voie solide, qui ont ensuite été hydrolysées puis calcinées sous air entre 600 et 1000°C. Ces poudres présentent une large bande d'émission qui s'étend entre 430

et 600 nm avec deux maxima à 468 et 578 nm sous excitation dans le proche UV. Ils proposent également un mécanisme de PL basé sur des résidus carbonés au sein de la matrice  $Y_2O_3$  [83].

Ainsi, sur la base bibliographique réalisée sur les oxydes luminescents amorphes basés sur des défauts structuraux (voir tableau 2), les bandes de PL sont étendues dans le domaine visible, mais leur maximum d'émission est centré essentiellement dans le bleu et le vert. En outre, peu de rendements quantiques sont présentés, il est donc délicat de faire une appréciation des propriétés de PL de chaque type de matériau. Les auteurs proposent différentes origines aux propriétés de PL : des distorsions de maille, des oxygènes non pontants, des groupements peroxydes, des résidus carbonés ou encore des lacunes d'oxygène.

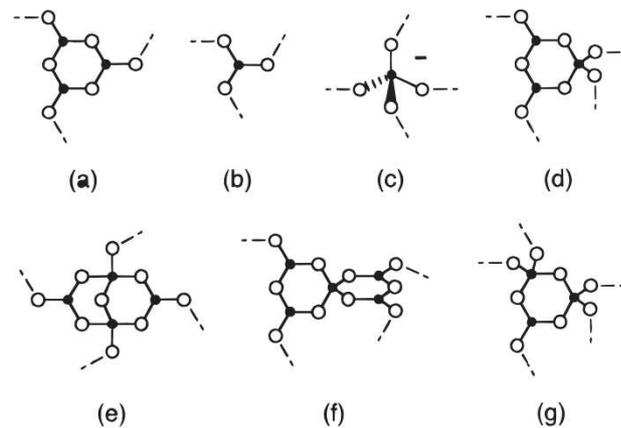
**Tableau 2 : Exemples de composés amorphes luminescents**

Exemple représentatif	Méthode de synthèse	de	Excitation	Emission	Rdt PL (QY)	Mécanisme possible	Référence
Silicate carboxylate	poudre	Sol-gel	365 nm	400-800 nm $\lambda_{max} = 450-600$ nm	0,20-0,45	Défauts carbonés substituants	[50]
$SiO_2$	verre	Sol-gel	337,1 nm	350-650 nm $\lambda_{max} = 420-520$ nm		Déficience d'oxygène (420 nm), et radicaux carbonyles (520 nm)	[63]
		Déposition axiale phase vapeur	Absorption à 3,8 eV	1,9 eV = 652 nm		NBOHC (1,9 eV) et liaison peroxyde (3,8 eV)	[58]
$SiO_2$	poudre	Pyrolyse micro-onde	290 nm, 360 nm	350-575 nm $\lambda_{max} = 360$ nm (exc 290 nm) 440 nm (exc 360 nm)		CDs	[62]
Silicate	poudre	Sol-gel	370 nm	400-700 nm $\lambda_{max} = 530$ nm		Résidus carbonés (liaison Si-O-C)	[61]
$Al_2O_3-SiO_2$	verre	Sol-gel	337,1 nm	350-650 nm $\lambda_{max} = 420-520$ nm		Lacunes d'oxygène et radicaux carbonyles	[63-65]
$Al_2O_3$	poudre	Sol-gel	235-425	350-600 nm $\lambda_{max} = 390-450$ nm		Résidus carbonés	[66]
	poudre	Voie liquide	Bandes d'excitation à 220 nm, 280 nm et à 310 nm	350-650 nm $\lambda_{max} = 390-450$ nm		Lacunes d'oxygène ( $V_{O^0}$ , $V_{O^{+1}}$ et $V_{O^{+2}}$ ) et les résidus carbonés	[82]
	Film minces	Voie liquide	365 nm	380-650 nm $\lambda_{max} = 420$ nm		Lacunes d'oxygène et peroxyde	[64][67]
$BaTiO_3$	Film mince	Précurseurs polymériques	448 nm	500 - 700 nm		Oxygènes non-pontants	[77]
$ZrO_2$	poudre	Hydrolyse contrôlée suivie par un traitement thermique	365 nm	400-600 nm $\lambda_{max} = 425$ nm		Impuretés carbonées	[78]
$Y_2O_3$	poudre	Sol-gel	Proche UV	350-600 nm $\lambda_{max} = 420$ nm	0,65	Résidus carbonés	[82]

## 8. Une nouvelle famille de luminophores : Alumino Borate d'Yttrium (YAB) vitreux

### 8.1. Les verres d'alumino borates et le système ternaire $Y_2O_3-Al_2O_3-B_2O_3$

Les systèmes vitreux contenant des borates sont basés sur l'oxyde de bore  $B_2O_3$ , qui joue le rôle de formateur de réseau. Dans les verres purs de  $B_2O_3$ , les atomes de bore sont entourés par trois oxygènes qui entraînent la formation d'unités triangulaires  $(BO_3)^{3-}$ . Dans les verres de borates constitués d'autres oxydes, utilisés comme des formateurs de réseau intermédiaires (tels que  $Al_2O_3$  ou  $Y_2O_3$ ), on trouve également des unités tétraédriques  $(BO_4)^{5-}$ . Cette évolution structurale de l'ordre local avec la conversion d'unités triangulaires  $(BO_3)^{3-}$  en unités tétraédriques  $(BO_4)^{5-}$ , entraîne la formation d'oxygène non-pontant dans l'environnement des atomes de bore [84]. Les verres de borates peuvent également former des arrangements d'entités borates par condensation des unités  $(BO_3)^{3-}$  et  $(BO_4)^{5-}$  comme illustré sur la Figure 14. Dans chaque arrangement d'entités borate, la proportion d'unités  $(BO_3)^{3-}$  et  $(BO_4)^{5-}$  est dépendante de l'environnement chimique.



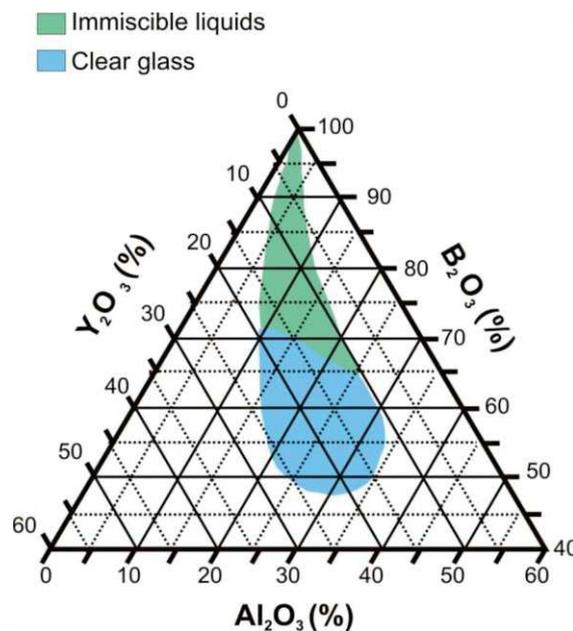
**Figure 14 : Quelques représentations d'entités de verres de borates : a) un cycle boroxol, b) une unité  $BO_3^-$  non cyclique, c) une unité  $BO_4^-$  non cyclique, d) une unité triborate, e) une unité diborate, f) une unité pentaborate, g) une unité di-triborate. Cercles noirs = atomes de bore, cercles blancs : atomes d'oxygène. Les traits pointillés représentent les connections avec le réseau et les charges sont représentés pour les oxygènes non-pontants dans les groupes métaborates [85].**

Deters *et coll.* ont montré par analyses RMN solide MAS sur  $^{11}B$ ,  $^{27}Al$  et  $^{89}Y$  que la présence d'aluminium dans le réseau  $B_2O_3-Al_2O_3-Y_2O_3$ , favorise les unités borates de coordination 3 dans lesquelles le bore est en unité meta- ou pyroborate. En absence d'aluminium, une minorité d'atomes de bore ont une coordination 4 (20%) et cette proportion diminue avec l'augmentation de la concentration en Al (10% pour le système  $0,3B_2O_3-0,5Al_2O_3-0,2Y_2O_3$ ). L'aluminium est présent en coordination 4, 5 ou 6. L'augmentation de la proportion d'aluminium entraîne une augmentation d'unités Al(4), ce qui confirme le rôle de formateur de réseau de l'aluminium [86].

L'aluminoborate d'yttrium cristallisé,  $YAl_3(BO_3)_4$ , est un matériau optique de grande qualité qui présente une forte dureté, une transparence dans le visible et l'UV jusqu'à 200 nm, un seuil de dommage optique très élevé et une bonne stabilité chimique. Toutes ces caractéristiques

font de lui un excellent candidat pour l'optique non-linéaire (ONL) [87], et une bonne matrice hôte pour les matériaux laser IR lorsqu'il est dopé avec des éléments de terres rares (Yb, Nd) [88-90]. De plus, c'est l'un des meilleurs cristaux auto-doubleurs : doublement de fréquence par ONL du 2<sup>ème</sup> ordre couplé à ses propriétés laser [91]. Le cristal  $YAl_3(BO_3)_4$  est isostructural de la structure du minéral *huntite* ( $CaMg_3(CO_3)_4$ ), sa structure rhomboédrique cristallise dans le groupe d'espace non centro-symétrique  $R32$  avec  $a = b = 9,288 \text{ \AA}$  et  $c = 7,226 \text{ \AA}$  et une densité de  $\rho = 3,74 \text{ g/cm}^3$  [92]. En dépit de toutes ses propriétés prometteuses et des applications potentielles, la croissance du cristal de YAB est encore aujourd'hui un défi. En effet, il est aujourd'hui uniquement obtenu par la méthode des flux (croissance en solution à haute température) en utilisant un flux de  $K_2Mo_3O_{10}$  [93]. Cependant, cette méthode est très compliquée à mettre en œuvre avec des vitesses de croissance très lentes ( $< 1 \text{ mm/jour}$ ) et entraîne des problèmes de ségrégation de phase.

Beregui *et coll.* rapportent la synthèse de céramiques de composition  $Y_2O_3-3Al_2O_3-4B_2O_3$  par réactions à l'état solide entre  $600^\circ\text{C}$  et  $1300^\circ\text{C}$  à partir des oxydes de base  $Y_2O_3$ ,  $Al_2O_3$  et  $B_2O_3$ . Les auteurs observent tout d'abord la formation des phases  $YBO_3$  et  $Al_4B_2O_9$  qui commencent à cristalliser à partir de  $800^\circ\text{C}$ , puis de la phase  $YAl_3(BO_3)_4$  qui devient prédominante à partir de  $1150^\circ\text{C}$  et qui se décompose ensuite au-dessus de  $1300^\circ\text{C}$  en  $Al_{18}B_4O_{18}$  [94 - 95].



**Figure 15 : Région de formation du réseau vitreux dans le système  $Y_2O_3-Al_2O_3-B_2O_3$ , compositions données en pourcentage molaire.**

D'autre part, Chakraborty *et coll.* ont déterminé la région de formation de verres dans le système  $Y_2O_3-Al_2O_3-B_2O_3$ , préparé par la méthode de fusion-trempe (Figure 15) [96]. Ce diagramme montre un domaine étroit de formation de verres dans le système  $Y_2O_3-Al_2O_3-B_2O_3$ . De plus, les points de fusion sont élevés ( $1400-1600^\circ\text{C}$ ) et les bains fondus sont très visqueux, ce qui rend cette méthode d'élaboration des verres délicate. Toutefois, Santos *et coll.* rapportent par cette méthode de synthèse la fabrication de verres d'aluminoborates d'yttrium dopés  $Nd^{3+}$  qui présentent des propriétés intéressantes pour les matériaux lasers dans le

proche infra-rouge (1060 nm), avec un rendement quantique élevé ( $QY_{\text{int}} \sim 30\%$ ) en comparaison du cristal de YAB : Nb ( $QY_{\text{int}} \sim 18\%$ ) [97-98].

D'autre part, il est fait état de poudres polycristallines de YAB pouvant avoir de potentielles applications en tant que luminophores lorsqu'elles sont dopées avec des terres rares. A titre d'exemple, on peut citer le YAB : Tb<sup>3+</sup> (émission verte à 545 nm due à la transition  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  des ions Tb<sup>3+</sup>) [99], ou le YAB : Eu<sup>3+</sup> (émission rouge entre 592 nm et 614 nm due aux transitions  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  et  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  des ions Eu<sup>3+</sup>) [100-101] ou encore le YAB : Ce<sup>3+</sup> (émissions centrées respectivement à 390, 410 et 490 nm attribuées aux transitions  $^2D_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ ,  $^2D_{3/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$  et  $^2D_{3/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$  des ions Ce<sup>3+</sup>) [102].

Par ailleurs, la synthèse de matériaux vitreux du système  $Y_2O_3-3Al_2O_3-4B_2O_3$  par des méthodes de chimie douce telles que la voie sol-gel et la voie des précurseurs polymériques montrent des résultats prometteurs pour l'obtention de poudres ou films minces [103-105]. En comparaison avec les voies de synthèse à l'état solide, les voies de synthèse par chimie douce ont l'avantage de faciliter une meilleure homogénéité chimique grâce à la dissolution initiale de précurseurs dans le mélange réactionnel en solution et de réduire les températures de traitements thermiques (autour de 700°C) [105]. De cette manière des films minces de YAB : Er ont été synthétisés par la voie des précurseurs polymériques et la voie sol-gel et présentent des bonnes propriétés de guidage associées à de faibles pertes optiques à 623,8 nm et 1550 nm pour de l'amplification optique intégrée [106-108].

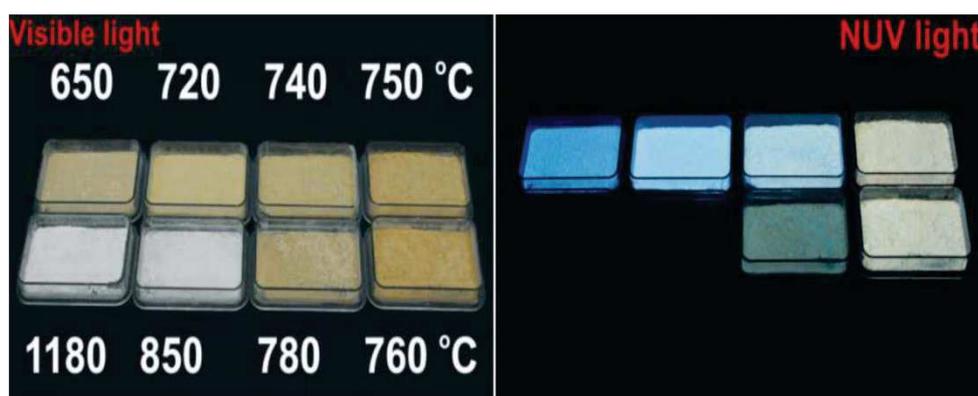
## 8.2. Poudres de YAB vitreuses synthétisées par la méthode des précurseurs polymériques (PP)

Tout d'abord, une large bande d'émission de PL étendue dans le visible sous excitation à 351,1 nm a été observée dans des poudres de YAB vitreux synthétisées par voie des précurseurs polymériques (PP) [109]. Ensuite, le travail de thèse de V. Guimaraes a porté sur l'élaboration de poudres vitreuses de YAB par voie PP qui présentent une émission de PL étendue sur l'ensemble du spectre visible avec de fortes intensités [110].

La voie de synthèse PP est basée sur la dispersion et la complexation homogène des cations Y, Al et B dans un réseau organique en solution aqueuse. Les sels de nitrate d'yttrium et d'aluminium en solution aqueuse avec l'acide borique sont complexés par addition d'acide citrique. Un réseau polymère organique est ensuite formé par réaction de polyestérification entre les fonctions carboxylates libres de l'acide citrique et du d-sorbitol. Les complexes métalliques sont ainsi liés de manière homogène dans le réseau polymère organique. Par évaporation d'eau, la solution prend l'aspect d'une résine visqueuse [105] [110]. Celle-ci est ensuite séchée sous air (30 min à 250°C) puis pyrolysée (sous N<sub>2</sub>, 24 h à 700°C) et calcinée (sous O<sub>2</sub>, 24 h entre 650°C et 1180°C) pour réaliser une décomposition graduelle des groupements organiques et éviter toute réaction incontrôlée d'auto-combustion. Les poudres obtenues sont présentées sur la Figure 16 sous lumière visible et sous excitation dans le proche UV. Les poudres calcinées entre 650°C et 760°C ont une couleur beige due à des centres colorés (défauts structuraux) au sein de la matrice inorganique et présentent une émission de PL intense sous excitation UV. Par contre, les poudres calcinées à plus haute température (entre 850°C-1180°C) sont blanches et non-luminescentes sous excitation dans le proche UV due à l'absence de centres colorés. La température de transition vitreuse de ces poudres à 740°C a été déterminée par analyse thermique différentielle (ATD, Figure 17). Les phases cristallines Al<sub>4</sub>B<sub>2</sub>O<sub>9</sub>, (Y,Al)BO<sub>3</sub>, YBO<sub>3</sub> et YAl<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> se forment ensuite respectivement à 815, 850 et 900°C

[111]. La cristallisation entraîne une perte des propriétés de PL des poudres suite à la recombinaison des défauts structuraux. La couleur d'émission de PL des poudres de YAB PP recuites entre 650°C et 760°C (Figure 16-droite), varie selon la température de calcination ( $T_{\text{Cal}}$ ) : elle est bleu foncé pour  $T_{\text{Cal}} = 650^\circ\text{C}$ , puis bleu clair à  $T_{\text{Cal}} = 700\text{-}730^\circ\text{C}$  et enfin blanc chaud pour  $T_{\text{Cal}} = 740\text{-}760^\circ\text{C}$ . Les spectres d'émission sous excitation à 365-385 nm présentent des bandes d'émission intenses et étendues sur tout le spectre visible (entre 400 et 750 nm) (Figure 18). La poudre calcinée à 650°C présente un maximum d'émission centré à 420 nm et une émission moins intense à partir de 500 nm. Lorsque la température de calcination augmente ( $T_{\text{Cal}} = 700\text{-}740^\circ\text{C}$ ), l'émission dans la région jaune-orange augmente grâce à l'apparition d'un second maximum centré à 515 nm. La bande d'émission la plus intense et la plus large est obtenue pour  $T_{\text{Cal}} = 740^\circ\text{C}$ , autour de la température de transition vitreuse. Cette poudre présente également le rendement quantique interne le plus élevé :  $90\% \pm 5\%$  sous excitation à 365 nm. Ainsi, sous des conditions de recuit judicieusement choisies (température et atmosphère de recuit), en deçà de la température de transition vitreuse, il est possible de contrôler la présence de défauts structuraux et ainsi de jouer sur les propriétés d'émission de PL en passant d'une émission bleue ( $T_{\text{Cal}} = 650^\circ\text{C}\text{-}720^\circ\text{C}$ ) à basse température à une émission blanche chaude à plus haute température ( $T_{\text{Cal}} = 740\text{-}760^\circ\text{C}$ ).

La présence de carbone résiduel (200 ppm) au sein des poudres lorsqu'elles sont luminescentes a été quantifiée précisément par spectroscopie d'émission atomique induite par plasma couplé (ICP-AES) et par thermogravimétrie. De plus, la présence d'espèces radicalaires a été mise en évidence par spectroscopie de résonance paramagnétique électronique (RPE) avec un signal intense correspondant à  $g = 2,002$ . L'intensité du signal RPE augmente pour atteindre un maximum à la température de transition vitreuse ( $T_g = 740^\circ\text{C}$ ) avant de diminuer rapidement à plus haute température de calcination avec le début de la cristallisation des poudres (figure 17). La corrélation directe entre les intensités des signaux RPE avec les intensités d'émission de PL laisse à penser que l'espèce responsable de la luminescence est l'espèce paramagnétique. Aux vues de la littérature et de la valeur du facteur de Landé,  $g$ , l'espèce paramagnétique proposée est un oxygène non-pontant ( $g = 2,001$ ) ou des radicaux associés à des résidus carbonés [110-111].



**Figure 16 : Photographies des poudres de YAB synthétisées par voie PP et calcinées à différentes températures ( $T_{\text{Cal}} = 650\text{-}1180^\circ\text{C}$ ) sous lumière visible (gauche) et sous excitation dans le proche UV à 365 nm (droite), issue de [111].**

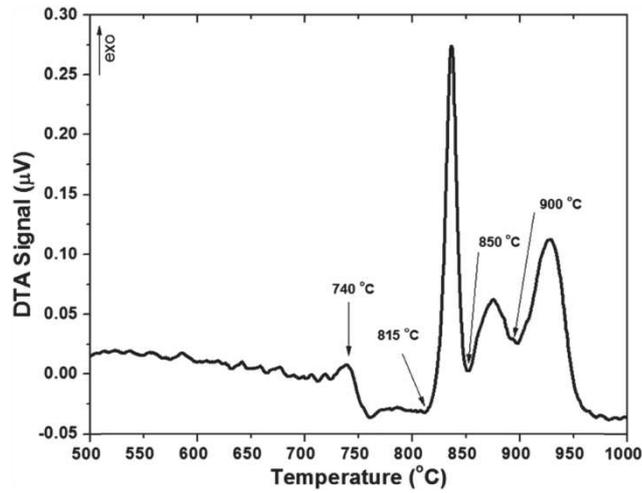


Figure 17 : Analyse thermique différentielle (ATD) sous O<sub>2</sub> d'une poudre de YAB PP pyrolysée à 700°C/24 h/ N<sub>2</sub> et ensuite recuite à 650°C/24 h/ O<sub>2</sub>, issue de [111].

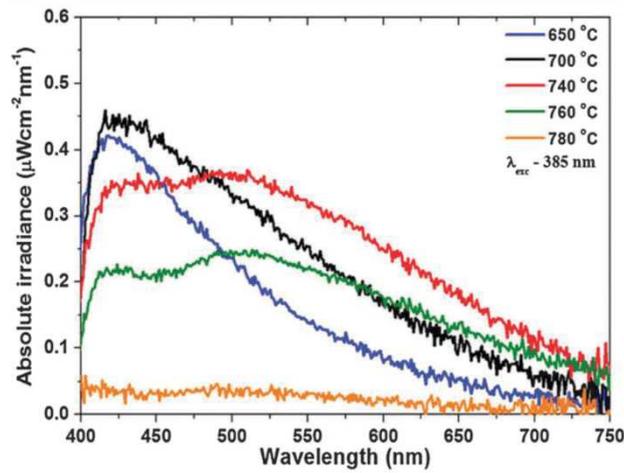


Figure 18 : Spectres d'émission des poudres de YAB PP calcinées à différentes températures (T<sub>cal</sub> = 650°C-760°C) issu de [111].

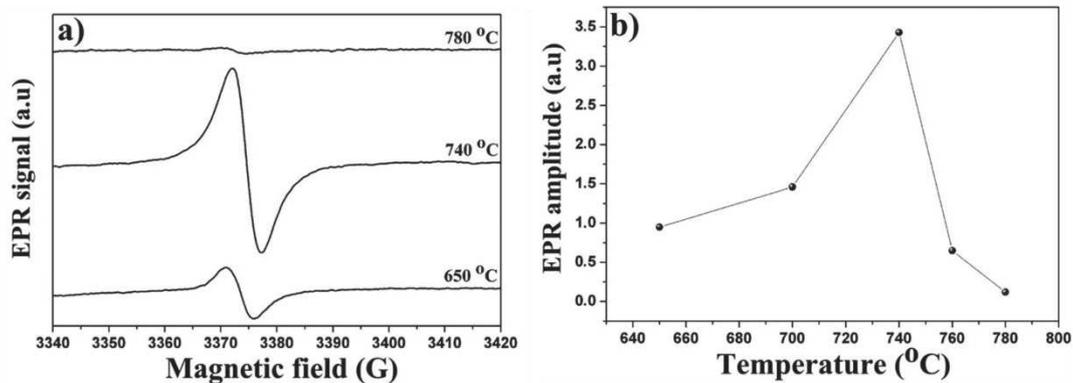


Figure 19 : a) Spectres RPE bande X des poudres de YAB PP calcinées à 650 °C, 740°C et 780°C, b) Intensité du signal RPE de poudres de YAB PP calcinées entre 650°C et 780°C à (g = 2,002) en fonction de la température de calcination, issu de [111].

En conclusion, les premiers travaux réalisés sur les poudres de YAP-PP sont très prometteurs conduisant à des rendements quantiques internes très élevés. Cependant, les rendements externes sont de l'ordre de 30 % au maximum, à cause d'une absorption limitée de l'excitation : rayonnement incident dans le proche UV provenant de la LED. D'autre part, la méthode PP requiert plusieurs étapes de synthèse (séchage, pyrolyse et calcination) avec des températures relativement élevées (autour de 700°C) et des durées de traitement thermique assez longues (24 h). Par ailleurs, une grande part des réactifs de départ est constituée de fonctions organiques qui doivent ensuite être éliminées. Ainsi 90% de la masse initiale des précurseurs est décomposée au cours des traitements thermiques, ce qui complique les traitements thermiques (risque de réactions d'auto-combustion incontrôlées).

C'est pourquoi dans ce travail de thèse nous avons utilisé une autre voie de synthèse par chimie douce, afin d'améliorer ces principaux paramètres de synthèse et de tenter d'obtenir de fortes efficacités de PL. Cette thèse a porté sur le développement du procédé de synthèse par la voie sol-gel des poudres d'aluminoborates d'yttrium. Les optimisations de synthèse ont visé la simplification de la méthode d'élaboration ainsi que la diminution des fonctions organiques mises en jeu au départ. D'autre part, les traitements thermiques ont été adaptés à plus basse température pour favoriser les meilleures propriétés de PL. Ensuite, seront présentées les caractérisations physico-chimiques et structurales menées sur les différentes poudres par les techniques de diffraction des rayons X, diffusion des RX conduisant aux fonctions de distribution de paires atomiques (PDF), spectroscopies Infra-rouge, de résonance magnétique nucléaire du  $^{13}\text{C}$  et de résonance paramagnétique électronique. Pour finir, les caractérisations par spectroscopie optique résolues et non-résolues en temps des propriétés de PL des poudres, ainsi que des expériences de thermoluminescence ont été réalisées afin d'identifier l'origine de la PL.

## Bibliographie

- [1] Bill Williams. A history of light and lighting. [www.mts.net/william5/history/hol.htm](http://www.mts.net/william5/history/hol.htm), consulté le 3 mars 2016.
- [2] R. D. Friedel, P. Israel, and B. S. Finn. *Edison's electric Light, the Art of Invention*. The Johns Hopkins University Press, 2010.
- [3] Y. Narukawa, M. Ichikawa, D. Sanga, M. Sano, and T. Mukai. White light emitting diodes with super-high luminous efficacy. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 43(35):354002, 2010.
- [4] Class for Physics of the Royal Swedish Academy of Sciences. Efficient blue Light-Emitting Diodes leading to bright and energy-saving white light sources. *Scientific Background on the Nobel Prize in Physics 2014*, 2014.
- [5] Fluorescent lamp phosphors. [www.lamptech.co.uk/Documents/FL%20Phosphors.htm](http://www.lamptech.co.uk/Documents/FL%20Phosphors.htm), consulté le 15 mars 2016.
- [6] L'éclairage à diodes électroluminescentes (LED). Technical report, ADEM, Sept. 2014.
- [7] H. J. Round. A note on carborundun. *Electronic World*, page 308, 1907.
- [8] Nikolay Zheludev. The life and times of the LED — a 100-year history. *Nature Photonics*, 1:189–192, 2007.
- [9] N. Holonyak Jr. and S. F. Bevacqua. Coherent (visible) light emission from Ga(As<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub>) junctions. *Appl. Phys. Lett.*, 1:82, 1962.
- [10] A. Piquette, W. Bergbauer, B. Galler, and K. C. Mishra. On Choosing Phosphors for Near-UV and Blue LEDs for White Light. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 5(1):R3146–R31159, 2016.
- [11] A. A. Berg and P. J. De. *Lighting-emitting diode*. p 20-22. Oxford : Clarendon Press, 1976.
- [12] L. Massol. *Les LED pour l'éclairage - 2e éd.: Fonctionnement et performances*. Electronique. Dunod, 2015.
- [13] E. F. Schubert. *Light-Emitting Diodes*. Cambridge University Press, New York, 2006.
- [14] Osram achieves record figures with green LEDs, [http://www.osram-os.com/osram\\_os/en/press/press-releases/led-for-automotive,-consumer,-industry/2014/osram-achieves-record-figures-with-green-leds/index.jsp](http://www.osram-os.com/osram_os/en/press/press-releases/led-for-automotive,-consumer,-industry/2014/osram-achieves-record-figures-with-green-leds/index.jsp), 2014.
- [15] P. MacKenna. Green LEDs for Efficient Lighting. *MIT Technology Review*, 2010.
- [16] P. Schlotter, J. Schmidt and R. Schneider. Luminescence conversion of blue light emitting diodes. *Applied Physics A*, 64(4):417–418, 1997.
- [17] L. Yang, M. Chen, Z. Lv, S. Wang, X. Liu, and S. Liu. Preparation of a YAG:Ce phosphor glass by screen-printing technology and its application in LED packaging. *Opt. Lett.*, 38(13):2240–2243, Jul 2013.

- [18] <http://www.enlighten-initiative.org/>, consulté le 14 juin 2016.
- [19] M. Hansen, N. Okafor, M. Pattison, K. Stober, J. Tsao, and M. Yamada. DOE SSL Program, "Solid State Lighting LED Core Technology R&D Roundtable". Technical report, U.S. Department of Energy, November 2015.
- [20] Commission Internationale de L'Eclairage. Colorimetry. *CEI publication*, 15.2.1986.
- [21] J.F. Christensen J.E. Kaufman. *Lighting Handbook*. Lighting Handbook, Maryland, 1972.
- [22] S. Ye, F. Xiao, Y.X. Pan, Y.Y. Ma, and Q.Y. Zhang. Phosphors in phosphor-converted white light-emitting diodes: Recent advances in materials, techniques and properties. *Materials Science and Engineering R* 71, pages 1–34, 2010.
- [23] White paper. LPS 2014 scientific award winner article: New binning strategy for white leds. *LED professional*, Jan 2015.
- [24] S. Point. Les technologies nouvelles de l'éclairage: leur impact sur l'environnement et la santé. *Revue de l'électricité et de l'électronique*, 4, 2012.
- [25] E. Alonso, A. M. Sherman, T. J. Wallington, M. P. Everson, F. R. Field, R. Roth, and R. E. Kirchain. Evaluating Rare Earth Element Availability: A Case with Revolutionary Demand from Clean Technologies. *Environmental Science & Technology*, 46(6):3406–3414, 2012.
- [26] T. Erdem and H. V. Demir. Semiconductor nanocrystals as rare-earth alternatives. *Nature Photonics*, 5(126), 2011.
- [27] Bardsley Consulting Bardsley Consulting, SSLS SB Consulting, Inc., LED Lighting Advisors, and Inc. Navigant Consulting. DOE SSL Program, R&D Plan. Technical report, U.S. Department of Energy, may 2015.
- [28] G. Blasse and B.C. Grabmaier. *Luminescent Materials*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1994.
- [29] A.J.J. Bos. Theory of thermoluminescence. *Radiation Measurements*, 41, Supplement 1:S45 – S56, 2006.
- [30] J. Valenta I. Pelant. *Luminescence Spectroscopy of Semiconductors*. OUP Oxford, 2012.
- [31] F. Williams and G. E. Rindone et al. *Luminescence of Inorganic Solids*. Academic Press, 1966.
- [32] T.P Seward. Proceedings of the fifth university conference on glass science coloration and optical anisotropy in silver-containing glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 40(1):499 – 513, 1980.
- [33] D.I. Chepic, Al.L. Efros, A.I. Ekimov, M.G. Ivanov, V.A. Kharchenko, I.A. Kudriavtsev, and T.V. Yazeva. Auger ionization of semiconductor quantum drops in a glass matrix. *Journal of Luminescence*, 47(3):113 – 127, 1990.
- [34] J. F. Perrin. <http://www.perrin33.com/biochanalys/photons/phosphorescence.html>, 2007.

- [35] M. Sauer, J. Hofkens, and J. Enderlein. *Handbook of Fluorescence Spectroscopy and Imaging: From Ensemble to Single Molecules*. Number chap1 in p1-30. Wiley, 2010.
- [36] D. Chen, W. Xiang, X. Liang, J. Zhong, H. Yu, M. Ding, H. Lu, and Z. Ji. Advances in transparent glass-ceramic phosphors for white light-emitting diodes—A review. *Journal of the European Ceramic Society*, 35(3):859 – 869, 2015.
- [37] N. J. Turro, V. Ramamurthy, and J. Scaiano. *Modern Molecular Photochemistry of Organic Molecules*.
- [38] B. Valeur. *Molecular Fluorescence : Principles and Applications*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2001.
- [39] T. V. Gavrilovic, D. J. Jovanovic, V. Lojpur, and M. D. Dramicanin. Multifunctional  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -doped  $\text{GdVO}_4$  nanoparticles synthesized by reverse micelle method. *Scientific Reports*, 4(Article n°: 4209), 2014.
- [40] E.Orhan et al. Towards an insight on the photoluminescence of disordered  $\text{CaWO}_4$  from a joint experimental and theoretical analysis. *Journal of Solid State Chemistry*, 178(4):1284 – 1291, 2005.
- [41] M. Anicete-Santos et al. Room-temperature photoluminescence in structurally disordered  $\text{SrWO}_4$ . *Appl. Phys. Lett.*, 88:211913, 2006.
- [42] J.C. Sczancoski, L.S. Cavalcante, M.R. Joya, J.W.M. Espinosa, P.S. Pizani, J.A. Varela, and E. Longo. Synthesis, growth process and photoluminescence properties of  $\text{SrWO}_4$  powders. *Journal of Colloid and Interface Science*, 330(1):227 – 236, 2009.
- [43] L.S. Cavalcante, J.C. Sczancoski, J.W.M. Espinosa, J.A. Varela, P.S. Pizani, and E. Longo. Photoluminescent behavior of  $\text{BaWO}_4$  powders processed in microwave-hydrothermal. *Journal of Alloys and Compounds*, 474(1-2):195 – 200, 2009.
- [44] L.S. Cavalcante, J.C. Sczancoski, J.W.M. Espinosa, V.R. Mastelaro, A. Michalowicz, P.S. Pizani, F.S. De Vicente, M.S. Li, J.A. Varela, and E. Longo. Intense blue and green photoluminescence emissions at room temperature in barium zirconate powders. *Journal of Alloys and Compounds*, 471(1-2):253–258, 2009.
- [45] A.E. Souza, R.A. Silva, G.T.A. Santos, M.L. Moreira, D.P. Volanti, S.R. Teixeira, and E. Longo. Photoluminescence of barium-calcium titanates obtained by the microwave-assisted hydrothermal method (MAH). *Chemical Physics Letters*, 488(1-3):54 – 56, 2010.
- [46] J. Li, K. Qiu, J. Li, W. Li, Q. Yang, and J. Li. A novel broadband emission phosphor  $\text{Ca}_2\text{KMg}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$  for white light emitting diodes. *Materials Research Bulletin*, 45(5):598 – 602, 2010.
- [47] C. K. Lin and Y. Luo, H. You, Z. Quan, J. Zhang and J. Fang, and J. Lin. Sol gel derived  $\text{BPO}_4\text{-Ba}^{2+}$  as a new efficient and environmentally friendly bluish white luminescent material. *Chemistry of Materials*, 18(2):458–464, 2006.

- [48] C. Zhang, H. Lian, D. Kong, S. Huang, and J. Lin. Structural and bluish-white luminescent properties of Li<sup>+</sup>-Doped BPO<sub>4</sub> as a potential environmentally friendly phosphor material. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(4):1580–1588, 2009.
- [49] C. Zhang, C. Lin, C. Li, Z. Quan, X. Liu, and J. Lin. Enhanced luminescence of BPO<sub>4</sub> by mixing with SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(6):2183–2192, 2008.
- [50] W.H. Green, K. P. Le, J. Grey, T. T. Au, and M. J. Sailor. White phosphors from a silicate-carboxylate sol-gel precursor that lack metal activator ions. *Science*, 20:1826–1828, 1997.
- [51] C. Zhang and J. Lin. Defect-related luminescent materials: synthesis, emission properties and applications. *Chem Soc Rev*, 41:7938–7961, 2012.
- [52] Y. Ishii, A. Matsumura, Y. Ishikawa, and S. Kawasaki. White Light Emission from Mesoporous Carbon–Silica Nanocomposites. *Japanese Journal of Applied Physics*, 50:01AF06, 2011.
- [53] V. T. Freitas, P. P. Lima, R. A. S. Ferreira, L. D. Carlos, E. Pecoraro, S. J. L. Ribeiro, and V. Zea Bermudez. Role of the reactive atmosphere during the sol-gel synthesis on the enhancing of the emission quantum yield of urea cross-linked tripodal siloxane-based hybrids. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 70(2):227–235, 2013.
- [54] Y. Liu, Z. Wang, H. Zeng, C. Chen, J. Liu, L. Sun, and W. Wang. Photoluminescent mesoporous carbon-doped silica from rice husks. *Materials Letters*, 142:280–282, 2015.
- [55] F. Fabbri, F. Rossi, M. Negri, R. Tatti, L. Aversa, S. C. Dhanabalan, R. Verucchi, G. Attolini, and G. Salviati. Carbon-doped SiO<sub>x</sub> nanowires with a large yield of white emission. *Nanotechnology*, 25(18):185704, 2014.
- [56] L. A. Balagurov, B. M. Leiferov, E. A. Petrova, A. F. Orlov, and E. M. Panasenko. Influence of water and alcohols on photoluminescence of porous silicon. *Journal of Applied Physics*, 79(9):7143–7147, 1996.
- [57] H. Nishikawa, T. Shiroyama, R. Nakamura, Y. Ohki, K. Nagasawa, and Y. Hama. Photoluminescence from defect centers in high-purity silica glasses observed under 7.9-eV excitation. *Phys. Rev. B*, 45:586–591, Jan 1992.
- [58] K. Awazu and H. Kawazoe. O<sub>2</sub> molecules dissolved in synthetic silica glasses and their photochemical reactions induced by ArF excimer laser radiation. *J. Appl. Phys.*, 68(7):3584–3591, 1990.
- [59] H. Nishikawa, E. Watanabe, D. Ito, Y. Sakurai, K. Nagasawa, and Y. Ohki. Visible photoluminescence from Si clusters in gama-irradiated amorphous SiO<sub>2</sub>. *J. Appl. Phys.*, 80(6):3513–3517, 1996.
- [60] B. H. Augustine, E. A. Irene, Y. J. He, K. J. Price, L. E. McNeil, K. N. Christensen, and D. M. Maher. Visible light emission from thin films containing Si, O, N, and H. *Journal of Applied Physics*, 78(6):4020–4030, 1995.

- [61] M. Narisawa, S. Watase, K. Matsukawa, T. Kawai, Y. Kawamoto, T. Matsui, and A. Iwase. Influence of high-temperature oxidation on photoluminescent properties of white SiOC(-H) ceramics. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 391:1 – 5, 2014.
- [62] A. Quaranta, S. Carturan, A. Campagnaro, M. Dalla Palma, M. Giarola, N. Daldosso, G. Maggioni, and G. Mariotto. Highly fluorescent xerogels with entrapped carbon dots for organic scintillators. *Thin Solid Films*, 553:188 – 192, 2014.
- [63] T. Hayakawa, A. Hiramitsu, and M. Nogami. White light emission from radical carbonyl-terminations in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- SiO<sub>2</sub> porous glasses with high luminescence quantum efficiencies. *Applied Physics Letters*, 82(18):2975, may 2003.
- [64] Y. Du, W. L. Cai, C. M. Mo, J. Chen, L. D. Zhang, and X. G. Zhu. Preparation and photoluminescence of alumina membranes with ordered pore arrays. *Applied Physics Letters*, 74(20):2951–2953, 1999.
- [65] Y. Sakurai. The 3.1 eV photoluminescence band in oxygen-deficient silica glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 271(3):218 – 223, 2000.
- [66] C Lin, M. Yu, Z. Cheng, C. Zhang, Q. Meng, and J. Lin. Bluish-white emission from radical carbonyl impurities in amorphous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prepared via the pechini-type sol-gel process. *Inorganic Chemistry*, 47(1):49–55, 2008.
- [67] Y. Kurokawa, T. Suga, S. Nakata, T. Ikoma, and S. Tero-Kubota. Transparent alumina films derived from two sources of AlCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O and aluminium iso-propoxide by sol-gel method. *Journal of Materials Science Letters*, 17(4):275–278, 1998.
- [68] L. Esquivias and B. E. Yoldas. Advanced materials from gels thermochemically induced photoluminescence in sol-gel-derived oxide networks. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 147:614 – 620, 1992.
- [69] F. F. Komarov, A. V. Mudryi, L. A. Vlasukova, N. I. Mukhurov, and A. V. Ivanyukovich. Intense blue luminescence of anodic aluminum oxide. *Optics and Spectroscopy*, 104(2):235–237, 2011.
- [70] Y. Wakui, K. Takahashi, Y. J. Shan, K. Tezuka, H. Imoto, S. Hosokawa, N. Shinozaki, M. Ando, and H. Maekawa. Study on effects of carbon impurities and oxygen vacancies in amorphous alumina phosphor prepared via a solution method. *Journal of Luminescence*, 157:137–142, 2015.
- [71] J. C. Jan, H. M. Tsai, C. W. Pao, J. W. Chiou and K. Asokan, K. P. Krishna Kumar, W. F. Pong, Y. H. Tang, M.-H. Tsa, S. Y. Kuo, and W. F. Hsieh. Direct experimental evidence of hybridization of Pb states with O<sub>2p</sub> states in ferroelectric perovskite oxides. *Appl. Phys. Lett.*, 87:012103, 2005.
- [72] P. S. Pizani, E. R. Leite, F. M. Pontes, E. C. Paris, J. H. Rangel, E. J. H. Lee, E. Longo, P. Delega, and J. A. Varela. Photoluminescence of disordered ABO<sub>3</sub> perovskites. *Appl. Phys. Lett.*, 77:824, 2000.

- [73] E.R. Leite, F.M. Pontes, E. C. E. Paris, E.J.H. Lee, E. Longo, P. S. P. S. Pizani, J. A. J. A. Varela, and V. Masteralo. Amorphous Lead Titanate: a New Wide-band Gap Semiconductor with Photoluminescence at Room Temperature. *Adv. Mater. Opt. Electron.*, 10:235–240, 2000.
- [74] E. R. Leite, E. C. Paris, F. M. Pontes, C. A. Paskocimas, E. Longo, and F. Sensato. The origin of photoluminescence in amorphous lead titanate. *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE*, 38:1175–1178, 2003.
- [75] F.M. Pontes, E. Longo, E.R. Leite, E.J.H. Lee, J.A. Varela, P.S. Pizani, C.E.M. Campos, F. Lanciotti, V. Mastellaro, and C.D. Pinheiro. Photoluminescence at room temperature in amorphous SrTiO<sub>3</sub> thin films obtained by chemical solution deposition. *Materials Chemistry and Physics*, 77(2):598 – 602, 2003.
- [76] C.D. Pinheiro, E. Longo, E.R. Leite, F.M. Pontes, R. Magnani, J.A. Varela, P.S. Pizanni, T.M. Boschi, and F. Lanciotti. The role of defect states in the creation of photoluminescence in SrTiO<sub>3</sub>. *Applied Physics A*, 77(1):81–85, 2003.
- [77] F.V. Motta, A.T. de Figueiredo, V.M. Longo, V.R. Mastelaro, A.Z. Freitas, L. Gomes, N.D. Vieira Jr., E. Longo, and J.A. Varela. Disorder-dependent photoluminescence in Ba<sub>0.8</sub>Ca<sub>0.2</sub>TiO<sub>3</sub> at room temperature. *Journal of Luminescence*, 129(7):686 – 690, 2009.
- [78] L.S. Cavalcante, J.C. Sczancoski, F. S. De Vicente, M.T. Frabbro, M S. Li, J. A. Varela and E. Longo. Microstructure, dielectric properties and optical band gap control on the photoluminescence behavior of Ba[Zr<sub>0.25</sub>Ti<sub>0.75</sub>]O<sub>3</sub> thin films. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 49(1):35–46, 2009.
- [79] C. Lin, C. Zhang, and Jun Lin. Phase Transformation and Photoluminescence Properties of Nanocrystalline ZrO<sub>2</sub> Powders Prepared via the Pechini-type Sol-Gel Process. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(8):3300–3307, 2007.
- [80] C. Zhang, C. Li, J. Yang, Z. Cheng, Z. Hou, Y. Fan, and J. Lin. Tunable Luminescence in Monodisperse Zirconia Spheres. *Langmuir*, 25(12):7078–7083, 2009.
- [81] Han Kyu-Suk and Ko Tae-Gyung. Variation of Photoluminescence in Zirconia Gel by Pyrolysis. *J. Korean Ceram. Soc*, 45(2):126–0, 2008.
- [82] C. Lin, C. Zhang, and J. Lin. Sol-gel derived Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as an efficient bluish-white phosphor without metal activator ions. *Journal of Luminescence*, 129(12):1469 – 1474, 2009.
- [83] X. Wnag, Y. Hu, X. Meng, Y. Liu Y. Li. Zhu, and H. Jin. Synthesis of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phosphor by a hydrolysis and oxidation method. *Journal of Rare Earths*, 33(7):706 – 711, 2015.
- [84] Richard K. Brow, David R. Tallant, and Gary L. Turner. Polyhedral arrangements in lanthanum aluminoborate glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, 80(5):1239–1244, 1997.
- [85] R. E. Youngman and J. W. Zwanziger. Network Modification in Potassium Borate Glasses: Structural Studies with NMR and Raman Spectroscopies. *The Journal of Physical Chemistry*, 100(41):16720–16728, 1996.

- [86] H. Deters, J. F. de Lima, C. J. Magon, A. S. S. de Camargoac, and H. Eckert. Structural models for yttrium aluminium borate laser glasses: NMR and EPR studies of the system  $(Y_2O_3)_{0.2}-(Al_2O_3)_x-(B_2O_3)_{0.8-x}$ . *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13:16071–16083, 2011.
- [87] R. E. Stone, R. C. Spitzer, and S. C. Wang. A Q-switched diode-pumped neodymium yttrium aluminum borate laser. *IEEE Photonics Technology Letters*, 2(11):769–771, Nov 1990.
- [88] P. Burns, J. M. Dawes, P. Dekker, and J. A. Piper. Coupled-cavity, single-frequency Yb:YAB yellow laser. In *Advanced Solid-State Lasers*, page MB6. Optical Society of America, 2002.
- [89] P. Wang, J. M. Dawes, P. Dekker, and J. A. Piper. Highly efficient diode-pumped ytterbium-doped yttrium aluminum borate laser. *Optics Communications*, 174(5-6):467 – 470, 2000.
- [90] D. Jaque, J. Capmany, F. Molero, and J. García Solé. Blue-light laser source by sum-frequency mixing in Nd:YAl<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>. *Appl. Phys. Lett.*, 25:3659–3660, 1998.
- [91] J. Bartschke, R. Knappe, K. J. Boller, and R. Wallenstein. Investigation of efficient self-frequency-doubling Nd:YAB lasers. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 33(12):2295–2300, 1997.
- [92] A. D. Mills. Crystallographic Data for New Rare Earth Borate Compounds, RX<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>. *Inorganic Chemistry*, 1(4):960–961, 1962.
- [93] G. Wang, T.P.J. Han, H.G. Gallagher, and B. Henderson. Crystal growth and optical properties of Ti<sup>3+</sup> : YAl<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> and Ti<sup>3+</sup> : GdAl<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>. *Journal of Crystal Growth*, 181(1-2):48–54, 1997.
- [94] E. Beregi, A. Watterich, L. Kovacs, and J. Madaraz. Solid-state reactions in Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:4B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system studied by FTIR spectroscopy and X-ray diffraction. *Vibrational Spectroscopy*, 22(1-2):169 – 173, 2000.
- [95] J. Madarász, E. Beregi, J. Sztatisz, I. Földvári, and G. Pokol. Combined DTA and XRD Study of Sintering Steps Towards YAl<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 64(3):1059–1065, 2001.
- [96] I.N. Chakraborty, H.L. Rutz, and D.E. Day. Glass formation, properties and structure of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 84(1-3):86–82, 1986.
- [97] C. N. Santos, D. Mohr, W. F. Silva, A. S. S. de Camargo, H. Eckert, M. S. Li, M. V. D. Vermelho, A. C. Hernandez, A. Ibanez and C. Jacinto. Luminescent and thermo-optical properties of Nd<sup>3+</sup>-doped yttrium aluminoborate laser glasses. *J. Appl. Phys.*, 106:023512, 2009.
- [98] E.M. Yoshimura, C.N. Santos, A. Ibanez, and A.C. Hernandez. Thermoluminescent and optical absorption properties of neodymium doped yttrium aluminoborate and yttrium calcium borate glasses. *Optical Materials* 31, 2009.
- [99] H. S. Yoo, W. B. Im, J. H. Kang, and D. Y. Jeon. Preparation and photoluminescence properties of YAl<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>:Tb<sup>3+</sup>, Bi<sup>3+</sup> phosphor under VUV/UV excitation. *Optical Materials*, 31(2):131–135, 2008.

- [100] G. Li and Y. Huang Q. Cao, Z. Li. Luminescence properties of  $YAl_3(BO_3)_4$  phosphors doped with  $Eu^{3+}$  ions. *Journal of Rare Earths*, 26(6):792–764, 2008.
- [101] K.-G. Lee, B.-Y. Yu, C.-H. Pyun, and S.-I. Mho. Vacuum ultraviolet excitation and photoluminescence characteristics of  $(Y,Gd)Al_3(BO_3)_4/Eu^{3+}$ . *Solid State Communications*, 122(9):485 – 488, 2002.
- [102] V. Z. Mordkovich, A. G. Umnov, T. Inoshita, Tatsuo Yamaura, Shigeo Itoh, and Hitoshi Toki. Photo- and cathodoluminescence in yttrium-aluminium-borate-based phosphors. *Journal of Materials Research*, 15:2662–2666, 12 2000.
- [103] L. J.Q. Maia, V. R. Mastelaro, S. Pairis, A. C. Hernandez, and A. Ibanez. A sol-gel route for the development of rare-earth aluminum borate nanopowders and transparent thin films. *J. Solid State Chem.*, 180:611–618, 2007.
- [104] L. L. J. Q. Maia, A. Ibanez, L. Ortega, V. R. Mastelaro., and A. C. Hernandez. Er:yab nanoparticles and vitreous thin films by the polymeric precursor method. *Journal of Nanoparticle Research*, 10(8):1251–1262, 2008.
- [105] L.J.Q. Maia, C.R. Ferrari, V.R. Mastelaro, A.C. Hernandez, and A. Ibanez. Synthesis optimization, structural evolution and optical properties of  $Y_{0.9}Er_{0.1}Al_3(BO_3)_4$  nanopowders obtained by soft chemistry methods. *Solid State Sciences*, 10:1835–1845, 2008.
- [106] L.J.Q. Maia, V.R. Mastelaro, A.C. Hernandez, J. Fick, and A. Ibanez. Er: $YAl_3(BO_3)_4$  glassy thin films from polymeric precursor and sol-gel methods: Waveguides for integrated optics. *Thin Solid Films*, 517(24):6584 – 6587, 2009.
- [107] L. J. Q. Maia, J. Fick, C. Bouchard, V. R. Mastelaro, A. C. Hernandez, and A. Ibanez. Elaboration and optimization of  $(Y,Er)Al_3(BO_3)_4$  glassy planar waveguides through the sol-gel process. *Optical Materials*, 32:484, December 2009.
- [108] L.J.Q. Maia, J. Fick, A.C. Hernandez, V.R. Mastelaro, and A. Ibanez. Optical properties of amorphous, erbium-doped yttrium alumino-borate thin films. *Optical Materials*, 34(4):665 – 670, 2012.
- [109] L. J. Q. Maia *Thin films preparation and characterization of  $Y_2O_3$ - $Er_2O_3$ - $Al_2O_3$ - $B_2O_3$  system for planar optical amplifiers*. PhD thesis, Physics Institute of University of Sao Paulo-Sao Carlos-Brazil, 2006.
- [110] V. F. Guimarães. *Preparation and characterization of yttrium alumino-borate powders for the development of a new generation of phosphors for lighting*. PhD thesis, Université de Grenoble, Institut Néel - CNRS - Grenoble - France, 2012.
- [111] V F Guimarães, L. J. Q. Maia, I. Gautier-Luneau, C. Bouchard, A. Carlos. Hernandez, F. Thomas, A. Ferrier, B. Viana, and A. Ibanez. Toward a new generation of white phosphors for solid state lighting using glassy yttrium aluminoborates. *J. Mater. Chem. C*, 3:5795–5802, 2015.

# Chapitre II : Elaboration par voie sol-gel

## 1. Introduction

La voie de synthèse des précurseurs polymériques (PP), utilisée au cours de la thèse de V. F. Guimarães [1], et la voie sol-gel (SG) sont des méthodes de synthèse par voie liquide largement employées pour l'élaboration de poudres et de films minces. Leurs principaux avantages sont une grande versatilité combinée à un contrôle précis de la composition chimique, l'homogénéité et la pureté des phases métastables obtenues irréalisables par d'autres méthodes. A titre d'exemple, le verre de composition  $YAl_3(BO_3)_4$  (YAB) ne peut pas être préparé par la technique de fusion-trempe classique.

A l'instar de la voie PP basée sur la dispersion homogène des espèces métalliques (Y et Al) et des borates complexés à un réseau organique, la méthode SG est basée sur la formation à basse température (à la température de reflux de la solution) d'un réseau organo-minéral tridimensionnel dans lequel les métaux sont principalement liés par des ponts oxo ou hydroxo. Cette méthode s'appuie sur les réactions d'hydrolyse et de condensation (polymérisation) des alcoxydes. Au cours de la réaction, il y a évolution de la solution en sol puis en gel. Ce dernier se compose d'un réseau polymère tridimensionnel avec au sein de ses pores la phase liquide confinée (les solvants) [2].

Dans ce chapitre, nous décrirons la voie de synthèse sol-gel (SG) mise en œuvre pour synthétiser les poudres vitreuses d'aluminoborates d'yttrium, de composition autour de celle du cristal  $YAl_3(BO_3)_4$ , ainsi que les traitements thermiques et les différents paramètres chimiques étudiés pour améliorer les propriétés de photoluminescence (PL) des poudres. Puis, nous présenterons les synthèses et la photoluminescence des poudres de borate d'aluminium et de borate d'yttrium. Ces dernières compositions de poudre ont été synthétisées pour aider à la caractérisation structurale et à la modélisation de ces phases amorphes ainsi qu'à la compréhension de l'origine des propriétés PL via l'identification de la nature et de la formation des centres absorbeurs et/ou émetteurs.

Dans un premier temps, les synthèses ont été réalisées par une méthode SG modifiée dans laquelle un sel de nitrate a été utilisé comme précurseur d'yttrium. Ce dernier, après avoir été solubilisé dans l'acide propionique est mélangé avec les alcoxydes de bore et d'aluminium dans l'éthanol. Leur mélange conduit à la formation d'un sol homogène. Par réactions d'hydrolyse et de condensation, le sol prend l'aspect d'un liquide visqueux (résine), mais pas celui d'un gel (cf. § 3.1). Dans un deuxième temps, le nitrate d'yttrium a été remplacé par un alcoxyde d'yttrium afin d'améliorer l'homogénéité chimique. L'acide propionique a été conservé comme complexant. Les réactions d'hydrolyse et de condensation des trois alcoxydes : de bore, d'aluminium et d'yttrium en solution homogène dans l'isopropanol conduisent après reflux et addition d'eau à la formation d'un gel (cf. § 3.1).

Après la préparation de la résine ou du gel, des traitements thermiques sont nécessaires et cruciaux pour l'obtention de poudres luminescentes. Afin d'obtenir des poudres émettant intensément sur une large bande du visible, l'influence des différents paramètres de synthèse et des traitements thermiques sur les propriétés de luminescence a été étudiée par comparaison des largeurs spectrales et des intensités des spectres d'émission après recuit. Pour cela, nous avons utilisé une excitation à 385 nm qui correspond à la longueur d'onde d'excitation d'une LED commerciale disponible dans le proche UV.

## 2. Synthèse de poudres de YAB par voie sol-gel à partir du nitrate d'yttrium

### 2.1. Introduction au procédé sol-gel

Dans la synthèse sol-gel, différentes réactions peuvent avoir lieu suivant la nature des précurseurs. Nous introduisons ici les réactions de base ayant lieu lors de la synthèse avec des alcoxydes non silicatés pour précurseurs. Dans un premier temps, comme nous le verrons au paragraphe suivant les alcoxydes sont dispersés dans un solvant alcoolique. Il peut alors se produire des réactions de trans-estérification entre les groupements alcoxydes et les molécules de solvant (Figure 1 Eq.1) pour conduire à des entités mono ou polynucléaires de précurseurs modifiés. Ensuite, ces précurseurs nécessitent d'être hydrolysés (Figure 1 Eq. 2) pour induire les réactions de condensation qui conduisent à la formation à basse température d'un réseau organo-minéral. Dans ce réseau, les métaux et le bore sont principalement liés par des ponts oxo ou hydroxo suite à des réactions d'oxolation (Figure 1 Eq. 4) ou d'ololation (Figure 1 Eq.6 et 7) et alcoxolation (Figure 1 Eq.5) ou [2].

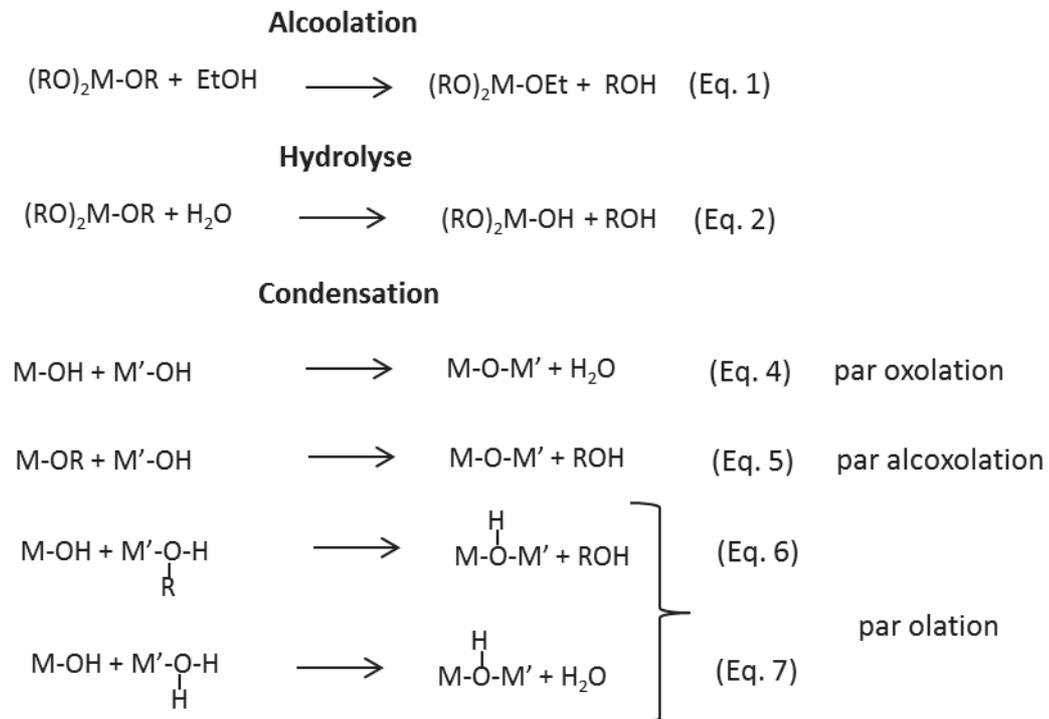


Figure 1 : Schéma des différentes réactions possibles au cours de la synthèse sol-gel

## 2.2. Protocole de synthèse

Les poudres de YAB ont été synthétisées dans les proportions stœchiométriques (1 : 3 : 4) du composé  $YAl_3(BO_3)_4$ . Les produits chimiques ont été utilisés sans purification supplémentaire. Le nitrate d'yttrium hexahydraté ( $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ , 99,9 %, STREM), le tri-sec-butoxyde d'aluminium ( $Al(OCH(CH_3)CH_2CH_3)_3$ , 98 %, STREM) et le triéthoxyde de bore ( $B(O(CH_2CH_3)_3)_3$ , 99 %, Sigma Aldrich) ont été employés comme précurseurs. Ces derniers sont conservés et manipulés en boîte à gants sous atmosphère sèche de diazote pour éviter toute adsorption incontrôlée d'eau et réaction d'hydrolyse des précurseurs. L'éthanol absolu ( $CH_3CH_2OH$ , Sigma Aldrich, A. R.) et l'acide propionique ( $CH_3CH_2COOH$ , 99 %, Roth) ont été utilisés comme solvant et agent complexant. Ce dernier permet de solubiliser le nitrate d'yttrium comme pour la fabrication de couches minces vitreuses de YAB par voie sol-gel [3-4].

Le schéma de la Figure 2 présente les différentes étapes de la synthèse sol-gel modifiée que l'on nommera par la suite « sol-gel nitrate » (SG-n) du YAB (poudre de YAB SG-n). Dans un ballon bicol, l'alcoxyde de bore est ajouté sous agitation dans l'éthanol dans un bain à 60°C. L'alcoxyde d'aluminium qui est très visqueux, est placé à l'étuve à 60°C afin de faciliter son introduction dans la solution 10 min après l'alcoxyde de bore. Il réagit instantanément avec l'éthanol pour former un précipité blanc. Les rapports molaires entre  $B(OEt)_3$  :  $Al(O-Bu^s)_3$  : EtOH sont respectivement de 4 : 3 : 21. La formation de ce précipité, peut-être due à une réaction d'alcoolation (trans-estérification, Figure1. Eq1) entre l'éthanol et les fonctions sec-butoxydes de l'alcoxyde d'aluminium, comme cela a été observé par différents auteurs [5-6]. Afin de connaître la nature chimique du solide formé, ce dernier, a été centrifugé et caractérisé par diffraction des rayons X sur poudre après un recuit à 900°C (cf. annexe 2). Le solide recristallise dans la phase  $Al_4B_2O_9$ . Ainsi, dès la mise en présence des précurseurs d'aluminium et de bore, ils réagissent entre eux pour former des entités polynucléaires (au sein desquels l'aluminium et le bore sont liés par des ponts oxo ou hydroxo). La vitesse de la réaction de condensation semble donc plus rapide que celle de trans-estérification.

D'autre part, dans une deuxième solution, le nitrate d'yttrium est dissout dans l'acide propionique à chaud (environ 80°C). L'homogénéisation de la solution requiert environ 5 min. Le rapport molaire entre le nitrate d'yttrium et l'acide propionique est de 1 : 10,5. Cette seconde solution est ensuite introduite dans le ballon contenant les précurseurs de bore et d'aluminium dans l'éthanol : le mélange des deux solutions devient rapidement limpide. La dissolution du précipité d'aluminoborate se fait ainsi grâce à l'action combinée de l'acide propionique et du nitrate d'yttrium complexé par l'acide. La température du bain est ensuite montée progressivement à 120°C et est maintenue vingt heures à reflux. La solution prend une teinte de plus en plus jaune et visqueuse au cours du reflux, suite aux réactions d'hydrolyse et de condensation des alcoxydes de bore et d'aluminium entraînant la formation de chaînes polymères de types  $-(-Al-O-B-)_m-$  ou  $-(-Al-OH-B-)_n-$  (avec R = H, Et ou  $Bu^s$ ). Le mélange visqueux est ensuite placé à l'étuve à 70°C durant 48 heures pour permettre la densification du réseau via l'évaporation du solvant [2].

Lors du séchage (à 70°C durant 72 h), la résine évolue sous forme de laque jaunâtre translucide, qui une fois bien sèche conduit à une poudre très fine. La poudre est ensuite broyée manuellement à sec dans un mortier en agate et stockée en dessiccateur afin de conserver une atmosphère stable et de limiter l'adsorption d'eau.

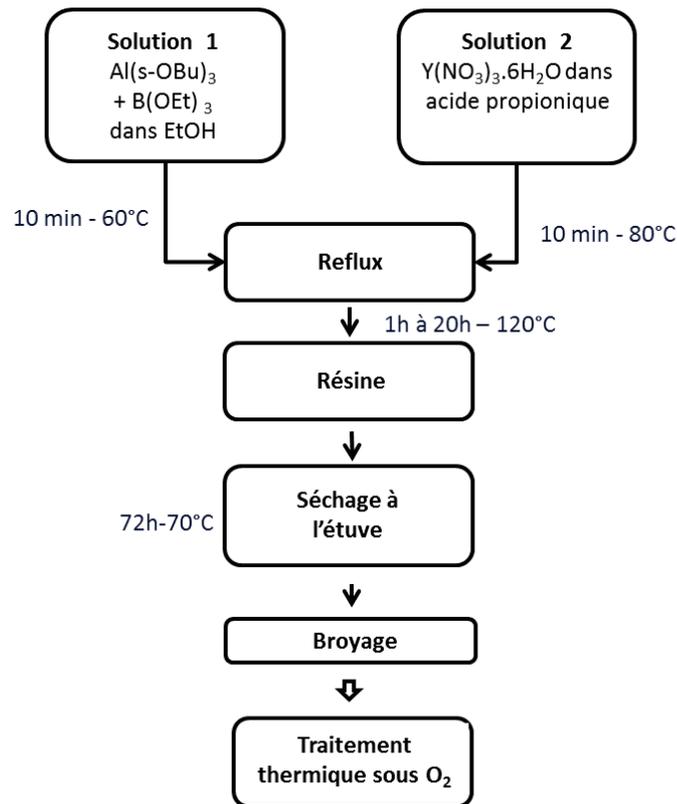


Figure 2 : Schéma de la synthèse par la voie sol-gel modifiée avec l'utilisation du nitrate d'yttrium.

### 2.3. Traitements thermiques

Pour obtenir des poudres d'aluminoborate d'yttrium luminescentes, il est ensuite nécessaire de recuire sous atmosphère contrôlée les résines séchées et broyées. Le contrôle précis de cette étape est nécessaire pour obtenir de bonnes propriétés de luminescence et une bonne reproductibilité : l'atmosphère, la vitesse de montée en température et la température de recuit doivent être parfaitement maîtrisées. Dans cette partie sont décrites les étapes qui ont conduit à sélectionner les différents paramètres de traitement thermique pour obtenir des poudres présentant les meilleures propriétés de PL.

Après le séchage à 70°C durant 72 h, les poudres conservent une large proportion d'espèces organiques issues de la synthèse. Elles sont donc recuites pour éliminer par réactions d'oxydation les espèces organiques et nitrates présents, ce qui conduit à la formation de gaz de décomposition : CO, CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> et H<sub>2</sub>O. Ces gaz ont été caractérisés par spectrométrie de masse lors des analyses thermiques, comme nous le verrons dans les paragraphes suivants. Les recuits sont réalisés dans des fours tubulaires dont l'atmosphère peut être contrôlée à l'aide d'un débitmètre massique. Il existe une incertitude de  $\pm 5$  °C maximum sur les températures.

Lors de la thèse de V. Guimarães basée sur la méthode des précurseurs polymériques, les traitements thermiques nécessitaient deux étapes avec une vitesse de montée en température de 0,5°C/min : une pyrolyse sous N<sub>2</sub> de 24 h à 700°C suivie d'une calcination sous O<sub>2</sub> de 24 h à 740°C, pour éviter les réactions très exothermiques d'auto-combustion [1]. En effet, ces réactions peuvent se produire lors de la décomposition d'une grande quantité d'espèces organiques [7]. Elles peuvent entraîner des points chauds très localisés où la température est

bien supérieure à celle du four, conduisant à des réactions incontrôlées telles que des oxydations inhomogènes, des ségrégations de phase et des cristallisations ponctuelles. Lors des traitements thermiques, il peut également se former des carbonates ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) qui sont des espèces stables jusqu'à haute température et qui peuvent être des inhibiteurs de PL [8], ou des agrégats de carbone pyrolytique qui absorbent fortement la lumière visible.

Par ailleurs, différents travaux menés sur des poudres luminescentes de silicates [9-10] et d'aluminates [11] synthétisées par voie SG montrent qu'un simple recuit sous air entre 300°C et 600°C avec des paliers de quelques heures sont suffisant pour obtenir des poudres luminescentes.

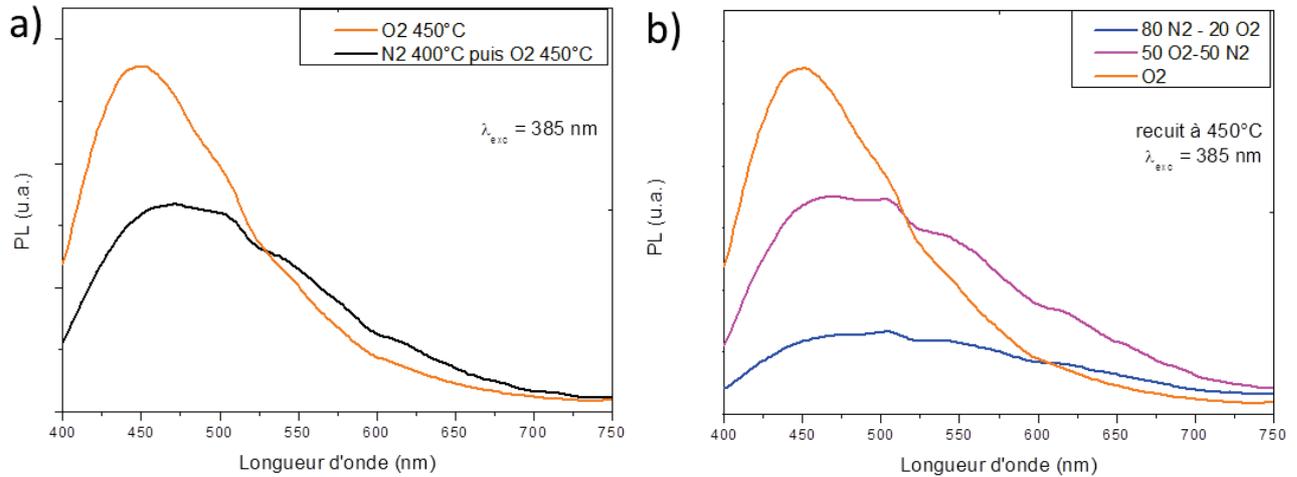
Après des premiers essais infructueux à hautes températures de recuit (entre 600°C et 740°C), nous avons observé que des recuits entre 400 et 550°C étaient plus adaptés pour les poudres de YAB SG-n. Conjointement, nous avons mené les études de l'influence de l'atmosphère de recuit (§ 2.3.1), de la température de recuit (§ 2.3.2), de la durée du palier en température et de la vitesse de chauffe (§ 2.3.3).

### ***2.3.1. Influence de l'atmosphère de recuit***

L'influence de l'atmosphère de recuit a été étudiée sur les propriétés de PL des poudres de YAB SG-n. Pour cette étude, la durée du palier et de la vitesse de chauffe ont été fixées à 1 h et 2°C/min sur la base des tests d'optimisation de la synthèse des poudres. Dans un premier temps, par analogie avec les résultats antérieurs obtenus par voie PP, nous avons cherché à savoir si une étape de pyrolyse était nécessaire pour obtenir des poudres luminescentes. La Figure 3-a rassemble les spectres d'émission des poudres de YAB SG-n pyrolysées 1 h à 400°C puis calcinées 1 h à 450°C (courbe noire) et des poudres de YAB SG-n ayant subi une calcination directe sous  $\text{O}_2$  de 1 h à 450°C (courbe orange). Suite à la pyrolyse et la calcination, une poudre beige est obtenue avec une bande d'émission de PL large avec deux maxima à 450 nm et 500 nm et moyennement intense. L'émission de cette poudre apparaît blanche. L'intensité de PL limitée de cette poudre, peut s'expliquer notamment par la présence de grains noirs qui absorbent dans le visible et donc réabsorbent une partie de la lumière émise. Il faut par conséquent éviter leur formation. La poudre obtenue après une calcination directe sous oxygène pur est écru. Elle présente une bande de PL nettement plus intense mais avec une forte proportion d'émission dans le bleu-vert avec un maximum unique vers 460 nm. L'émission de cette poudre apparaît blanche bleutée. L'étape de pyrolyse semblant favoriser la formation de carbone pyrolytique, nous avons optimisé par la suite les recuits par calcination directe (un seul traitement thermique).

Une atmosphère trop riche en  $\text{O}_2$  pouvant induire des décompositions très rapides des résidus carbonés et réduire l'intensité de PL, nous avons étudié l'influence de la teneur en oxygène de l'atmosphère de recuit sur les propriétés d'émission des poudres de YAB SG-n. Les spectres d'émission des poudres de YAB SG-n recuites (1h à 450°C avec une vitesse de montée en température de 2°C/min) sous des atmosphères  $\text{N}_2 : \text{O}_2$  avec différents rapports (80 :20, 50 :50 et 0 :100), sont présentées sur la Figure 3-b. Ils montrent que plus la quantité d'oxygène est importante plus la PL des poudres recuites est intense. Bien que la bande d'émission de la poudre recuite sous une atmosphère de  $\text{N}_2 : \text{O}_2$  de 50 : 50 soit étendue dans le visible (avec

deux maxima à 450 nm et 500 nm) et apparaisse blanche, la poudre contient des grains noirs. Par la suite, le procédé de recuit a donc été réalisé par calcination directe sous O<sub>2</sub> pur.



**Figure 3 : Spectre d'émission de poudres de YAB SG-n excitées à 385 nm ayant subi différents traitements thermiques (pour une vitesse 2°C/min et un palier 1h) : (a) une combinaison d'un traitement thermique sous N<sub>2</sub> à 400°C suivi d'un recuit sous O<sub>2</sub> à 450°C (noir), comparé à un traitement thermique direct sous O<sub>2</sub> (orange), (b) comparaisons entre des recuits à 450°C sous un mélange 80% N<sub>2</sub> - 20% O<sub>2</sub> (bleu foncé), sous un mélange 50% N<sub>2</sub> - 50% O<sub>2</sub> (rose) ou sous O<sub>2</sub> (orange). Spectres mesurés avec le spectrophotomètre n°1, décrit en annexe 5.**

Afin de mieux comprendre l'étape de traitement thermique sous oxygène, elle a été caractérisée par analyse thermique différentielle (ATD) couplée à des mesures de thermogravimétrie (ATG). Ces dernières ont été réalisées avec l'équipement SETARAM TAG 16, dans des creusets en alumine de 100 µg, sous flux d'O<sub>2</sub> et avec une vitesse de chauffe de 5°C/min. Ces mesures permettent de déterminer les pertes de masses, associées aux phénomènes endo- ou exo-thermiques, ainsi que d'observer les températures de transition vitreuse (T<sub>g</sub>) et de cristallisation (T<sub>c</sub>) du matériau. Ces analyses ont pu être couplées à l'étude par spectrométrie de masse (SM) des gaz issus de l'analyse thermique. Un analyseur pseudo-quantitatif de gaz QGA01 Hiden Analytical Ld a été utilisé. Ces analyses permettent d'identifier les produits formés lors du traitement thermique pour caractériser les réactions de décomposition.

La Figure 4 représente l'analyse couplée ATD-ATG avec l'analyse par SM des gaz de décomposition durant la calcination directe sous O<sub>2</sub> d'une résine sèche de YAB synthétisée par voie SG-n. L'analyse ATD montre que l'énergie induite par la décomposition sous oxygène est faible (<2 mg/µV) entre 200 et 550°C. A titre de comparaison, la calcination directe d'une résine de YAB synthétisée par voie PP est trois fois plus intense (cf. annexe 1 Figure 1) [1]. En effet, contrairement à la voie PP, la résine obtenue par voie SG contient une proportion en groupements organiques sensiblement inférieure. Ceci confirme qu'un recuit unique sous oxygène est suffisant par voie SG-n. Sur la courbe de TG, on peut distinguer trois types de pertes en masse. Entre 40°C et 150°C, une perte de 3 % (ATG) correspond à de la déshydratation. Entre 150°C et 325°C, une perte exothermique de 22 % est associée aux premiers départs exothermiques d'H<sub>2</sub>O (m/z = 18), de CO<sub>2</sub> (m/z = 44) et de NO<sub>x</sub> (NO : m/z = 30 et NO<sub>2</sub> = 46) provenant de la décomposition par réaction d'oxydation des espèces carbonées et des nitrates. Ensuite entre 325°C et 560°C, les réactions de décomposition sont encore plus exothermiques. Elles entraînent une perte de 27 % via le dégagement de CO<sub>2</sub> et d'H<sub>2</sub>O induit

par la décomposition des espèces carbonées probablement liées au réseau (ex : alcoolates, propionates) ou piégées au sein des grains. Si on néglige le manque de précision du spectromètre de masse ( $\Delta m/z \pm 1$ ), on peut considérer qu'il y a un très faible départ pour  $m/z = 43$ . Ce rapport peut correspondre à une légère perte de groupements  $\text{BO}_2$  issus de la décomposition de borates et/ou de  $\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$ , sous-produit de la décomposition de l'acide propionique [12]. Sur la base de ces résultats, on peut conclure que les pertes en borates sont nulles ou négligeables. Ce résultat est très satisfaisant car les pertes ponctuelles de bore à basse température ( $< 400^\circ\text{C}$ ) sous la forme de groupements borates, sont très fréquentes lors des recuits dans les matériaux contenant du bore [13-14]. Pour éviter ces pertes, il est nécessaire d'utiliser des réactifs réagissant rapidement avec le précurseur de bore pour éviter toute évaporation en solution d'entités borées [15] en induisant par complexation des liaisons suffisamment fortes pour limiter la perte de borates lors des traitements thermiques [14-16]. Dans notre cas, il semble que l'emploi du  $\text{Al}(\text{O}^i\text{Bu})_3$ , qui réagit dès sa mise en présence dans le mélange réactionnel avec  $\text{B}(\text{OEt})_3$  pour former des entités polynucléaires de types  $\text{-(Al-O-B)-}_m$  permette d'éviter les pertes de borates (voir § 2.1).

Sur la courbe ATD, la rupture de pente de la ligne de base à  $760^\circ\text{C}$  peut être attribuée à une transition du 2<sup>ème</sup> ordre correspondant à une température de transition vitreuse ( $T_g$ ), ce qui confirme la nature vitreuse des poudres étudiées. A  $860^\circ\text{C}$ , le petit pic exothermique correspond à une température de cristallisation ( $T_c$ ).

En conclusion, les espèces organiques et les nitrates présents dans les poudres se décomposent donc entre  $150^\circ\text{C}$  et  $600^\circ\text{C}$  conduisant à une perte globale en masse de 60 %. Cette perte globale est nettement inférieure à celle enregistrée pour la voie de synthèse PP qui est de 90 % [1].

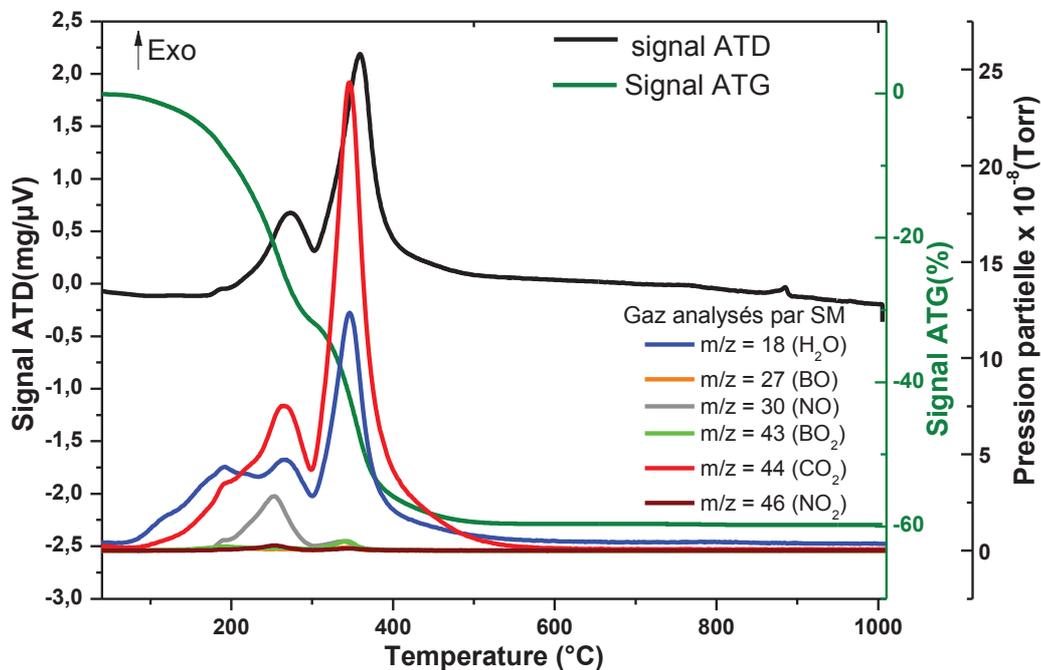
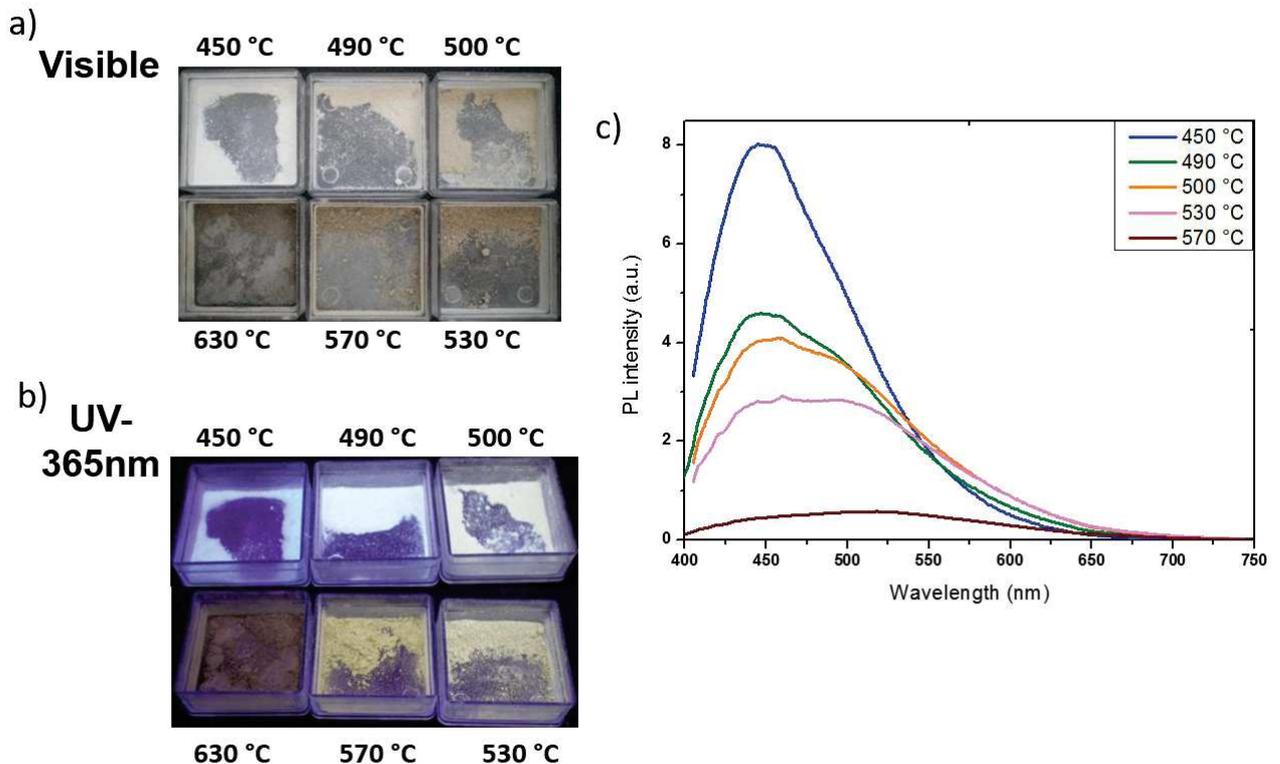


Figure 4 : Courbes ATD-ATG d'une résine sèche de YAB SG-n sous  $\text{O}_2$  avec une vitesse de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  couplées à la spectrométrie de masse pour l'analyse des gaz de décomposition.

### 2.3.2. Influence de la température finale de recuit

Nous avons suivi l'évolution de l'aspect des poudres de YAB SG-n ainsi que les propriétés d'émission de PL en fonction de la température de la calcination. La Figure 5 présente les clichés sous lumière visible (a) et sous excitation UV à 365 nm (b) des poudres de YAB SG-n calcinées pendant 2 h avec une vitesse de chauffe de 2°C/min entre 450 et 600°C. La couleur et l'émission de PL des poudres évoluent significativement avec la température de recuit. Après un recuit à 450°C, la poudre a une couleur écriue, elle émet intensément un blanc bleuté. Avec l'augmentation de la température de recuit, les poudres recuites entre 470°C et 500°C, les poudres se colorent légèrement et prennent une teinte beige. Leur émission présente une couleur blanche chaude agréable à l'œil et conserve une intensité de PL importante. A partir de 570°C, les poudres apparaissent beige foncé puis noires. Elles ne sont plus homogènes et sous observation à la binoculaire de nombreux grains noirs sont visibles. Elles émettent un blanc chaud. Cependant, la majorité de l'émission produite est très certainement réabsorbée par la poudre ce qui conduit à une diminution de l'intensité de PL (Figure 5-c). Ces poudres ne redeviennent blanches qu'après l'élimination totale des espèces carbonées à des températures supérieures à 1000°C.



**Figure 5 : Photographies (a) sous lumière visible et (b) sous excitation UV à 365 nm. (c) Spectres d'émission pour une excitation à 385 nm de poudres de YAB synthétisées par voie SG- n calcinées entre 450°C et 680°C avec une vitesse de chauffe de 2°C/min et un palier de 2h. Spectres mesurés avec le spectrophotomètre n°3, (annexe 5).**

Les spectres d'émission correspondant aux poudres calcinées entre 450°C et 570°C sont présentés sur la Figure 5-c. Après un recuit à 450°C, la bande d'émission est assez étendue et centrée vers 450 nm. Les poudres calcinées à 470°C, qui ne sont pas présentées ici, ont un aspect et des propriétés d'émission identiques à celles recuites à 490°C. L'émission des poudres recuites à 490°C et à 500°C, est moins intense. Néanmoins, la bande est élargie grâce à

l'apparition de deux autres maxima centrés à 505 nm et à 550 nm, tandis que l'on observe une diminution de la bande centrée à 450 nm. Ce profil de bande est celui que nous recherchons pour les applications visées (émission d'un « blanc chaud »). Avec l'augmentation de la température de recuit, la bande d'émission reste étendue spectralement mais perd en intensité à cause de la réabsorption partielle de la PL par du carbone pyrolytique.

Pour identifier les espèces organiques encore présentes dans les poudres lorsqu'elles luminescent et mieux comprendre comment se déroule la décomposition des espèces résiduelles, une analyse ATD-ATG-SM a ensuite été réalisée sur une poudre de YAB SG-n préalablement calcinée à 450°C durant 2 h avec une vitesse de chauffe de 2°C/min (Figure 6).

Sur la courbe ATG quatre types de perte en masse sont visibles. Entre 40°C et 410°C, une première perte de masse endothermique (ATD) de H<sub>2</sub>O (perte en masse de -0,11 % en ATG) est due à une déshydratation et/ ou à une déshydroxylation des groupements OH de surface. La seconde perte de H<sub>2</sub>O (-0,32 %) entre 400°C et 600°C, peut être attribuée à une déshydroxylation de résidus hydroxyles de cœur (Al-OH, B-OH, Y-OH). A 600°C, on observe sur la courbe d'ATG une perte en masse -0,53 % combinée à un phénomène exothermique dus à l'élimination simultanée d'H<sub>2</sub>O et de CO<sub>2</sub> jusqu'à 880°C. Ces pertes proviennent de la combustion de groupements aliphatiques résiduels. A partir de 880°C jusqu'à 1045°C, s'amorce une rupture de pente positive de la courbe de TG (gain de +0,2 % en masse) signifiant qu'il y a une absorption de O<sub>2</sub> pour permettre les dernières pertes par oxydation de carbone piégé autour de 1050°C (-0,34 % de perte en masse soit 1,5 % de carbone résiduel). Cette dernière perte peut être attribuée à un départ de carbone de type pyrolytique. Ces résidus carbonés peuvent expliquer la couleur très foncée des poudres recuites à partir de 600°C et ce jusqu'à plus de 1 000°C.

Sur la courbe ATD, à partir de 820°C sont visibles deux phénomènes exothermiques attribuables aux cristallisations successives des phases Al<sub>4</sub>B<sub>2</sub>O<sub>9</sub>, (Y,Al)BO<sub>3</sub> et YBO<sub>3</sub>. Enfin, la phase YAl<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> apparaît à partir de 1050°C. Les diffractogrammes des poudres de YAB SG-n en fonction des températures de recuit sont présentés dans le chapitre III Figure 11.

Cette analyse couplée, permet de confirmer que les poudres luminescentes initialement calcinées à 450°C contiennent encore des résidus carbonés (perte en masse globale de 1,3 %) ainsi que de nombreux groupements hydroxyles.

A titre de comparaison, nous avons mené une ATD-ATG-SM, sur une poudre de YAB PP pyrolysée à 700°C (durant 24h, vitesse de chauffe de 0,5°C/min) puis calcinée à 650°C (durant 24 h, vitesse de chauffe de 0,5°C/min). La figure est présentée en annexe 1 (Figure 2). Cette analyse montre que les poudres luminescentes de YAB synthétisées par voie PP ne contiennent que 0,019 % (190 ppm) en masse de carbone résiduel. Les mécanismes de formation des réseaux aluminoborates par voie PP et par voie SG, sont de natures différentes. Le réseau obtenu par voie PP (polymère organo-minéral) est constitué de longues chaînes organiques. Celui-ci est donc plus « ouvert » facilitant une libération des espèces organiques et se minéralisant (formation des liaisons M-O-M') à plus haute température. Au contraire, par voie SG, le réseau aluminoborate se polycondense à plus basse température (formation des liaisons M-O-M'), favorisant le piégeage du carbone. Les optimisations de synthèse lors de l'élaboration vont se focaliser sur ce point important.

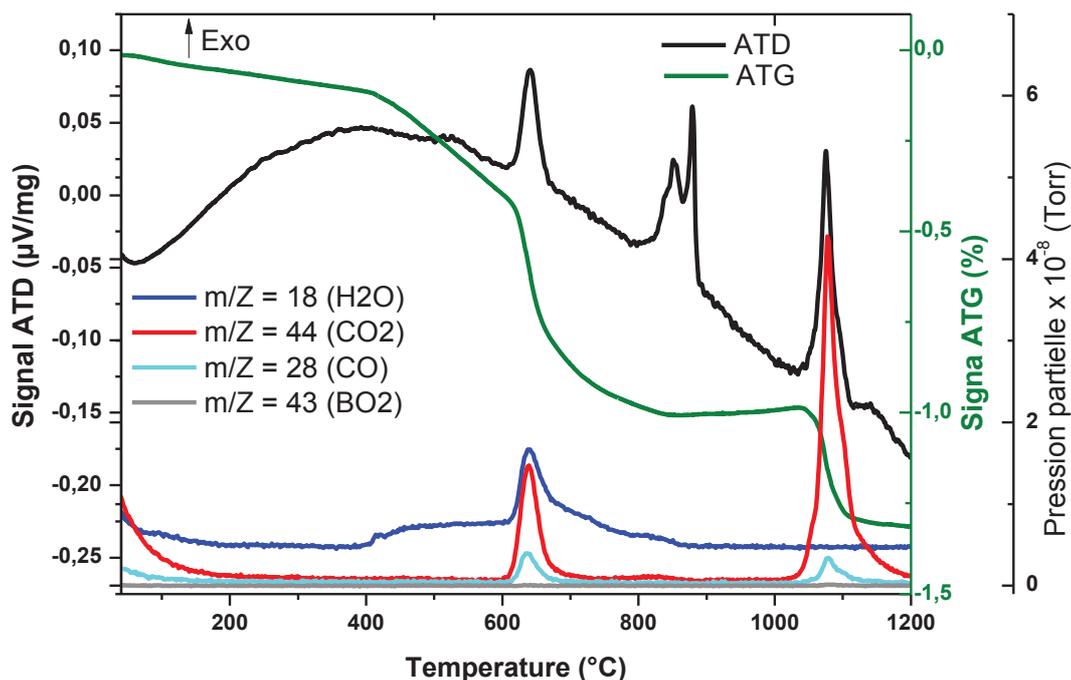


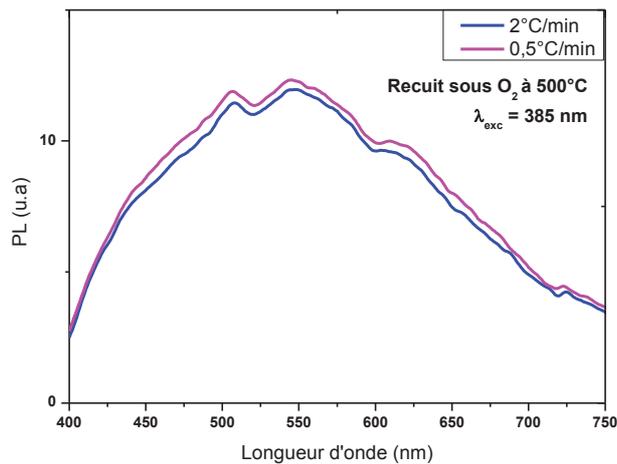
Figure 6 : Courbes ATD-ATG d'une poudre de YAB SG-n préalablement calcinée à 450°C, sous O<sub>2</sub> avec une vitesse de 5°C/min couplées à la spectrométrie de masse pour l'analyse des gaz de décomposition.

### 2.3.3. Influence de la montée en température et de la durée du palier de recuit

Lors de l'étape de traitement thermique, la montée en température et la durée du palier sont des paramètres qui peuvent influencer les propriétés de PL des poudres. En effet, V. Guimarães avait remarqué que pour synthétiser des poudres de YAB-PP présentant de bonnes propriétés de PL, il était nécessaire d'appliquer une vitesse de montée faible (0,5°C/min) suivie d'un palier de 12 h. Ces conditions permettent d'éliminer suffisamment les résidus carbonés, tout en conservant le caractère luminescent des poudres et en évitant la cristallisation [1] [17]. C'est pourquoi, nous avons également étudié l'influence de la montée en température et de la durée du palier lors du traitement thermique sur les propriétés de PL des poudres de YAB SG-n recuites à 500°C pour lesquelles la colorimétrie de la PL est intéressante (émission étendue sur l'ensemble du spectre visible, Figure 7).

Les spectres d'émission des poudres de YAB SG-n calcinées sous O<sub>2</sub> pendant 2 h avec une vitesse de chauffe de 0,5°C/min et de 2°C/min (Figure 7) sont identiques. D'autre part, nous avons testé différentes durées de palier en température. Cette étude nous a montré qu'une durée de recuit de 1 h à 2 h était la plus adaptée, un palier plus long entraînant une diminution sensible de l'intensité de PL. Les paramètres de traitement thermique retenus sont donc une vitesse de montée en température de 2°C/min et avec un palier final de 1 h ou 2 h.

Il faut signaler que la même résine sèche de départ peut conduire à des résultats significativement différents si les conditions de traitement thermique ne sont pas rigoureusement contrôlées. Tous les résultats présentés ont été reproduits pour attester de leur véracité.



**Figure 7 : Spectre d'émission pour une excitation à 385 nm, de poudres de YAB SG-n recuites sous O<sub>2</sub> 2 h à 500°C avec une vitesse de chauffe de 2°C/min et 0,5°C/min. Spectres mesurés avec le spectrophotomètre n°1 (annexe 5).**

#### 2.3.4. Influence de la température de séchage de la résine

Nous avons étudié l'influence de la température de séchage de la résine sur les propriétés de PL des poudres. Nous avons ainsi réalisé un séchage à 70°C et à 180°C. Après calcination des résines à 450°C (vitesse de chauffe de 2°C/min avec un palier final de 2 h), l'intensité et la largeur des spectres d'émission sont comparables. Les analyses ATD-ATG-SM de l'échantillon séché à plus haute température montrent que les poudres contiennent encore 3,7 % de carbone à 1010 °C, soit 2 fois plus que dans les échantillons dont la résine a été séchée à 70°C. Ainsi un séchage à 180°C, favorise la cinétique des réactions d'hydrolyse et de polycondensation entraînant la formation d'un réseau plus dense qui piège d'avantage les résidus organiques. Par conséquent, nous avons réalisé par la suite les séchages à 70°C.

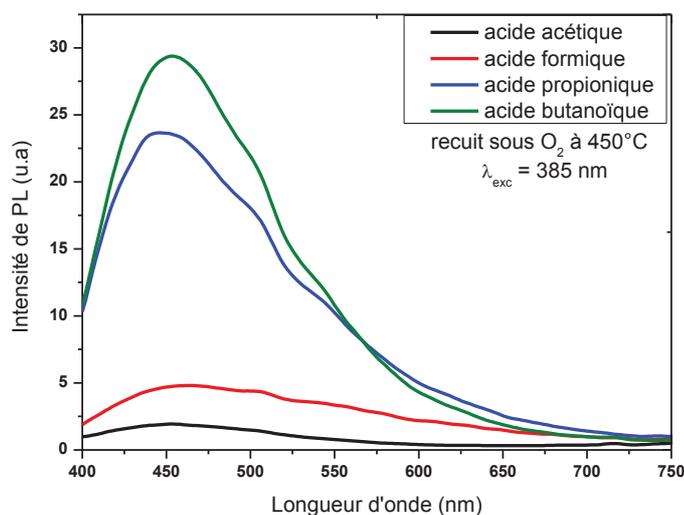
En conclusion, nous avons pu voir dans cette partie que la voie SG-n induit la formation à basse température d'un réseau organo-minéral avec une quantité initiale bien moins importante d'espèces organiques à décomposer que pour la voie PP, ce qui permet de ne faire qu'un unique traitement thermique sous oxygène, à des températures de recuit plus basses (400-600°C), avec une vitesse de chauffe de 2°C/min (contre 0,5°C/min par voie PP), et avec un palier d'une heure pour obtenir des poudres avec une PL intense. Cependant par voie SG, le réseau aluminoborate se forme et se densifie à plus basse température que pour la méthode PP. Ceci favorise le piégeage de résidus organiques jusqu'à haute température. Or, la présence de ces espèces organiques piégées semble favoriser l'absorption dans le visible des poudres et les désexcitations non-radiatives avec l'augmentation de la température de recuit (voir chapitre IV). Cela entraîne une diminution progressive de l'intensité des poudres calcinées entre 470°C et 530°C.

## 2.4. Influence des paramètres de synthèse

Dans cette partie, seront décrits les différents paramètres de synthèse sur lesquels nous avons travaillé pour optimiser la PL des poudres de YAB synthétisées par voie SG-n : l'influence de la nature de l'acide carboxylique, du précurseur de bore, du type de solvant, du taux d'hydrolyse et du temps de reflux.

### 2.4.1. Influence de la nature de l'acide carboxylique

L'influence de la nature de l'acide carboxylique a été évaluée en premier lieu sur les propriétés de PL des poudres recuites. L'acide carboxylique a un double rôle lors de la synthèse : il permet la solubilisation du nitrate d'yttrium par complexation de celui-ci et joue aussi le rôle d'agent complexant pour favoriser la formation d'un réseau tridimensionnel homogène. Des échantillons de YAB SG-n ont été synthétisés avec des acides carboxyliques RCOOH où R = H (acide formique, Fulka, 98 %), CH<sub>3</sub> (acide acétique, Sigma, 100 %), CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub> et CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, acide butanoïque, Sigma Aldrich, 99 %). Les spectres d'émission des poudres obtenues après recuit sous O<sub>2</sub> à 450°C sont présentés sur la Figure 8. L'intensité de PL est très faible pour les échantillons synthétisés avec l'acide formique et acétique, alors que les échantillons synthétisés avec de l'acide propionique ou de l'acide butanoïque présentent une PL intense.



**Figure 8 : Spectres d'émission des poudres de YAB SG-n synthétisées avec des acides carboxyliques différents recuites sous O<sub>2</sub> à 450°C et excitées à 385 nm. Spectres mesurés avec le spectrophotomètre n°1 (annexe 5).**

Les acides propionique et butanoïque en tant qu'agents complexants, permettent à basse température la formation d'un réseau polymère organo-minéral. Ils se décomposent à haute température (entre 300°C et 600°C) [12], entraînant un apport de résidus carbonés pouvant participer au processus de PL. Cependant, les poudres synthétisées avec de l'acide butanoïque recuites à plus haute température prennent dès 470°C, une teinte beige foncé et présentent une PL blanche chaude mais peu intense. Ce comportement peut s'expliquer par l'apport d'un plus grand nombre de groupements carbonés qui restent piégés favorisant la formation de carbone

pyrolytique, très absorbant dans le visible. Ainsi, l'acide propionique, qui présente également l'avantage d'être moins coûteux que l'acide butanoïque, a donc été définitivement retenu.

#### 2.4.2. Influence de la nature du précurseur de bore

L'influence de la nature de la chaîne alcoolate du précurseur de bore sur les propriétés de PL a été étudiée au début des essais de synthèse. Les poudres calcinées à 450°C durant 2 h synthétisées avec du tri-n-propoxyde de bore ( $B(O(CH_2)_2CH_3)_3$ , Alfa Aesar, 98%), du tri-isopropoxyde de bore ( $B(OCH(CH_3)_2)_3$ , STREM, 98%) ou du tri-butoxyde de bore ( $B(O(CH_2)_3CH_3)_3$ , Fluka, 99%) (Figure 9) ont une PL centrée à 440 nm. Or, lorsque le précurseur utilisé est le tri-éthoxyde de bore, la bande de PL est plus étendue dans tout le spectre visible et très intense. Ces premiers résultats encourageants, nous ont conduits à poursuivre les synthèses avec le tri-éthoxyde de bore.

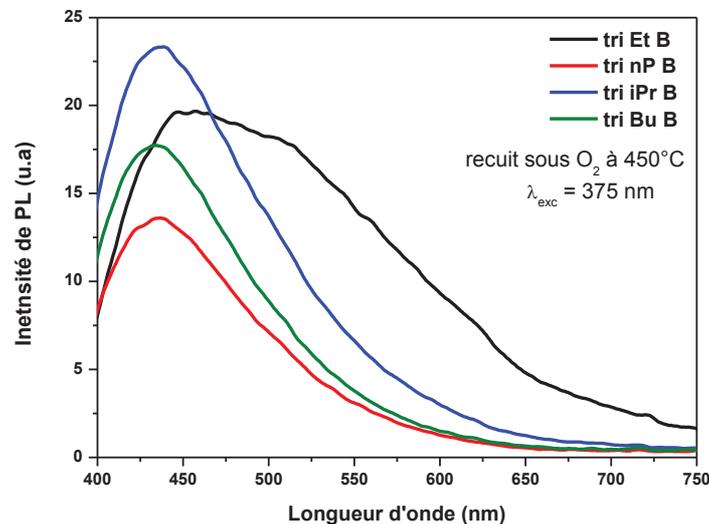


Figure 9 : Spectres d'émission de poudre de YAB SG-n recuites sous  $O_2$  à 450°C excitées à 375 nm en fonction du précurseur de bore. Spectres mesurés avec le spectrophotomètre n°1 (annexe 5).

#### 2.4.3. Influence de la nature du solvant

Au cours de la synthèse du YAB SG-n, lors de l'ajout de l'alcoxyde d'aluminium dans le mélange réactionnel d'éthanol et de tri-éthoxyde de bore, un précipité se forme. Sa formation résulte en partie de réactions de trans-estérification des fonctions sec-butoxyde du précurseur d'aluminium avec l'éthanol (Figure 1 eq. 1) [5]. L'ajout du nitrate d'yttrium dissout dans l'acide propionique permet de solubiliser le précipité et conduit à un mélange homogène translucide. Afin d'éviter cette réaction secondaire l'éthanol a été remplacé par de l'isopropanol. Ainsi, lors de l'ajout du précurseur d'Al aucun précipité ne s'est formé. L'emploi de l'isopropanol permet donc de conserver une parfaite homogénéité tout au long de la synthèse en solution. L'influence de l'utilisation d'isopropanol a été étudiée sur les propriétés de PL du matériau. Les spectres d'émission des poudres de YAB SG-n après recuit sous  $O_2$  à 450°C, synthétisées avec de l'éthanol ou de l'isopropanol sont présentés sur la Figure 10. L'échantillon synthétisé avec l'isopropanol présente une bande d'émission plus étendue dans le visible et intense (courbe rouge). Suivant les synthèses, l'éthanol ou l'isopropanol a donc été utilisé comme solvant.

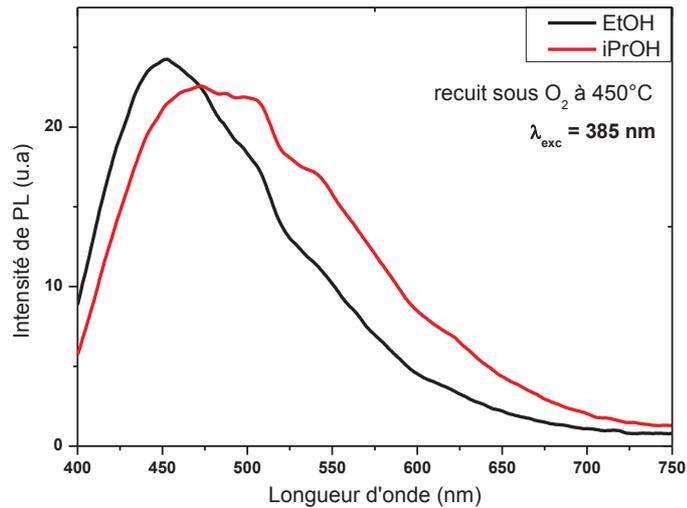


Figure 10 : Spectres d'émission de poudres de YAB SG-n synthétisées avec de l'éthanol ou de l'isopropanol, excitées à 385 nm. Spectres mesurés avec le spectrophotomètre n°1 (annexe 5).

#### 2.4.4. Influence du taux d'hydrolyse

Le taux d'hydrolyse ( $h$ ) est un facteur clé dans les synthèses sol-gel [2]. Nous avons souhaité observer son influence sur les propriétés de PL de nos poudres (Figure 11). Le taux d'hydrolyse est défini comme le rapport molaire du nombre de fonctions hydrolysables (ici : les fonctions alcoxydes) sur la quantité d' $H_2O$  introduite dans la solution. Les précurseurs de bore et d'aluminium possèdent chacun 3 fonctions alcoxydes. Pour une synthèse, nous utilisons 4 équivalents de bore et 3 équivalents d'aluminium pour 1 équivalent d'yttrium. Il y a donc 21 fonctions hydrolysables par équivalent d'yttrium.

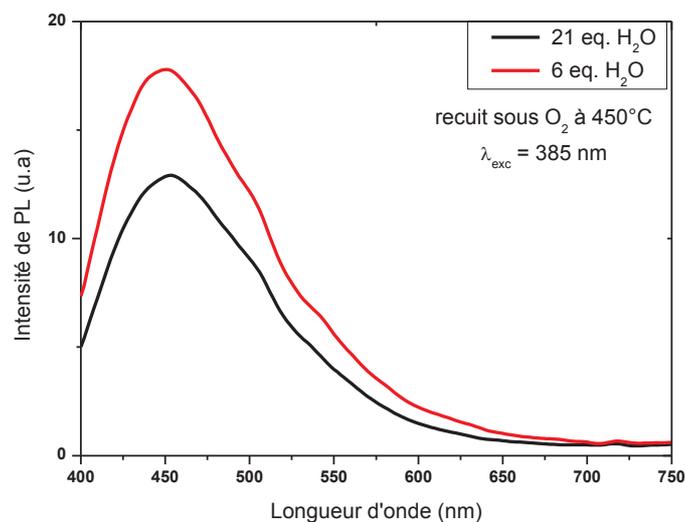


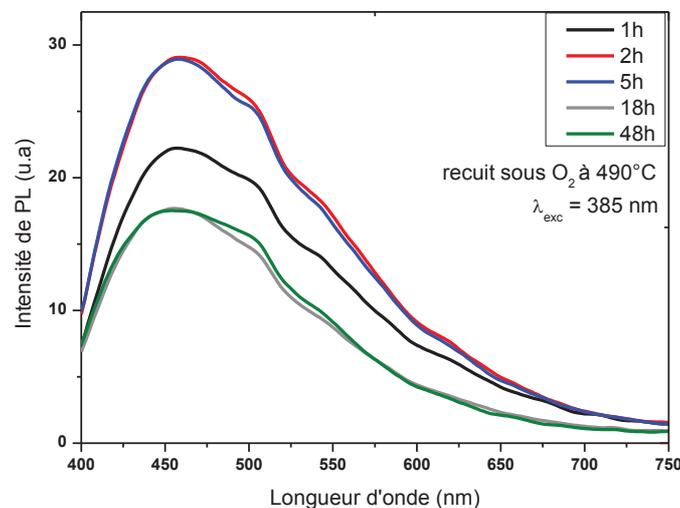
Figure 11 : Spectres d'émission de poudres de YAB SG-n recuites sous  $O_2$  à  $450^\circ C$  excitées à 385 nm en fonction du taux d'hydrolyse. Spectres mesurés avec le spectrophotomètre n°1 (annexe 5).

Le premier échantillon (courbe noire) a été synthétisé avec 21 équivalents d' $H_2O$  pour un équivalent de YAB soit  $h = 21/21 = 1$  (en tenant compte du taux d'hydratation du nitrate d'yttrium). Le deuxième échantillon (courbe rouge) a lui été élaboré avec les 6 équivalents

d'H<sub>2</sub>O provenant uniquement du nitrate d'yttrium qui est hexahydraté, soit  $h = 6/21 \approx 0,3$ . Après une calcination à 450°C, la poudre synthétisée avec 6 équivalents d'H<sub>2</sub>O possède une PL plus intense. Ainsi, l'apport des 6 équivalents d'H<sub>2</sub>O par les nitrates est suffisant pour induire l'hydrolyse des alcoxydes de bore et d'aluminium. C'est pourquoi les synthèses ultérieures ont été réalisées sans ajout supplémentaire d'H<sub>2</sub>O.

#### 2.4.5. Influence du temps de reflux

L'influence du temps de reflux sur les propriétés de luminescence des échantillons de YAB SG-n (Figure 12) a également été étudiée. Après un recuit à 490°C sous O<sub>2</sub>, l'intensité de PL des poudres est maximale pour les reflux de 2 h et 5 h (courbes rouge et bleue) alors que le reflux d'1 h (courbe noire) conduit à intensité de PL plus faible. L'hypothèse avancée est qu'après 1 h de reflux les réactions de polycondensation (Figure 1 eq. 3 à 7) sont peu avancées, entraînant la formation d'une structure moins dense et moins interconnectée. Cette structure plus ouverte conserve moins de résidus carbonés pouvant participer au processus de PL. D'autre part, pour les temps de synthèse plus longs, 18 h (courbe grise) et 48 h (courbe verte), l'intensité de PL des échantillons chute fortement. Ainsi, à l'inverse, avec des reflux de plus longues durées, les réactions de polycondensation sont plus avancées. Ceci entraîne la formation d'un réseau plus aluminoborate plus dense, qui conserve des résidus organiques en plus grande quantité dont certains sont défavorables aux propriétés de PL (carbone pyrolytique). Ainsi, pour la voie SG-n, un temps de reflux compris entre 2 h et 5 h semble optimum.



**Figure 12 : Spectres d'émission de poudres de YAB SG-n recuites sous O<sub>2</sub> à 490°C excitées à 385 nm selon le temps de reflux. Spectres mesurés avec le spectrophotomètre n°1 (annexe 5).**

Néanmoins, lorsque les analyses de Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) ont débuté, les paramètres de recuits n'étaient pas encore maîtrisés. Les études des chapitres III et IV ont donc été réalisées sur des poudres synthétisées avec temps de reflux de 20 h car ces poudres présentent tout de même de bonnes propriétés d'émission de PL.

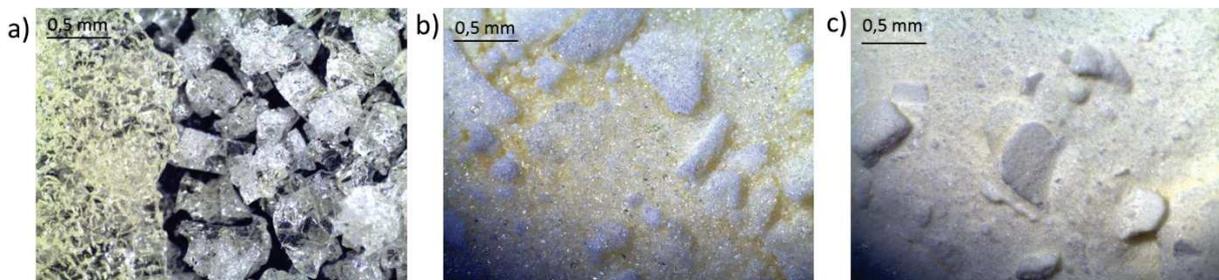
En conclusion, en vue d'obtenir des poudres de PL intense avec une large bande d'émission, il est nécessaire de favoriser des réactifs avec des chaînes carbonées plus courtes comme l'éthanol, l'acide propionique et le tri-éthoxyde de bore, B(OEt)<sub>3</sub>, pour limiter la

formation de carbone pyrolytique entraînant la réabsorption de la PL dans le visible. Les taux d'hydrolyse ( $h \approx 0,3$ ) et le temps de reflux (2 h-5 h) doivent être faibles, correspondant à des conditions de polycondensation moins avancées à basse température, afin de favoriser la formation d'un réseau aluminoborate moins interconnecté permettant d'évacuer plus facilement l'essentiel des résidus organiques.

## 2.5. Etude et influence de la taille des grains sur les propriétés de PL

Nous avons mené une étude sur une poudre broyée manuellement dont les grains ont été sélectionnés en taille par décantation dans l'acétone. Tout d'abord, les résines de YAB SG-n séchées à 70°C et recuites sous O<sub>2</sub> ont été calcinées à 250°C (vitesse 2°C/min et palier de 30 min). Cette étape a été réalisée afin de densifier suffisamment la matrice organominérale et d'éviter des éventuelles réactions lors de la dispersion dans l'acétone. Cette température de recuit intermédiaire correspond à la fin du premier pic exothermique de décomposition (cf. § 2.3.1), où une partie des nitrates et des espèces organiques ont déjà été éliminés.

La Figure 13 présente des photographies de la résine initiale après séchage à 70°C (a) et des deux populations de grains obtenues après décantation : d'environ 60 µm (b) et d'environ 6 µm (c). La résine sèche a un aspect bicolore, signe d'une inhomogénéité. Cette différence de couleur est difficile à distinguer à l'œil et rend impossible tout tri à la main. Les deux populations des grains apparaissent blanche-jaunâtre assez homogènes, la première population est légèrement plus jaune que la seconde.

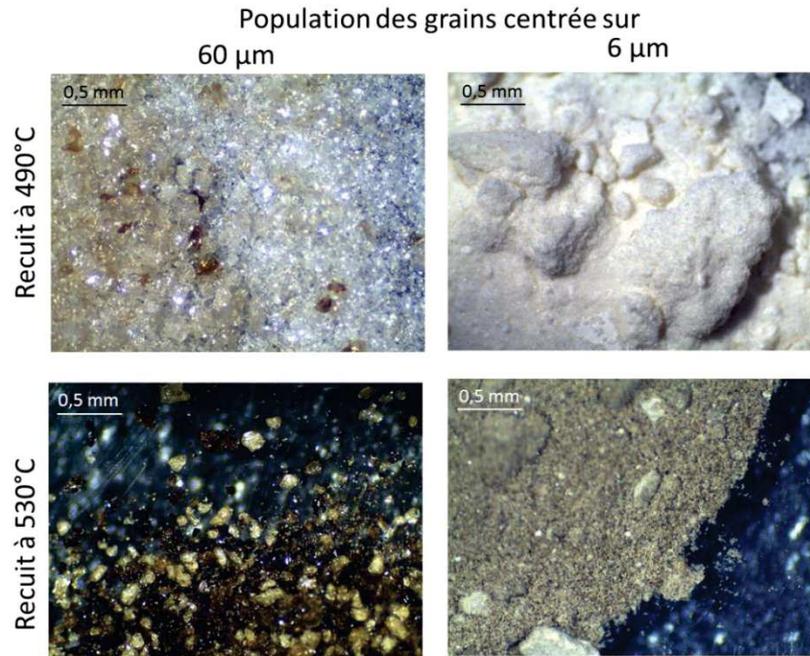


**Figure 13 : Photographies : (a) d'une résine séchée à 70°C, des différentes populations de grains après broyage à la main, recuit à 250°C sous O<sub>2</sub> durant 30 min et séparation par décantation dans l'acétone : (b) d'environ 60 µm et (c) d'environ 6 µm.**

Les deux populations de grain ont ensuite été recuites sous O<sub>2</sub> (vitesse de 2°C/min et palier de 2 h) à différentes températures de calcination entre 450°C et 530 °C. La distribution en taille des populations a été mesurée par granulométrie laser et comparée à une étude d'images de microscopie électronique à balayage (cf. Annexe 1). Les analyses montrent que la population des grains de plus grosse taille s'étend de 15 à 200 µm avec un maximum à 60 µm. Alors que celle des grains de taille plus petite s'étend de 1 à 30 µm et est centrée vers 6 µm.

Sur la Figure 14 sont présentées les photographies des poudres de 60 µm et 6 µm calcinées à 490°C et 530 °C. On note que la population des grains centrée sur 60 µm est très inhomogène en couleur et présente des grains qui noircissent beaucoup plus vite que d'autres. Les grains d'environ 6 µm sont eux très homogènes, écrus après recuits à 490°C, ils deviennent

beige foncé après recuit à 530 °C. Il semble ainsi que les grains jaunes à l'origine dans la résine sèche noircissent plus vite au cours de la calcination.



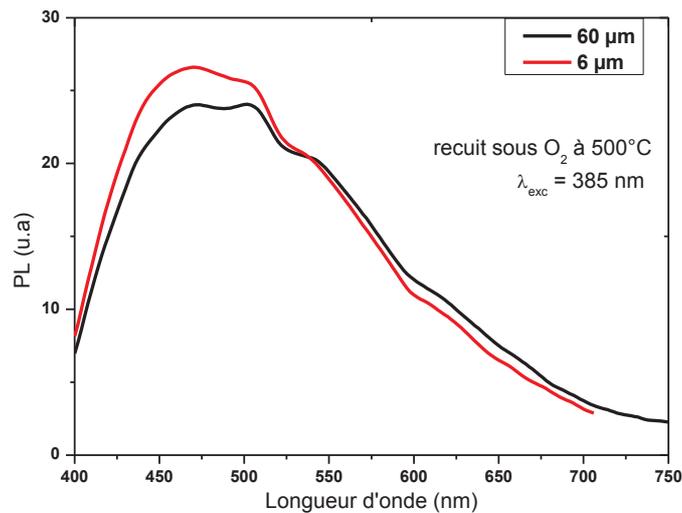
**Figure 14 : Photographies des deux populations de de YAB SG-n après recuit sous O<sub>2</sub> à 490°C ou 530°C**

Ainsi nous émettons l'hypothèse qu'il existe une inhomogénéité chimique et structurale au sein de la résine sèche. Cette inhomogénéité se traduit dans la résine par « deux parties » de couleurs légèrement différentes comme on peut le distinguer sur la Figure 13-a. La partie la plus jaune est une laque, qui est plus dure à réduire en poudre. Elle conduit à la population centrée sur 60 µm. D'autre part, la partie de la résine plus blanche, plus pulvérulente, se broie plus aisément. Cette dernière conduit à la population de grains centrée vers 6 µm.

Afin de caractériser cette inhomogénéité des analyses chimiques à l'aide de la microsonde électronique (EDX) (pour Y et Al) ont été menées sur les grains de 6 µm et de 60 µm. Les différents types de grains ont également été analysés par spectroscopie infrarouges pour identifier les différents groupements chimiques présents. Ces analyses n'ont pas révélé de différences de composition chimique selon la taille des grains. Pour finir, nous avons réalisé des analyses ATD-TG-SM sur les populations de grains centrées sur 60 µm et 6 µm (cf. annexe1). D'après ces analyses, plus la taille des grains est élevée, plus la quantité de résidus organiques est importante, favorisant la formation de carbone pyrolytique.

Par ailleurs, les spectres d'émission des deux populations de grains après calcination à 500°C sous excitation à 385 nm sont présentés sur la Figure 15. Les deux populations ont des propriétés d'émission similaires : une bande d'émission intense étendue dans visible. Ainsi, la population des grains de 6 µm est homogène et présente des propriétés de PL aussi intenses que les grains de 60 µm.

Les tailles de grain de quelques microns devront être donc privilégiées afin de limiter la quantité de résidus organiques piégés et de favoriser les réactions solide-gaz. De plus, cette granulométrie correspond aux tailles de grain des luminophores utilisés dans les dispositifs d'éclairage.



**Figure 15 : Spectres d'émission de poudres de YAB SG-n recuites sous O<sub>2</sub> à 500°C en fonction de la taille des grains. Spectres mesurés sur le spectrophotomètre n°1 (annexe 5).**

Pour résumer, la voie de synthèse SG-n permet donc d'obtenir des poudres luminescentes en une seule étape de calcination à basse température (400 et 600°C) avec une bande d'émission intense et étendue dans le visible. La luminescence des poudres suivant la température de recuit peut-être blanche bleutée et intense (calcination autour de 450°C) ou blanche (calcination entre 470°C et 500°C). Les poudres obtenues présentent néanmoins des différences en fonction de la taille des grains dues à une quantité de groupements organiques qui augmente avec la taille des grains. La taille de grain centrée vers 6 µm devra être privilégiée car elle présente l'avantage d'être homogène et d'avoir une bande d'émission de PL intense et étendue dans le visible après une calcination durant 2 h à 490°C-500°C.

### 3. Synthèse de poudres de YAB par voie sol-gel à partir uniquement d'alcoxydes

Le nitrate d'yttrium a été remplacé par un alcoxyde d'yttrium,  $(Y(O(CH_2)_2OCH_3)_3)_3$ , afin de favoriser une meilleure homogénéité chimique lors de la synthèse et d'essayer d'améliorer les propriétés de PL des poudres.

#### 3.1. Protocole de synthèse

Les poudres de YAB ont également été synthétisées autour de la composition  $YAl_3(BO_3)_4$ . Les produits chimiques ont été utilisés sans purification supplémentaire. Les synthèses ont été réalisées avec du triéthoxyméthoxyl d'yttrium (15 à 20 % massique de  $Y(O(CH_2)_2OMe)_3$  dispersé dans le 2-méthoxyethanol, Sigma Aldrich), tri-sec-butoxyde d'aluminium ( $Al(OCH(CH_3)CH_2CH_3)_3$ , 98 %, STREM) et triéthoxyde de bore ( $B(OCH_2CH_3)_3$ , 98 %, Sigma Aldrich). Les précurseurs ont été conservés et manipulés en boîte à gants sous atmosphère sèche de diazote pour éviter toute adsorption d'eau et réaction d'hydrolyse incontrôlée.

L'éthanol absolu a été remplacé par l'isopropanol ( $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ , 99,5 %, Sigma Aldrich, A. R.) pour favoriser une meilleure réactivité avec l'alcoxyde d'Y [6]. L'isopropanol et l'acide propionique ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ , 99 %, Roth) ont respectivement joué le rôle de solvant et d'agent complexant. La Figure 16 présente les différentes étapes de la synthèse sol-gel-alcoxyde (SG-a) du YAB vitreux.

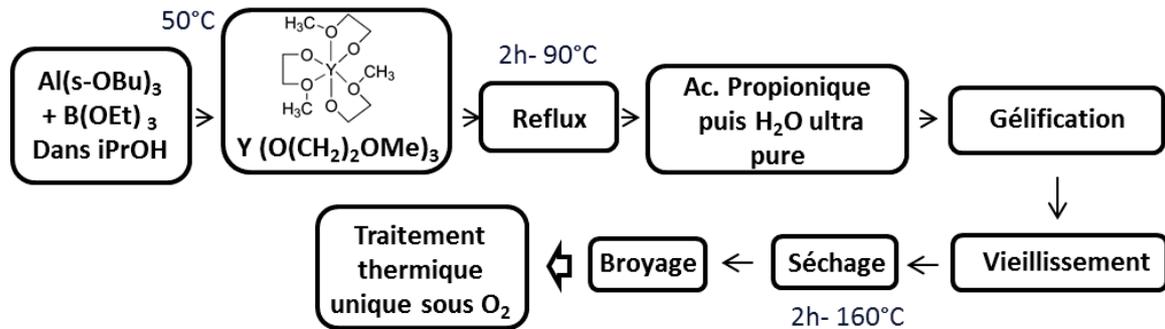


Figure 16 : Schéma de la synthèse du YAB par voie SG-a.

Cette méthode de synthèse s'appuie sur la synthèse de céramique d'aluminosilicate d'yttrium par voie sol-gel [6]. Dans un premier temps, l'alcoxyde de bore est additionné dans un ballon tricol contenant de l'isopropanol dans un bain à 60°C. Après 10 minutes, l'alcoxyde d'aluminium est ajouté dans le ballon, la solution prend alors une teinte jaune pâle translucide. Le mélange est maintenu 30 minutes sous agitation à 60°C pour homogénéisation. Puis l'alcoxyde d'yttrium est ajouté, la température du bain est montée progressivement à 90°C. La solution prend une teinte marron : couleur du précurseur d'yttrium. Sur les bases des résultats de synthèse SG-n, la solution est maintenue deux heures à reflux. Les rapports molaires entre  $\text{B}(\text{OEt})_3$  :  $\text{Al}(\text{O-sBu})_3$  :  $\text{Y}(\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OMe})_3$  :  $\text{iPrOH}$  sont respectivement de 4 : 3 : 1 : 24. Ensuite, à cette même température de bain sont ajoutés goutte à goutte l'acide propionique et pour finir de l'eau ultra pure ( $\text{H}_2\text{O}$ , Merck, milipore). Après l'ajout d'eau, par réactions successives d'hydrolyse et de condensation, un gel translucide homogène de couleur marron se forme très rapidement. Le rapport molaire entre l'yttrium, l'acide propionique et l'eau ultra pure est de 1 : 10,5 : 15 (soit  $h = 15/24 = 0,6$ ). L'utilisation de l'alcoxyde d'yttrium conduit à l'obtention d'un gel contrairement au nitrate d'yttrium qui conduisait à une résine.

Ce dernier est ensuite séché 2 heures à l'étuve à 160°C pour évaporer les solvants (alcools, eau et acide propionique). Le xérogel a un aspect homogène par observation sous binoculaire. On peut donc supposer avoir formé à basse température un réseau aluminoborate d'yttrium plus homogène de type  $-(\text{Y-O-Al-O-B-})-$  et plus interconnecté que le réseau formé avec le nitrate d'yttrium. Le xérogel est ensuite broyé manuellement dans un mortier en agate. Puis la poudre ainsi obtenue, est stockée en dessiccateur afin d'éviter toute adsorption d'eau.

### 3.2. Traitements thermiques

Les poudres sont ensuite recuites sous atmosphère contrôlée. Les conditions de recuit optimisées pour la voie SG-n ont été reproduites : atmosphère de  $\text{O}_2$  pure avec une vitesse de chauffe de 2°C/min jusqu'à la température de recuit désirée suivie d'un palier d'une heure à la température finale. Au cours du recuit, le xérogel initialement brun perd sa teinte colorée et

s'éclaircit. Ainsi la poudre initialement beige, devient écru à 450°C puis blanche à 500°C (Figure 17). Entre 550°C et 650°C les poudres ont une teinte plus foncée. On observe ainsi également un noircissement des poudres dû à la formation de carbone pyrolytique. A partir de 700°C, elles prennent une teinte grise comme illustré sur la Figure 17.



Figure 17 : Photographies des poudres de YAB SG-a recuites à différentes températures. Les différences de couleurs observées entre 650 et 700°C sont dues à des prises photographiques différentes.

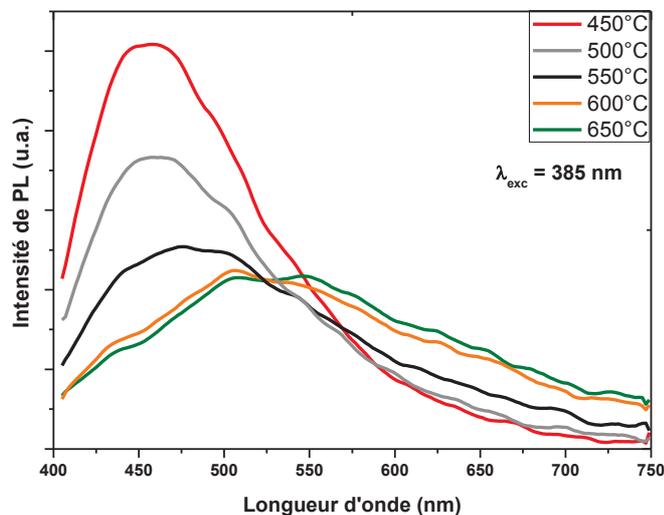


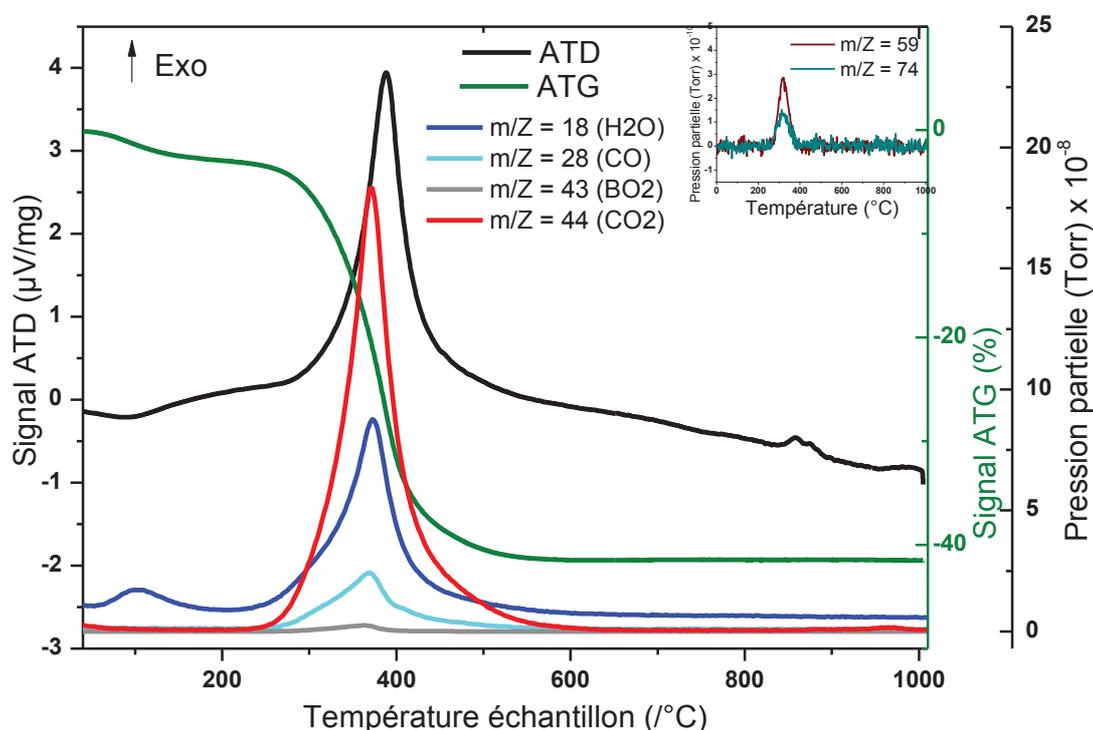
Figure 18 : Spectres d'émission de poudres de YAB SG-a calcinées entre 450°C et 650°C excitées à 385 nm. Spectres mesurés avec le spectrophotomètre n°1 (annexe 5).

Sur la Figure 18 sont présentés les spectres d'émission des poudres calcinées entre 450°C et 650°C. Après une calcination à 450°C, la poudre présente une luminescence intense centrée vers 460 nm. La calcination à 500°C entraîne une diminution de l'intensité de PL. Après calcination à 550°C, cette perte d'intensité s'accroît mais s'élargit avec l'apparition d'une bande d'émission intense vers 525 nm. A plus haute température, après recuit à 600°C ou 650°C, cette bande d'émission est conservée et une troisième bande apparaît centrée à 550 nm au détriment de la bande d'émission centrée à 460 nm qui chute drastiquement. Cette poudre émet un blanc « chaud » très agréable pour l'œil. On observe ici un effet bathochrome de la bande de PL au cours du recuit, tandis que la baisse progressive de l'intensité de PL doit être attribuée à la formation de carbone pyrolytique.

Afin de caractériser les réactions de décompositions durant les traitements thermiques, des analyses couplées ATD-ATG-SM ont été menées sur les poudres de YAB SG-a séchées à 160°C sous atmosphère de O<sub>2</sub> et avec une vitesse de chauffe de 5°C/min (Figure 19). Les courbes d'ATD-TG présentent deux domaines de température : de 40 à 230°C, une légère perte en masse de 3 % associée à une perte endo puis exothermique d'H<sub>2</sub>O indique que les poudres

sont hydratées ; de 250°C à 600°C, une perte en masse importante de 38 % est observée, associée à un phénomène exothermique avec départ de CO<sub>2</sub> et de H<sub>2</sub>O provenant de la décomposition d'espèces carbonées. Comme dans la synthèse SG-n, un faible départ pour m/z = 43 (départs de borates) est observé au cours de la décomposition exothermique. Dans l'encart en haut à droite, on peut également voir qu'entre 200°C et 400°C, des départs pour les rapports m/z = 59 et 74 pouvant provenir de la décomposition de l'acide propionique et/ou du butan-2-ol (provenant de l'alcoxyde d'aluminium) [18].

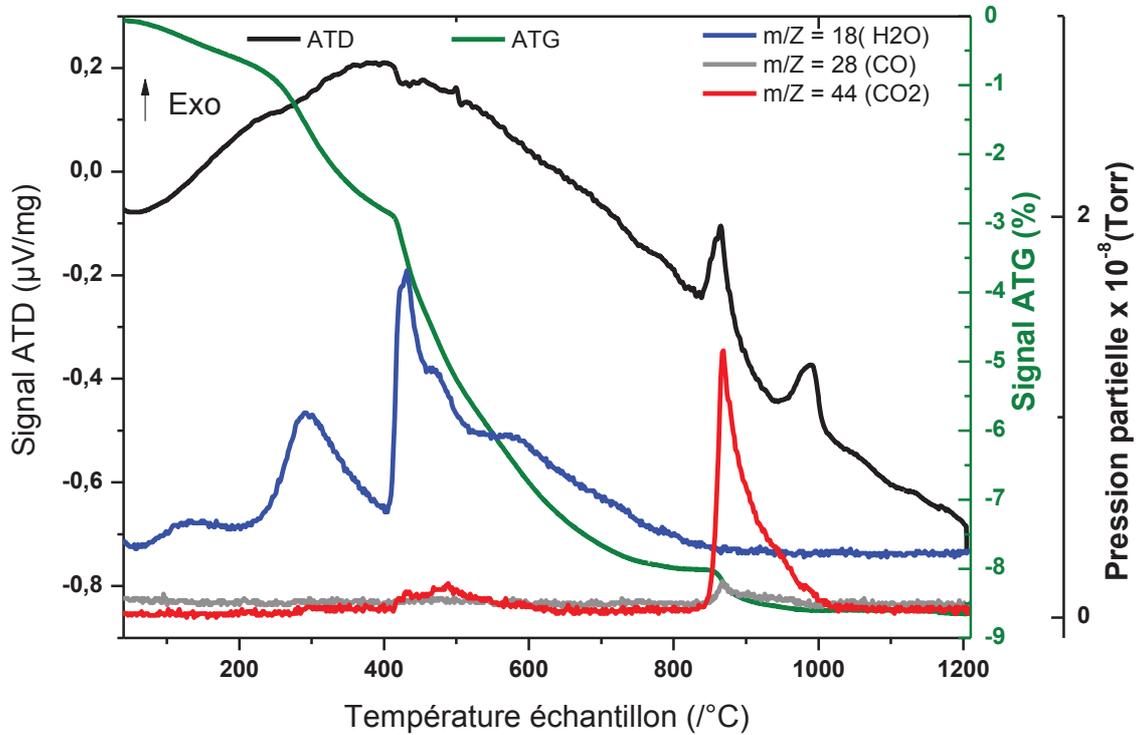
La perte en masse globale est un peu moins élevée que pour le YAB SG-n (60%), puisqu'elle est ici d'environ 45 %. Cette diminution de la perte en masse peut s'expliquer par l'absence de groupements nitrates à éliminer et par le séchage à plus haute température du gel (160°C) qui entraîne l'élimination des solvants non liés.



**Figure 19 :** Courbes d'ATD-ATG sur une poudre brute de YAB SG-a séchée à 160°C, sous O<sub>2</sub> avec une vitesse de 5°C/min couplées à la spectrométrie de masse pour l'analyse des gaz de décomposition. Dans l'encart, les courbes de SM correspondant aux rapports m/z = 59 et 74.

Pour comprendre les processus de décomposition mis en jeu et identifier les espèces organiques encore présentes après une température de recuit supérieure à 450°C, une analyse ATD-ATG-SM a été menée sous O<sub>2</sub> sur une poudre de YAB SG-a, préalablement calcinée à 450°C (Figure 20). L'analyse montre une perte d'H<sub>2</sub>O continue allant de la température ambiante jusqu'à 800°C. Plusieurs étapes peuvent être considérées : la première endothermique, entre la température ambiante et 250°C entraîne une perte de 0,9 % montrant l'hydratation de la poudre. Ensuite, de 250°C à 415°C, 2 % de perte en masse en eau correspond à la déshydratation des groupes hydroxyles à la surface des grains. Un léger départ combiné d'H<sub>2</sub>O et de CO<sub>2</sub> est observé entre 410 et 650°C attribuable à la décomposition de groupements CH<sub>x</sub> encore présents. De 415 à 800°C, des déshydroxylations de cœur (perte de 5 %) se produisent avec les départs des groupes hydroxyles résiduels issus du procédé sol-gel (Al-OH, Y-OH ou B-

OH, cf. Figure 1 Eq. 5 et 6). Le dernier départ de  $\text{CO}_2$  à  $850^\circ\text{C}$  est observé à plus basse température que pour le YAB SG-n, avec la cristallisation des phases  $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$  et  $\text{YBO}_3$  (perte en masse de 0,5 % soit 9,3 % massique de carbone résiduel). A partir de  $950^\circ\text{C}$ , la phase  $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$  cristallise. Les diffractogrammes des poudres de YAB SG-a calcinées entre  $750^\circ\text{C}$  et  $1200^\circ\text{C}$  (avec un palier de 2 h) ont permis l'identification des différentes phases cristallines présentées en annexe 2.



**Figure 20 : Coubes d'ATD-ATG d'une poudre de YAB SG -a préalablement calcinée à  $450^\circ\text{C}$  et séchée à  $160^\circ\text{C}$ , analysée sous une atmosphère de  $\text{O}_2$  avec une vitesse de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ , couplée à la spectrométrie de masse pour l'analyse des gaz de décomposition.**

La quantité d'espèces organiques encore présente est supérieure à celle des poudres SG-n calcinées à la même température (soit une perte en masse de 9,3% pour la voie SG-a et 4 % pour la voie SG-n). A l'inverse des poudres de YAB SG-n, les poudres SG-a sont quasiment blanches à partir  $800^\circ\text{C}$  et l'élimination du carbone résiduel se fait sans absorption d' $\text{O}_2$ , indiquant l'absence (ou la présence négligeable) de carbone pyrolytique. C'est pourquoi nous émettons l'hypothèse que dans les poudres de YAB SG-a, une partie du carbone résiduel est dispersée dans la matrice aluminoborate sous forme de carbonates ( $\text{CO}_3^{2-}$ ).

En conclusion, la voie de synthèse YAB SG-a permet d'obtenir des poudres plus homogènes. Ces poudres ont une PL dont la bande d'émission s'élargit dans le spectre visible avec l'augmentation de la température de recuit entre  $450^\circ\text{C}$  et  $650^\circ\text{C}$ . Mais cet élargissement se fait au détriment de l'intensité d'émission (réabsorption de carbone pyrolytique), comme dans le cas du YAB SG-n. De plus, les matrices aluminoborates obtenues par voie SG-a permettent d'éliminer plus facilement les résidus organiques à plus basse température de recuit (de type  $\text{CH}_x$ ), ce qui permet d'obtenir des poudres luminescentes jusqu'à  $650^\circ\text{C}$  sans formation importante de carbone pyrolytique.

### 3.3. Influence des paramètres de synthèse

Cette partie décrit les deux paramètres étudiés pour cette voie de synthèse : l'influence de la quantité d'acide carboxylique et de l'emploi d'un précurseur de bore « modifié ».

#### 3.3.1. Quantité d'acide carboxylique

Par cette voie de synthèse, l'acide propionique joue le rôle d'agent complexant. Afin de comprendre le rôle de l'acide carboxylique sur les propriétés de PL et obtenir le meilleur ratio acide/ intensité de PL, la synthèse a été réalisée avec des quantités d'acide propionique variables. Des poudres de YAB SG-a ont été synthétisées avec 0 ; 5 ; 10,5 ou 21 équivalents (eq.) d'acide propionique pour 1 eq. d'yttrium. La synthèse avec 21 eq. n'a pas entraîné la formation de gel et de cristaux non exploitables se sont formés après refroidissement de la solution. Par conséquent, cette solution inhomogène n'a pas été séchée, ni soumise à un traitement thermique.

Sur la Figure 21 sont présentés les spectres d'émission des poudres calcinées à 450°C. L'intensité de PL est maximale pour la poudre synthétisée avec 10,5 eq. d'acide propionique. L'intensité de la poudre synthétisée avec 5 eq. est légèrement inférieure. La poudre synthétisée sans acide a une couleur beige, elle présente une large bande de PL mais peu intense. Lorsque la quantité d'acide propionique diminue l'intensité d'émission décroît, l'acide propionique est donc liée aux propriétés d'émission des poudres permettant la formation d'espèces carbonées actives en PL.

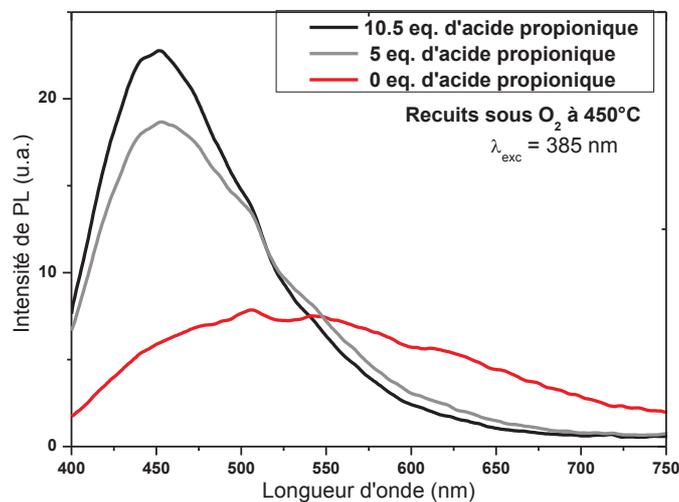
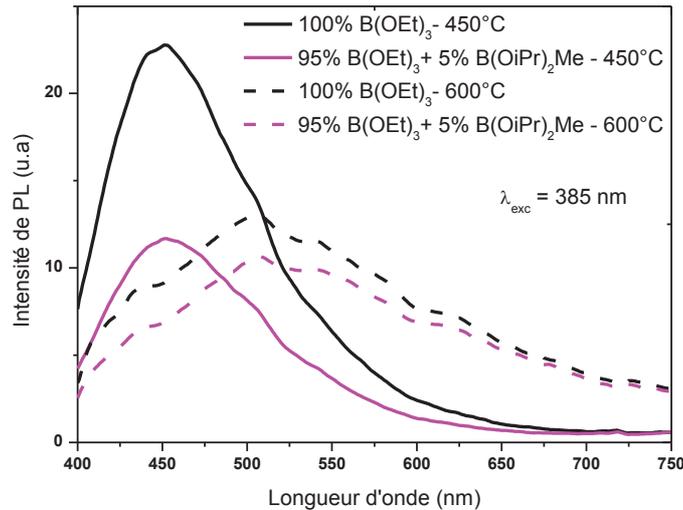


Figure 21 : Spectres d'émission de poudres de YAB SG-a calcinées à 450°C en fonction de la quantité d'acide propionique, excitées à 385 nm. Spectres mesurés avec le spectrophotomètre n°1 (annexe 5).

#### 3.3.2. Précurseur de bore « modifié »

Pour apporter une source nouvelle de groupements carbonés et induire plus de centres carbonés favorables à la PL, nous avons synthétisé le YAB SG-a en remplaçant 5 % du triéthoxyde de bore, par un précurseur de bore possédant une fonction alkyle en substitution

d'une fonction alcoxyde : le méthyl di-isopropoxyde de bore ( $\text{H}_3\text{C-B}(\text{O}(\text{C}(\text{CH}_3)_2)_2$ , 97 %, Sigma Aldrich). L'influence de la présence du groupement méthyl est observée sur les propriétés de PL des poudres de YAB SG-a après recuit à 450°C ou 650°C (Figure 22). Les poudres synthétisées avec 5 % de méthyl di-isopropoxyde de bore sont moins intenses bien qu'elles présentent le même profil que celles synthétisées avec 100 % de tri-éthoxyde de bore. La présence du groupement aliphatique en substitution d'un groupement alcoolate sur le précurseur de bore n'entraîne pas une amélioration des propriétés de PL. Ce groupement ne semble donc pas induire d'espèce émettrice. Le précurseur, méthyl di-isopropoxyde de bore, n'a donc pas été réutilisé.



**Figure 22 : Spectres d'émission de poudres de YAB SG-a recuites sous  $\text{O}_2$  à 400°C ou 600°C selon la nature du précurseur de bore, excités à 385 nm. Spectres mesurés avec le spectrophotomètre n°1 (annexe 5).**

En conclusion, les premiers résultats de synthèse des poudres de YAB SG-a synthétisées par la voie tout alcoxyde donnent des résultats de PL prometteurs (PL intense à 450°C dont la bande d'émission s'élargit avec la température de recuit). Ces résultats nécessitent d'être approfondis pour optimiser les propriétés de PL.

#### 4. Synthèse de poudres amorphes de compositions chimiques différentes

Des poudres de borate d'aluminium et d'yttrium ont été synthétisées pour tester l'évolution des propriétés de PL en fonction de la composition chimique, notamment en l'absence soit d'yttrium, soit d'aluminium.

##### 4.1. Le système pseudo-binaire $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$

La matrice vitreuse alumino-borate est très souvent employée comme matrice hôte dans les matériaux optiquement actifs dopés avec des ions de terres rares [3]. V. F. Guimarães avait obtenu par voie PP des poudres de borate d'aluminium vitreuses présentant une PL blanche bleutée très intense après pyrolyse à 600°C et calcination à 450°C [1]. Nous avons souhaité tester par voie SG l'influence de la composition  $x\text{Al}_2\text{O}_3\text{-yB}_2\text{O}_3$  sur les propriétés de PL des poudres.

Pour cela, nous avons synthétisé par voie SG des poudres d'aluminoborates avec des rapports  $x : y$  égaux à 1 : 3 ; 1 : 2 ; 1 : 1 ; 2 : 1 et 3 : 1. Le tri-sec-butoxyde d'aluminium a été utilisé comme source d'Al ( $\text{Al}(\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ , 98 %, STREM). Nous avons vu au § 2.2 que l'alcoxyde d'Al précipite en présence d'éthanol, (réaction de trans-estérification eq. 1). Pour éviter ce problème, l'isopropanol ( $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ , Sigma Aldrich, 99,5 %) et le tri-isopropoxyde de bore ( $\text{B}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_3$ , Sigma Aldrich, 98 %) ont été préférés à l'éthanol et au tri-éthoxyde de bore. L'acide propionique ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ , 99 %, Roth) a été utilisé comme agent complexant. Le rapport molaire entre l'aluminium et le bore, et l'acide propionique a été fixé à 0,5. Une résine est obtenue après 2 h de reflux dans un bain à 90°C et 48 h de séchage à 70°C, puis elle est calcinée à différentes températures.

Sur la Figure 23 sont présentées les analyses ATD-ATG-SM d'une poudre séchée à 70°C de composition  $x\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}y\text{B}_2\text{O}_3$  où  $x : y = 2 : 1$ , au cours du traitement thermique sous  $\text{O}_2$  avec une vitesse de chauffe de 5°C/min. La poudre présente un départ endothermique d' $\text{H}_2\text{O}$  qui correspond à une perte de 7,1 % entre la température ambiante et 150°C. Les analyses montrent de faibles départs endothermiques entre 170 et 220°C et exothermiques entre 220°C et 400°C associés aux rapports  $m/z = 27 ; 43$  et 59. Ces rapports peuvent respectivement correspondre à des départs concomitants de  $\text{BO}$ ,  $\text{BO}_2$  et  $\text{BO}_3$ . Ces pertes sont sensiblement plus élevées que pour les poudres de YAB. P.P. Neves *et coll.* lors de la synthèse de  $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$  par la voie PP ont également observé des départs de  $\text{B}_2\text{O}_3$  lors du traitement thermique [14]. Il y a également d'importants départs combinés de  $\text{H}_2\text{O}$  et de  $\text{CO}_2$  entre 170 et 670°C (perte en masses de 47 %) dû à la décomposition des groupements organiques. On peut identifier entre 170°C et 400°C, de très faibles départs pour les rapports  $m/z = 31$  et 57 (dans l'encart Figure 22) associés à la décomposition de l'acide propionique [12]. Puis à partir de 870°C, la phase  $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$  cristallise (diffractogramme présenté en annexe 2). Il semble donc que les poudres d'aluminoborates conservent également des résidus carbonés jusqu'à assez haute température. De plus, tout comme la matrice d'aluminoborate d'yttrium, elles cristallisent en premier lieu dans la phase  $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ , avec un ordre local qui doit donc être similaire dans les deux matrices. Toutefois, la structure de la matrice vitreuse aluminoborate est différente de celle du YAB. En effet, l'yttrium lié au sein du réseau aluminoborate par liaisons iono-covalentes, est un inter-connecteur de réseau jouant le rôle de formateur intermédiaire de réseau vitreux [19].

Nous avons ensuite réalisé une analyse ATD-ATG-SM (Figure 24) sur cette même poudre de ( $x\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}y\text{B}_2\text{O}_3$  où  $x : y = 2 : 1$ ), préalablement calcinée sous  $\text{O}_2$  à 450°C durant 2 h. Malgré un séchage au préalable à 150°C durant 3 h de la poudre, on observe entre la température ambiante et 300°C, un premier départ endothermique d' $\text{H}_2\text{O}$  associé à une perte en masse de 3,3 %. Cette hygroscopicité des poudres engendre l'hydroxylation des groupements de surface dont on note le départ exothermique entre 300°C et 500°C (7,7 % de perte en masse). La perte d' $\text{H}_2\text{O}$  se poursuit jusqu'à 860°C, attribuée cette fois-ci à des déshydroxylations de cœur (1,9 %). On note également un faible départ combiné de  $\text{CO}_2$  et d' $\text{H}_2\text{O}$  entre 200°C et 650°C. Enfin, le dernier départ de  $\text{CO}_2$  a lieu à 900°C (une perte en masse de 0,16 % soit 1,5 % de carbone résiduel). Il est concomitant à la cristallisation de la phase  $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ . Ainsi lors de la cristallisation, les résidus carbonés piégés, sont libérés via la restructuration de la matrice minérale.

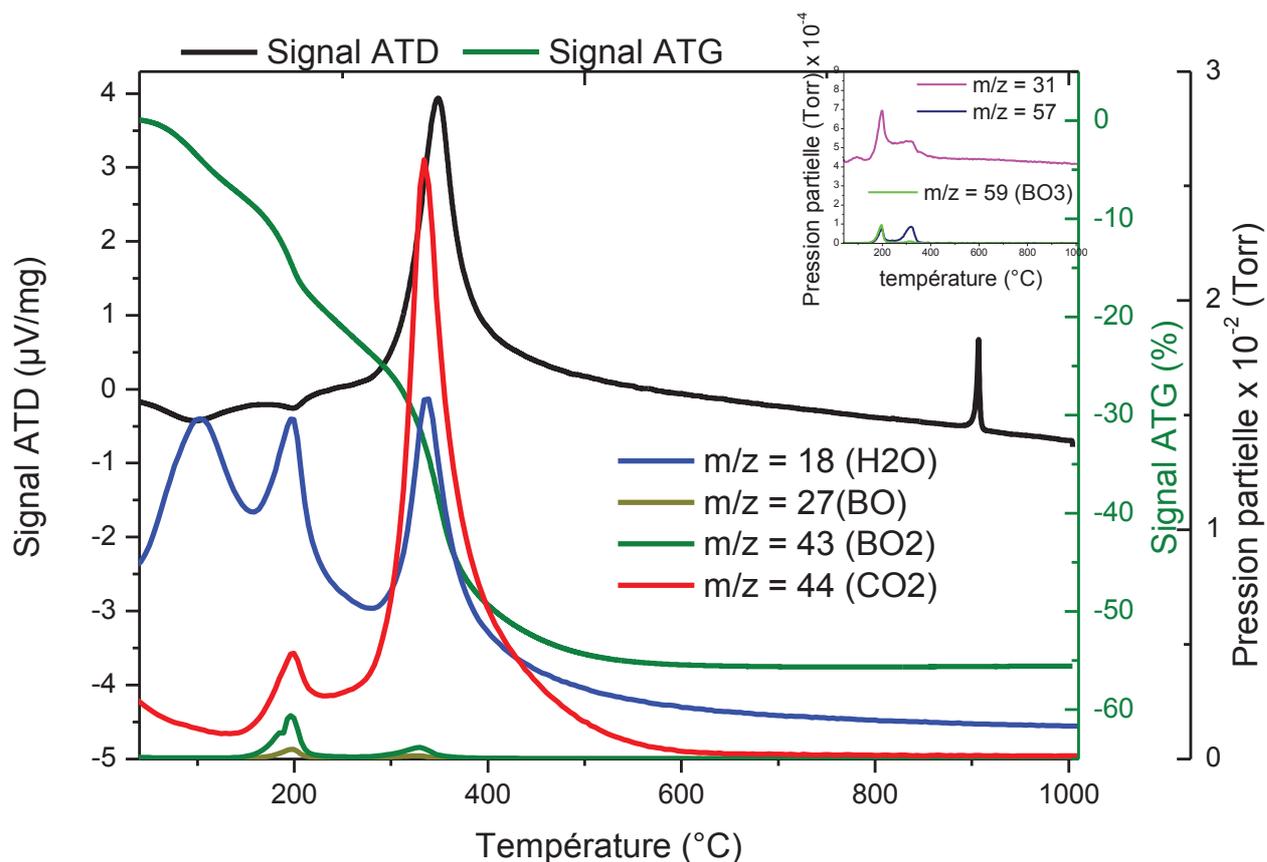


Figure 23 : Courbes d'ATD-ATG-SM d'une poudre de composition  $x\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}y\text{B}_2\text{O}_3$  où  $x/y = 2/1$  sous  $\text{O}_2$  avec une vitesse de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  couplées à la spectrométrie de masse pour l'analyse des gaz de décomposition.

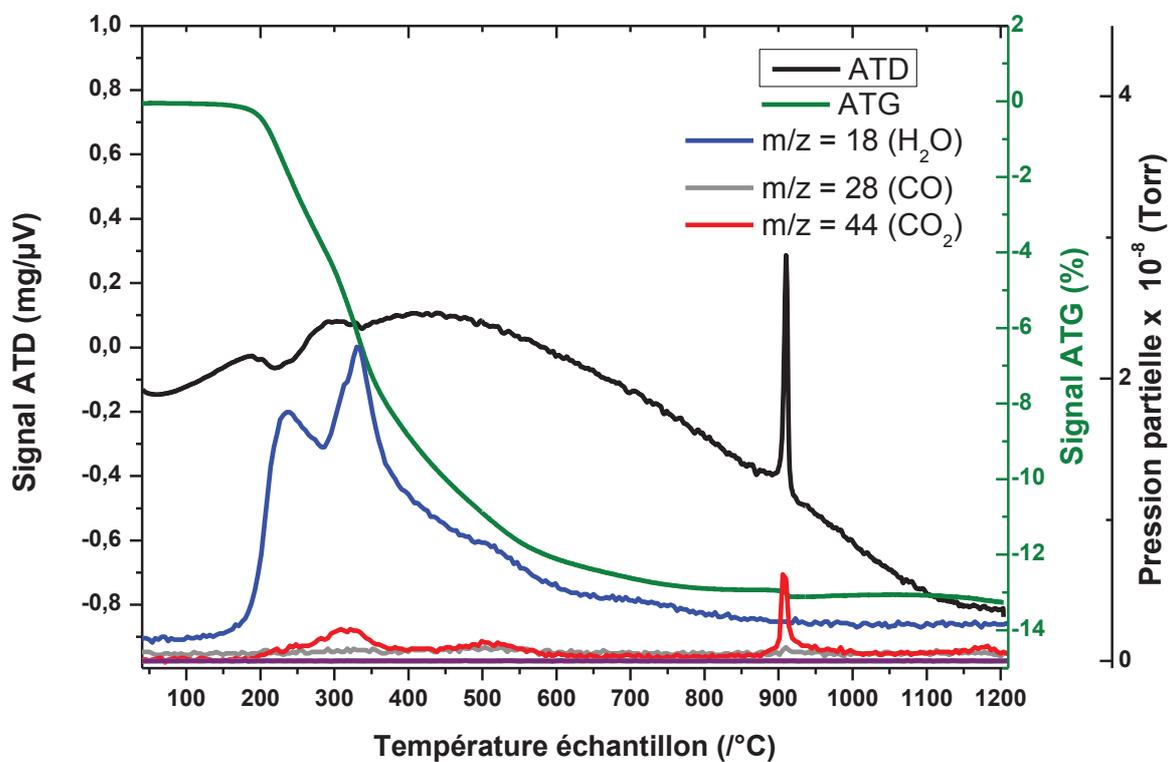
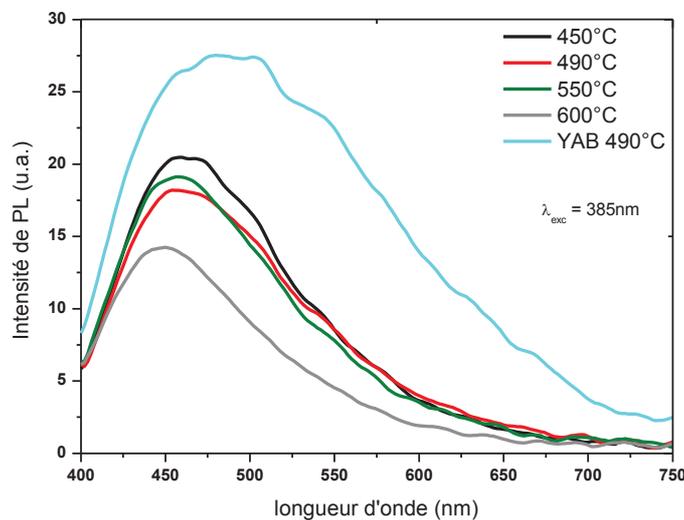


Figure 24 : Courbes d'ATD-ATG d'une poudre de  $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$  préalablement calcinée à  $450^\circ\text{C}$ , 2 h, sous  $\text{O}_2$  avec une vitesse de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ , couplées à la spectrométrie de masse des gaz de décomposition.

La matrice aluminoborate contient également des résidus carbonés lorsqu'elle est luminescente (recuite entre 450 et 600°C). Néanmoins, la quantité totale piégée est bien inférieure (0,2 % de carbone résiduel) à celle piégée pour la composition YAB SG (1,5-9 %). De plus, les résidus carbonés ne semblent pas engendrer la formation de carbone pyrolytique, puisque les poudres conservent une couleur blanche.

Sur la Figure 25 sont illustrés les spectres d'émission de PL d'une poudre de composition  $x\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}y\text{B}_2\text{O}_3$  où  $x/y = 2/1$ , recuite sous  $\text{O}_2$  entre 450 et 600°C comparés au spectre d'émission d'une poudre de YAB SG-n recuite sous  $\text{O}_2$  à 490°C. Les spectres montrent que les poudres sont luminescentes jusqu'à 600°C. Les poudres d'aluminoborates présentent une PL centrée à 460 nm dont la bande d'émission ne s'élargit pas avec la température de recuit. Les poudres d'aluminoborates conservent une couleur blanche au cours du traitement thermique. Leur comportement est donc sensiblement différent des poudres de YAB SG dont la bande d'émission s'élargit avec l'augmentation de la température de recuit. La présence de l'yttrium semble donc favoriser un élargissement de la bande d'émission.

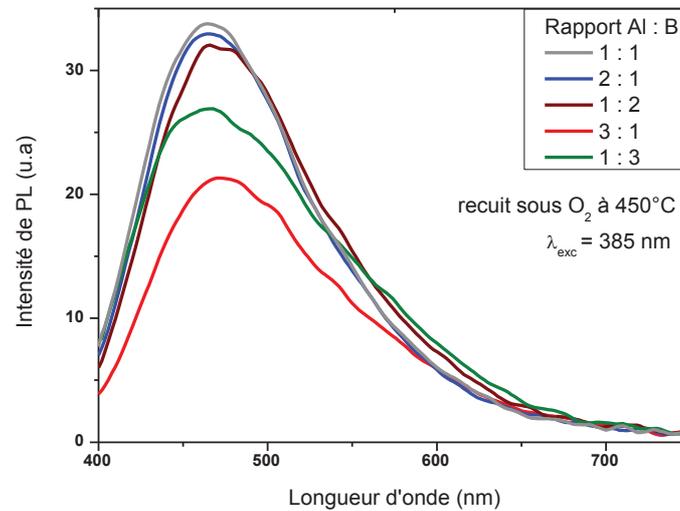


**Figure 25 : Spectres d'émission des poudres de composition  $x\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}y\text{B}_2\text{O}_3$  où  $x/y = 2/1$  excitées à 385 nm en fonction de la température de recuit et comparaison avec une poudre de YAB SG-n recuite à 490°C. Spectres mesurés avec le spectrophotomètre n°1 (annexe 5).**

Nous avons également étudié l'influence de la composition du réseau vitreux  $x\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}y\text{B}_2\text{O}_3$  sur les propriétés de PL pour les rapports  $x : y$  suivants 1 : 1 ; 2 : 1 ; 1 : 2 ; 1 : 3 et 3 : 2 (Figure 26). Les compositions pour les rapports  $x : y = 1 : 1$ , 1 : 2 et 2 : 1 conduisent après recuit à 450°C à des PL similaires de bandes centrées à 460 nm et assez intenses. Cependant, pour les rapports 1 : 3 ou 3 : 1, la PL des poudres est nettement moins intense. Or après calcination, les poudres cristallisent quel que soit le rapport  $x/y$  dans la phase  $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ . On peut ainsi émettre l'hypothèse que plus la composition du réseau vitreux s'éloigne de la composition  $2\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}1\text{B}_2\text{O}_3$ , plus sa structure est défavorable à la PL (moins de résidus carbonés et ou sites inhibiteurs de PL).

Comme nous avons pu le voir, les propriétés de PL des poudres d'aluminoborates sont peu intéressantes pour les applications visées (luminescence bleutée). Néanmoins, ces poudres vont nous être utiles pour identifier la nature des défauts structuraux à l'origine des propriétés

de PL (chapitre III § 3.5 et chapitre IV) et nous aider à comprendre l'organisation du réseau vitreux luminescent (chapitre III § 2.5).



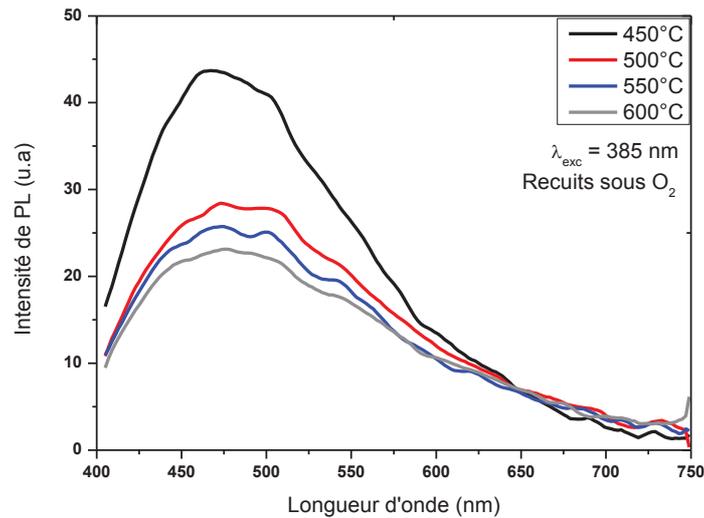
**Figure 26 : Spectres d'émission de poudres d'aluminoborates en fonction de la composition, excités à 385 nm. Spectres mesurés avec le spectrophotomètre n°1 (annexe 5).**

#### 4.2. Le système pseudo-binaire $Y_2O_3$ - $B_2O_3$

Lors des recuits à hautes températures des échantillons de YAB sol-gel,  $YBO_3$  est la troisième phase cristalline qui se forme (cf. chapitre III § 2.4.1). Nous avons donc souhaité synthétiser des poudres amorphes de la même composition stœchiométrique que la phase  $YBO_3$ . Malheureusement, les essais de synthèse par voie SG-n du matériau de stœchiométrie  $YBO_3$  n'ont pas conduit à des poudres mais à un mélange déliquescant, et les échantillons n'étaient pas luminescents.

Nous avons alors augmenté la proportion de borate, formateur de réseau vitreux. La poudre de borate d'yttrium, notée YB, a été synthétisée avec pour rapport Y : B = 1 : 4, où la quantité supérieure de bore a pu favoriser la formation du réseau vitreux. La synthèse a été effectuée avec les rapports molaires suivants :  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  :  $B(OEt)_3$  : EtOH :  $iPrOOH$  = 1 : 4 : 12 : 10,5. Après un reflux de 2 h, la solution obtenue a été séchée à 70°C durant 48 h. La poudre a ensuite été calcinée avec un palier de 2 h à la température finale de recuit.

La Figure 27 représente les spectres d'émission des poudres d'YB obtenues par voie SG-n recuites sous  $O_2$  à différentes températures. Après un recuit à 450°C, la poudre a une émission blanche bleutée centrée à 450 nm. Avec l'augmentation de la température de recuit, l'intensité chute et le maximum d'émission se décale légèrement à 470 nm. A la différence des poudres de YAB SG, la bande d'émission ne s'élargit pas avec apparition d'un deuxième maximum vers 550 nm lors de l'augmentation de la température de calcination. Toutefois les poudres se colorent légèrement avec la température de recuit : les gros grains prennent une teinte plus sombre suite à la formation de carbone pyrolytique. Nous verrons dans le chapitre IV que l'intensité de PL des poudres de YB est légèrement inférieure à celle du YAB SG-n.



**Figure 27 : Spectres d'émission de poudre de YB selon la température de recuit excitée à 385 nm. Spectres mesurés avec le spectrophotomètre n°1 (annexe 5).**

Nous avons également réalisé une analyse ATD-ATG-SM sur une poudre d'YB préalablement calcinée à 550°C sous O<sub>2</sub>, afin de caractériser la décomposition des résidus encore présents dans les poudres luminescentes (Figure 28). Cette poudre étant hygroscopique un cycle de séchage a été effectué dans l'appareillage (3h à 150°C sous O<sub>2</sub>), conduisant à 10 % de perte en masse. Une fois que la masse restante est stabilisée, la poudre est refroidie à température ambiante afin de relancer le cycle d'analyse. On observe à partir de 180°C jusqu'à 565°C une perte de masse d'H<sub>2</sub>O de 0,67 % due à la déshydratation provenant des groupements hydroxyles des poudres. De 590°C à 685°C, le départ d'H<sub>2</sub>O (perte en masse de 0,05 %) est attribué à la décomposition de groupements hydroxyles provenant certainement du cœur des grains. Entre 685°C et 815°C, une dernière perte masse de 0,17 % concomitante d'H<sub>2</sub>O et de CO<sub>2</sub> a lieu (équivalent à 0,35 % de carbone résiduel). Les derniers départs de résidus carbonés se font dans ce composé avant 830°C. Il faut préciser que la poudre présente également des grains sombres mais ne devient jamais totalement noire au cours du traitement thermique. Dans ces poudres, on peut supposer qu'il y a plusieurs types de résidus carbonés : certains induisant la PL, et d'autres absorbant (carbone pyrolytique) dans le spectre visible.

A partir de 700°C, la phase YBO<sub>3</sub> cristallise (Annexe 2). La cristallisation induit une restructuration de la matrice permettant la libération des résidus carbonés piégés.

Nous avons utilisé ce composé pour des études comparatives avec le YAB SG pour comprendre l'organisation de l'ordre local de notre matériau YAB (chapitre III § 2.5) ainsi que la nature des centres émetteurs (chapitre III § 3.5 et chapitre IV).

En conclusion, avec l'augmentation de la température de recuit :

- les poudres de borate d'yttrium se colorent et leur bande d'émission s'élargit peu.
- les poudres de borate d'aluminium ne se colorent pas et conservent une émission de PL blanche bleutée.
- les poudres d'aluminoborate d'yttrium se colorent et leur bande d'émission s'élargit fortement dans le spectre visible.

La présence concomitante d'yttrium et d'aluminium semble donc nécessaire pour engendrer l'élargissement de la bande d'émission.

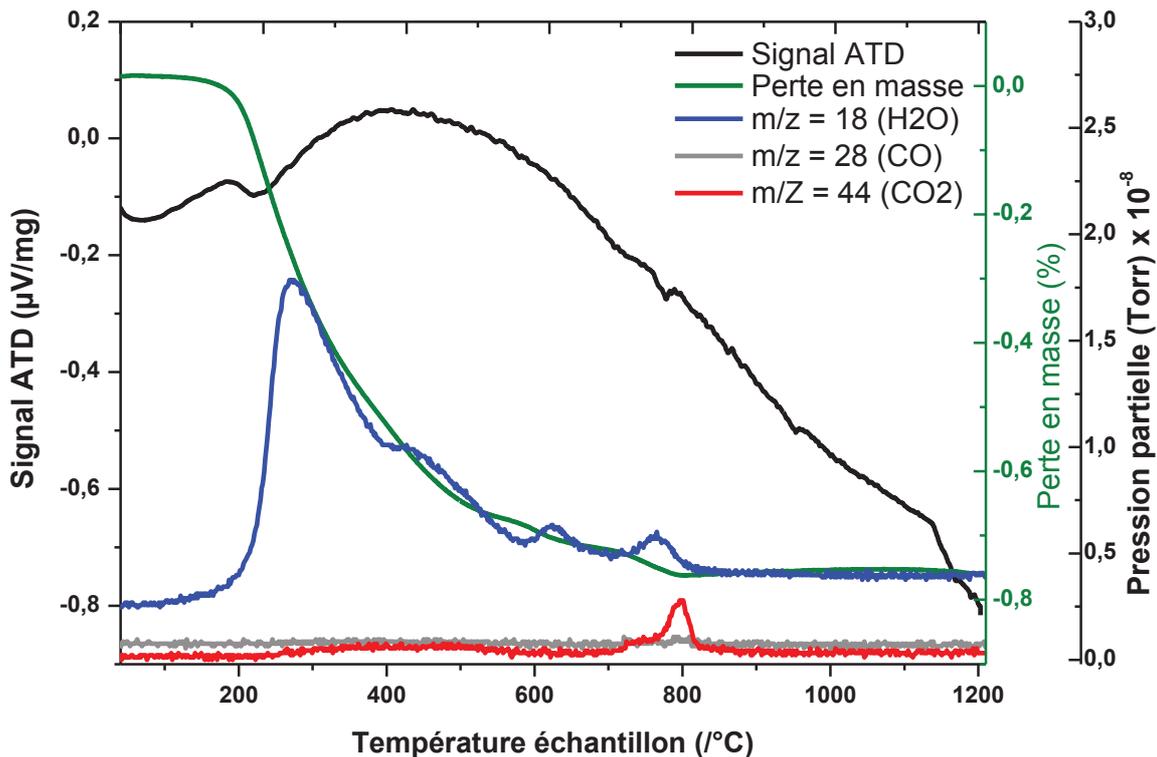


Figure 28 : Courbes d'ATD-TG-SM d'une poudre de YB préalablement calcinée à 550°C, sous O<sub>2</sub> avec une vitesse de 5°C/min, couplées à la spectrométrie de masse des gaz de décomposition.

## 5. Conclusion

Ce chapitre décrit le choix des principaux paramètres de synthèse et de traitement thermique qui ont permis d'optimiser la synthèse de poudres de YAB, AB et YB luminescentes. Les deux méthodes de synthèse détaillées pour le YAB vitreux (SG-n et SG-a) conduisent à des poudres luminescentes dont la bande d'émission évolue avec l'augmentation de la température de recuit passant d'un blanc froid à un blanc chaud.

Différents paramètres de synthèse du YAB par voie SG-n, ont été étudiés. Tout d'abord, un sel de nitrate a été utilisé comme précurseur d'yttrium, solubilisé par complexation de l'acide propionique, en vue d'obtenir des poudres de PL intense entendue sur l'ensemble du spectre visible. Cette étude a montré que les conditions de synthèse entraînant une polycondensation peu avancée étaient plus favorables à une luminescence intense : un taux d'hydrolyse d'environ 0,3, un temps de reflux de 2 h, et un séchage de la résine à 70°C. La PL est basée sur des défauts structuraux liés à la présence de résidus carbonés dispersés dans la matrice (comme nous le verrons dans les chapitre III et IV). La PL est favorisée par des chaînes carbonées courtes pour limiter un excès en résidus organiques qui peut se transformer en carbone pyrolytique au cours de la calcination. Par conséquent, l'éthanol est sélectionné comme solvant, l'acide propionique comme agent complexant et le tri-éthoxyde de bore comme précurseur de bore. Une calcination directe sous O<sub>2</sub> avec une vitesse de chauffe de 2°C/min et un palier final en température de 1 h à 2 h entre 450°C et 530°C, conduit à des poudres fortement luminescentes. Au-delà de cette gamme de température de calcination optimisée, les poudres de YAB SG-n noircissent très rapidement, suite à la formation de carbone pyrolytique par agrégation de groupements carbonés initialement dispersés dans la matrice. Ce carbone pyrolytique absorbe

une partie de la luminescence émise. Les grains de plus grande taille (environ 60  $\mu\text{m}$  de diamètre) contiennent plus de carbone et noircissent plus rapidement que les grains de taille plus petite (environ 6  $\mu\text{m}$ ). Ces derniers allient une PL intense et une taille de grains de quelques microns, caractéristiques souhaitées pour les dispositifs. Par la suite, il sera intéressant de travailler uniquement avec la population de grains centrée sur 6  $\mu\text{m}$  ce qui nécessitera après un traitement à 250°C, une étape de broyage et de tamisage des grains.

En vue d'améliorer les propriétés de PL des poudres de YAB et favoriser une meilleure homogénéité chimique, ces dernières ont été synthétisées en utilisant uniquement des alcoxydes comme précurseurs. Les premiers essais sont encourageants et conduisent à des poudres plus homogènes, avec des caractéristiques d'émission similaires à celles du YAB SG-n. Par cette voie de synthèse, l'acide propionique a uniquement un rôle d'agent complexant. De plus, dans ces synthèses nous avons pu observer que l'acide propionique est la principale source de carbone induisant des centres luminescents lors de la calcination. Ces poudres conservent également des résidus carbonés jusqu'à 850°C, néanmoins les poudres ne deviennent pas entièrement noires, indiquant que les décompositions des résidus carbonés peuvent différer sensiblement suivant la voie de synthèse.

Les poudres de borate d'aluminium et d'yttrium présentent elles-aussi, des propriétés de PL. Les premières ont une PL blanche bleutée sous excitation UV quelle que soit la température de recuit. Les secondes présentent également une PL blanche bleutée avec une émission qui se décale de 20 nm vers le rouge avec l'augmentation de la température de calcination. Ainsi la présence concomitante d'yttrium et d'aluminium favorise un élargissement de la bande d'émission. Les poudres de ces deux compositions conservent des résidus carbonés en très faible quantité jusqu'à plus de 750°C pour les poudres de borate d'yttrium et jusqu'à 900°C pour les borates d'aluminium. Dans les poudres de borate d'aluminium, il ne semble pas y avoir la formation de carbone pyrolytique à haute température. Nous avons également pu mettre en évidence le rôle d'inter-connecteur de réseau de l'yttrium qui limite les pertes de borate.

Ces poudres de compositions différentes de celles du YAB ont été utilisées dans des études comparatives pour comprendre la nature des résidus carbonés présents, des espèces radicalaires générées en lien avec l'origine de la PL, comme nous le verrons dans le chapitre III.

## Bibliographie

- [1] V. F. Guimarães. *Preparation and characterization of yttrium alumino-borate powders for the development of a new generation of phosphors for lighting*. PhD thesis, Université de Grenoble, Institut Néel - CNRS - Grenoble - France, 2012.
- [2] C. J. Brinker and G. W. Scherer. *Sol-gel science The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Elsevier, 1990.
- [3] L. J.Q. Maia, V. R. Mastelaro, S. Pairis, A. C. Hernandez, and A. Ibanez. A sol-gel route for the development of rare-earth aluminum borate nanopowders and transparent thin films. *J. Solid State Chem.*, 180:611–618, 2007.
- [4] L.J.Q. Maia, C.R. Ferrari, V.R. Mastelaro, A.C. Hernandez, and A. Ibanez. Synthesis optimization, structural evolution and optical properties of  $Y_{0.9}Er_{0.1}Al_3(BO_3)_4$  nanopowders obtained by soft chemistry methods. *Solid State Sciences*, 10:1835–1845, 2008.
- [5] L. Bonhomme-Courry, F. Babonneau, and J. Livage. Investigation of the sol-gel chemistry of ethylacetoacetate modified aluminum sec-butoxide. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 3:157–168, 1994.
- [6] J. C. Walck and C. G. Pantano. Sol-gel processing and crystallization of yttrium aluminosilicates. *Final Report for U.S. Army Materials Technology Laboratory*, March 1990.
- [7] J.F. Carvalho, F.S. De Vicente, S. Pairis, P. Odier, A.C. Hernandez, and A. Ibanez. Synthesis of YAP nanopowder by a soft chemistry route. *Journal of the European Ceramic Society*, 29(12):2511–2515, 2009.
- [8] F. Vetrone, J. C. Boyer, J. A. Capobianco, A. Speghini, and M. Bettinelli. Concentration-dependent near-infrared to visible upconversion in nanocrystalline and bulk  $Y_2O_3:Er^{3+}$ . *Chem. Mater.*, 15:2737–2743, 2003.
- [9] W.H. Green, K. P. Le, J. Grey, T. T. Au, and M. J. Sailor. White phosphors from a silicate-carboxylate sol-gel precursor that lack metal activator ions. *Science*, 20:1826–1828, 1997.
- [10] Y. Ishii, A. Matsumura, Y. Ishikawa, and S. Kawasaki. White Light Emission from Mesoporous Carbon-Silica Nanocomposites. *Japanese Journal of Applied Physics*, 50:01AF06, 2011.
- [11] Y. Kurokawa, T. Suga, S. Nakata, T. Ikoma, and S. Tero-Kubota. Transparent alumina films derived from two sources of  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$  and aluminium iso-propoxide by sol-gel method. *Journal of Materials Science Letters*, 17(4):275–278, 1998.

- [12] J-C. Grivel. Thermal decomposition of yttrium(iii) propionate and butyrate. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 101:185–192, 2013.
- [13] A.D. Irwin, J.S. Holmgren, T.W. Zerda, and J. Jonas. Spectroscopic investigations of borosiloxane bond formation in the sol-gel process. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 89(1-2):191 – 205, 1987.
- [14] P. P. Neves, L. J.Q. Maia, M. I.B. Bernardi, A. R. Zanatta, V. R. Mastelaro, S. M. Zanetti, and R. L. Edson. Synthesis and characterization of the beta-BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> phase obtained by the polymeric precursor method. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 29(2):89–96, 2004.
- [15] S. Grandi, C. Tomasi, V. Cassinelli, L. Cucca, A. Profumo, P. Mustarelli, and C. Balduini. SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> xerogels: The problem of boron leaching. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 358(14):1631 – 1637, 2012.
- [16] L.J.Q. Maia, M.I.B. Bernardi, C.A.C. Feitosa, V.R. Mastelaro, A.R. Zanatta, and A.C. Hernandez. Synthesis and characterization of beta barium borate thin films obtained from the BaO–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–TiO<sub>2</sub> ternary system. *Thin Solid Films*, 457(2):246 – 252, 2004.
- [17] V F Guimarães, L. J. Q Maia, I. Gautier-Luneau, C. Bouchard, A. Carlos . Hernandez, F. Thomas, A. Ferrier, B. Viana, and A. Ibanez. Toward a new generation of white phosphors for solid state lighting using glassy yttrium aluminoborates. *J. Mater. Chem. C*, 3:5795–5802, 2015.
- [18] T.Yamaji, T.Saito, K.Hayamizu, M.Yanagisawa, O.Yamamoto, N.Wasada, K.Someno, S.Kinugasa, K.Tanabe, T.Tamura, and J.Hiraishi. Spectral database for organic compounds. [http://sdbs.db.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/cre\\_index.cgi](http://sdbs.db.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/cre_index.cgi).
- [19] E.M. Yoshimura, C.N. Santos, A. Ibanez, and A.C. Hernandez. Thermoluminescent and optical absorption properties of neodymium doped yttrium aluminoborate and yttrium calcium borate glasses. *Optical Materials* 31, 2009.

# Chapitre III : Caractérisations physico-chimiques

## 1. Introduction

Dans ce chapitre seront présentées les caractérisations mises en œuvre afin d'identifier les différents groupements chimiques présents dans les poudres de YAB SG-n juste après séchage des résines et au cours de leurs traitements thermiques. Pour cela nous avons conjointement utilisé la diffraction des rayons X (DRX) sur monocristal pour différents propionates d'yttrium, la spectroscopie Infra-Rouge par Transformée de Fourier (FTIR) et la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)  $^{13}\text{C}$ . Afin de préciser l'organisation structurale des poudres, la diffusion des rayons X aux grands angles sur les poudres amorphes a été mise en œuvre et nous a permis d'obtenir les Fonctions de Distribution de Paires atomiques expérimentales (méthode PDF). Ainsi à l'aide des différentes phases cristallines qui apparaissent à plus hautes températures de recuit, lors de la cristallisation des poudres de YAB, nous avons pu proposer une organisation de l'ordre local de la phase inorganique dans des composés vitreux de borate d'aluminium. Enfin, la spectroscopie par Résonance Paramagnétique Electronique a été utilisée pour caractériser la nature des espèces paramagnétiques présentes dans les poudres luminescentes de YAB SG-n, YAB SG-a, AB et YB. Toutes ces analyses réalisées conjointement seront utilisées pour tenter d'expliquer l'origine des propriétés de PL des poudres de YAB (cf. chapitre IV).

## 2. Etude de l'évolution des poudres de YAB SG-n au cours de la synthèse et des traitements thermiques

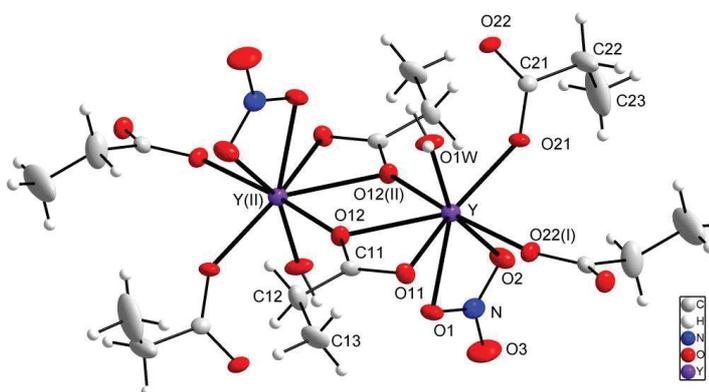
### 2.1. Étude structurale par DRX sur monocristal de $[\text{Y}(\text{prop})_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]$

Le précurseur, nitrate d'yttrium  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , étant solubilisé dans l'acide propionique, il nous a paru intéressant d'étudier la sphère de coordination de l'yttrium. Des monocristaux de  $[\text{Y}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]$  ont été obtenus par évaporation d'une solution d'acide propionique dans laquelle a été solubilisé un mélange  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Y}(\text{acac})_3$ . En effet, le nitrate d'yttrium solubilisé seul dans de l'acide propionique en excès, conduit à la recristallisation du sel de nitrate d'yttrium.

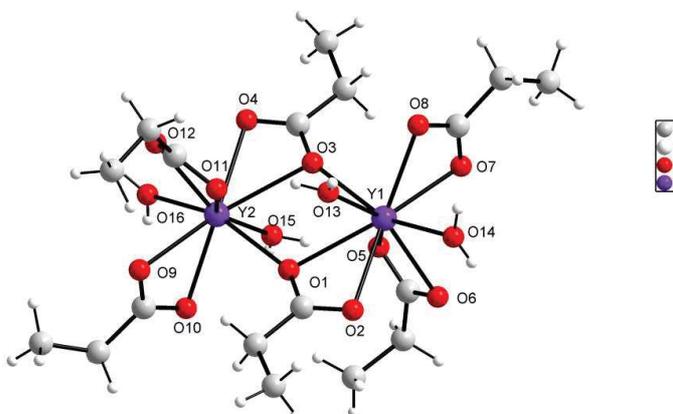
$[\text{Y}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  cristallise dans le système monoclinique, groupe d'espace  $P2_1/a$ . Toutes les données cristallographiques sont présentées en annexe 2. L'unité asymétrique est constituée d'un atome d'yttrium de 2 ligands propionato, d'un nitrate et d'une molécule aquo. Tous les atomes sont en position générale. La structure consiste en un empilement bidimensionnel de complexes dinucléaires  $[\text{Y}_2(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)_4(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$  liés entre eux par les ligands propionato pontants bis monodentes.

L'entité dinucléaire centro-symétrique est constituée de deux atomes d'yttrium (Y) liés par deux propionates, chélatant chacun un atome Y, et dont l'un des atomes d'oxygène (O12) pontent le second atome métallique comme observé sur la Figure 1. La distance interatomique Y...Y est de 3,980(1) Å. L'atome d'yttrium est en coordinence 8 complétée par 2 propionates bis monodente, un nitrate chélatant et une molécule d'eau. Les distances Y-O sont comprises entre 2.218(2) et 2.466(2) Å, tandis que les angles (O-Y-O) varient de 52.7(1) à 163.4(2) °. Cette structure présente de grandes similarités avec celle du complexe moléculaire  $[Y_2(C_3H_5O_2)_6(H_2O)_4]$  (Figure 2) [1]. Celle-ci conserve le même cœur  $\{Y_2O_4\}$ , soit  $\{Y_2(prop)_2\}$ . Dans cette structure, chaque atome d'yttrium est en coordinence neuf, complétée par deux propionates chélatants, et deux ligands aquo. Les distances Y-O sont comprises entre 2.308(4) et 2.543(3) Å tandis que les angles (O-Y-O) varient de 51.2(1) à 154.1(1) °. La distance interatomique Y...Y est de 4.089 Å. Dans notre cas, le nitrate a été conservé dans la sphère de coordination de l'yttrium. Il est remplacé dans cette structure par un propionate chélatant, et les 2 oxygènes des deux propionato pontants sont aussi remplacés par un propionate chélatant (Figure 2).

La similitude de ces deux structures permet d'envisager qu'en solution et dans le gel de YAB le cœur  $\{Y_2(prop)_2\}$  est conservé. L'anion nitrate peut être conservé dans la sphère de l'yttrium. Les ligands propionates pontants peuvent dans les solutions sol-gel permettre de lier les entités dinucléaires d'yttrium aux atomes d'aluminium ou de bore du réseau aluminoborate d'yttrium en cours de formation (réactions de polycondensation).



**Figure 1 : Représentation de l'entité dinucléaire  $[Y_2(C_3H_5O_2)_4(NO_3)_2(H_2O)_2]$  conduisant à une structure en feuillets par les fonctions carboxylates (O21-C21-O22).**



**Figure 2 : Représentation du complexe moléculaire  $[Y_2(C_3H_5O_2)_6(H_2O)_4]$  d'après [1].**

D'autres tests de cristallisation ont été réalisés. Nous avons obtenu une poudre cristalline de propionate d'yttrium par évaporation d'une solution de  $Y(acac)_3$  solubilisé dans l'acide propionique ou par évaporation à sec d'une solution de l'alcoxyde d'yttrium  $(Y(OCH_2CH_2OCH_3))_3$  dans un mélange acide propionique/eau. Cependant le diffractogramme X de poudre est différent de la structure déjà publiée [1] (cf annexe 2). Cette poudre que nous formulerons  $Y_2(C_3H_5O_2)_6 \cdot x (H_2O)$  ainsi que les cristaux de  $[Y_2(C_3H_5O_2)_6(H_2O)_4]$  que nous avons réobtenus (cf annexe 2) ont été utilisés pour les mesures de RMN en comparaison à la résine YAB SG-n (§2.3.1).

## 2.2. Spectroscopie FTIR des poudres de YAB SG-n au cours du traitement thermique

Les caractérisations FTIR ont été réalisées sur des poudres de YAB SG-n synthétisées dans les conditions décrites dans le chapitre II §2. Nous avons d'une part étudié la résine séchée à 70°C puis recuite sous oxygène à 250°C durant 30 min avec une vitesse de chauffe de 2°C/min (§2.2.1), et d'autre part, une résine séchée à 70°C puis calcinée sous  $O_2$  avec une vitesse de chauffe de 2°C/min avec un palier de 2 h à une température de calcination ( $T_{cal}$ ) comprise entre 450°C et 570°C.

Les spectres ont été mesurés avec un spectromètre à Transformée de Fourier Nicolet iNX10MX équipé d'un détecteur refroidi à l'azote liquide avec une pointe ATR (Attenuated Total Reflexion) constituée d'un cristal de germanium. Les spectres ont été mesurés entre 650 et 4000  $cm^{-1}$  avec une résolution spectrale de 4  $cm^{-1}$ , ils correspondent à la moyenne de 128 scans. Les analyses ont été réalisées dans l'air.

### 2.2.1. Spectroscopie FTIR d'une résine de YAB SG-n séchée puis recuite à 250°C

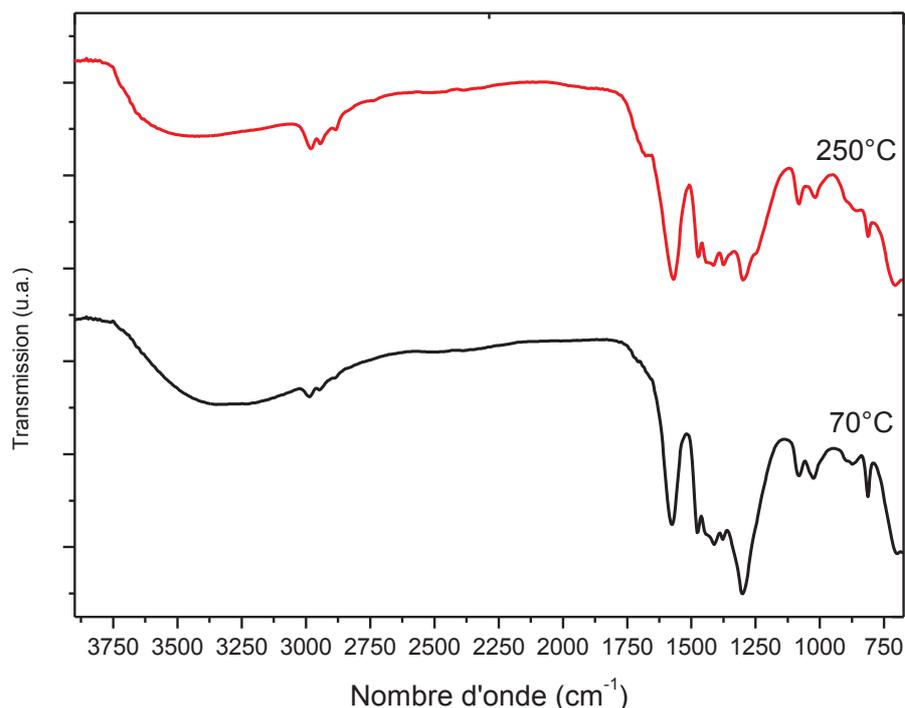
Les spectres IR de la résine de YAB SG-n séchée à 70°C et de celle calcinée à 250°C (Figure 3) sont très similaires. La large bande autour de 3400  $cm^{-1}$  correspond aux groupements hydroxyles. Ces derniers proviennent des alcools libres (solvants), de l'acide propionique ainsi qu'à des entités de type M-OH (où M peut être Al, Y ou B) [2-4]. Ces entités ont pu se former durant la synthèse mais également au cours du séchage à 70°C par hydrolyse des fonctions alcoxydes restantes [5]. Comme attendu, la bande autour de 3400  $cm^{-1}$  est plus intense dans l'échantillon séché à 70°C, puisque la résine n'a pas encore été recuite et de nombreux sous-produits de synthèse tels que l'acide propionique et des alcools doivent être encore présents.

Entre 3030  $cm^{-1}$  et 2860  $cm^{-1}$ , on retrouve les bandes d'absorption caractéristiques des vibrations d'élongation  $\nu_{C-H}$  des chaînes aliphatiques ( $\nu_{CH_3}$  et  $\nu_{CH_2}$ ). A 1570  $cm^{-1}$ , la forte bande d'absorption peut être attribuée à l'élongation des liaisons C=O introduites par l'acide propionique [4]. Entre 1500  $cm^{-1}$  et 1300  $cm^{-1}$ , la série de bandes fines est caractéristique des modes de déformations symétriques et anti-symétriques des liaisons C-H<sub>x</sub> dans les différents groupements hydrocarbonés. La dernière bande centrée à 1300  $cm^{-1}$ , plus intense dans la résine séchée à 70°C, peut être attribuée aux vibrations des liaisons C-O. Et entre 940 et 840  $cm^{-1}$ , les bandes sont dues aux déformations des liaisons C-H [3].

Superposée à ces bandes, on devine une large bande entre 1500 et 1300  $cm^{-1}$ , provenant des vibrations des liaisons B-O lorsque les borates sont en coordination tétraédrique. Cette

géométrie serait confirmée par la présence de la bande intense vers  $1300\text{ cm}^{-1}$  due à la déformation asymétrique de la liaison B-O [5-6].

Entre  $1200\text{ cm}^{-1}$  et  $1000\text{ cm}^{-1}$ , on observe une double bande qui pourrait provenir des vibrations du groupement Al-O-C [3] mais également des vibrations B-O-B lorsque le bore est en coordination tétraédrique [5]. A partir de  $700\text{ cm}^{-1}$ , se dessinent les prémices d'une large bande caractéristique des vibrations Al-O. Cette bande est attribuée aux groupements aluminates lorsque l'aluminium est pentacoordiné [6-7]. L'absorption correspondant aux liaisons Y-O qui se caractérisent par une bande entre  $500\text{ cm}^{-1}$  et  $600\text{ cm}^{-1}$  [8], est non visible ici, puisqu'au-delà du domaine mesuré expérimentalement.



**Figure 3 : Spectre FTIR d'une résine de YAB SG-n séchée à  $70^{\circ}\text{C}$  sous air puis calcinée à  $250^{\circ}\text{C}$  durant 30 min avec une vitesse de chauffe de  $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .**

En conclusion, entre la poudre de YAB SG-n simplement séchée à  $70^{\circ}\text{C}$  ou recuite 30 min sous  $\text{O}_2$  à  $250^{\circ}\text{C}$ , il n'y a pas de modifications significatives entre les deux spectres FTIR. Une légère diminution des bandes d'absorptions à  $3400\text{ cm}^{-1}$  et de celle à  $1300\text{ cm}^{-1}$  est observée. Elle indique une perte en groupements OH et C-O qui est essentiellement due à l'élimination plus poussée des solvants (eau, alcool, acide propionique).

### **2.2.2. Analyses FTIR de poudre de YAB SG-n calcinées entre $450^{\circ}\text{C}$ et $570^{\circ}\text{C}$**

Les spectres FTIR des poudres de YAB SG-n calcinées entre  $450^{\circ}\text{C}$  et  $570^{\circ}\text{C}$  (Figure 4) sont très similaires et peu structurés. Ceci est dû à la structure amorphe des poudres. On observe tout d'abord une diminution de la bande d'absorption à  $3400\text{ cm}^{-1}$  correspondant aux groupements OH qui disparaissent après calcination à  $570^{\circ}\text{C}$ .

La bande d'absorption pointant à  $2360\text{ cm}^{-1}$  correspond à la bande de déformation asymétrique des molécules de  $\text{CO}_2$ . Cette bande, généralement très intense est utilisée pour la

détection de CO<sub>2</sub>. Par exemple elle a été utilisée pour déterminer le début de la décomposition des polymères de polyamide (Kapton) sous faisceau d'ion <sup>78</sup>Kr induisant le piège de molécules de CO<sub>2</sub> au sein du réseau polymère [9]. Cette bande a également été observée dans les poudres de YAB PP pyrolysées et calcinées entre 700 et 780°C [10]. On peut donc conclure que cette bande très caractéristique illustre la formation de CO<sub>2</sub> piégé en faible concentration au sein des grains lors de la décomposition des groupements organiques.

D'autre part, on distingue encore la bande à 1570 cm<sup>-1</sup> attribuable à la liaison C=O du groupement carboxylate, pour les recuits à 450°C et 490°C. Mais cette bande n'est plus visible à plus haute température de calcination (T<sub>cal</sub>). De plus, on ne distingue plus les bandes attribuables à des groupements carbonés entre 1500 et 1300 cm<sup>-1</sup> ou encore entre 940 et 840 cm<sup>-1</sup> [3]. Ainsi, les résidus carbonés restants, que nous avons pu identifier par spectroscopie RMN <sup>13</sup>C (cf. § 2.3.2), sont présents dans les poudres en trop faible concentration pour être détectés par spectroscopie FTIR.

La large bande d'absorption entre 1500 et 1300 cm<sup>-1</sup> peut provenir des vibrations des liaisons B-O lorsque les borates sont en coordination tétraédrique [5-6]. Les vibrations du groupement Al-O-C [3] mais également des vibrations B-O-B lorsque le bore est en coordination tétraédrique [5] donnent lieu au massif compris entre 1200 cm<sup>-1</sup> et 1000 cm<sup>-1</sup>.

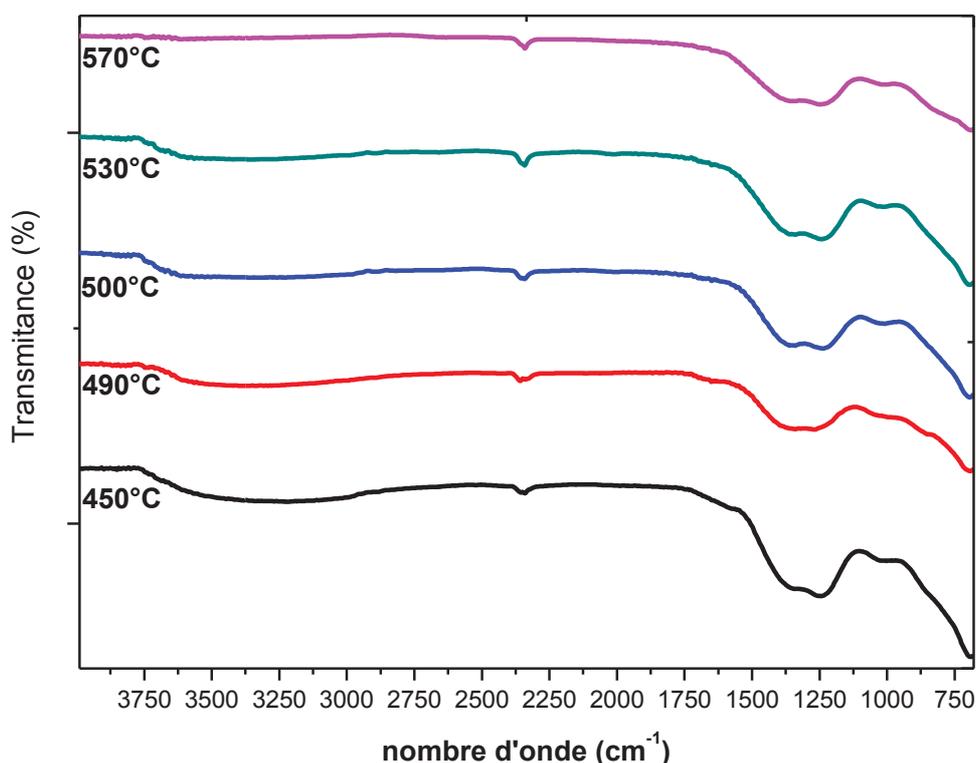


Figure 4 : Spectres FTIR des poudres de YAB SG-n calcinées entre 450°C et 570°C

### 2.3. Analyses RMN <sup>13</sup>C des poudres de YAB SG-n au cours du traitement thermique

Les caractérisations RMN <sup>13</sup>C ont été menées sur des poudres de YAB SG-n synthétisées dans les conditions décrites dans le chapitre II §2. Nous présentons dans un premier temps les caractérisations réalisées sur la résine séchée à 70°C (§2.3.1), puis sur des résines calcinées sous O<sub>2</sub> entre 450°C et 700°C (§2.2.2). Pour finir, nous comparons les caractérisations de la

phase organique la matrice YAB SG-n avec celles de la matrice d'yttrium borate (YB) (synthèse présentée au chapitre II § 4.2) calcinée sous O<sub>2</sub> entre 450°C et 600°C.

### 2.3.1. Analyses RMN <sup>13</sup>C d'une résine de YAB SG-n séchée à 70°C

Afin de caractériser plus précisément les espèces organiques présentes dans la résine de YAB SG-n séchée, nous avons comparé le spectre de la résine de YAB SG-n (Figure 5-d), aux spectres RMN HPDEC (pour *High Power DECOupling*, méthode décrite en annexe 3) <sup>13</sup>C des solvants utilisés dans la synthèse : éthanol (Sodipro, 95 %) (Figure 5-c) et acide propionique (Figure 5-b).

L'étude présentée en annexe 3 (Figure 7) a permis d'identifier trois raies intenses du spectre de la résine du YAB SG-n (Figure 5-d) situées à 10 ; 30,4 et 182 ppm ainsi qu'un épaulement à 189 ppm. Elles correspondent respectivement aux groupements CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub> et -COO (carboxylate à 182 et 189 ppm). Cette analyse a également montré que le massif entre 15 et 25 ppm et le pic à 58 ppm, peu intenses, correspondaient à des groupements aliphatiques.

La comparaison entre le spectre RMN <sup>13</sup>C de l'éthanol liquide et du YAB SG-n recuit à 70°C montre des bandes communes à 18 et 58 ppm, bien que très faibles dans le spectre de la résine séchée. Il reste donc des traces d'éthanol dans la résine séchée à 70°C. On peut également supposer qu'il reste des résidus de butan-2-ol (provenant de l'alcoxyde d'aluminium) dont les bandes de déplacement chimique correspondantes se trouvent à 75 ppm, 32/31 ppm, 22 ppm et 10 ppm [11].

Toutes les raies intenses du spectre RMN <sup>13</sup>C de la résine YAB SG-n séchée à 70°C sont légèrement plus déblindées (déplacements chimiques plus élevés) que celles de l'acide propionique liquide qui se trouvent à 8,9 ppm pour le groupement CH<sub>3</sub>, 28 ppm pour le groupement CH<sub>2</sub> et 181 ppm pour le groupement carboxylate, -COO. L'intensité importante des bandes dues à l'acide propionique dans la résine montre qu'elle est l'espèce organique majoritaire. De plus, le déblindage indique que le propionate est coordonné à un atome peu électronégatif tel qu'un métal, comme l'yttrium ou l'aluminium.

Disposant de la poudre cristalline de propionate d'yttrium Y<sub>2</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>)<sub>6</sub>·x (H<sub>2</sub>O) (dont la structure cristalline n'est pas connue) (cf §2.1) et de cristaux de [Y<sub>2</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>)<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>] réduits en poudre, nous avons enregistré et comparé leurs spectres RMN CPMAS (pour *Cross Polarisation Magic-Angle Spinning*, méthode décrite en annexe 3) <sup>13</sup>C (Figure 6). Les spectres des deux complexes (Figure 6-a et 6-b) sont très similaires au niveau de la position moyenne des raies. Celui de [Y<sub>2</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>)<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>] présente des massifs de raies fines avec une plus grande multiplicité, dû à sa parfaite cristallinité. La connaissance de la structure de [Y<sub>2</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>)<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>] et la comparaison des spectres de l'acide propionique (Figure 5-d) et des deux complexes (Figure 5-a ; figure 6-a pour le complexe Y<sub>2</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>)<sub>6</sub>·x (H<sub>2</sub>O), et figure 6-b pour le complexe [Y<sub>2</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>)<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]) permet d'attribuer les raies des différents groupements en fonction de leur mode de coordination. Pour un même mode de coordination, la multiplicité est due aux variations de l'environnement chimique dans le complexe.

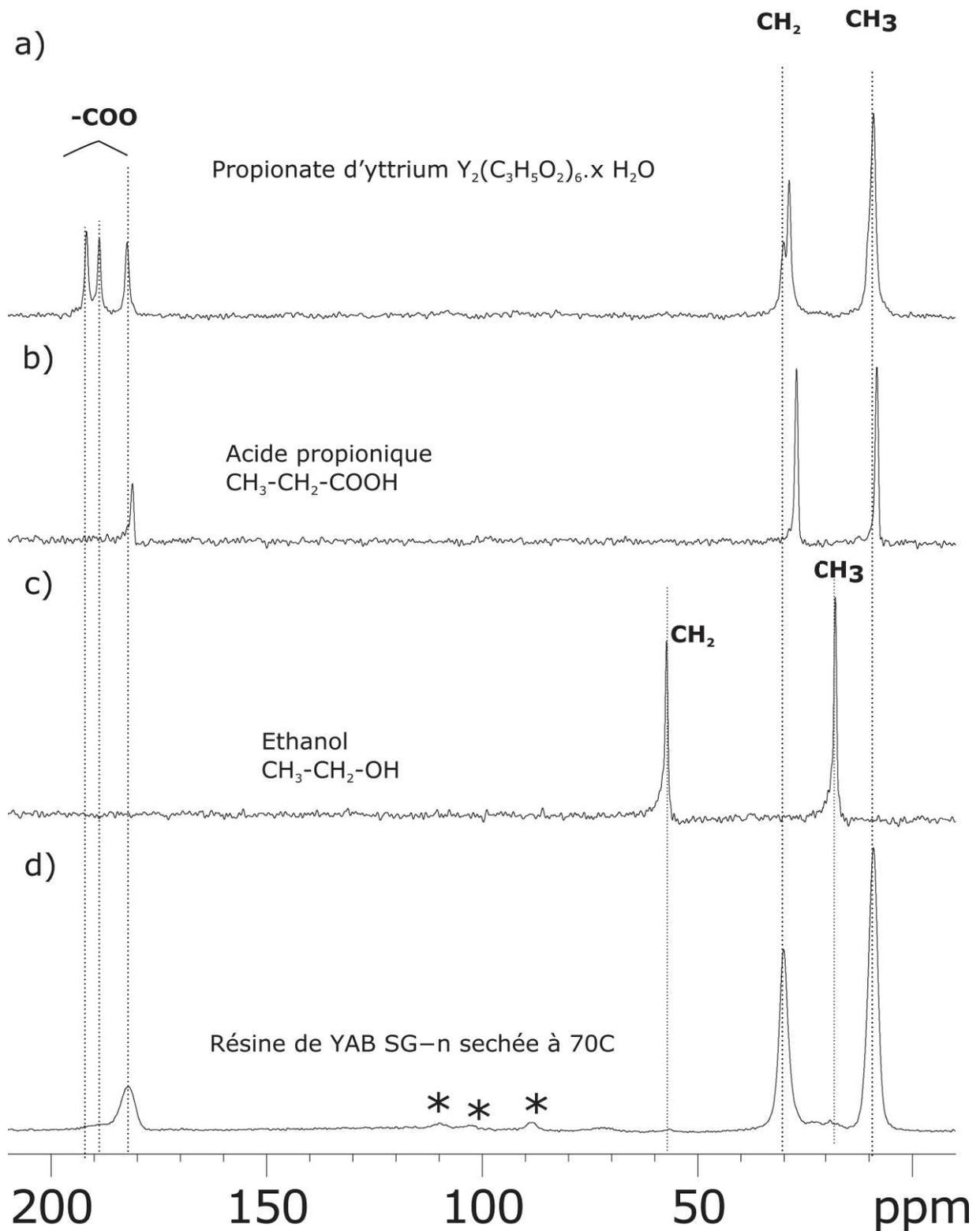


Figure 5 : Spectres RMN HPDEC  $^{13}C$  de l'éthanol liquide, de l'acide propionique et d'un propionate d'yttrium comparés à celui d'une résine de YAB SG-n gel séchée à 70°C. \*: bandes de rotations. Conditions d'analyses présentées en annexe 3.

Ainsi, la raie correspondant aux groupements carboxylate  $-COO$  est triplée (182,3 ; 189 ; 192 ppm) en proportion (2 : 2 : 2) pour le composé  $Y_2(C_3H_5O_2)_6 \cdot x (H_2O)$  est quadruplée (182,2 ; 182,8 ; 189 ; 192 ppm) en proportion (1 : 1 : 2 : 2) pour  $[Y_2(C_3H_5O_2)_6(H_2O)_4]$ . On en déduit donc

que les raies en position 182,2 et 182,8 ppm correspondent aux carboxylates chélatant-pontant du cœur  $\{Y_2prop_2\}$ , tandis que celles à 189 et 192 ppm correspondent aux carboxylates uniquement chélatants. Les raies correspondant aux groupements  $CH_2$  (vers 30 ppm) sont respectivement dédoublées (avec une proportion 2 :4) et triplées (proportion 1 : 1 : 4) pour  $Y_2(C_3H_5O_2)_6 \cdot x (H_2O)$  et  $[Y_2(C_3H_5O_2)_6(H_2O)_4]$ . De la même façon, on attribue les raies à 31 et 30,4 ppm aux groupements  $CH_2$  des ligands propionates chélatant-pontants et la raie à 29,5 ppm aux ligands chélatants. Pour finir, les raies correspondant aux groupements méthyles sont respectivement dédoublées (avec une proportion 2 :4) et quadruplées (en proportion 2 : 1 : 2 :1) pour  $Y_2(C_3H_5O_2)_6 \cdot x (H_2O)$  et  $[Y_2(C_3H_5O_2)_6(H_2O)_4]$ . La raie la plus déblindée à 10,5 ppm est celle des ligands chélatant-pontants et celles centrées sur 9 ppm sont celles des ligands chélatants.

Suite à cette étude, nous pouvons dire que le complexe  $Y_2(C_3H_5O_2)_6 \cdot x H_2O$  possède les mêmes modes de coordination des propionates que le complexe  $[Y_2(C_3H_5O_2)_6(H_2O)_4]$ , mais le fait qu'il soit moins bien cristallisé engendre des raies plus larges de multiplicités inférieures.

D'autre part, le spectre de la poudre de YAB SG-n séchée à 70°C présente trois bandes larges 10, 30.4 et 182 ppm avec un épaulement à 189 ppm (Figure 5-d). Par comparaison avec les spectres précédents, on voit que le mode de coordination prépondérant dans la résine séchée (raies 182 et 30.4 ppm) correspond aux propionates chélatant-pontants du cœur  $\{Y_2prop_2\}$  rigide dans la structure. L'épaulement à 189 ppm et la bande élargie à 30 ppm indiquent que les autres modes de coordination des propionates sont également présents au sein de la résine. Cependant, ces modes de coordination doivent être présents en plus faible proportion, ce qui peut être dû à la présence de nitrate resté coordonné à l'yttrium.

Cette étude RMN montre que l'yttrium est coordonné aux ligands propionates, et que le cœur  $\{Y_2prop_2\}$  (propionates fortement lié aux métaux) est donc conservé dans la résine. L'yttrium complète probablement sa sphère de coordination par des ligands propionates, nitrate, oxo ou hydroxo, pontant le bore ou l'aluminium au sein du réseau polymère.

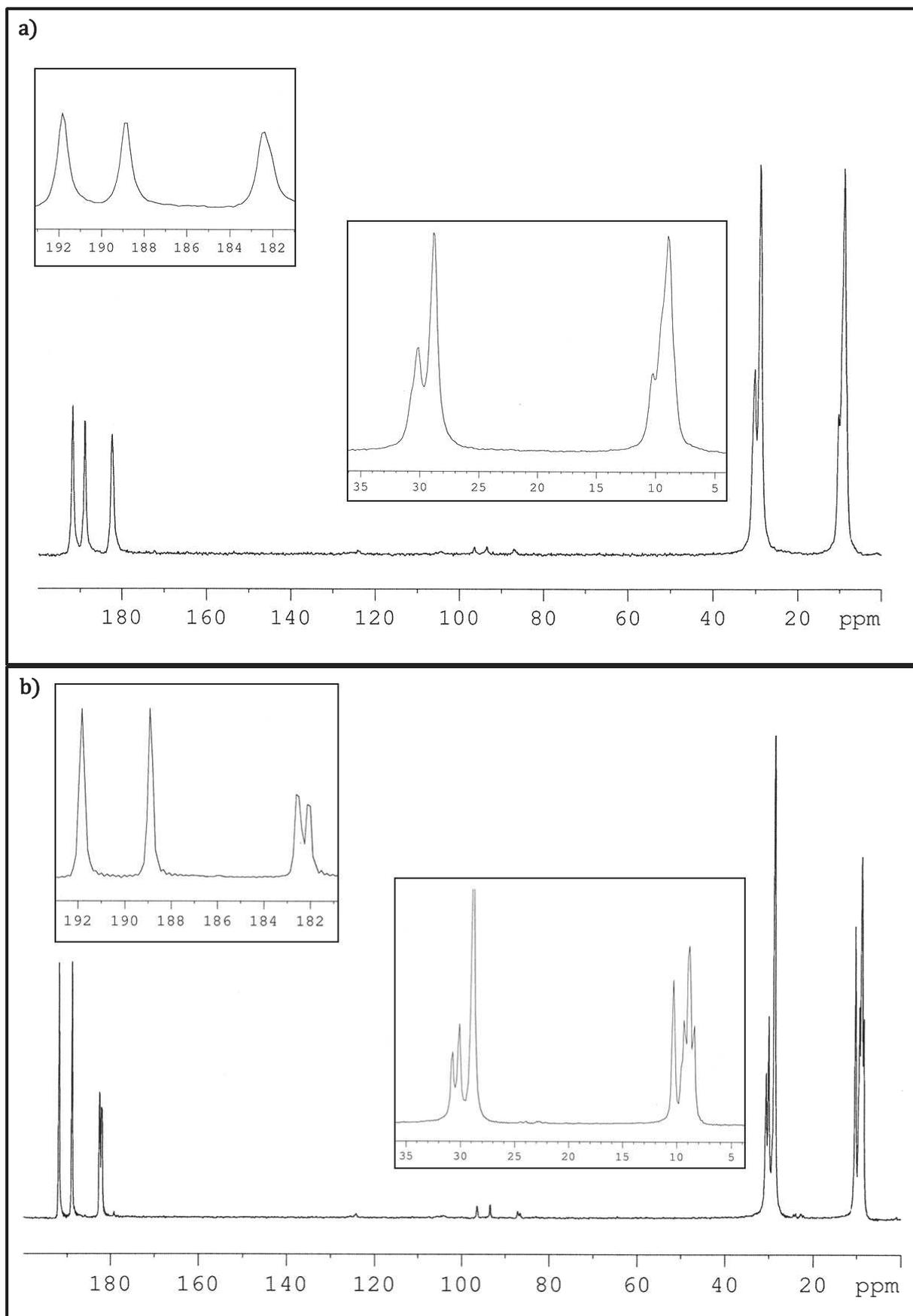


Figure 6 : Spectres RMN CPMAS  $^{13}\text{C}$  d'une poudre cristalline de  $\text{Y}_2(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (a) et d'une poudre cristalline de  $[\text{Y}_2(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$  (b). Dans les encarts, zoom entre 180 et 192 ppm (à gauche) et entre 4 et 36 ppm (à droite).

### 2.3.2. Analyses $^{13}\text{C}$ RMN de poudres de YAB SG-n calcinées entre 450°C et 700°C

Contenant nettement moins de carbone qu'après séchage à 70°C, les signaux des spectres de RMN  $^{13}\text{C}$  des poudres calcinées à hautes températures (avec de plus une abondance isotopique naturelle en  $^{13}\text{C}$  (<1%)), sont faibles. Les spectres ont donc été acquis par méthode de polarisation croisée avec une rotation à l'angle magique (CPMAS), décrite en annexe 3, dans le but d'augmenter le ratio « signal sur bruit ». Les spectres RMN CPMAS  $^{13}\text{C}$  de poudres de YAB SG-n calcinées (une vitesse de chauffe de 2°C/min suivie d'un palier de 2 h) à la température finale de 450°C (Figure 7-a), 500°C (Figure 7-b) et 700°C (Figure 7-c) ont nécessité en moyenne 3 jours d'enregistrements car les précurseurs ne sont pas enrichis en  $^{13}\text{C}$ . Ces spectres présentent des signaux de faible intensité qui diminuent lorsque la température de recuit augmente. Toutefois, les poudres recuites à 450°C et 500°C présentent de nombreux groupements carbonés, confirmant ce que nous avons observé avec les analyses ATD-TG-SM (chap III § 2.2.2). De plus, ces signaux sont suffisamment intenses pour identifier la nature des groupements carbonés présents.

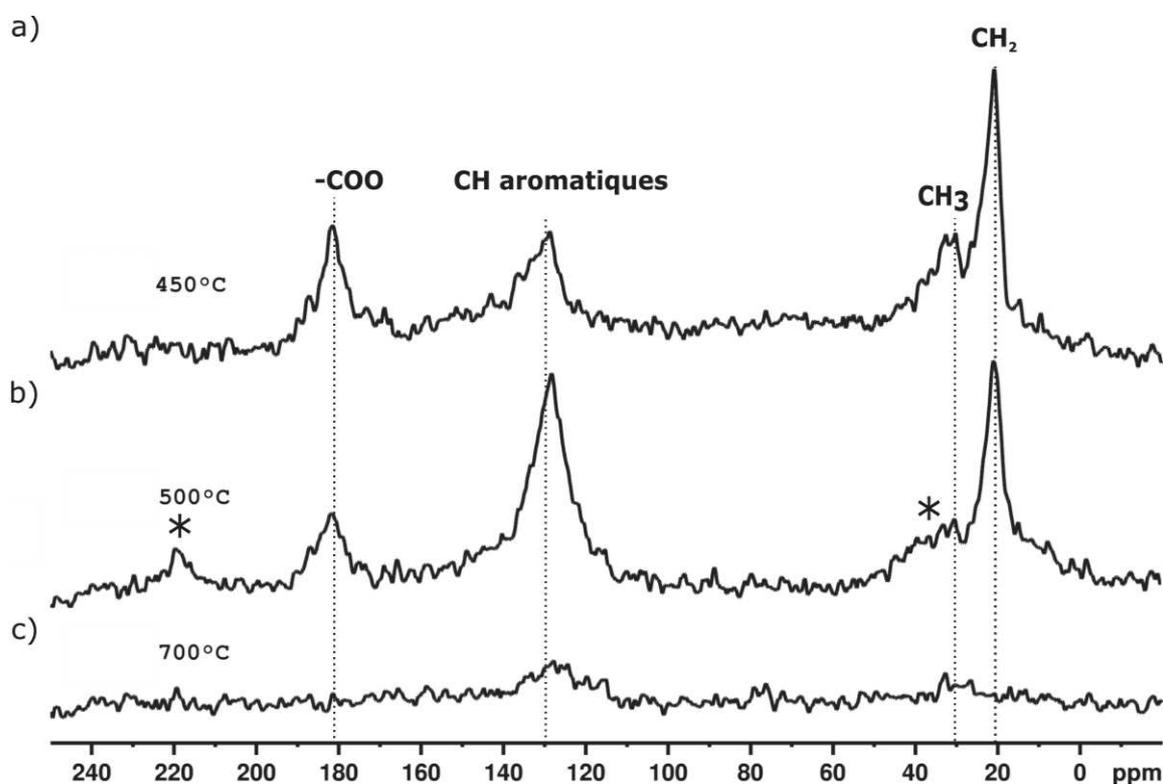


Figure 7 : Spectres RMN CPMAS  $^{13}\text{C}$  de poudres de YAB SG-n calcinées à 450°C (a), 500°C (b) et 700°C (c).  
\*bandes de rotations.

Dans un premier temps, nous avons déterminé la nature chimique des groupements correspondant aux massifs diffus présents entre 20 ppm et 35 ppm. L'analyse détaillée en annexe 3 montre que les bandes centrées à 21 ppm et 32 ppm correspondent respectivement à des groupements CH<sub>2</sub> et CH<sub>3</sub>. La bande CH<sub>3</sub> étant plus déblindée que celle correspondant aux CH<sub>2</sub>, ceci indique que les CH<sub>3</sub> sont liés à un noyau plus électronégatif qu'un carbone tel que l'oxygène comme dans le cas des fonctions alcoolate ou ester. On retrouve la bande à 181 ppm correspondant aux groupements carboxylates qui a conservé la même position que celle de la

résine sèche (Figure 5-d), suggérant que les propionates sont toujours complexés à l'yttrium via des ligands propionates chélatant pontant.

D'autre part, une bande à 128 ppm apparaît et peut être attribuée à la formation de carbones aromatiques [12]. Après calcination à 500°C, la bande à 128 ppm s'affine légèrement et devient plus intense par rapport à une calcination à 450°C avec également la diminution de l'intensité des bandes des aliphatiques. Lorsqu'on augmente la température de calcination de 450°C à 500°C, on a donc une augmentation du nombre de carbones aromatiques au détriment des carbones aliphatiques. Ce résultat est en accord avec le fait que les grains de plus grande taille (plusieurs dizaines de microns) de la poudre recuite à 500°C sont très foncés, voir noirs, sous observation à la binoculaire, dû à la formation de carbone de type pyrolytique.

Par ailleurs, le spectre de la poudre recuite à 500°C présente deux bandes de rotation à 40 et 218 ppm, qui sont symétriques par rapport à la bande de déplacement chimique centrée à 134 ppm. Ces bandes de rotation sont visibles dans les échantillons avec des structures très anisotropes ou bien en présence d'espèces paramagnétiques. En outre, lorsque cet échantillon est étudié en Résonance Paramagnétique Electronique, il présente bien un signal d'espèce paramagnétique. Par conséquent, un groupement de type aromatique correspondant à la bande à 134 ppm pourrait porter un électron non apparié.

L'analyse RMN de la poudre recuite à 700°C montre un massif peu intense vers 32 ppm signifiant qu'il reste quelques traces de fonctions aliphatiques. On peut également distinguer une faible bande centrée vers 128 ppm qui est la signature de résidus de groupements aromatiques (carbone pyrolytique). Ce résultat corrobore bien les analyses ATD-TG-SM (cf Chap 2 figures 4 et 6) qui montrent que les derniers résidus carbonés sont éliminés après un recuit à plus de 1000°C.

### **2.3.3. Comparaison avec les poudres de borate d'yttrium (YB)**

Les échantillons de borate d'yttrium présentés chapitre II § 4.2, ont été étudiés par RMN  $^{13}\text{C}$  afin de comparer la nature des résidus carbonés présents dans les matrices d'aluminoborate d'yttrium et de borate d'yttrium. Sur la figure 8 sont comparés les spectres de RMN CPMAS  $^{13}\text{C}$  de poudres de YAB SG-n et de YB SG-n recuites sous  $\text{O}_2$  à 450°C. Les spectres sont très similaires avec les bandes à 20 ppm, 32 ppm, 130 ppm et 181 ppm correspondant respectivement à des groupements  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ , CH-aromatiques et  $-\text{COO}$ . L'échantillon YB possède donc le même type de résidus carbonés que la poudre de YAB SG-n recuite à la même température.

La Figure 9 présente le spectre RMN  $^{13}\text{C}$  de la poudre YB après calcination à 600°C. Deux massifs entre 0 et 50 ppm et entre 50 et 175 ppm sont visibles. Le premier massif indique la présence d'une grande variété de groupements aliphatiques, en quantité trop faible pour être identifiés. Le second massif, entre 50 et 175 ppm, présente deux massifs à 128 ppm et 144 ppm correspondant à des clusters de groupements aromatiques. On observe donc bien également pour cette composition la décomposition des groupements organiques avec l'augmentation de  $T_{\text{Cal}}$  et la formation d'espèces de structure similaire à du carbone pyrolytique. Il y a donc également aussi formation de carbones pyrolytiques dans les poudres YB mais ces derniers sont éliminés vers 830°C d'après les analyses ATD-TG-SM (chapitre II § 4.2), soit à plus basse  $T_{\text{Cal}}$  que dans les poudres de YAB SG. Ceci peut s'expliquer par le rôle de formateur

intermédiaire de réseau vitreux joué par l'aluminium [5], ce qui conduit à la formation d'un réseau vitreux YAB plus dense et interconnecté que le réseau YB qui piège donc moins les résidus carbonés.

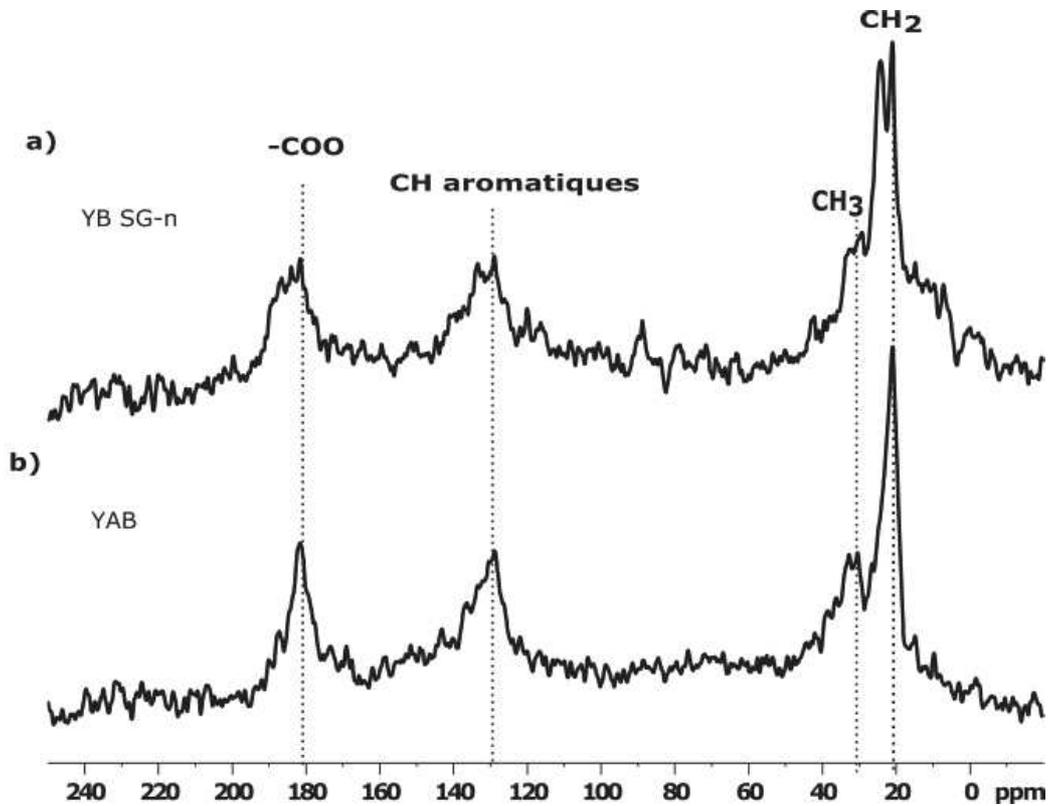


Figure 8 : Spectre RMN CPMAS  $^{13}\text{C}$  de poudres de YAB SG-n et de YB SG-n calcinées 2 h à 450°C.

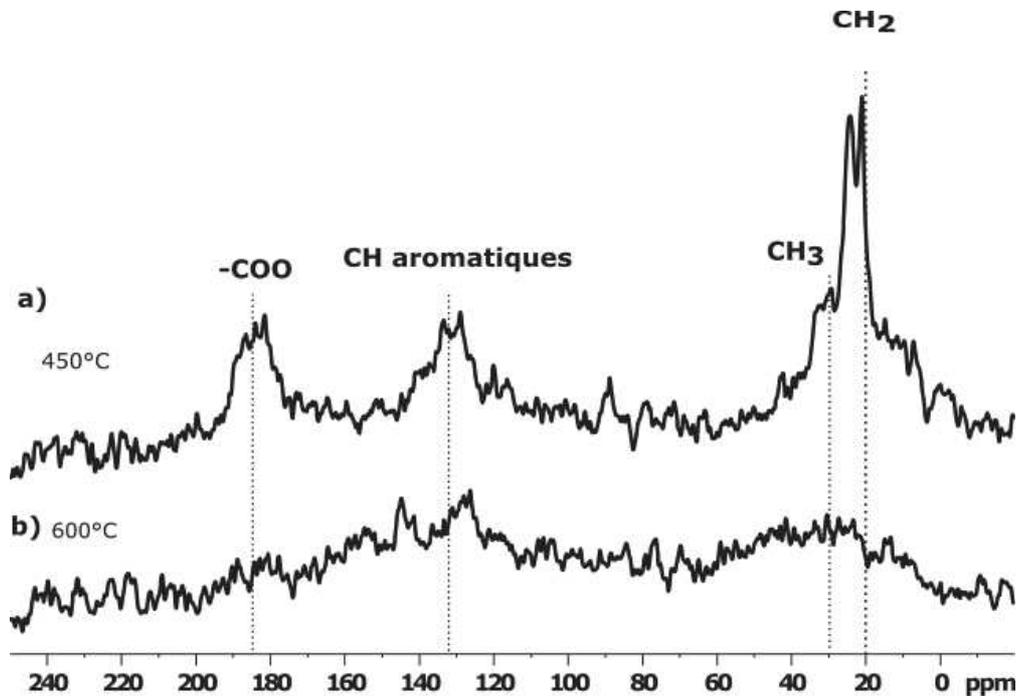


Figure 9 : Spectre RMN CPMAS  $^{13}\text{C}$  de poudre de YB SG-n calcinées 2 h à 450°C (a) ou à 600°C (b).

### 2.3.4. Analyses RMN $^{13}\text{C}$ de poudres de YAB SG-n synthétisées avec de l'acide propionique enrichi $^{13}\text{C}$ et calcinées entre 450 et 570°C

Récemment, il nous a paru intéressant de synthétiser des poudres de YAB par voie SG-n avec de l'acide propionique enrichi en  $^{13}\text{C}$  :  $\text{CH}_3\text{CH}_2^{13}\text{COOH}$  (99 %, Sigma Aldrich) afin d'étudier de façon précise l'évolution de la décomposition du groupement carboxylate au cours du traitement thermique. Cette synthèse a été faite avec uniquement 3 équivalents d'acide propionique au lieu des 10,5 eq. généralement utilisés (chapitre II § 2). L'ensemble des poudres obtenues sont luminescentes, y compris pour une calcination à 570°C.

Les spectres RMN CPMAS  $^{13}\text{C}$  des poudres de YAB SG-n calcinées 2 h entre 450°C et 570°C sont présentées sur la Figure 10. Entre 450°C et 500°C, on observe une diminution de l'intensité de la bande correspondant aux groupements carboxylates (181 ppm, même position que dans la résine séchée à 70°C) avec l'apparition progressive d'une bande centrée à 161 ppm. Cette dernière devient plus intense que celle à 181 ppm à 500°C. Ceci semble indiquer que le mode de coordination du groupement carboxylate évolue au cours du traitement thermique ou bien qu'une nouvelle espèce se soit formée au cours de la décomposition thermique.

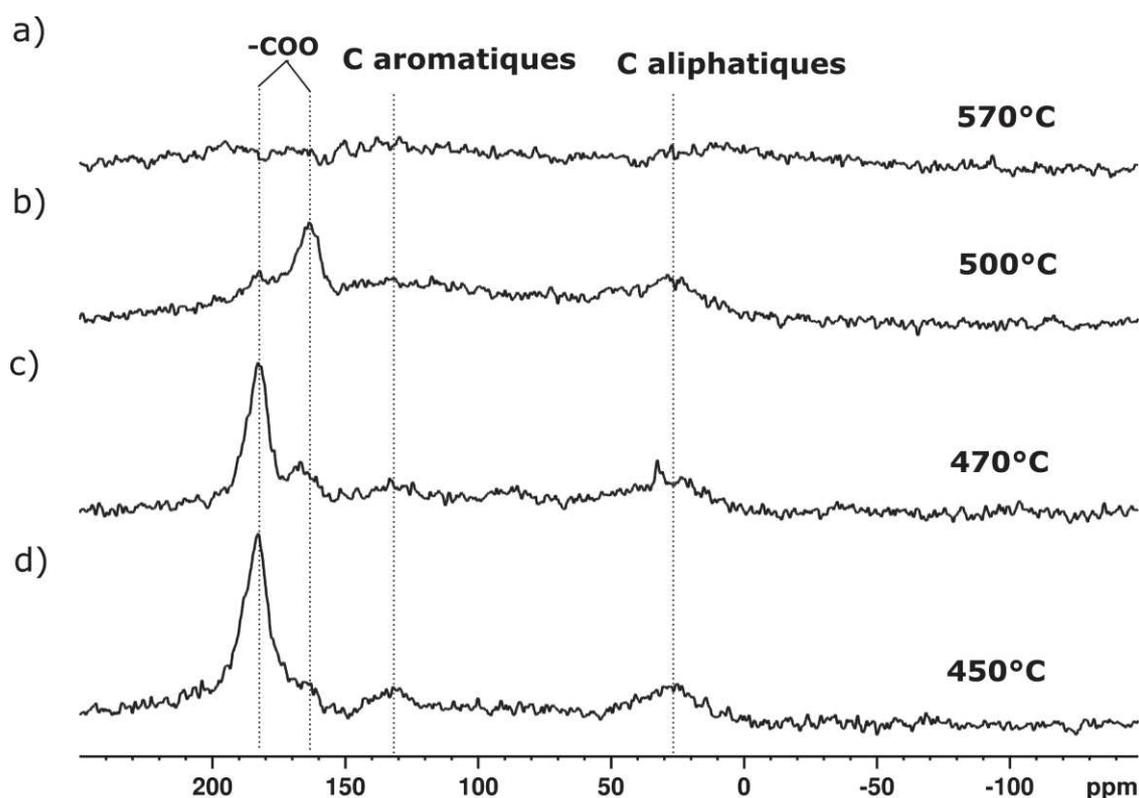


Figure 10 : Spectres RMN CPMAS  $^{13}\text{C}$  de poudres de YAB SG-n synthétisée avec  $\text{C}_2\text{H}_5^{13}\text{CO}_2$  calcinées (2 h avec une vitesse de chauffe de 2°C/min) : à 450°C (a), 470°C (b), 500°C (c) et 570°C (d).

Pour les échantillons enrichis en  $^{13}\text{C}$ , les temps d'acquisition des spectres ont pu être réduits, par conséquent les bandes correspondant aux carbones aromatiques et aliphatiques (présents en abondance naturelle) apparaissent avec une intensité très faible. On peut donc en

conclure que les groupements carboxylates (enrichis en  $^{13}\text{C}$ ) ne se transforment pas en carbones aromatiques au cours du recuit et qu'ils sont totalement éliminés sous forme de  $\text{CO}_2$  après recuit à  $570^\circ\text{C}$ . Le  $\text{CO}_2$  issu des fonctions carboxylates peut être aussi piégé dans la matrice comme observé par spectroscopie en FTIR (§2.2.2).

Fort du succès de cette étude sur les poudres enrichies en  $^{13}\text{C}$  (de la fonction carboxylate), nous avons entrepris la synthèse avec de l'acide propionique entièrement enrichi. Les analyses RMN  $^{13}\text{C}$  des poudres sont actuellement en cours et ne seront donc pas présentées dans ce manuscrit.

## 2.4. Etudes structurales de poudres YAB SG-n en fonction du traitement thermique

Dans cette partie, nous avons étudié l'organisation structurale de la matrice inorganique. Dans un premier temps, les phases cristallines qui apparaissent à hautes températures au cours du traitement thermique sous  $\text{O}_2$  sont identifiées par diffraction des rayons X sur poudre (§ 2.4.1). Puis, nous décrirons ces structures (§2.4.2). Enfin, l'étude par diffusion des rayons X aux grands angles sur la poudre amorphe (WAXS) de borate d'aluminium (AB), présentée au chapitre II §4.1, a été mise en œuvre. Cela nous a permis d'obtenir les Fonctions de Distribution de Paires atomiques expérimentales (méthode PDF) (§2.4.3) qui sont comparées aux courbes calculées des structures cristallines.

### 2.4.1. Analyses DRX des poudres de YAB SG-n en fonction de la température de recuit

Nous avons tout d'abord étudié par DRX sur poudre l'évolution structurale des poudres de YAB SG-n au cours de la calcination. Les diffractogrammes de poudre des échantillons de YAB SG-n avec  $T_{\text{cal}}$  compris entre  $450^\circ\text{C}$  et  $1200^\circ\text{C}$  sont présentés Figure 11.

Les diffractogrammes montrent que les poudres sont amorphes jusqu'à  $650^\circ\text{C}$ , avec apparition des prémices de pics de diffraction sur le diagramme à  $700^\circ\text{C}$ . Ces pics correspondent à la phase  $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$  (▼, PDF n°: 04-015-8378) bien caractérisés sur le diagramme à  $800^\circ\text{C}$ . A cette température apparaissent aussi les pics de cristallisation de la phase  $(\text{Y,Al})\text{BO}_3$  [13](●, PDF n°: 00-060-0010)). Ces deux phases se retrouvent à  $850^\circ\text{C}$  avec des intensités plus importantes. A  $900^\circ\text{C}$ , les phases  $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$  (▲, PDF n°: 01-072-1978) et  $\text{YBO}_3$  (★, PDF n°: 01-089-3501) apparaissent, tandis que les phases  $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$  et  $(\text{Y,Al})\text{BO}_3$  sont encore présentes. A  $1000^\circ\text{C}$ , on retrouve toutes ces phases avec une diminution des intensités de  $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$  et une apparition de la phase  $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$  (■, PDF n°: 00-032-0003). A  $1200^\circ\text{C}$ , cette dernière est retrouvée avec la phase  $\text{YBO}_3$  qui est devenue majoritaire. H. Deters et coll. ont déjà caractérisé la présence des phases  $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$  et  $\text{YBO}_3$ , dans des échantillons de YAB synthétisés par voie PP recuits sous  $\text{O}_2$  à  $1150^\circ\text{C}$ . Toutefois, ces phases sont présentes pour eux à l'état de traces tandis que la phase  $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$  est majoritaire [14]. Il serait par conséquent intéressant de réaliser une étude *in situ* de DRX sur poudre en fonction de la température (entre  $700$  et  $1200^\circ\text{C}$ ) afin de suivre l'évolution des transformations de phase.

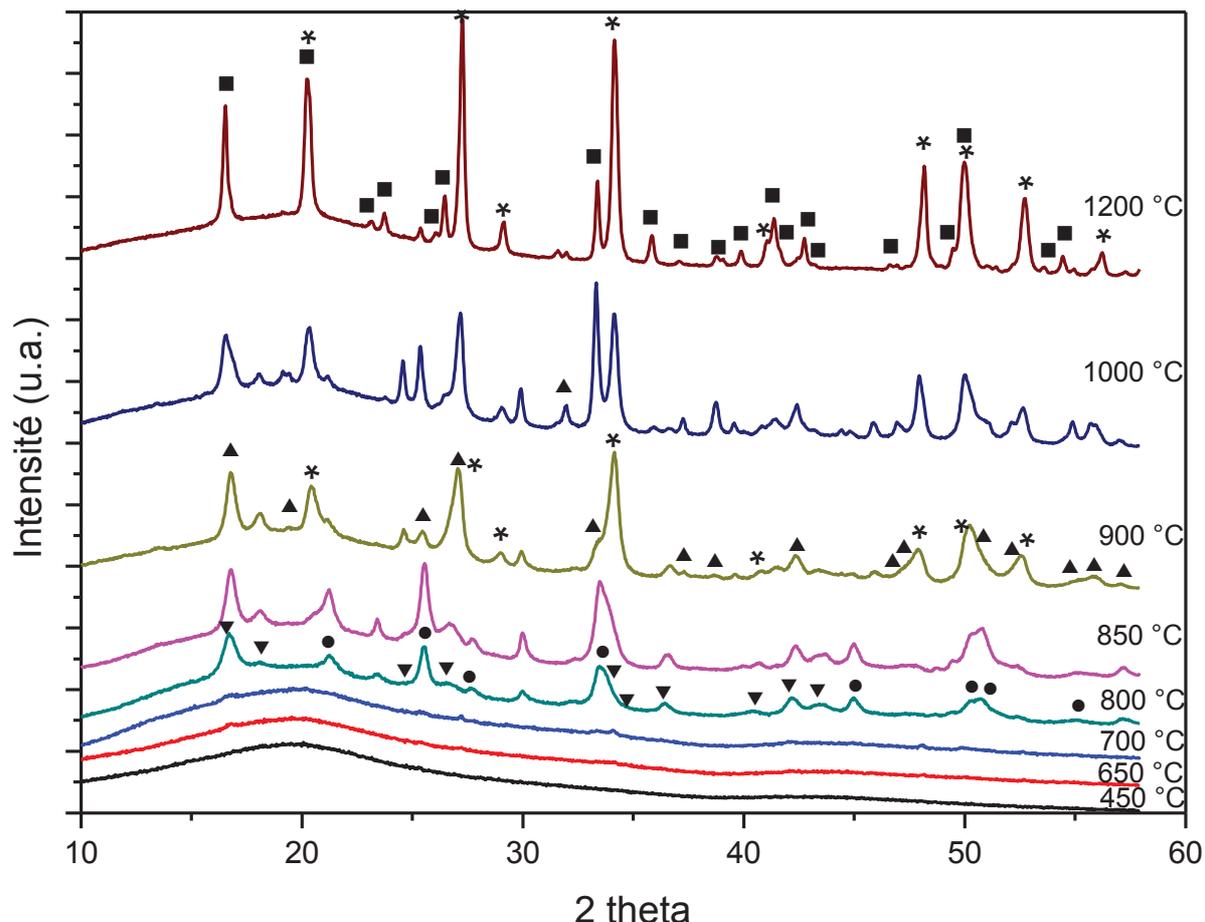


Figure 11 : DRX sur poudres de YAB-n recuites sous  $O_2$  à différentes températures (entre 450 et 1200°C) avec un palier de 2 h à la température finale.

#### 2.4.2. Description des structures cristallines : $Al_4B_2O_9$ , $YBO_3$ et $YAl_3(BO_3)_4$ .

Les caractérisations par diffraction des rayons X sur les poudres de YAB SG ont montré que la première phase cristalline qui se forme lors de la montée en  $T_{cal}$  était  $Al_4B_2O_9$ . La cristallisation de cette phase est suivie très rapidement par la formation de la phase  $(Y,Al)BO_3$  qui conduisent par recombinaison à plus hautes températures aux composés  $YBO_3$  et  $YAl_3(BO_3)_4$ . Par conséquent, on peut considérer que l'ordre local dans la phase amorphe est proche des phases  $Al_4B_2O_9$ ,  $(Y,Al)BO_3$  et  $YBO_3$ . Ainsi, l'étude structurale de ces phases cristallines est une aide précieuse pour modéliser l'ordre local de la matrice inorganique dans les échantillons amorphes de borate d'aluminium. Les structures cristallines, qui sont présentées ci-dessous, ont été étudiées par DRX sur poudre et affinées par méthode Rietveld pour  $Al_4B_2O_9$  [1] ou sur monocristal pour  $YBO_3$  [15-16] et  $YAl_3(BO_3)_4$  [17]. Il faut noter que la phase  $YBO_3$  a été indexée dans plusieurs systèmes cristallins avec des diagrammes de poudre très similaires. Parmi ces indexations, il y a celle dans le système orthorhombique [15], groupe d'espace  $Cmcm$  avec un volume  $V_0 = 653,49 \text{ \AA}^3$  six fois plus important que le volume  $V_H = 108,90 \text{ \AA}^3$  du système hexagonal, groupe d'espace  $P6_3/m$  [16]. La structure avec cette symétrie hexagonale nécessite de définir des atomes de bore désordonnés sur 3 sites avec des taux

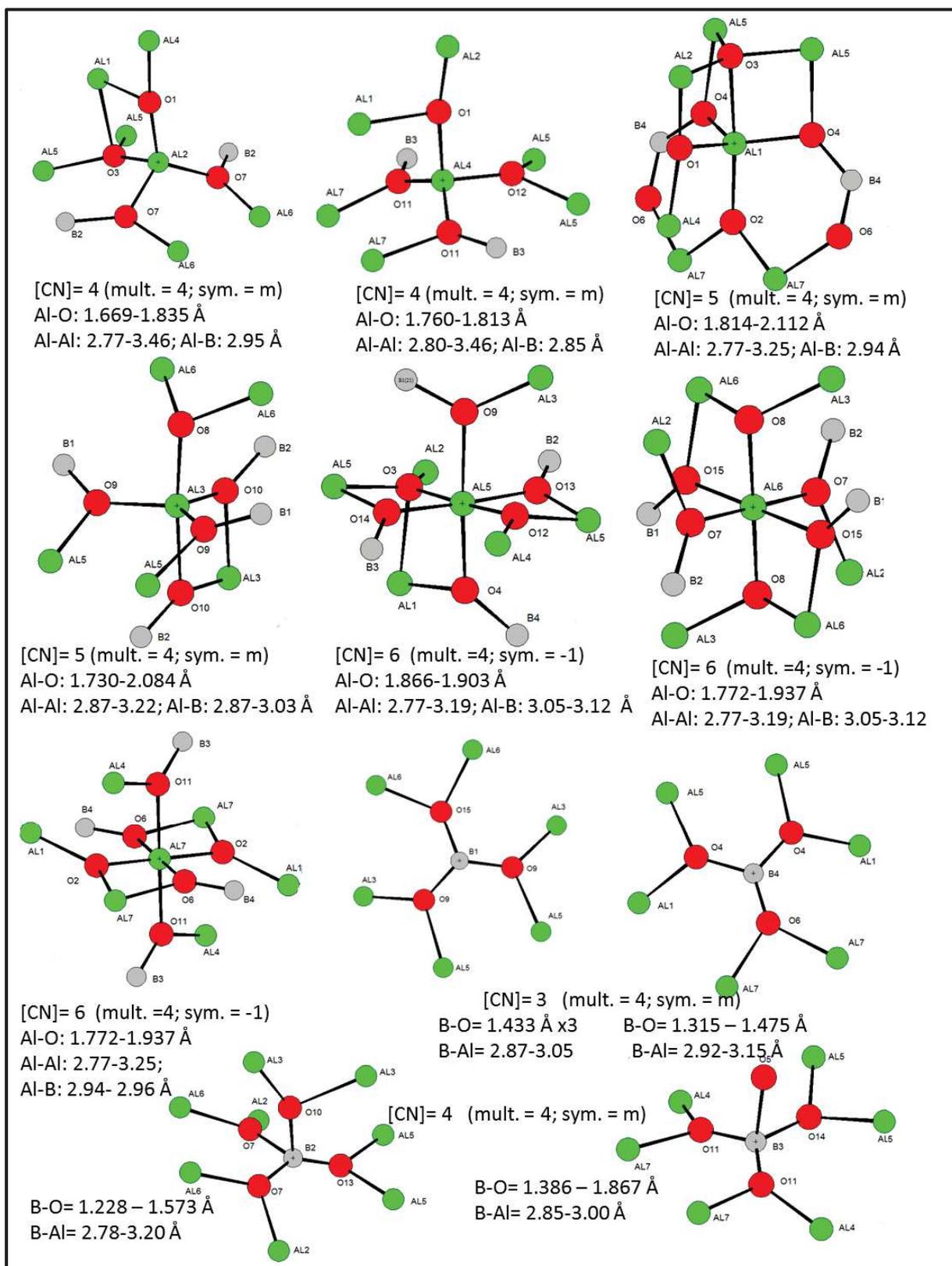


Figure 12 : Sphères de coordination des atomes d'aluminium et de bore dans la structure  $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ , (nombre de coordination = [CN]; multiplicité du site : mult. ; symétrie du site : sym.) avec Al (vert), B (gris) et O (rouge). Ces structures montrent les deux premières sphères de coordination des atomes de Al et de B.

d'occupation de  $1/3$  conduisant à des distances B-O distordues. Aussi la structure  $YBO_3$  sera décrite dans le système orthorhombique. La phase  $(Y,Al)BO_3$  répertoriée dans les banques de données n'a pas été indexée et ne peut donc pas être étudiée.

La structure  $Al_4B_2O_9$  cristallise dans le système monoclinique, de groupe d'espace  $C2/m$  avec les paramètres de maille suivants :  $a = 14,8056(7) \text{ \AA}$ ,  $b = 5,5413(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 15,0531(6) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 90,913(2)^\circ$  et  $V = 1234,83 \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 8$ ,  $R_{\text{exp}} = 0,021[18]$ . L'unité asymétrique est constituée de 7 atomes d'aluminium : 1 Al(Al5) en position générale (multiplicité de site, mult. = 8), 4 Al (Al1, Al2, Al3 et Al4) en positions spéciales (mult. = 4 et symétrie de site, sym. =  $m$ , miroir) et 2 Al (Al6 et Al7) en positions spéciales (mult. = 4, sym. =  $-1$ , centre d'inversion), 4 B en positions spéciales (mult. = 4, sym. =  $m$ ), et 15 O (4 O en positions générales (mult = 8), 11 O en positions spéciales (mult = 4, ; sym. =  $m$ ) dont 2 atomes possédant une occupation de site de 0,5. La Figure 12 présente les sphères de coordination des atomes d'aluminium et de bore dans la structure cristalline  $Al_4B_2O_9$ . Si l'on considère la multiplicité des différentes positions atomiques, 2 Al sont en coordinence octaédrique, 1 Al possède une géométrie bipyramide trigonale et 1 Al a une géométrie tétraédrique. Les valeurs des distances Al-O sont données pour chacun des environnements sur la Figure 12. Les distances Al-O sont comprises entre 1,669 à 2,112  $\text{\AA}$  pour des coordinences allant de 4 à 6. Tenant compte des rayons ioniques selon Shannon et Prewitt [19], les distances moyennes Al-O sont pour une coordinence [CN] = 4 égales à 1,79  $\text{\AA}$ , pour [CN] = 5 à 1,88  $\text{\AA}$  et pour [CN] = 6 à 1,93  $\text{\AA}$ .

Quant aux atomes de bore, un atome possède une géométrie trigonale plane et le second est en géométrie tétraédrique. Il faut là aussi signaler une dispersion des distances B-O allant de 1,228 à 1,867  $\text{\AA}$  pour des distances moyennes de 1,367(24)  $\text{\AA}$  [CN]=3 et 1,468(22)  $\text{\AA}$  [CN]=4 [20].

Les secondes sphères de coordination des atomes d'aluminium (Figure 12) contiennent 8 à 10 atomes d'aluminium ou de bore. Quant aux atomes de bore, les secondes sphères de coordination ne sont constituées que d'atomes d'aluminium (6 ou 8). Cela conduit à une structure tridimensionnelle complexe, constituée de cycles métal-oxygène de 4 à 16 chaînons, difficile à décrire. Dans le plan (ab) ou (bc), la structure est compacte (Figure 13) tandis que dans le plan (ac) (Figure 14) on observe des canaux formés pour les plus grands de 16 chaînons avec un diamètre moyen de l'ordre de 6  $\text{\AA}$ . De tels canaux sont susceptibles d'accueillir un atome métallique comme l'yttrium dans les structures vitreuses de YAB.

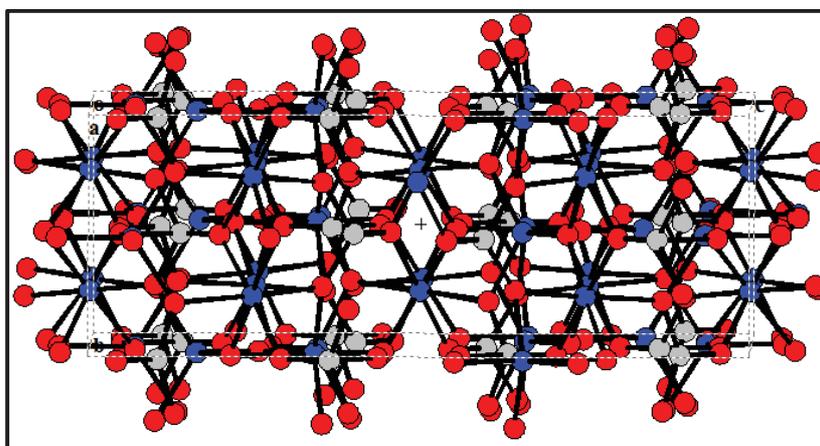


Figure 13 : Représentation de la structure  $Al_4B_2O_9$  projetée dans le plan (bc).

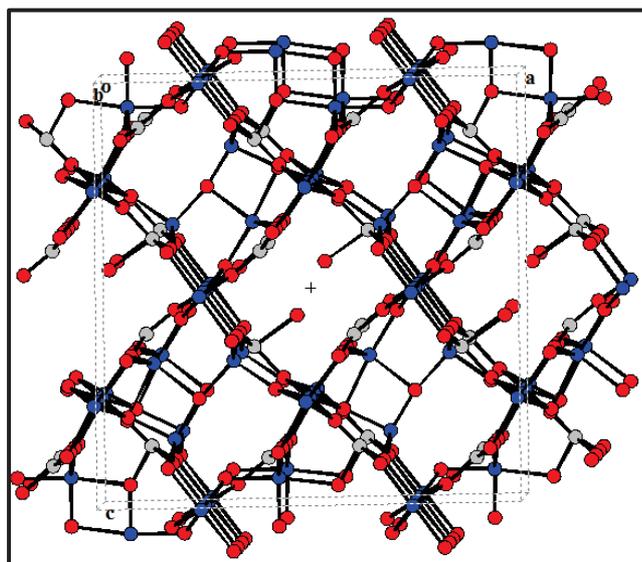


Figure 14 : Représentation de la structure  $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$  projetée dans le plan (ac).

La structure  $\text{YBO}_3$  cristallise dans le système orthorhombique, groupe d'espace  $Cmcm$  avec les paramètres de mailles suivants :  $a = 11,335 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,544 \text{ \AA}$ ,  $c = 8,810 \text{ \AA}$ , et  $V_0 = 653,49 \text{ \AA}^3$ ,  $Z' = 12$ ,  $R_1 = 0,12$  [15] (la multiplicité du groupe d'espace est égale à 16). L'unité asymétrique se compose de 2 Y en positions spéciales (Y1, mult. = 8, sym. = 2 et Y2, mult. = 4, sym. = 2/m), 2 B en position spéciale (B1, mult. = 8, sym. = m et B2, mult. = 4, sym. = m2m), et 4 O (1 O en position générale (mult. = 16), 3 O en positions spéciales (2 O, mult. = 8, sym. = m et 1 O, mult. = 4, sym. = m2m)). Les sphères de coordination des atomes de bore et d'yttrium dans la structure  $\text{YBO}_3$  sont illustrées sur la Figure 15. Les atomes de bore sont en géométrie tétraédrique  $[\text{BO}_4]$  et forment des entités cycliques  $[\text{B}_3\text{O}_9]^{9-}$  comme illustré Figure 16. Ainsi, la structure  $\text{YBO}_3$  pourrait être formulée  $\text{Y}_3\text{B}_3\text{O}_9$ . Les atomes d'yttrium ont une coordinence de 8 avec une géométrie cubique déformée.  $\text{YBO}_3$  possède une structure compacte avec des canaux à 8 chaînons.

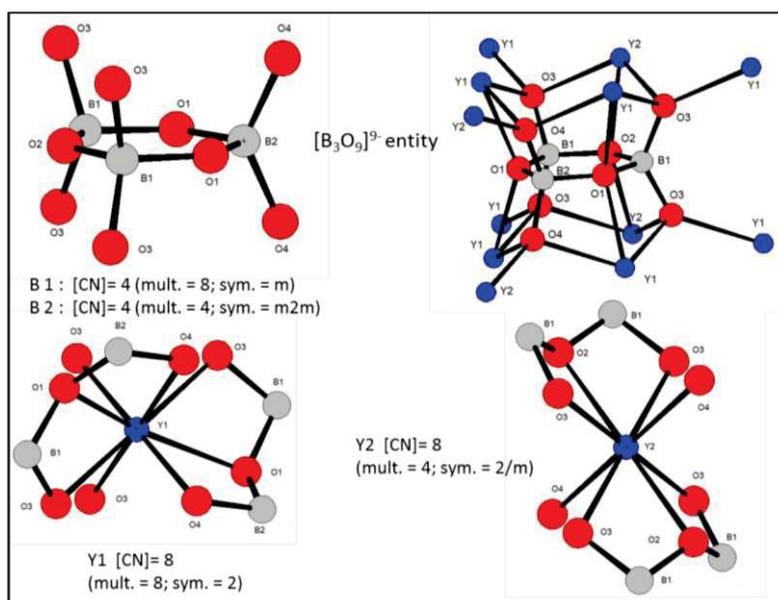


Figure 15 : Sphère de coordination des atomes de bore et d'yttrium dans la structure  $\text{YBO}_3$ , (nombre de coordination = [CN] ; multiplicité du site : mult. ; symétrie du site : sym.) avec Y (bleu), B (gris) et O (rouge).

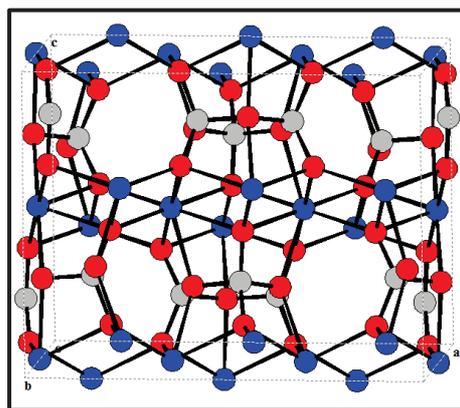


Figure 16 : Représentation de la maille de YBO<sub>3</sub> [15] montrant les entités [B<sub>3</sub>O<sub>9</sub>]<sup>9-</sup>.

Le composé YAl<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> [17] cristallise dans le système rhomboédrique, groupe d'espace R32 avec les paramètres de maille hexagonale suivants :  $a = 9,295 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,243 \text{ \AA}$ ,  $V = 541,94 \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 3$ ,  $R_1 = 0,037$ . L'unité asymétrique est constituée d'un atome d'aluminium (Al1) en position spéciale (mult. = 9, sym. = 2), un atome d'yttrium (Y1) en position spéciale (mult. = 3, sym = 32); deux atomes de bore en position spéciale (B2 = 9, sym. = 2 et B1, mult. = 3, sym = 32), trois atomes d'oxygène en positions générales (mult. 18), et deux autres O en positions spéciales (mult. = 9, sym. = 32). La Figure 17 montre les sphères de coordination des atomes d'aluminium, d'yttrium et de bore dans la structure cristalline de YAl<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>. Chacun de ces atomes ne possède qu'un seul type de coordination. Ainsi, les atomes d'Al sont en coordination octaédrique alors que la sphère de coordination de l'yttrium est un prisme trigonal. Les atomes de bore sont en géométrie trigonale plane. La maille de YAl<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> est représentée sur la Figure 18.

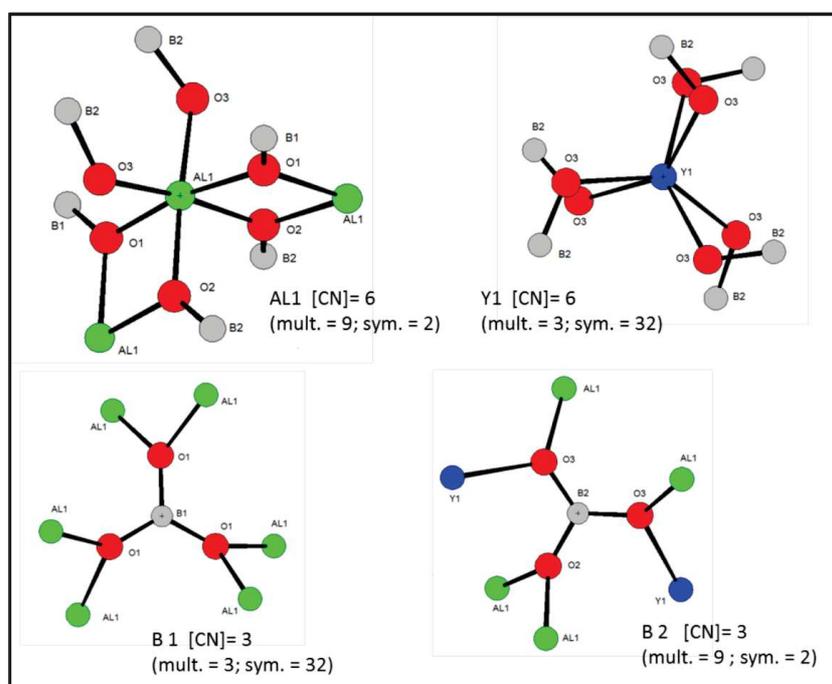


Figure 17 : Sphère de coordination des atomes de bore et d'yttrium dans la structure YAl<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, (nombre de coordination = [CN] ; multiplicité du site : mult. ; symétrie du site : sym.) Y (gris), Al (vert), B (gris) et O (rouge).

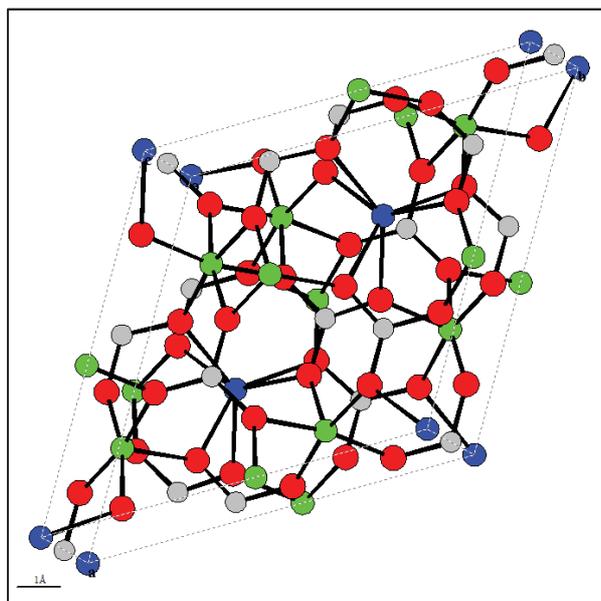


Figure 18 : Représentation de la maille de  $YAl_3(BO_3)_4$ .

## 2.5. Etudes structurales de l'ordre local des poudres de borate d'aluminium par la Fonction de Distribution de Paires (PDF)

Afin de préciser l'organisation de l'ordre local à courtes et moyennes distances des poudres amorphes, la diffusion des rayons X aux grands angles (Wide angles X-ray Scattering, WAXS) a été mise en œuvre pour obtenir les Fonctions de Distribution de Paires atomiques expérimentales (méthode PDF) (voir annexe 2). Cette étude a été menée en collaboration avec le Dr Pierre Bordet de l'Institut Néel.

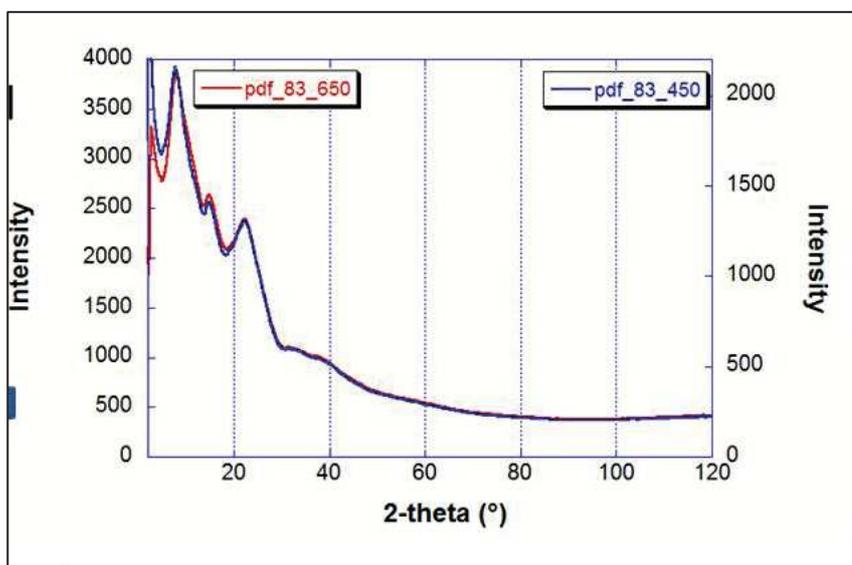
L'intensité diffusée par une substance non cristallisée (Figure 19) est directement reliée aux paramètres structuraux caractérisant l'organisation atomique de cette substance. La transformée de Fourier de l'intensité de la diffusion totale normalisée conduit à la fonction de distribution de paires (PDF ou fonction de distribution radiale électronique) notée  $G(r)$ , Figure 20. La fonction de distribution de paires associe à une valeur  $r$  de la distance, une valeur moyennée dans le temps et dans l'espace de la densité électronique séparée par cette distance. Ainsi, un maximum de la fonction  $G(r)$  pour une distance  $r$  donnée traduit le fait suivant : 2 atomes (maxima de densités électroniques) sont séparés par la distance  $r$  au sein de l'échantillon. Cette intensité étant fonction du carré du facteur de diffusion atomique des atomes ( $f_j$ ), elle sera par conséquent d'autant plus importante que la distance interatomique met en jeu un atome lourd. L'aire sous un pic associée à des distances du même type est directement liée au nombre d'atomes impliqués. L'information structurale apparaît ainsi sous une forme plus immédiatement perceptible pour le cristallographe. Cependant, l'information est limitée à une représentation unidimensionnelle et moyenne d'un arrangement tridimensionnel ce qui rend l'interprétation non univoque et d'autant plus difficile que l'ordre local est complexe.

Dans notre cas, nous avons les facteurs de diffusion atomique suivants pour l'yttrium  ${}_{39}Y$  ( $f^2 \approx 1600$ ), l'aluminium  ${}_{13}Al$  ( $f^2 \approx 170$ ), l'oxygène  ${}_{8}O$  ( $f^2 \approx 64$ ), le carbone  ${}_{6}C$  ( $f^2 \approx 36$ ) et le bore  ${}_{5}B$  ( $f^2 \approx 25$ ). Ainsi, l'allure des courbes PDF sera largement dominée par l'yttrium lorsque celui-ci est présent dans les poudres. L'idée initiale était d'analyser les différentes compositions de

poudres (YAB, YB et AB) afin de caractériser l'ordre local pour chacune d'entre elles et de faire des études comparatives. Malheureusement l'étude à la longueur d'onde de l'Ag (0,56087 Å), des poudres amorphes contenant de l'yttrium, c'est-à-dire celles de composition YAB ou YB, entraîne la fluorescence de l'ion  $Y^{3+}$  et les mesures n'ont donc pas pu être exploitées. Seule la poudre de borate d'aluminium a pu être étudiée et modélisée sur la base de structures cristallines.

Comme précisé dans les paragraphes précédents, les premières phases cristallines qui apparaissent dans les poudres de YAB SG-n en poursuivant les recuits à hautes  $T_{\text{cal}}$  sont  $Al_4B_2O_9$ ,  $(Y,Al)BO_3$  et  $YBO_3$ . L'organisation locale des premières phases qui cristallisent est généralement proche de celle de la phase amorphe. Ainsi, l'étude a été menée sur des poudres de borate d'aluminium, AB, de composition stœchiométrique  $Al_4B_2O_9$ , synthétisées par voie SG selon le procédé présenté au chapitre II §4 .1, et calcinées à 450°C, 650°C. A 800°C, la poudre cristallise avec l'apparition de la phase  $Al_4B_2O_9$  (Cf. diagramme de poudre en annexe 2). L'étude de ces poudres permet donc la caractérisation de la matrice amorphe sans atome lourd (yttrium), permettant ainsi d'identifier plus facilement les distances interatomiques des paires entre les atomes légers : Al-O, Al...B (via une liaison/pont oxygène Al-O-B), Al...Al, B...B etc...

La Figure 19 présente l'intensité du rayonnement X diffusé en fonction de l'angle de diffusion ( $2\theta$ ) pour les poudres AB recuites à 450 et 650°C. On note très peu de différence entre les deux échantillons qui sont tous deux amorphes. Après la correction des données et leur transformée de Fourier, on obtient les courbes des fonctions  $G(r)$  présentées Figure 20. On observe des pics entre 1,6 et 6,2 Å (après 6,2 Å, la courbe s'amortit) signifiant que l'ordre local moyen s'établit dans la matrice seulement jusqu'à environ 6,2 Å.



**Figure 19 : Courbe de l'intensité diffusée en fonction de l'angle de diffusion (2 theta) des poudres de AB calcinée à 450 et 650 °C.**

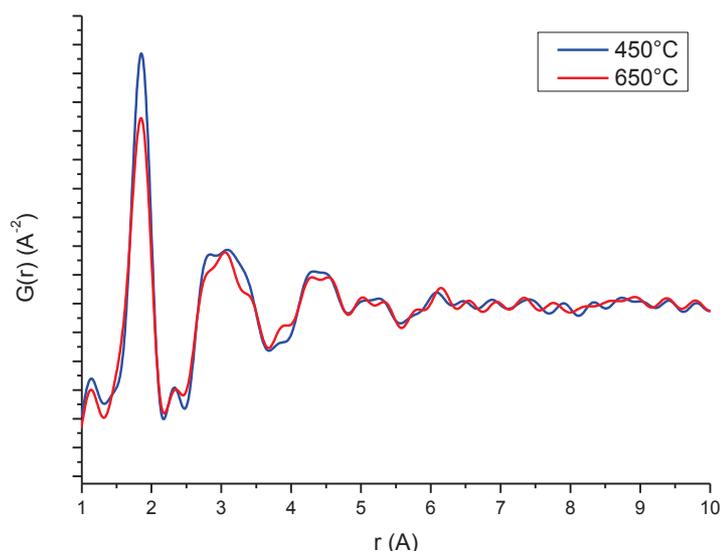


Figure 20 : Courbe de la Fonction de Distribution de Paire des poudres de AB calcinées à 450 et 650 °C.

Comme l'atome le plus lourd dans les poudres AB est l'aluminium, nous avons comparé la courbe PDF (à 450°C) aux modèles calculés à partir des structures cristallines simples connues de l'aluminium : à savoir la structure diaspore  $\text{AlOOH}$  [21] et gibbsite  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . [22]. L'ordre local de la poudre amorphe de borate d'aluminium est plus proche de la structure tridimensionnelle de  $\text{AlOOH}$  (Figure21-a) que de la structure lamellaire de  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , (Figure21-b).

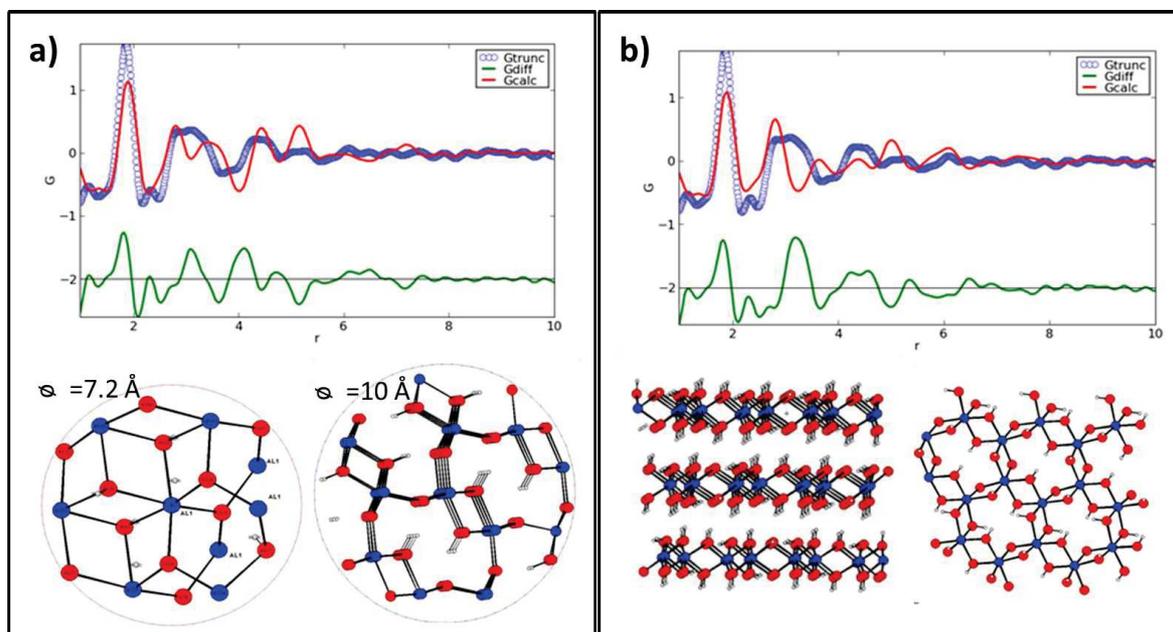


Figure 21 : Comparaison entre la courbe PDF expérimentale (bleue) et la courbe PDF calculée (rouge) pour les structures : a)  $\text{AlOOH}$  diaspore b)  $\text{Al}(\text{OH})_3$  gibbsite structure avec représentation des structures.

Le premier pic correspondant à la première sphère de coordination de l'aluminium (oxo ou/et hydroxo,  $[\text{CN}] = 6$ ) pour ces deux structures se trouve à plus grande distance que le pic observé expérimentalement. Ceci suggère un nombre de coordination moyen plus faible que 6 pour les atomes d'aluminium de la poudre AB. Le deuxième pic correspondant à la distance

interatomique Al...Al (deuxième sphère de coordination de l'aluminium) est centré à 3 Å pour Al(OH)<sub>3</sub>. Alors que pour AlOOH on observe un massif, qui correspond à une plus grande dispersion des distances avec les seconds (Al...Al de 2,84 à 3,30 Å) et troisièmes voisins (Al...O de 3.20 à 3.90 Å) avec une structure constituée de cycles.

Après les structures d'hydroxyde d'Al, nous avons réalisé la comparaison de la courbe PDF expérimentale avec la courbe PDF calculée de la structure Al<sub>5</sub>O<sub>6</sub>BO<sub>3</sub> [23]. La comparaison montre une bonne correspondance jusqu'à 4 Å (Cf. Annexe 2). Cette similitude est en faveur d'un ordre local dans la poudre amorphe de borate d'aluminium qui s'organise en un réseau tridimensionnel avec des cycles, plus complexe que celui de AlOOH, comme observé pour Al<sub>5</sub>O<sub>6</sub>BO<sub>3</sub>.

La comparaison entre la courbe PDF expérimentale de la poudre AB et de la courbe calculée à partir des données structurales de Al<sub>4</sub>B<sub>2</sub>O<sub>9</sub> montre de fortes similitudes pour les pics jusqu'à 4.5 Å (Figure 22-a), ce qui confirme une grande analogie au niveau de l'ordre local. Ainsi, le pic de coordination de l'aluminium est ici très légèrement à plus grande distance que le pic calculé pour l'oxyde Al<sub>4</sub>B<sub>2</sub>O<sub>9</sub>. Cela peut être dû à une phase de borate d'aluminium comportant encore un grand nombre de ligands hydroxo (augmentant ainsi la distance moyenne Al-O) en concordance avec l'analyse thermique qui révèle un départ d'eau jusqu'à la recristallisation de la phase Al<sub>4</sub>B<sub>2</sub>O<sub>9</sub> (Cf. Chapitre II §4.2). On peut donc conclure que l'ordre local dans la poudre amorphe de borate d'aluminium s'organise en un réseau tridimensionnel avec des cycles Al-O(H)-Al et/ou Al-O(H)-B de différentes tailles comme observé dans la structure cristalline Al<sub>4</sub>B<sub>2</sub>O<sub>9</sub>. Ainsi, les atomes d'aluminium peuvent avoir des nombres de coordination de 4, 5 et 6, en accord avec les résultats RMN <sup>27</sup>Al obtenus par V. Guimarães sur les poudres de g-YAB préparées par la méthode PP [24]. Le bore se trouve certainement en environnement BO<sub>3</sub> et BO<sub>4</sub>, également mis en évidence par RMN <sup>11</sup>B pour les poudres de g-YAB préparées par la méthode PP. Par ailleurs, la courbe PDF calculée montre que la présence de cycles constitués de nombres variables de chaînons conduit à une dispersion des distances avec les seconds voisins (Al, B) (distances Al...Al et Al...B de 2,8 à 3,4 Å) mais aussi des troisièmes voisins (O) (distances Al...O de 3,0 à 3,5 Å) regroupés sous le deuxième massif (courbe calculée). Le troisième pic, de plus faible intensité est dû aux distances interatomiques Al...O (distances de 3,5 à 4,5 Å) et Al...B (distances de 4,0 à 4,5 Å). Quant au quatrième pic, il est dû aux atomes d'aluminium de la quatrième sphère de coordination (distances 4,5 à 5,2 Å). Dans la courbe PDF de l'amorphe, on peut considérer que ces mêmes types d'interactions conduisent à un deuxième et troisième massif plus larges mais moins intenses.

L'affinement de la structure Al<sub>4</sub>B<sub>2</sub>O<sub>9</sub> avec la courbe expérimentale (Figure 22-b) conduit à une superposition presque parfaite des courbes. Les principaux paramètres structuraux d'affinement (en plus du facteur d'échelle) ont été les positions atomiques. Cela conduit à un modèle très ressemblant à la structure de départ avec cependant des distances interatomiques ne respectant pas toujours les distances cristallographiques attendues. Néanmoins cela montre qu'un affinement de la structure avec un programme de modélisation moléculaire permettait certainement d'obtenir un modèle cohérent.

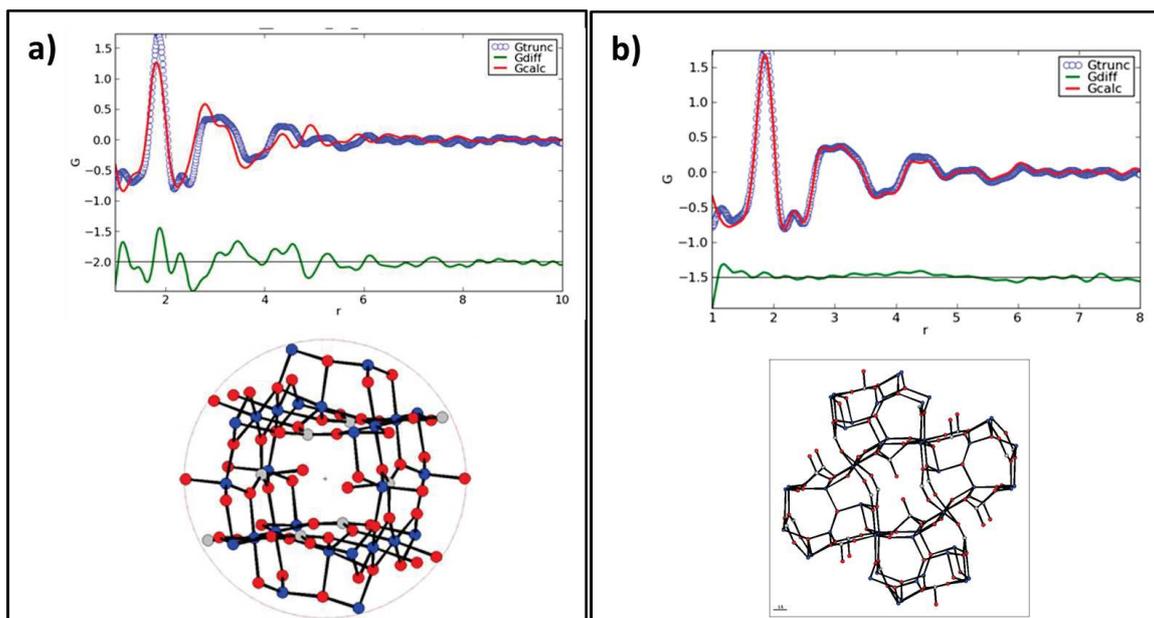


Figure 22 : a) Comparaison entre la courbe PDF expérimentale de la poudre de borate d'aluminium recuite à 450°C (bleue) avec la courbe PDF calculée (rouge) de la structure  $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$  [18]. b) avec affinement de celle-ci.

### 3. Etude des défauts structuraux présents dans les échantillons vitreux

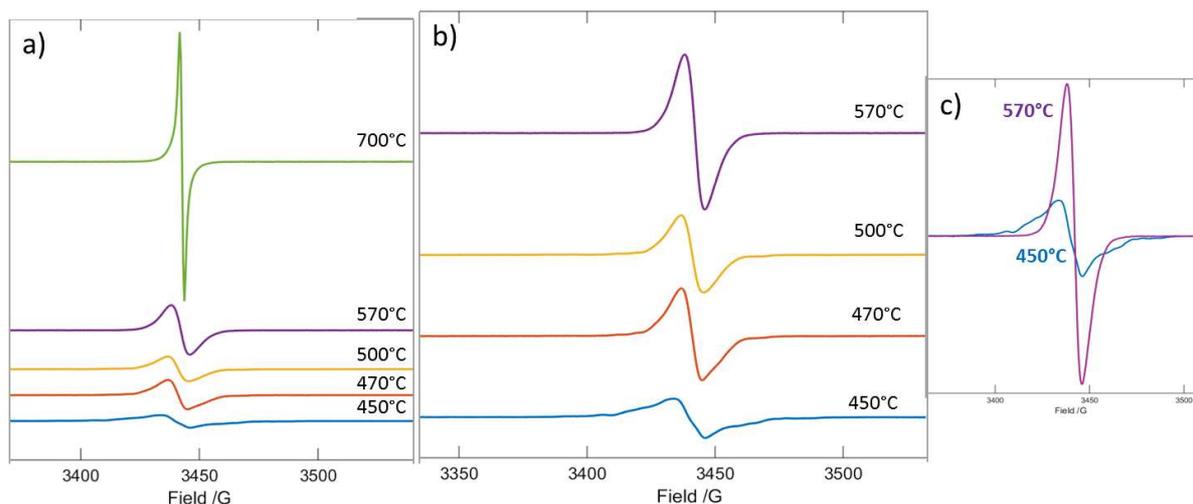
Dans cette partie sont décrites les différentes caractérisations réalisées par spectroscopie RPE (Résonance Paramagnétique Electronique) sur les poudres SG de YAB SG-n, YAB SG-a, borate d'aluminium (AB) et borate d'yttrium (YB). Les expériences de spectroscopie RPE ont été effectuées en mode continu et en mode impulsionnel afin d'extraire le maximum d'informations sur les espèces paramagnétiques présentes. La description de la technique et des différents modes utilisés sont présentés dans l'annexe 4.

#### 3.1. Analyses de RPE continue et pulsée sur des poudres YAB SG-n calcinées à différentes températures

En premier lieu, nous avons étudié une poudre YAB SG-n calcinée entre 450°C et 700°C avec un palier final en température de 2 h par RPE en mode continu à 9,5 GHz (§3.1.1). La poudre calcinée à 450°C a ensuite été étudiée à plus haut champ (§3.1.2). Pour finir, les poudres calcinées entre 450°C et 530°C ont été caractérisées par RPE en mode impulsionnel (§3.1.3).

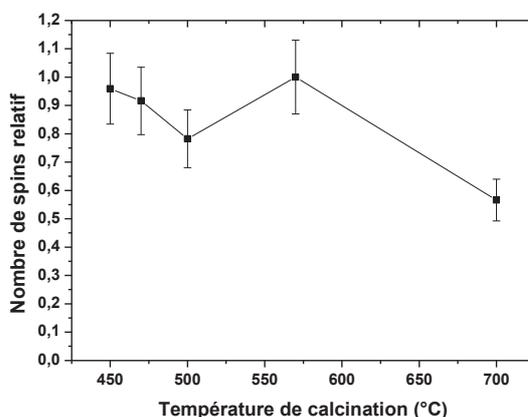
##### 3.1.1. Analyses de RPE continue à 9,5 GHz

L'étude en RPE continue bande X (9,5 GHz) des échantillons de YAB SG-n calcinés entre 450°C et 700°C avec un palier final en température de 2 h est présentée sur la Figure 23.



**Figure 23 :** (a) Spectres de RPE continue bande X à 80 K de poudres de YAB SG-n en fonction de la température de calcination de 450°C à 700°C (O<sub>2</sub>, un palier de 2h). (b) Zoom sur les spectres de la poudre recuite entre de 450°C à 570°C. (c) Superposition des spectres entre la poudre recuite à 450°C et 570°C. Les spectres ont été mesurés avec une amplitude de modulation de 5 G.

Les poudres de YAB SG-n calcinées entre 450°C et 700°C présentent toutes un signal RPE centré vers 3440 G, voisin de  $g = 2$ . La forme de la raie évolue avec la température de recuit. A 450°C, le signal est très structuré avec de nombreux épaulements. Puis avec l'augmentation de la température de calcination, le signal s'affine et ne présente plus qu'une simple raie après le recuit à 570°C. En intégrant deux fois le signal RPE, nous avons accès à une mesure relative du nombre de spins présents dans l'échantillon (Figure 24). La quantité de spin est conservée entre 450°C et 570°C (variation de 22 %  $\pm$  10 %), mais chute après calcination à 700°C (perte de 44%  $\pm$  10%).



**Figure 24 :** Evolution du nombre de spins relatif (2<sup>ème</sup> intégrale des spectres RPE présentés figure 23) en fonction de la température de calcination des poudres de YAB SG-n.

La comparaison entre le signal RPE de la poudre recuite à 450 °C et à 570°C (Figure 23-c) montre bien la transformation de la forme du signal RPE au cours du recuit. On peut se demander si le signal à 450°C est constitué :

- de plusieurs espèces paramagnétiques de valeur de  $g$  très proches ;

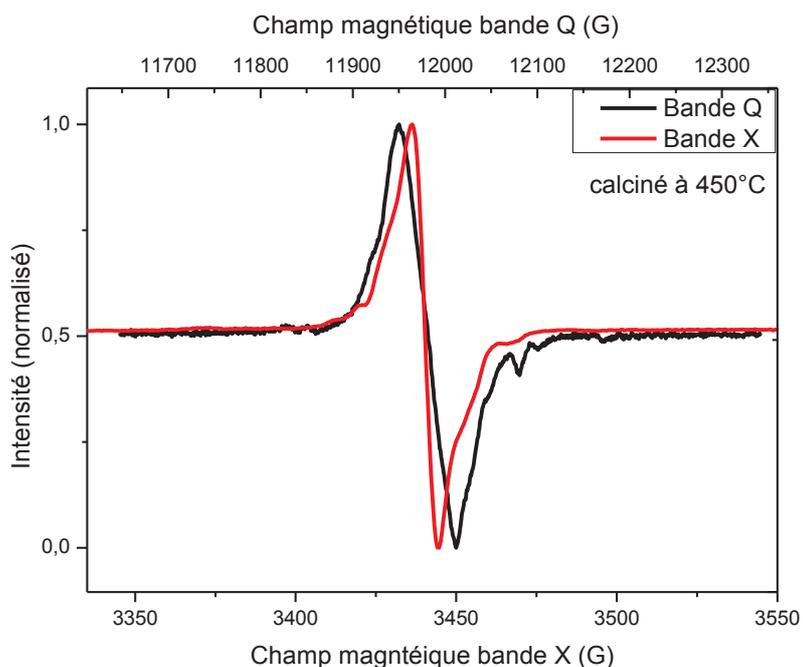
- d'une seule espèce paramagnétique portée par un noyau de spin nucléaire non nul (tels que  $^{11}\text{B}$  et  $^{10}\text{B}$ ,  $^{27}\text{Al}$  et  $^{89}\text{Y}$ ) ou un radical carboné contenant des  $^1\text{H}$ , ce qui conduit à la multiplication du nombre de raies ;
- d'une espèce unique mais avec un tenseur  $g$  anisotrope (cf. annexe4) qui entraîne plusieurs raies.

D'autre part, après recuit à  $700^\circ\text{C}$ , la signature de l'espèce radicalaire a une forme très fine et légèrement asymétrique. La quantité de spin a diminué (perte de 44% de la quantité de spin). La forme du signal RPE et la quantité de spin inférieure, permettent donc de différencier l'espèce paramagnétique apparaissant dans l'échantillon recuit à  $700^\circ\text{C}$ . La forme du signal ressemble fortement à celle d'une espèce radicalaire carbonée aromatique telle que l'on trouve dans les charbons [25-26]. Cette dernière observation est corroborée par la couleur noire des poudres à cette température de recuit. C'est très certainement un radical carboné de type pyrolytique. Ce centre paramagnétique ne semble pas lié à la PL et ne sera pas étudié plus amplement.

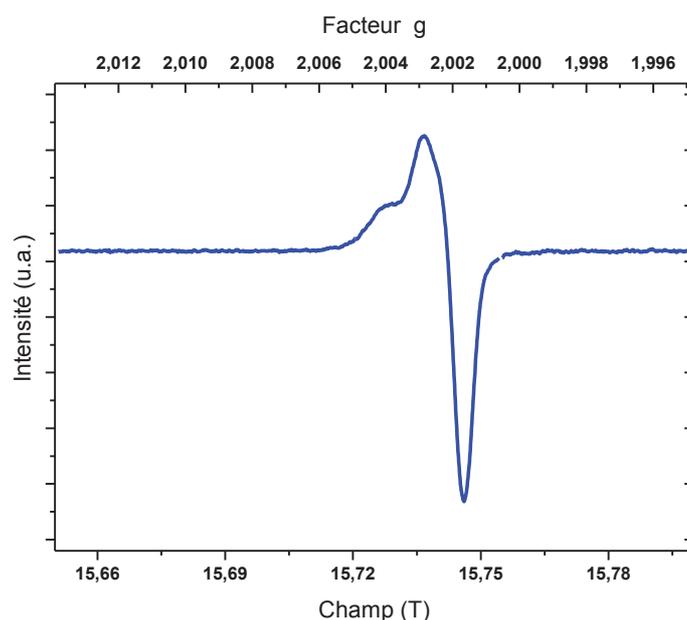
En conclusion de ces premières expériences, la quantité de spin reste à peu près constante au cours du traitement thermique alors que l'intensité d'émission de PL diminue. (cf. chapitre II Figure 5). Cependant, cette diminution d'intensité de PL est due, au moins en partie, à la formation de carbone pyrolytique qui réabsorbe partiellement l'émission PL sur l'ensemble du spectre visible. Contrairement aux poudres vitreuses de YAB synthétisées par voie PP qui présentent un signal RPE dont l'intensité semble liée aux propriétés de PL [10, 24], pour les poudres synthétisées par voie SG-n, il est difficile de faire une corrélation directe entre l'intensité de PL du matériau et la quantité d'espèces paramagnétiques à cause des problèmes de réabsorption partielle de la PL. Nous avons donc souhaité comprendre si nous étions en présence d'une ou plusieurs espèces paramagnétiques et essayer de la (ou les) identifier avant de faire un parallèle avec les propriétés de PL du matériau.

### ***3.1.2. Analyses de RPE continue à 35 GHz et à 440 GHz d'une poudre de YAB SG-n calcinée à $450^\circ\text{C}$***

La poudre recuite à  $450^\circ\text{C}$  a été étudiée en bande Q (35 GHz) (Figure 25-courbe noire), à plus haut champ, afin de différencier les espèces de  $g$  très proches ou bien les anisotropies du tenseur  $g$ . La comparaison avec le spectre obtenu en bande X (9,5 GHz) (Figure 25-courbe rouge) montre un léger élargissement du signal, mais qui est beaucoup plus modeste que l'élargissement par un facteur 3,5 attendu si l'anisotropie de  $g$  dominait la forme du spectre à 9,5 GHz. Ceci signifie que la forme du spectre RPE à bas champ (9,5 GHz, et 35 GHz) est dominée par les interactions hyperfines. Il a donc été nécessaire d'avoir recours à une technique de RPE continue à très hauts champs 440 GHz en collaboration avec le Dr. Anne-Laure Barra du LNCMI (Figure 26), pour mesurer précisément la valeur de  $g$  et détecter une éventuelle anisotropie du facteur  $g$ . Cette étude a permis de montrer qu'il y avait au moins une espèce centrée vers  $g = 2,0028$  avec un épaulement à  $g = 2,0039$ . La forme du signal laisse à penser que l'épaulement correspond à une très légère anisotropie de  $g$ .



**Figure 25 :** Spectres de RPE continue bande Q et bande X d'un échantillon de YAB SG-n calciné à 450°C. Le spectre bande Q (noir) a été réalisé à 100 K avec une amplitude de modulation de 2 G, une modulation de fréquence de 50 kHz et une atténuation de la puissance micro-onde de 30 dB. Le spectre de bande X (rouge) a été mesuré à 80 K avec une amplitude de modulation de 2 G et une puissance micro-onde de 0,02 mW.



**Figure 26 :** Spectre de RPE continue à haut champ d'un échantillon de YAB SG-n (enrichi  $^{13}\text{C}$ ) calciné à 450°C. Le spectre a été mesuré avec une fréquence d'excitation de 441,60 GHz à 7 K entre 15,650 T et 15,800 T avec une amplitude de modulation de 45 mA, une vitesse de balayage de 0,50 mT. Expérience réalisée par le Dr. Anne-Laure Barra au *Laboratoire National des Champ Magnétiques Intenses* (CNRS, Grenoble).

Nous avons donc dans nos échantillons au moins une espèce radicalaire dont la valeur de  $g$  est très proche de celle de l'électron libre 2,0023, et qui correspond à une espèce radicalaire de

type carboné [27]. De plus, la forme du spectre à bas champ est dominée par les interactions hyperfines.

### 3.1.3. Analyses de RPE pulsée des poudres de YAB SG-n calcinées entre 450°C et 530°C

Nous avons ensuite réalisé des expériences en spectroscopie RPE impulsionnelle HYSCORE (*Hyperfine Sublevel Correlation Spectroscopy*) et ENDOR (*Electron Nuclear Double Resonance*) (décrites en annexe 4) sur des poudres calcinées à 450°C, 490°C et 530°C, afin de résoudre les structures hyperfines qui ont été préalablement observées (Figure 23). La technique ENDOR a été appliquée sur nos échantillons de manière à détecter les grands couplages hyperfins (>10 MHz), alors que la technique HYSCORE est utilisée pour sonder les interactions hyperfines faibles (<25 MHz), entre les électrons appariés et les noyaux voisins de spins nucléaires non nuls. Ces techniques expérimentales sont décrites en annexe 4.

Le spectre ENDOR de la poudre de YAB SG-n recuite à 450°C est présenté sur la Figure 27. Dans un spectre ENDOR, les noyaux de spin non nuls qui interagissent avec les électrons non appariés sont représentés par des pics à une fréquence qui leur est propre. La présence d'épaulements symétriques de part et d'autre de ces raies correspond à un couplage hyperfin. Le signal allant de 48 à 54 MHz centré à 51 MHz correspond à des  $^1\text{H}$ . Le pic central illustre la présence de protons dans l'environnement de l'espèce paramagnétique, mais n'ayant pas de couplage significatif avec elle. Les légers épaulements à 46 et 56 MHz sont attribués à un couplage de l'électron non apparié avec les  $^1\text{H}$  de 10 MHz. A 16 MHz, on distingue un pic qui correspond aux noyaux du  $^{11}\text{B}$  distants. Entre 15 et 11 MHz de large est visible. Il est situé à une fréquence pouvant correspondre à des noyaux de  $^{27}\text{Al}$  ou bien de  $^{13}\text{C}$ .

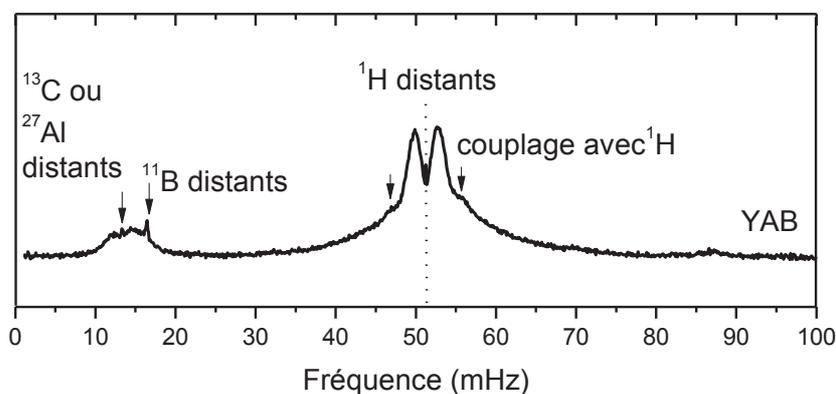
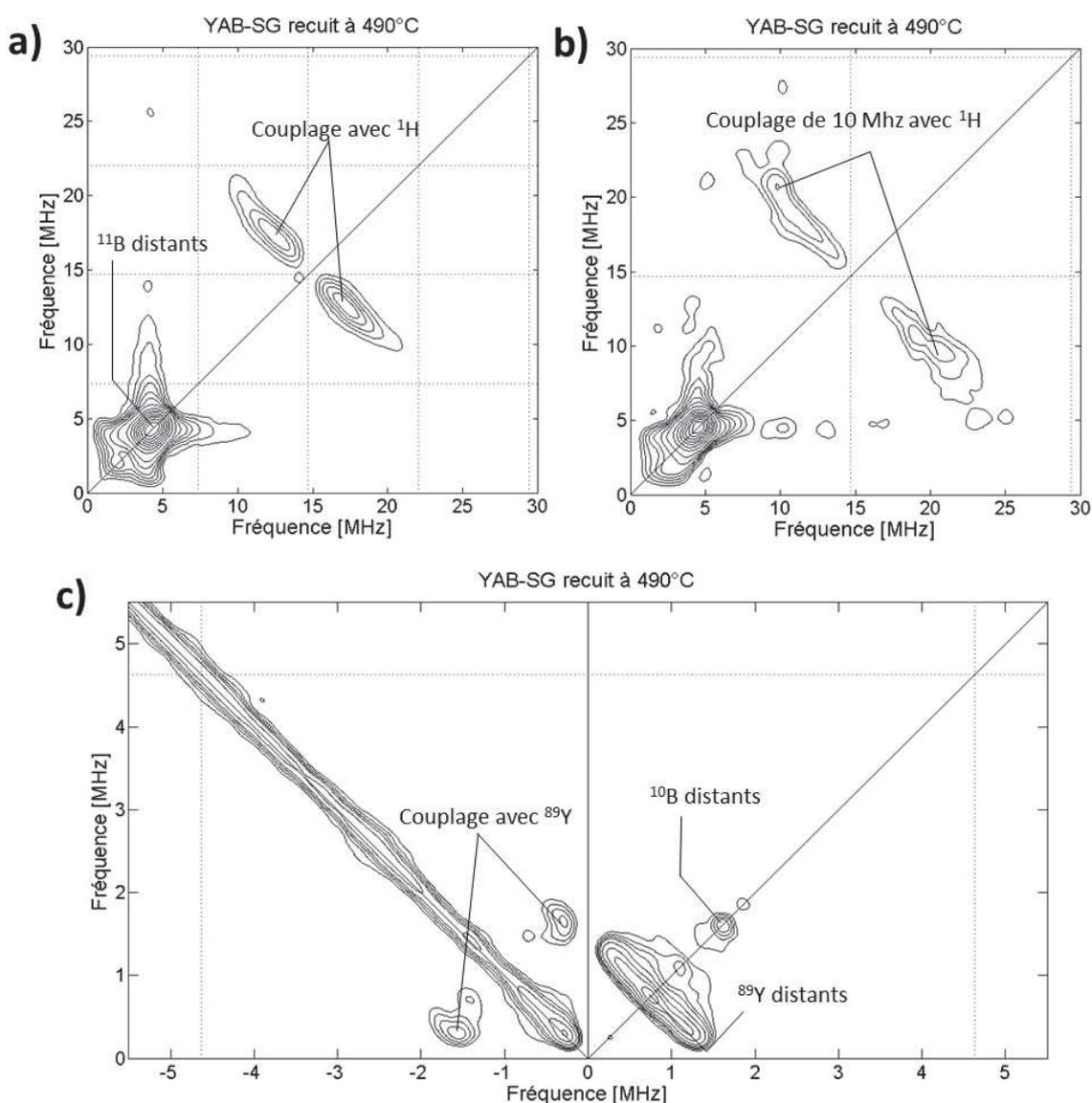


Figure 27 : Spectre ENDOR Davies d'une poudre de YAB SG-n calcinée à 450°C

Des spectres HYSCORE en bande X (9,5 GHz) de poudres de YAB SG-n calcinées avec un palier de 2h à 450°C à 490°C et 570°C sont présentés respectivement Figures 28 à 30. Nous décrivons tout d'abord les spectres réalisés sur l'échantillon recuit à 490°C (Figure 28), qui ont été fait en premier lieu et dont l'étude a été plus poussée. Puis les informations seront complétées par l'étude de l'échantillon calciné à 450°C (Figure 29) dont les interactions hyperfines sont similaires à celles de l'échantillon calciné à 490°C. Pour finir, l'étude sur l'échantillon calciné à 530°C sera présentée (Figure 30).

Sur un spectre HYSORE, chacune des fréquences est caractéristique d'un noyau : 0,9 MHz pour  $^{89}\text{Y}$ , 1,6 MHz pour le  $^{10}\text{B}$ ,  $^{13}\text{C}$  et  $^{27}\text{Al}$  : 3,8 MHz et 4,7 MHz pour  $^{11}\text{B}$  et 15 MHz pour  $^1\text{H}$ . Lorsqu'un pic de corrélation est présent sur la diagonale cela signifie que le noyau est dans l'environnement de l'électron non-apparié mais présente un couplage hyperfin quasi-nul avec lui. Lorsque qu'il y a des signaux symétriques hors de la diagonale centrés sur une fréquence de la diagonale, il existe alors un couplage entre le noyau et l'électron non-apparié.

Ainsi l'échantillon calciné à 490°C (Figure 28-a) présente un large massif entre 1 et 6 MHz, dans lequel on peut distinguer un signal intense à 4,7 MHz correspondant aux  $^{11}\text{B}$  distants. Ce signal très intense, domine les autres signaux de fréquences voisines, ce qui empêche d'extraire plus d'information sur les noyaux de fréquences inférieures à 6 MHz tels que  $^{89}\text{Y}$ ,  $^{10}\text{B}$ ,  $^{13}\text{C}$  et  $^{27}\text{Al}$ . Par ailleurs, sur la figure 28-a, on note la présence de signaux hors diagonaux centrés à 15 MHz qui correspondent à un couplage hyperfin avec les noyaux  $^1\text{H}$ . La largeur du couplage ne peut

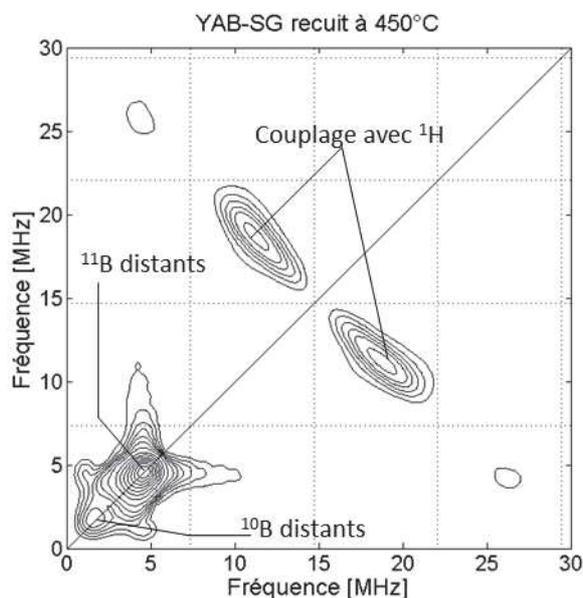


**Figure 28 :** Spectres HYSORE bande X acquis à 30 K normalisés à 1 d'une poudre de YAB SG-n calcinée 2 h à 490°C,  $\tau = 136$  ns (a), HYSORE *remote* avec  $\tau = 68$  ns (b). Courbes de niveau tracées pour les valeurs suivantes 0,04 ; 0,06 ; 0,1 ; 0,12 ; 0,15 ; 0,2 ; 0,3 ; 0,4 ; 0,5 ; 0,6 ; 0,7 ; 0,8 ; 0,9. Et HYSORE  $\tau = 216$  ns (c). Courbes de niveau tracées pour les valeurs suivantes 0,2 ; 0,25 ; 0,3 ; 0,35 ; 0,4 ; 0,45 ; 0,6 ; 0,7 ; 0,75 ; 0,8 ; 0,9. Les lignes pointillées représentent les points aveugles.

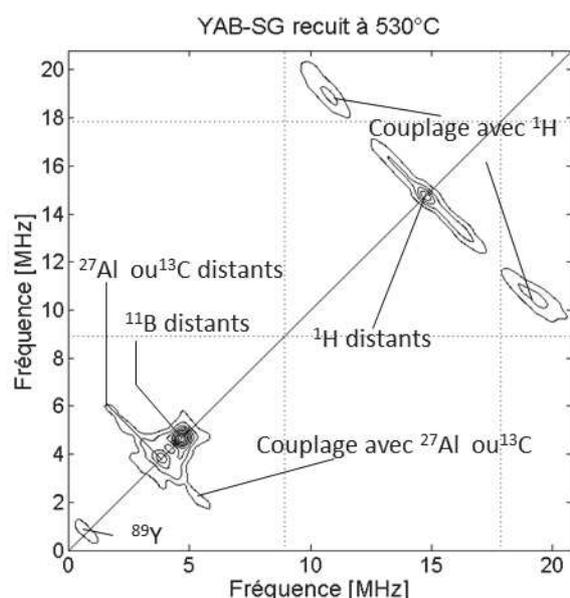
pas être mesurée dans ces conditions expérimentales, car les signaux hors diagonaux sont limités par les points aveugles tous les  $n \times 7,35$  MHz, avec  $1 \leq n \leq 4$  (représentés par des pointillées). Les points aveugles apparaissent sur les spectres HYSORE tous les  $n/\tau$ , avec  $n$  entier non nul et  $\tau$ , temps caractéristique d'une séquence HYSORE défini en annexe 4. C'est pourquoi, nous avons réalisé une expérience HYSORE *remote* (Figure 28-b), dans laquelle la séquence impulsionnelle plus longue permet de faire des mesures avec un  $\tau = 68$  ns, plus court. Cette séquence engendre ainsi des points aveugles uniquement aux fréquences 14,7 MHz et 29,4 MHz. De cette manière, les limites du couplage de  $^1\text{H}$  ont pu être mesurées. Il y a donc un couplage de 10 MHz entre les  $^1\text{H}$  et l'électron non-apparié.

De plus, une expérience HYSORE réalisée avec un  $\tau = 216$  ns, induisant un point aveugle à 4,63 MHz proche du signal du  $^{11}\text{B}$ , est présentée sur la Figure 28-c. Elle a permis d'identifier la présence de  $^{89}\text{Y}$  distants (signal à 0,9 MHz), d'un continuum de couplage avec des noyaux  $^{89}\text{Y}$  (signaux hors diagonaux centrés à 0,9 MHz dans la fenêtre de droite et de gauche Figure 28-c) et de  $^{10}\text{B}$  distants (signal à 1,6 MHz). Ces conditions expérimentales n'ont toutefois pas permis de mettre en évidence la présence de noyaux de  $^{27}\text{Al}$  ou  $^{13}\text{C}$  dans l'environnement de l'électron non-apparié.

L'échantillon calciné à 450°C (Figure 29) présente le même type spectre que l'échantillon calciné à 490°C. On retrouve les  $^{11}\text{B}$  distants (signal à 4,6 MHz) et un continuum de  $^1\text{H}$  (signaux hors diagonaux centrés sur 14,8 MHz). On remarquera tout de même que les signaux entre 1 et 6 MHz sont plus intriqués mais permettent tout de même de distinguer les  $^{10}\text{B}$  distants (à 1,6 MHz).



**Figure 29 : Spectre HYSORE bande X ( $\tau = 136$  ns) acquis à 30 K d'une poudre de YAB SG-n calcinée 2 h à 450°C. Spectre normalisé à 1, courbes de niveau tracées pour les valeurs suivantes 0,04 ; 0,06 ; 0,1 ; 0,12 ; 0,15 ; 0,2 ; 0,3 ; 0,4 ; 0,5 ; 0,6 ; 0,7 ; 0,8 ; 0,9. Les lignes pointillées représentent les points aveugles.**



**Figure 30 : Spectre HYSORE bande X ( $\tau = 128$  ns) acquis à 30 K d'une poudre de YAB SG-n calcinée à 530°C 2h. Spectre normalisé à 1, courbes de niveau tracées pour les valeurs suivantes 0,1 ; 0,2 ; 0,3 ; 0,4 ; 0,5 ; 0,6 ; 0,7 ; 0,8 ; 0,9. Les lignes pointillées représentent les points aveugles.**

L'échantillon calciné à 530°C (Figure 30) présente des massifs à 0,9 ; 3 ; 4,6 et 14,8 MHz correspondant respectivement à  $^{89}\text{Y}$ ,  $^{27}\text{Al}$  ou  $^{13}\text{C}$ ,  $^{11}\text{B}$  et à des  $^1\text{H}$  distants. Le grand couplage de  $^1\text{H}$  avec les signaux hors diagonaux centrés à 14,8 MHz et celui de  $^{89}\text{Y}$  à 0,9 MHz sont toujours présents. Par ailleurs, des signaux hors-diagonaux de 4 MHz de larges et centrés à 3 MHz sont apparus attestant d'un couplage avec  $^{27}\text{Al}$  ou  $^{13}\text{C}$ .

Pour résumer, nous avons pu identifier dans tous les échantillons des couplages d'une dizaine de MHz avec les protons ainsi qu'un couplage avec l'yttrium. Par ailleurs, il y a une légère modification de l'environnement de l'espèce radicalaire entre 490°C et 530°C avec l'apparition d'un couplage avec l' $^{27}\text{Al}$  ou le  $^{13}\text{C}$ . Les couplages indiquent que les noyaux couplés font partie des espèces paramagnétiques. Mais les couplages ne sont pas assez forts pour permettre à eux seuls de conclure sur la nature des centres paramagnétiques.

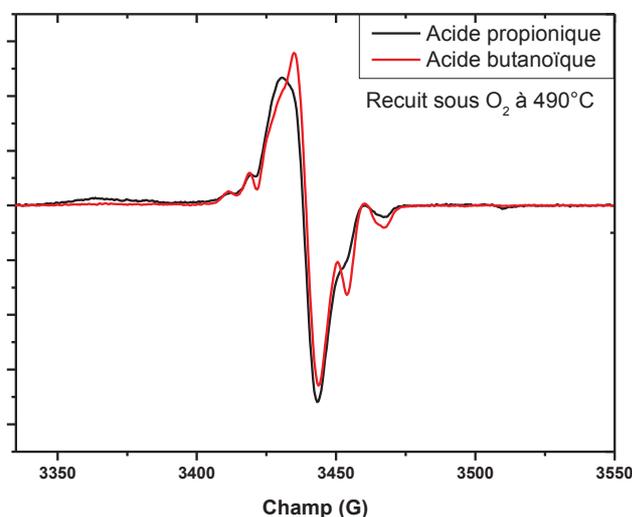
### 3.2. Influence de la nature de l'acide carboxylique sur les espèces paramagnétiques

Nous avons ensuite mené une étude sur l'influence de la nature de l'acide carboxylique qui est la source majoritaire de résidus carbonés comme nous avons pu le voir au chapitre II et par spectroscopies FTIR et RMN  $^{13}\text{C}$ . Nous avons étudié des échantillons de YAB SG-n synthétisés avec de l'acide butanoïque (§3.2.1), puis avec de l'acide propionique deutéré (§3.2.2) et de l'acide propionique enrichi en  $^{13}\text{C}$  sur la fonction carboxylate (§3.2.3) et enrichi sur tous les carbones (§3.2.4).

#### 3.2.1. Comparaison entre deux échantillons synthétisés avec les acides propionique et butanoïque

Les spectres de RPE continue bande X de deux échantillons de YAB SG-n synthétisés avec de l'acide propionique (courbe noire) ou de l'acide butanoïque (courbe rouge), portés à reflux

durant 5 h et calcinés sous  $O_2$  à  $490^\circ C$  durant 2 h sont présentés sur la Figure 31. Les deux spectres RPE sont centrés à la même valeur de g. Ils présentent également de multiples raies communes bien que les intensités des raies varient d'un échantillon à l'autre. Cette comparaison corrobore l'hypothèse de plusieurs espèces paramagnétiques carbonées dont les quantités relatives varient légèrement d'un échantillon à l'autre.



**Figure 31 : Spectres de RPE continue bande X acquis à 80 K avec 5 G de modulation d'amplitude de poudres de YAB SG-n calcinées 2 h à  $490^\circ C$  synthétisées avec de l'acide propionique (noire) ou avec de l'acide butanoïque (rouge).**

On peut noter sur le spectre de l'échantillon synthétisé avec de l'acide propionique, la présence de massifs peu intenses en amont et en aval de la raie centrale à 3363 G et 3510 G. Ces massifs apparaissent de façon non reproductible dans plusieurs échantillons, mais nous nous sommes concentrés sur l'identification du signal centré vers  $g = 2,0028$ .

### **3.2.2. Échantillon synthétisé avec de l'acide propionique deutéré**

#### **a) Analyses de RPE continue bande X**

La poudre de YAB SG-n a été synthétisée avec de l'acide propionique deutéré ( $CD_3CD_2COOH$ , 98%, Eurisotope) pour étudier l'influence de la chaîne aliphatique deutérée sur les espèces paramagnétiques. Les spectres de RPE continue bande X de la poudre calcinée entre  $450^\circ C$  et  $570^\circ C$  sont présentés sur la Figure 32 (courbes rouges). Ils sont comparés aux spectres RPE d'un échantillon de YAB SG-n synthétisé avec de l'acide propionique classique (Figure 32-courbes noires). Les échantillons deutérés apparaissent plus structurés pour  $T_{cal} = 450^\circ C$  et  $470^\circ C$ . Après calcination à  $570^\circ C$ , bien que le spectre de l'échantillon deutéré soit plus large, il a tout comme l'échantillon non deutéré, perdu toute structuration.

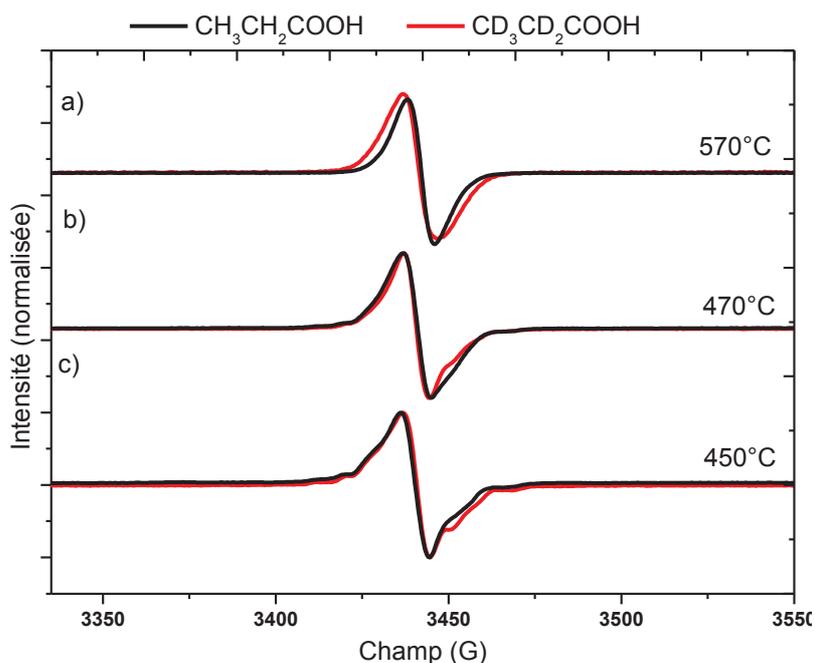


Figure 32 : Spectres de RPE continue bande X à 80 K 40db pour des poudres de YAB SG-n synthétisées avec de l'acide propionique classique (courbes noires) ou deutéré (courbes rouges) calcinées 2h à 450°C(c), 470°C (b) et 570°C (a).

### b) Analyses de RPE pulsée bande X

Nous avons ensuite menée des analyses HYSORE de la poudre de YAB SG-n synthétisée avec l'acide propionique deutéré calcinée à 450°C (Figure 33) et 570°C (Figure 34) durant 2 h.

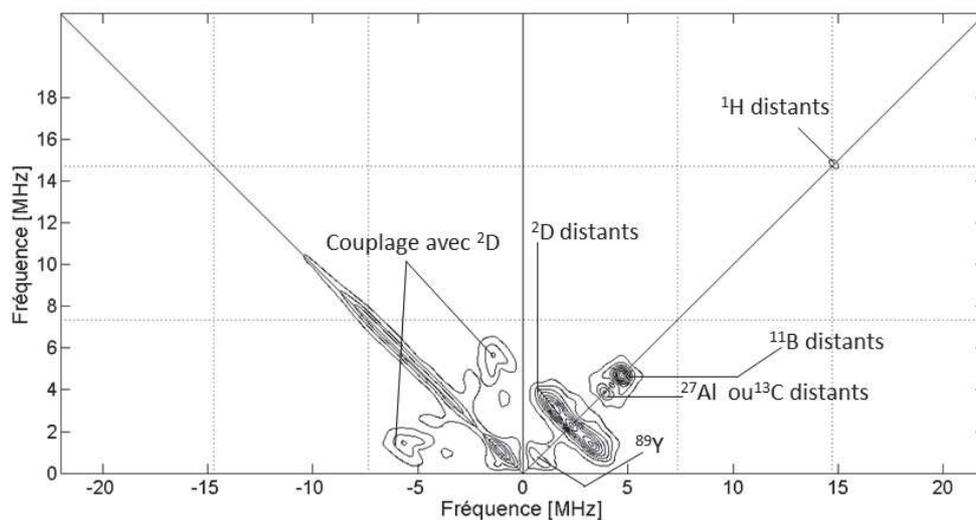
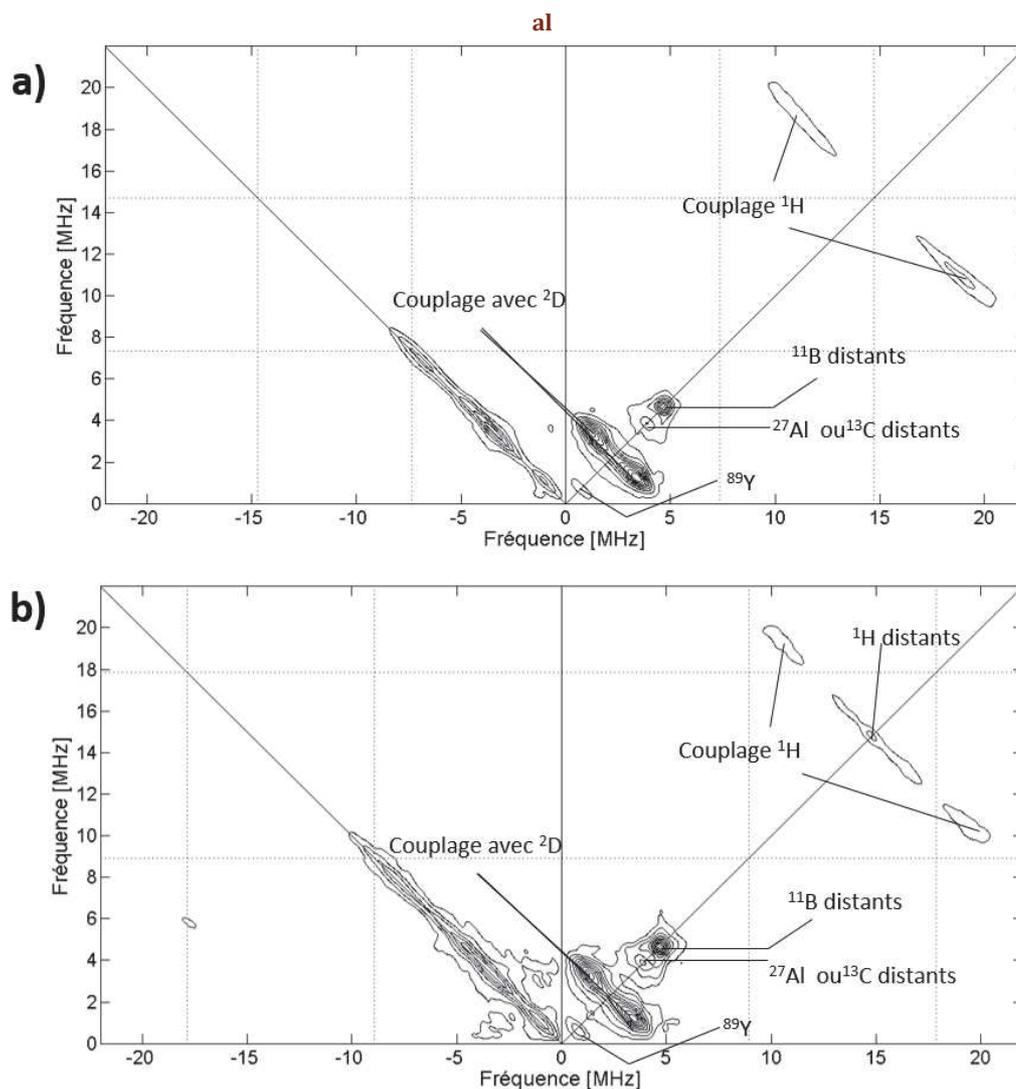


Figure 33 : Spectre RPE HYSORE bande X ( $\tau = 136$  ns) acquis à 75 K d'une poudre de YAB SG-n synthétisée avec de l'acide propionique deutéré calcinée à 450°C. Spectre normalisé à 1, courbes de niveau tracées pour les valeurs suivantes 0,1 ; 0,2 ; 0,3 ; 0,4 ; 0,5 ; 0,6 ; 0,7 ; 0,8 ; 0,9. Les lignes pointillées représentent les points aveugles.



**Figure 34 : Spectres RPE HYSCORE bande X acquis à 75 K normalisés à 1 d'une poudre de YAB SG-n synthétisée avec de l'acide propionique deutéré calcinée à 570°C, avec  $\tau = 136$  ns. Courbes de niveau tracées pour les valeurs suivantes 0,1 ; 0,2 ; 0,3 ; 0,4 ; 0,5 ; 0,6 ; 0,7 ; 0,8 ; 0,9 (a). Et  $\tau = 112$  ns, courbes de niveaux tracées pour les valeurs suivantes 0,06 ; 0,12 ; 0,2 ; 0,3 ; 0,4 ; 0,5 ; 0,6 ; 0,7 ; 0,8 ; 0,9 (b). Les lignes pointillées représentent les points aveugles.**

Les spectres des deux échantillons présentent des signaux sur la diagonale à 0,9 MHz, 2,2 MHz, 3,8 MHz, 4,6 MHz et 14,8 MHz correspondant respectivement aux noyaux  $^{89}\text{Y}$ ,  $^2\text{D}$ ,  $^{27}\text{Al}$  ou  $^{13}\text{C}$ ,  $^{11}\text{B}$  et  $^1\text{H}$ . Les signaux hors-diagonaux centrés sur les fréquences 0,9 MHz, 2,2 MHz et 14,8 MHz attestent de couplages entre l'électron non-apparié et les noyaux de  $^{89}\text{Y}$ , les  $^2\text{D}$  et les  $^1\text{H}$ . A l'exception des interactions avec le  $^2\text{D}$ , on retrouve ainsi les mêmes couplages que dans les échantillons synthétisés avec de l'acide propionique non deutéré. Ceci atteste de la reproductibilité de nos échantillons. Néanmoins, le signal dû aux interactions avec les  $^1\text{H}$  est bien inférieur à celui observé dans les échantillons non-deutérés, indiquant que les  $^1\text{H}$  proviennent majoritairement de la chaîne aliphatique de l'acide propionique quand celui-ci n'est pas deutéré.

Dans l'échantillon calciné à 450°C (Figure 33), seuls les  $^1\text{H}$  distants (signal à 14,89 MHz) sont visibles. Tandis que dans l'échantillon calciné à 570°C, les  $^1\text{H}$  distants (Figure 34-b) et le

couplage d'une dizaine de MHz sont visibles (Figure 34-a et b). Au cours de la calcination entre 450°C et 570°C, les protons issus d'autres sources carbonées que l'acide propionique, sont donc conservés au sein des espèces paramagnétiques ( $^1\text{H}$  couplés) et dans leur environnement ( $^1\text{H}$  distants).

Par ailleurs, après calcination à 450°C, des  $^2\text{D}$  distants sont visibles (Figure 33) et il existe un fort couplage des  $^2\text{D}$  (signaux hors diagonaux centrés à 2,2 MHz dans la fenêtre droite et gauche) avec l'électron non-apparié. Après calcination à 570°C, le couplage est toujours visible mais en quantité plus faible (Figure 34-a et b). Et il n'y a plus de signal sur la diagonale à 2,2 MHz correspondant à des deutériums distants (Figure 34-a et b). Ainsi après calcination à 570°C, les  $^2\text{D}$  restants sont uniquement des constituants des espèces paramagnétiques.

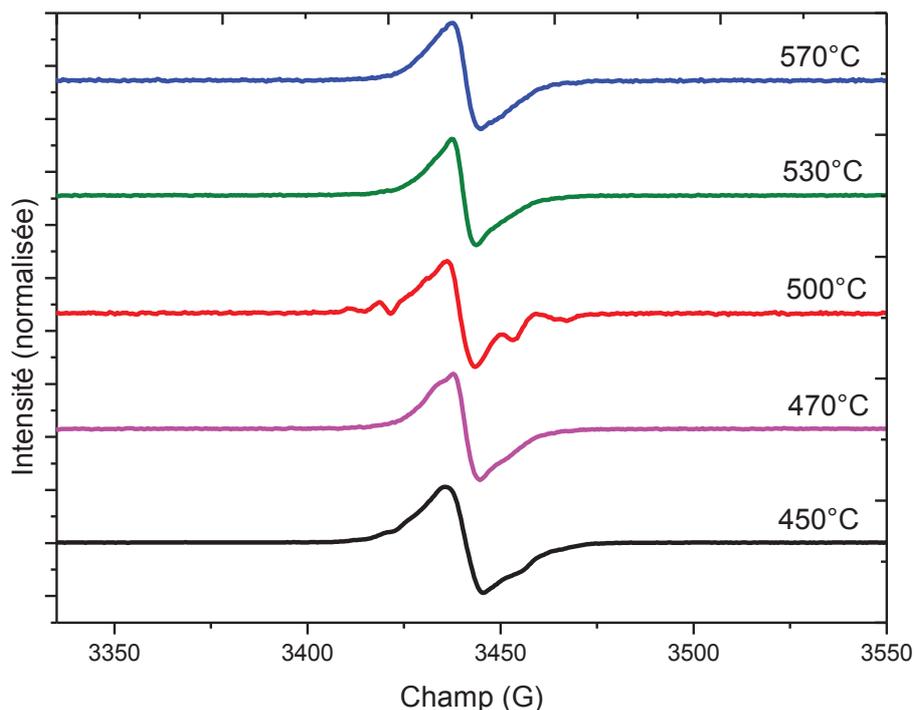
Pour résumer, la légère influence sur les spectres de RPE continue de la présence de deutérium est confirmée par l'analyse pulsée. Ainsi les protons provenant de la chaîne aliphatique de l'acide propionique font partie des centres paramagnétiques et sont conservés jusqu'à 570°C.

### **3.2.3. Echantillon synthétisé avec de l'acide propionique enrichi au $^{13}\text{C}$ : $\text{CH}_3\text{CH}_2^{13}\text{COOH}$**

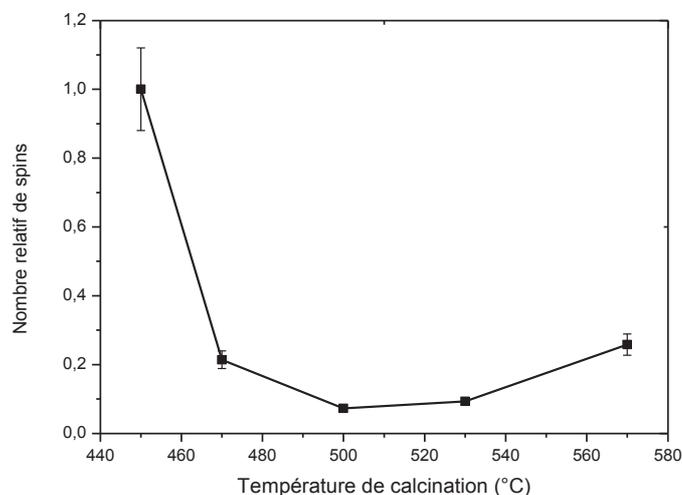
#### **a) Analyses de RPE continue bande X**

Nous avons également étudié par RPE continue l'échantillon de YAB SG-n synthétisé avec de l'acide propionique enrichi en  $^{13}\text{C}$  sur la fonction carboxylate,  $\text{CH}_3\text{CH}_2^{13}\text{COOH}$  (98%, Sigma Aldrich), afin de vérifier l'hypothèse d'une espèce radicalaire carbonée. L'enrichissement en  $^{13}\text{C}$  peut ainsi faire apparaître un couplage hyperfin avec ce noyau. Nous avons pu voir par RMN  $^{13}\text{C}$ , que les groupements carboxylates restent présents dans les échantillons jusqu'à plus de 500°C. Ces carbones sont proches des noyaux inorganiques grâce à la fonction pontante-chélatante ou chélatante des groupements carboxylates (comme nous avons pu le voir dans le §2).

Les analyses RPE réalisées sur les poudres de YAB SG-n synthétisées avec de l'acide propionique enrichi en  $^{13}\text{C}$  et calcinées 2 h entre 450°C et 570°C (Figure 35) montrent une évolution du signal avec la température de recuit similaire à celle du YAB SG-n non enrichi (Figure 23) : il y a perte des sous-structures avec la température de recuit. On note tout de même la forme particulière du spectre de l'échantillon recuit à 500°C qui est très structuré. D'autre part, au cours du recuit, la quantité de spin n'est pas conservée (Figure 36). Elle diminue fortement entre 450°C et 500°C certainement suite à la perte de résidus carbonés par combustion, puis reste faible et à peu près constante jusqu'à 570°C. Il faut également noter que les poudres sont peu colorées et luminescentes malgré le recuit à 570°C La synthèse a été faite avec 1/3 d'acide propionique par rapport à un YAB SG-n classique. La réduction de la quantité d'acide propionique permet ainsi de limiter la formation de carbone pyrolytique. Cependant, une nouvelle fois la corrélation avec les propriétés de PL des poudres n'est pas triviale.

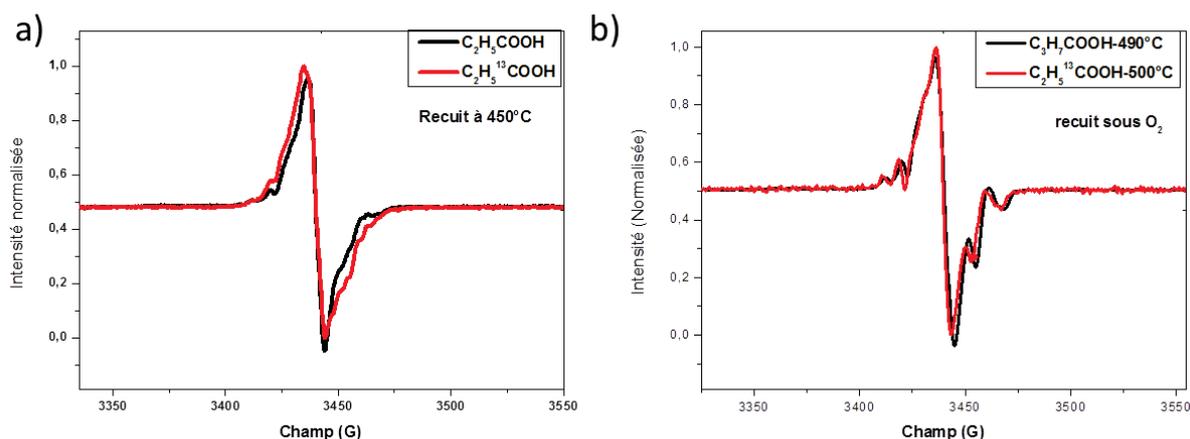


**Figure 35 : Spectres de RPE continue bande X à 80 K 40 db pour des poudres de YAB SG-n synthétisées avec de l'acide propionique  $\text{CH}_3\text{CH}_2^{13}\text{C}$  et calcinées entre 450°C et 570°C. Mesures réalisées avec 5 G d'amplitude de modulation.**



**Figure 36 : Evolution du nombre de spins en fonction de la température de calcination des poudres de YAB SG-n synthétisées avec de l'acide propionique enrichi en  $^{13}\text{C}$ .**

Le spectre de YAB SG-n synthétisé avec de l'acide propionique enrichi en  $^{13}\text{C}$  et calciné 2h à 450°C a été comparé avec un échantillon de YAB SG-n synthétisé avec de l'acide propionique classique recuit à 450°C (Figure 37-a) dont le spectre RPE est présenté Figure 23. La comparaison des deux spectres montre que l'échantillon enrichi avec un  $^{13}\text{C}$  est légèrement plus large et présente des sous-structures mieux résolues et plus nombreuses. Néanmoins, ces modifications ne font pas clairement apparaître un nouveau couplage attribuable au noyau de  $^{13}\text{C}$ .



**Figure 37 : (a) Spectres de RPE continue bande X à 80 K 40 db pour des poudres de YAB SG-n calcinées à 450°C avec de l'acide propionique enrichi en  $^{13}C$  et acide propionique classique. Mesures réalisées avec 2 G d'amplitude de modulation. (b) Spectres de RPE continue bande X à 80 K 40 db de deux poudres de YAB SG-n synthétisées avec de l'acide propionique enrichi en  $^{13}C$  calcinée à 500°C ou avec de l'acide butanoïque classique calcinée à 490°C, 5 G d'amplitude de modulation.**

Le spectre de YAB SG-n synthétisé avec de l'acide propionique enrichi en  $^{13}C$  et calciné 2h à 500°C présente l'avantage de posséder les mêmes raies que celles observées pour les autres échantillons, mais de façon plus résolue. Nous l'avons donc comparé au spectre du YAB SG-n synthétisé avec de l'acide butanoïque et calciné 2h à 490°C qui présente également des raies très bien résolues (Figure 37-b). Les deux spectres sont quasiment identiques. Ceci montre donc que les espèces radicalaires sont peu influencées par la nature de l'acide carboxylique et par le couplage avec le carbone de la fonction carboxylate. Toutefois, certains échantillons doivent présenter un ordre local donné, bien défini qui se traduit sur les spectres de RPE continue par des raies plus fines et plus résolues (Figure 37-b).

### b) Analyses de RPE pulsée

Nous avons ensuite comparé les spectres ENDOR de poudres de YAB SG-n (calcination 2h à 450°C) synthétisées avec de l'acide propionique classique et celui enrichi en  $^{13}C$  (Figure 38-courbe rouge). On observe avec l'acide propionique classique (Figure 38-courbe noire) la présence d'un pic à 13,25 MHz. Cette fréquence peut correspondre aux noyaux  $^{27}Al$  et  $^{13}C$ . Lorsque l'échantillon est enrichi en  $^{13}C$  (Figure 38-a courbe rouge), ce même pic à 13,25 MHz est plus intense. On peut donc attribuer le pic à 13,25 MHz aux  $^{13}C$  distants.

Lorsque les poudres ont été excitées avec une séquence ENDOR optimisée pour favoriser la mesure des grands couplages au détriment des petits couplages (spectres présentés sur la Figure 38-b), deux massifs à 3,35 MHz et 23,97 MHz sont visibles sur le spectre de l'échantillon enrichi en  $^{13}C$ . Ils correspondent à un couplage d'une vingtaine de MHz entre l'espèce radicalaire et les  $^{13}C$ . Il existe donc bien une interaction hyperfine entre l'électron non-apparié et les  $^{13}C$ . Les carbones du groupement carboxylate de l'acide propionique se trouvent donc à proximité de l'électron non apparié.

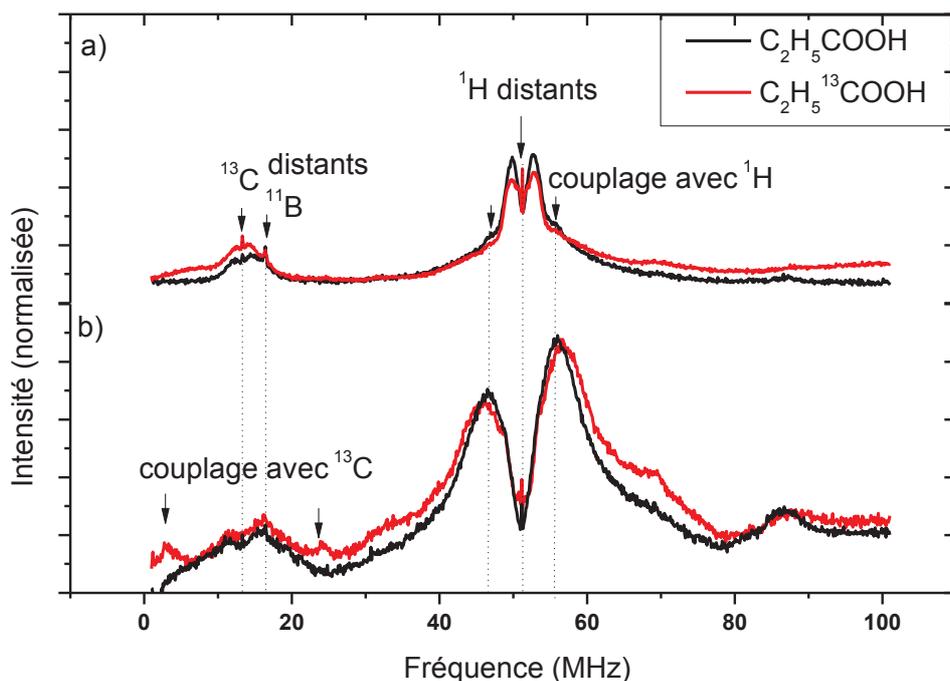
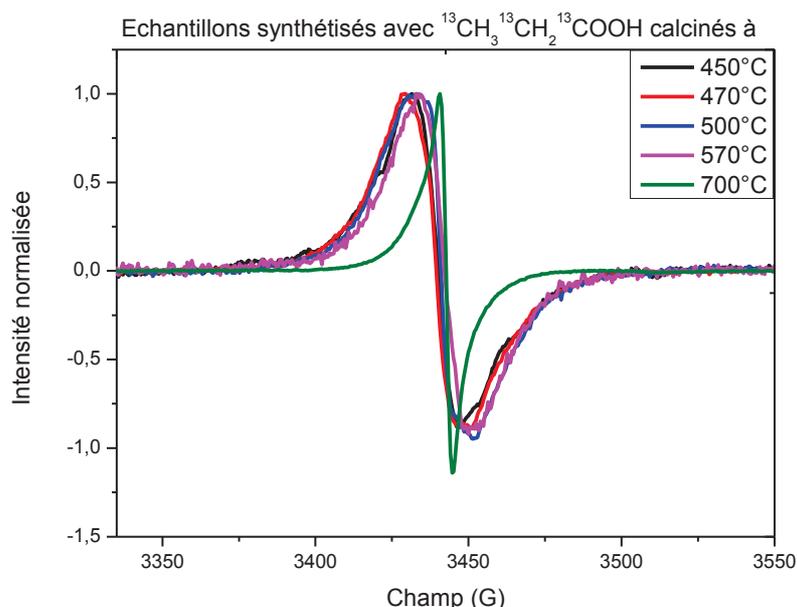


Figure 38 : Spectres ENDOR Davies à 100 K de poudres de YAB SG-n synthétisées avec le l'acide propionique classique (noir) ou de l'acide propionique enrichi au  $^{13}\text{C}$  (rouge) et recuites sous  $\text{O}_2$  2h à  $450^\circ\text{C}$ . Conditions a) pulse  $\pi/2 = 100$  ns (favorise petits couplages),  $\pi(\text{RF}) = 20$   $\mu\text{s}$ , détection,  $\pi/2-\tau-\pi = 100-600-200$  ns, temps de répétition 1 ms, accumulation 20 h. b)  $\pi/2 = 32$  ns (favorise grands couplages),  $\pi(\text{RF}) = 20$   $\mu\text{s}$ , détection,  $\pi/2-\tau-\pi = 32-400-64$  ns, temps de répétition 1 ms, accumulation 48 h.

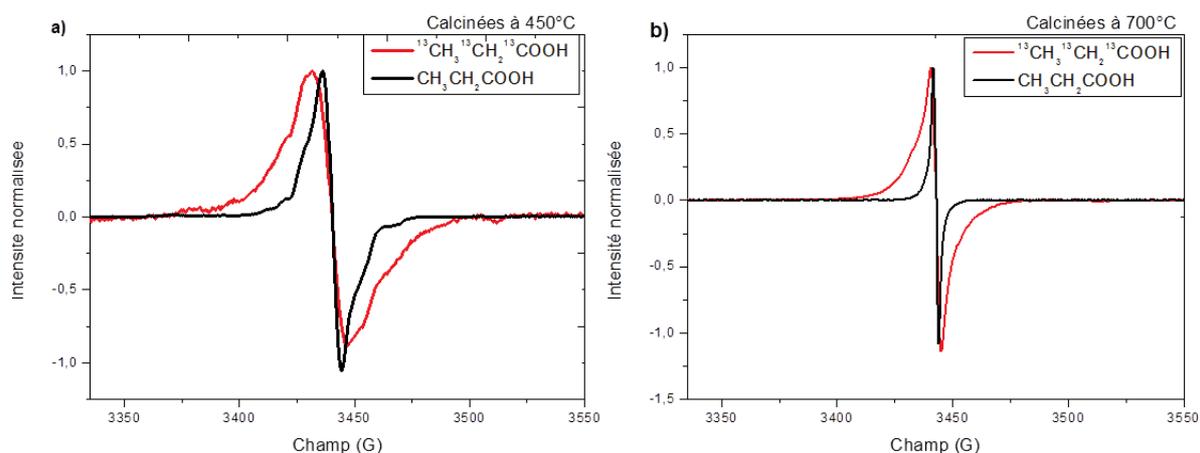
### 3.2.4. Echantillon synthétisé avec de l'acide propionique totalement enrichi en $^{13}\text{C}$ : $^{13}\text{CH}_3^{13}\text{CH}_2^{13}\text{COOH}$

Nous avons très récemment étudié par RPE continue l'échantillon de YAB SG-n synthétisé avec de l'acide propionique totalement enrichi en  $^{13}\text{C}$ ,  $^{13}\text{CH}_3^{13}\text{CH}_2^{13}\text{COOH}$  (98%, Sigma Aldrich) afin de vérifier l'hypothèse d'une espèce radicalaire carbonée issue de l'acide propionique.

Les analyses RPE réalisées sur les poudres de YAB SG-n synthétisées avec de l'acide propionique totalement enrichi en  $^{13}\text{C}$  et calcinées 2 h entre  $450^\circ\text{C}$  et  $700^\circ\text{C}$  (Figure 39) montrent peu d'évolution avec la température de recuit entre  $450^\circ\text{C}$  et  $570^\circ\text{C}$ , alors qu'à  $700^\circ\text{C}$  le signal a perdu sa structure. Cependant, leurs comparaisons avec les spectres des échantillons de YAB SG-n non enrichis en  $^{13}\text{C}$  calcinés à  $450^\circ\text{C}$  (Figure 40-a) et à  $700^\circ\text{C}$  (Figure 40-b), montrent un élargissement significatif d'environ 40 et 20 G des spectres avec l'enrichissement. Ceci atteste donc que les  $^{13}\text{C}$  issus de la chaîne aliphatique (de l'acide propionique) partagent des interactions hyperfines avec l'électron non-apparié. Ces  $^{13}\text{C}$  sont donc porteurs de l'électron non-apparié. De plus, l'élargissement du signal RPE (40 G) sans apparition de nouvelles raies hyperfines, indique une forte délocalisation de la densité de spin de l'électron célibataire [28]. Or, comme nous avons pu le voir par analyse RMN du  $^{13}\text{C}$  (§2.2.4), une partie des carbones aliphatiques se transforment en composés aromatiques au cours du recuit. Ceci permet donc d'envisager que l'espèce radicalaire est de nature aromatique.



**Figure 39 : Spectres de RPE continue bande X à 80 K 40 db pour des poudres de YAB SG-n synthétisées avec de l'acide propionique  $^{13}\text{CH}_3^{13}\text{CH}_2^{13}\text{COOH}$  calcinées entre 450°C et 700°C. Mesures réalisées avec 2 G d'amplitude de modulation.**



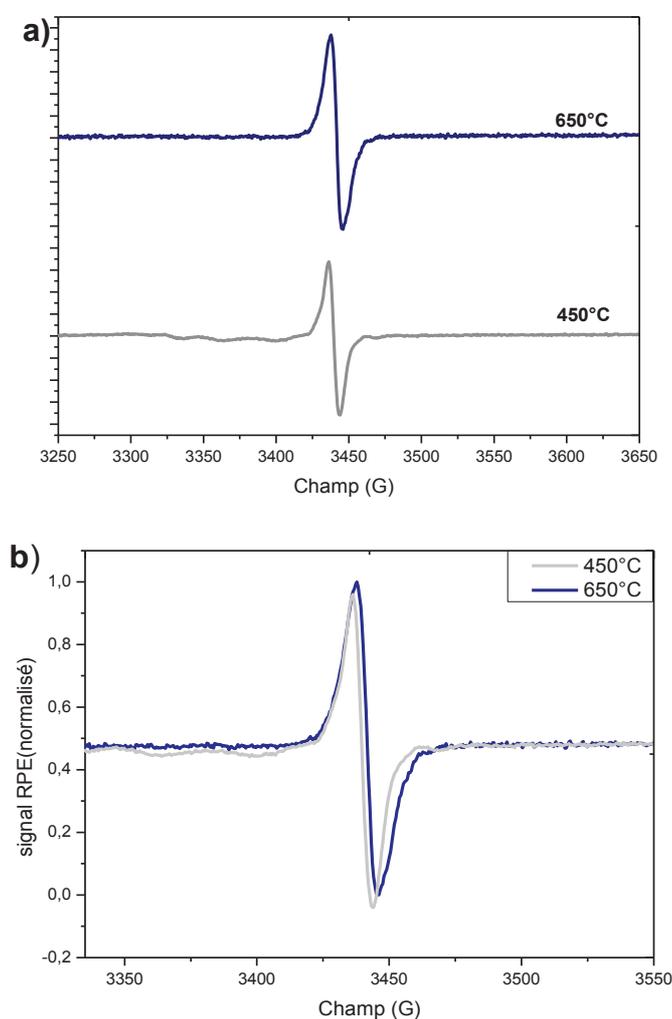
**Figure 40 : Spectres de RPE bande X continue bande X à 80 K 40 db pour des poudres de YAB SG-n synthétisées avec de l'acide propionique  $^{13}\text{CH}_3^{13}\text{CH}_2^{13}\text{COOH}$  ou de l'acide propionique non enrichi  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$  calcinées à 450°C (a) et 700°C (b).**

### 3.3. Analyses de RPE continue sur les poudres synthétisées par voie tout alcoxyde, YAB SG-a

Nous avons par ailleurs caractérisé par RPE continue bande X les poudres de YAB SG-a synthétisées par voie tout alcoxyde (cf. synthèse chapitre II §3) afin d'observer si les mêmes espèces radicalaires se formaient selon la voie de synthèse. Nous avons étudié l'influence sur le signal RPE de la température de calcination (§3.3.1) et de la présence d'acide propionique (§3.3.2). Pour finir, nous avons comparé le signal RPE à celui du YAB SG-n, synthétisé avec le nitrate d'yttrium (§3.3.3).

### 3.3.1. Influence de la température de recuit

Les spectres de RPE des poudres de YAB SG-a calcinées à 450°C et 650°C sont présentés sur la Figure 41 a et b. Après recuit à 450°C, le spectre est peu résolu. Néanmoins, on note la présence d'une espèce paramagnétique plus large entre 3320 G et 3340 G. Cette espèce présente les caractéristiques d'une interaction hyperfine avec un noyau de spin supérieur à  $\frac{1}{2}$ . Nous avons essayé de comparer ce signal à celui d'une espèce présentant un spectre RPE similaire fréquemment rencontrée dans les verres de borates, appelée *Boron Hole Center* (BOHC) [29-31]. Le site correspond à un électron non apparié piégé sur le doublet non-liant d'un atome d'oxygène. Des spectres de RPE continue de BOHC ont été modélisés à partir des données de la littérature et comparés avec le spectre de YAB SG-a calciné à 450°C (Figure 41-a). Les comparaisons sont présentées en annexe 4. Elles montrent que l'espèce est différente d'un BOHC.



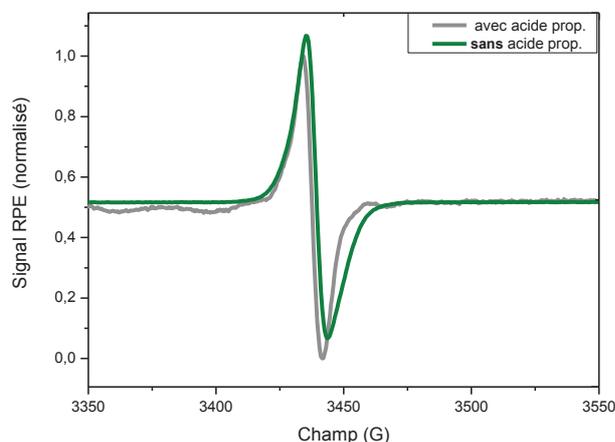
**Figure 41 : Spectres de RPE continue bande X à 80 K 40 db de poudres de YAB SG-a calcinées à 450°C et 650°C, intensité relative (a), intensité normalisée (b). L'amplitude de modulation a été fixée à 2 G.**

La poudre recuite à 650°C présente une espèce peu structurée légèrement plus large que celle recuite à 450°C. Par ailleurs, la quantité de spin de l'espèce centrée vers 3440 G est 10% supérieure pour le recuit à 650°C, indiquant la formation d'espèce radicalaire au cours du recuit, au contraire de ce que nous avons observé pour les poudres de YAB SG-n. Cependant,

les poudres de YAB SG-a calcinées à 650°C présentent une PL sur une large bande du visible mais peu intense en partie dû à la présence de carbone pyrolytique au sein des poudres (problème de réabsorption de la PL, cf. chapitre II §3 et IV §2.1). Un fois encore, la corrélation entre les propriétés de PL des poudres avec la quantité d'espèces radicalaires n'est donc pas triviale.

### 3.3.2. Caractérisation de poudre YAB SG-a synthétisée sans acide propionique

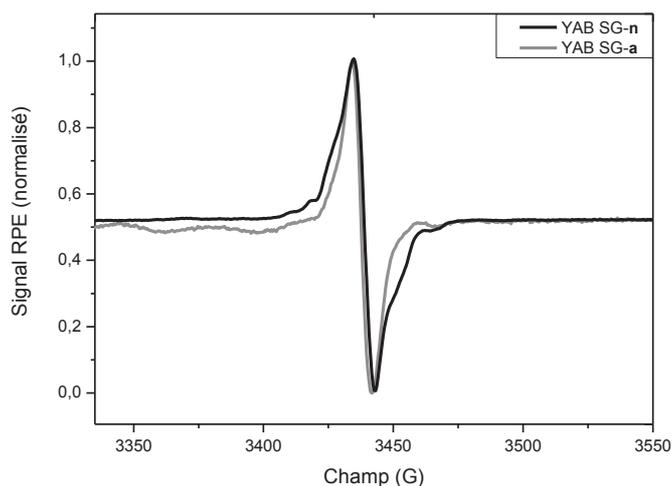
Nous avons suivi l'influence de la présence de l'acide propionique dans la synthèse pour les poudres synthétisées par voie YAB SG-a. Le spectre de la poudre de YAB SG-a synthétisée sans acide propionique (présenté chap. II § 3.3.1) et calcinée à 450°C durant 2 h est présenté sur la Figure 42 (courbe verte). Le spectre a une forme un peu dissymétrique et ne présente pas d'épaulements. Il est décalé de 2,2 G par rapport au spectre de l'échantillon de YAB SG-a synthétisé avec l'acide propionique (courbe grise). Ceci confirme l'influence de l'acide propionique sur la présence de sous-structures correspondant aux couplages hyperfins.



**Figure 42 : Spectres de RPE continue bande X à 80 K 40 db de poudres calcinées à 450°C de YAB SG-a synthétisée avec (courbe grise) et sans acide propionique (courbe verte). L'amplitude de modulation a été fixée à 2 G.**

### 3.3.3. Comparaison avec les poudres synthétisées par voie nitrate, YAB SG-n

La comparaison des spectres de RPE continue bande X des poudres de YAB synthétisées par la voie SG-a et SG-n est présentée Figure 43. Il y a 1 G de décalage entre le centre des deux spectres. Néanmoins, les deux spectres présentent les mêmes raies avec les mêmes épaulements bien que l'échantillon synthétisé par voie tout alcoxyde soit moins structuré. Il s'agit donc bien de la même famille d'espèce radicalaire.



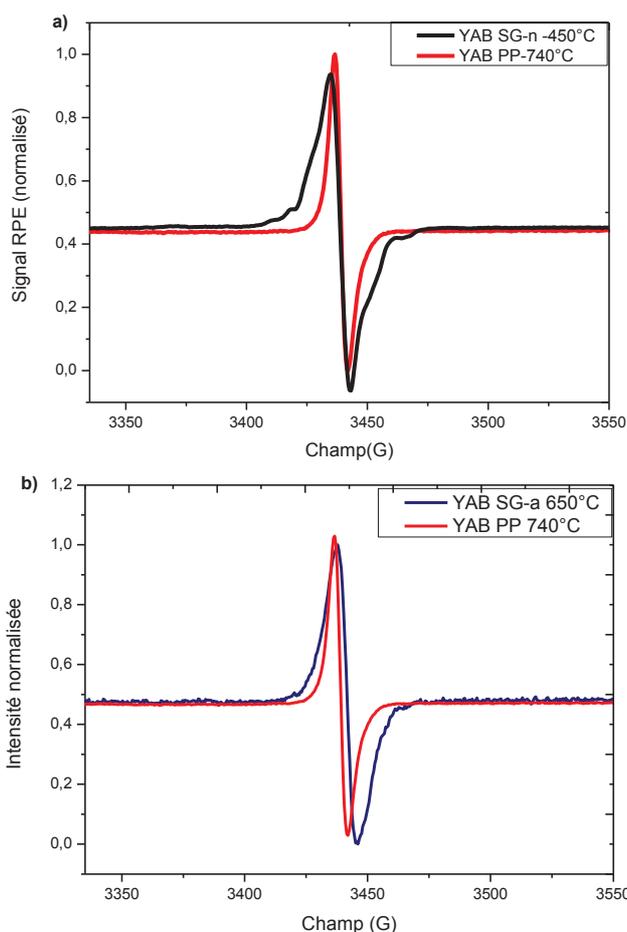
**Figure 43 : Spectres de RPE continue bande X à 80 K 40 db de poudres calcinées à 450°C de YAB SG-n (courbe noire) et YAB SG-a (courbe grise). L'amplitude de modulation a été fixée à 2 G.**

### 3.4. Comparaison avec les poudres de YAB PP (analyses de RPE continue)

Afin de terminer notre étude sur les espèces paramagnétiques présentes dans les échantillons de YAB, nous avons comparé le signal de YAB SG-n calcinée à 450°C avec celui d'une poudre de YAB PP pyrolysée à 700°C puis calcinée à 740°C (Figure 44-a-courbe rouge). Le spectre de l'échantillon de YAB PP a très peu de structures, il est fin et asymétrique. Le signal a également été comparé à une poudre de YAB SG-a calcinée à 650°C qui a des propriétés de PL similaires à celles du YAB PP (cf. chapitre IV §3.1-Figure 44-b). Les spectres des deux échantillons sont très similaires, l'échantillon de YAB PP a toutefois moins de structures. De plus, nous avons pu voir par analyse RPE pulsée HYSCORE que dans l'échantillon YAB PP, il n'y avait pas de protons dans l'environnement de l'espèce radicalaire (cf. annexe 4). Ceci se traduit sur le spectre de RPE continue par un affinement de la raie centrale dû à l'absence de couplage avec les protons. L'asymétrie du signal RPE est généralement rencontrée dans les matériaux conducteurs [28], tels que des composés aromatiques. Ceci corrobore également l'hypothèse selon laquelle l'espèce radicalaire est une molécule aromatique.

Les spectres de YAB SG-a et PP ont peu de structure par rapport à ceux obtenus par la voie nitrate. Cette absence de structure signifie qu'il y a peu ou pas d'interactions hyperfines dans le matériau provenant en majeure partie des protons. Par conséquent, ces poudres ne donnent que peu d'informations lorsqu'on les étudie par les méthodes de RPE pulsée. Aussi nous avons concentré notre étude en RPE pulsée sur les poudres synthétisées par la voie sol-gel nitrate.

En conclusion, les espèces radicalaires des échantillons de YAB sol-gel semblent similaires quel que soit le précurseur d'yttrium utilisé. Or nous avons pu voir que ces espèces étaient très certainement des cycles aromatiques issus en majeure partie de la décomposition de la chaîne aliphatique de l'acide propionique. L'espèce paramagnétique présente dans les échantillons de YAB PP est très similaire à celle des poudres de YAB synthétisées par voie sol-gel, ce serait également une molécule aromatique composée de plusieurs cycles, mais exempte de protons.



**Figure 44 : Spectres de RPE continue bande X à 80 K 40 db de poudres de YAB PP pyrolysée à 700°C puis calcinée à 740°C (courbe rouge foncé), de SG-n calcinées à 450°C (courbe noire) (a) et SG-a calcinée à 650°C (b). L'amplitude de modulation a été fixée à 2 G.**

### 3.5. Analyses RPE continues et pulsées des poudres de borate d'aluminium et de borate d'yttrium

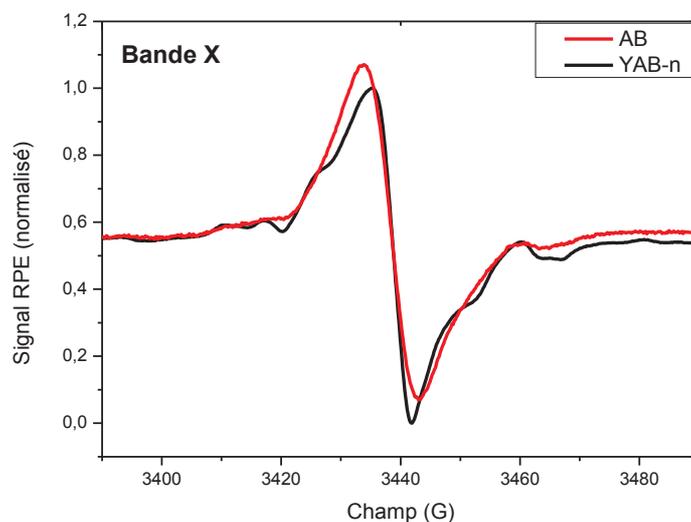
Nous avons pour finir étudié par RPE continue et pulsée les poudres de borate d'aluminium, AB, (§ 3.5.1) et de borate d'yttrium, YB (§ 3.5.2), présentées au chapitre II § 4, afin d'étudier l'influence éventuelle de la composition de la matrice vitreuse sur les centres paramagnétiques.

#### 3.5.1. Espèces radicalaires présentes dans la matrice de borate d'aluminium

##### a) Analyse de RPE continue bande X

L'échantillon de composition  $Al_4B_2O_9$  calciné à 450°C durant 2 h a été étudié en RPE continue bande X (Figure 45-a- courbe rouge). La comparaison avec l'échantillon de YAB SG-n (Figure 45-courbe noire) montre que les deux échantillons sont centrés sur la même valeur de g. Les spectres ont des formes et des largeurs similaires attestant qu'il s'agit probablement du

même type d'espèce radicalaire. Cependant, la quantité de spin présents dans l'échantillon de AB est nettement plus faible que pour le YAB SG-n, tandis que leur intensité de PL est comparable (cf. chapitre IV).



**Figure 45 : Spectres de RPE continue bande X à 290 K 20 dB d'atténuation et 5 G d'amplitude de modulation de poudres AB calcinées à 450°C (noir) et de YAB SG-n (rouge).**

### b) Analyses de RPE pulsées

Le spectre ENDOR de l'échantillon AB calciné à 450°C durant 2 h est présenté sur la Figure 46, courbe rouge. Il présente un signal de protons distants avec un pic centré à 51 MHz ainsi qu'un couplage de 3-4 MHz avec  $^{27}\text{Al}$  ou  $^{13}\text{C}$  et un épaulement entre 9,6 et 15 MHz. Un tout petit pic correspondant aux  $^{11}\text{B}$  distants est visible à 16,3 MHz. Une analyse HYSORE de cet échantillon a confirmé l'absence de forts couplages de protons (comme dans le cas du YAB PP). On retiendra donc l'absence concomitante du couplage de 10 MHz avec les protons et l'yttrium.

Ainsi, malgré l'absence d'yttrium dans le matériau, on retrouve donc des espèces paramagnétiques similaires dans les échantillons de AB et de YAB à 450°C.

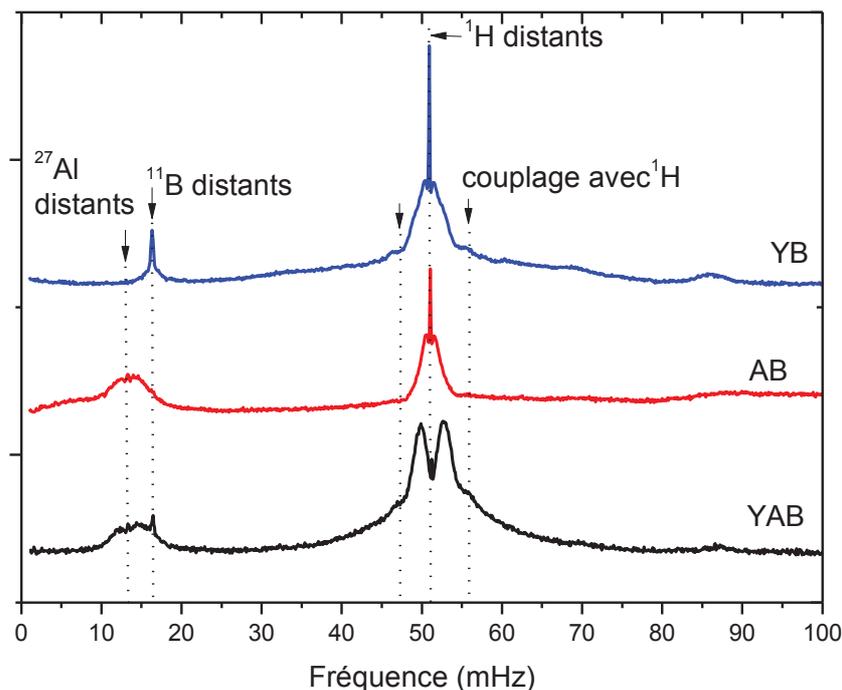


Figure 46 : Spectres ENDOR Davies de poudres de YB (bleue), AB (rouge), YAB SG-n (noire) synthétisées calcinées à 450°C.

### 3.5.2. Espèces radicalaires présentes dans la matrice de borate d'yttrium

#### a) Analyse de RPE continue bande X

D'autre part, nous avons également étudié l'échantillon de borate d'yttrium calciné à 450°C durant 2 h. Son spectre de RPE continue bande X (Figure 47, courbe rouge) est comparé à un échantillon de YAB SG-n calciné à 450°C durant 2 h (Figure 47, courbe noire). Le spectre de YB est plus structuré, néanmoins la forme des deux spectres est très similaire. Leur valeur de g est légèrement différente, il y a un écart de 0,8 G entre les deux spectres.

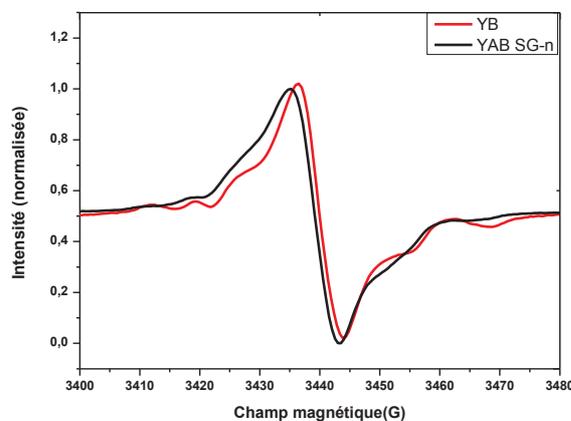


Figure 47 : Spectres de RPE continue bande X à 80 K avec 40 db de poudres calcinées à 450°C de YB (en rouge), et de YAB SG-n (en noir). L'amplitude de modulation a été fixée à 2 G.

### b) Analyses de RPE pulsée

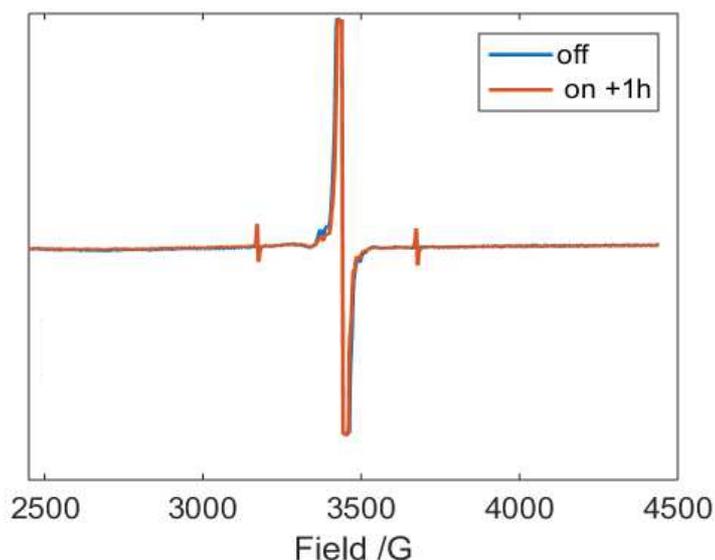
Le spectre ENDOR de l'échantillon de YB calciné à 450°C durant 2 h est présenté sur la figure 46 (courbe bleue). Il présente un signal de protons distants avec une bande centrée à 51 MHz et un épaulement de 10 MHz de large entre 45 et 55 MHz, correspondant à un couplage avec les protons. Le pic correspondant aux  $^{11}\text{B}$  distants est bien visible à 16,3 MHz. On note l'absence de signal à 13,25 MHz pour les fréquences correspondant aux noyaux d' $^{27}\text{Al}$  ou  $^{13}\text{C}$ , à la différence des spectres de YAB et de AB. Cette absence peut être attribuée au fait que cet échantillon est exempt d' $^{27}\text{Al}$ . Dans ces échantillons où le carbone  $^{13}\text{C}$  est en abondance naturelle, il peut être présent mais non détectable. Cependant, comme nous avons pu le voir par enrichissement en  $^{13}\text{C}$  des échantillons YAB, le signal augmente en présence de  $^{13}\text{C}$ . Il y a donc dans les échantillons non enrichis de YAB et de AB, des couplages avec les  $^{27}\text{Al}$  de quelques MHz, et des couplages avec les  $^{13}\text{C}$  d'une vingtaine de MHz mais en concentration extrêmement faible.

Ainsi, malgré l'absence d'aluminium dans le matériau, on retrouve donc des espèces paramagnétiques très similaires dans les échantillons de YB et de YAB. Ceci corrobore une nouvelle fois l'hypothèse d'espèces radicalaires carbonées communes à tous les échantillons indépendamment de la nature chimique de la matrice minérale.

Par ailleurs, les analyses de RPE pulsée sur les poudres de YAB SG-n ont montré la présence de couplage avec  $^{89}\text{Y}$  et d'un couplage de 10 MHz avec les  $^1\text{H}$  que l'on retrouve dans les échantillons de YB. De plus, nous avons pu voir par RMN  $^{13}\text{C}$  que le propionate reste dans la sphère de coordination de l'Y au moins jusqu'à 570°C. On peut donc se demander si l'espèce liée aux couplages de 10 MHz avec les protons est liée au couplage avec l'yttrium, et est donc absente dans les échantillons de AB.

### 3.6. Analyses de RPE continue sous excitation UV

Afin, de pouvoir relier la présence des espèces radicalaires aux propriétés de PL du matériau, nous avons étudié en RPE bande X les poudres de YAB SG-n sous irradiation dans le proche UV. Les spectres RPE de la poudre de YAB SG-n calcinée 2h à 450 °C, enregistrés avant et après 1 h d'irradiation UV sont présentés sur la Figure 48. Après 6 min d'irradiation, deux bandes sont apparues à 3173G et 3677G. Ces dernières gagnent en intensité avec le temps d'irradiation. Les deux signaux hyperfins sont séparés de 504 G. L'écart entre ces transitions RPE est caractéristique d'un électron non apparié porté par un proton,  $\text{H}\cdot$  [32]. Même s'il est délicat de conclure sur une influence de l'irradiation sur le signal central puisqu'il est saturé à cette gamme de température, on note que l'irradiation semble engendrer une légère diminution du signal central (centré à 3440G). La quantité de protons radicalaires créée étant très faible, il est difficile de faire une corrélation entre la formation d'hydrogène radicalaire et la perte d'espèce paramagnétique de g environ égal à 2,0028.



**Figure 48: Spectres RPE bande X acquis à 10 K avec une modulation d'amplitude de 5 G, d'une poudre de YAB SG-n calcinée 2h avant (courbe bleu) et après irradiation continue sous LED émettant à 365 nm via une fibre optique en silice. Les échantillons ont été éclairés avec une puissance 0,4 mW.**

Dans la littérature, des hydrogènes radicalaires ont été également identifiés dans des verres d'aluminoborates sous irradiation UV ou par rayons X [32-33]. Les hydrogènes radicalaires sont générés à 77K et seraient liés à des défauts BEC (*Boron Electron Centers*) des centres où les électrons non appariés sont portés par le bore. Il n'est fait aucune mention de luminescence pour ces verres. Pour Shkrob et coll. qui observent également des hydrogènes radicalaires dans des verres de  $B_2O_3$  et des verres de borates alcalins irradiés par rayons gamma, les  $H^\bullet$  ne sont pas liées à des défauts dans la matrice vitreuse mais sont formés par un piège à électrons créé par des protons de surface (sur des centres  $-OH_2^+$ ) [34].

Cette étude nécessiterait d'être menée avec une surface d'éclairement plus grande afin de pouvoir réellement discriminer si l'irradiation a une influence sur la ou les espèces radicalaires.

## 4. Discussions et conclusions sur l'évolution structurale et chimique des poudres d'aluminoborate au cours des traitements thermiques

### 4.1. Evolution en fonction de la température entre 70°C et 250°C

Les analyses FTIR, RMN  $^{13}C$  et ATD-ATG-SM (cf. chap II § 2.3), nous ont permis de confirmer que la résine sèche contenait de nombreux groupements hydroxylés et carbonés issus de la synthèse (alcools, propionates). Les alcools sont à l'état de trace, tandis que l'acide propionique est fortement présent. D'autre part, l'étude comparative des spectres RMN  $^{13}C$  de la résine de YAB SG-n, de l'acide propionique et d'une poudre cristalline de propionate d'yttrium a montré que l'acide propionique était complexé au sein du réseau très certainement à l'yttrium, et éventuellement à l'aluminium. Par comparaison avec les structures cristallines du propionate d'yttrium, nous proposons donc une organisation locale où l'yttrium se trouve sous forme de complexes dinucléaires avec deux ligands propionates chélatant-pontants gardant des ligands nitrato dans leurs sphères de coordination. Celles-ci peuvent être complétées avec des propionates chélatants ou pontants avec un nombre de coordination

généralement compris entre de 7 et 9. Les analyses thermiques couplées à la spectrométrie de masse montrent que les nitrates sont éliminés entre 200 et 300°C.

#### 4.2. Evolution en fonction de la température entre 450°C et 700°C

Nous distinguons l'évolution au cours de la calcination de partie organique (§4.2.1) et de la partie minérale (§4.2.3).

##### 4.2.1. Partie organique

Les spectres RMN  $^{13}\text{C}$  des poudres de YAB SG-n calcinées entre 450°C et 500°C (§2.3.2. Figure 7-a et b) présentent de nombreux groupements carbonés en accord avec les pertes simultanées de  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CO}_2$  issues de la combustion des groupements organiques caractérisées par ATD-TG-SM (cf. chap 2). La combustion des groupements carbonés entraîne la formation de groupements aromatiques. D'après les analyses RMN  $^{13}\text{C}$  (§2.3.1), la quantité de carbone aromatique augmente avec la température de calcination entre 450 et 500°C en accord avec la coloration des poudres. Ces centres colorés sont présents lorsque les poudres sont les plus luminescentes, puis les poudres s'assombrissent et deviennent complètement noires vers 570°C dû à la formation de carbone pyrolytique. On retrouve ce carbone pyrolytique sous forme de traces jusqu'à haute température (700°C, Figure 6-c).

La bande des carboxylates présente le même déplacement chimique après séchage à 70°C (figure 5-d) et après recuit à 450°C (figure 7-a), indiquant qu'une partie des propionates sont conservés au cours du recuit. Les carboxylates conservent leur mode de coordination et restent complexés à l'yttrium.

Les analyses RMN  $^{13}\text{C}$  de la poudre de YAB SG-n synthétisée avec de l'acide propionique enrichi en  $^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_2\text{H}_5^{13}\text{CO}_2$ , § 2.3.3) calcinée entre 450°C et 570°C ont montré que la décomposition du groupement carboxylate n'induisait pas la formation de carbones aromatiques. La formation des carbones aromatiques est donc induite pas la décomposition des groupements aliphatiques.

D'autre part, les caractérisations RPE de la poudre de YAB SG-n synthétisée avec de l'acide propionique enrichi en  $^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_2\text{H}_5^{13}\text{CO}_2$ ), montrent la présence de  $^{13}\text{C}$  du groupement carboxylate dans l'environnement des espèces paramagnétiques dans l'échantillon calciné à 450°C (§3.2.3). De la même manière, des échantillons synthétisés avec de l'acide propionique dont la chaîne aliphatique est deutérée ( $\text{C}_2\text{D}_5\text{CO}_2$ ) (§ 3.2.1) ou totalement enrichi en  $^{13}\text{C}$  ( $^{13}\text{C}_2\text{H}_5^{13}\text{CO}_2$ ) (§3.2.4), ont permis de montrer la présence de centres paramagnétiques dans l'environnement des protons et des carbones provenant de la chaîne aliphatique. Or la chaîne aliphatique se décompose en induisant la formation de groupements aromatiques. De plus, l'influence caractéristique de l'enrichissement en  $^{13}\text{C}$  sur les spectres de RPE continue montre que les espèces paramagnétiques sont des espèces aromatiques. Cette hypothèse est corroborée par la présence des bandes rotations centrées autour de la bande des aromatiques dans le spectre RMN  $^{13}\text{C}$  de l'échantillon calciné à 500°C (figure 7-b), attestant bien de la présence de groupements aromatiques paramagnétiques.

La comparaison avec les spectres RPE de poudres de YAB synthétisées par voie sol-gel tout alcoxyde a montré que les espèces radicalaires étaient de natures similaires indépendamment du précurseur d'yttrium (§.3.3). Toutefois, les couplages avec les protons semblent bien moins

marqués dans les échantillons synthétisés avec l'alcoxyde, signifiant qu'il doit y avoir peu de protons dans l'espèce paramagnétique. En cela, elle est similaire à celle caractérisée pour les échantillons synthétisés par la voie PP. En effet, l'espèce radicalaire semble de nature légèrement différente mais également de type aromatique (§ 3.4.). De plus, il semble y avoir une corrélation directe entre l'intensité de PL et les propriétés de luminescence des poudres.

Par ailleurs, on retrouve également dans les poudres de AB et de YB le même type d'espèces radicalaires que dans les échantillons de YAB SG-n (§3.5) à 450°C. Néanmoins, nous avons pu voir par analyses RPE ENDOR que l'échantillon de AB présentait peu de couplages avec les protons. Or, les analyses thermiques de poudres d'aluminoborate ont montré que les verres contenaient très peu de résidus carbonés (cf. Chapitre II §4.1.), comme l'atteste la couleur blanche persistante des poudres de AB au cours de la calcination. En effet, les poudres AB ne semblent pas former de carbone pyrolytique (cf. Chapitre II §4.1.). D'autre part, dans les poudres YB, nous avons observé la formation de quelques grains noirs (carbone pyrolytique) au cours de la calcination (cf. Chapitre II § 4.2.). Nous avons montré par caractérisation RMN <sup>13</sup>C que les poudres YB contiennent des groupements aromatiques (§2.3.2).

On peut ainsi émettre l'hypothèse qu'il y a au sein des poudres luminescentes synthétisées par voie sol-gel, deux types de résidus aromatiques pouvant être également des espèces radicalaires : des résidus aromatiques favorables à la PL (avec un nombre faible de cycles) et des résidus carbonés de type pyrolytique (absorbant dans le visible). Ces premiers semblent majoritaires dans les échantillons synthétisés par voie PP.

Ainsi dans les poudres AB, on aurait la présence du premier type de résidu qui ne noircit pas car éliminé plus rapidement avec une PL blanche bleutée. Les résidus carbonés liés plus longtemps à l'yttrium (dans les poudres YAB et YB), conduisent à la formation de ces deux types de résidus qui permettent l'élargissement bathochrome des spectres d'émission avant un noircissement trop important.

On observe également de faibles traces de CO<sub>2</sub> qui reste piégé au sein des grains, comme nous avons pu le détecter par spectroscopie FTIR (§ 2.2.2).

#### **4.2.2. Partie minérale**

La caractérisation par diffraction des RX sur poudres de YAB SG a montré que les premières phases cristallines qui apparaissent à hautes T<sub>cal</sub> (à partir de 750°C) sont Al<sub>4</sub>B<sub>2</sub>O<sub>9</sub>, (Y,Al)BO<sub>3</sub> et YBO<sub>3</sub> puis YAl<sub>3</sub>(BO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. L'organisation locale de la phase amorphe est généralement proche de celle des premières phases qui cristallisent (Al<sub>4</sub>B<sub>2</sub>O<sub>9</sub>, (Y,Al)BO<sub>3</sub>). L'analyse par la Fonction de Distribution de Paires a montré que l'ordre local d'une poudre amorphe luminescente de borate d'aluminium de composition Al<sub>4</sub>B<sub>2</sub>O<sub>9</sub>, synthétisée par voie SG (recuite à 450 et 650°C), est comparable à celui de la phase cristalline correspondante (§ 2.5). Ainsi, la distance moyenne du pic de coordination de l'aluminium est très légèrement supérieure à celle de l'oxyde cristallin Al<sub>4</sub>B<sub>2</sub>O<sub>9</sub>, indiquant que la phase amorphe comporte encore un grand nombre de ligands hydroxo. Les premières distances Al...Al vont de 2,6 à 3,5 Å, et la dispersion des distances est facilitée par la présence de groupements BO<sub>3</sub> et BO<sub>4</sub> dans la sphère de coordination des atomes d'aluminium. On peut donc suggérer que l'ordre local dans la poudre amorphe de borate d'aluminium s'organise en un réseau tridimensionnel avec des cycles Al-O(H)-Al et/ou Al-O(H)-B de différentes tailles. Nous proposons ainsi pour les poudres de YAB SG, en relation avec les analyses RMN <sup>13</sup>C (§2.2.2), une organisation locale de la matrice

aluminoborate proche de la structure  $Al_4B_2O_9$ . L'yttrium s'insère dans cette matrice par liaisons Y-O-Al ou Y-O-B restant à la fois complexé par la fonction carboxylate du propionate au-delà de 500°C. Ainsi les propionates conservés dans la sphère de coordination de l'yttrium jusqu'à haute température conduisent à la formation des résidus carbonés aromatiques puis pyrolytiques, certaines de ces espèces favorisant la luminescence des poudres.

Par ailleurs, comme il a été dit dans le chapitre II, les poudres sont constituées de grains de différentes tailles (allant de quelques  $\mu m$  à 150  $\mu m$  en moyenne). Ce sont les grains les plus gros qui montrent un noircissement important. Ainsi le réseau YAB forme un réseau dense très connecté piégeant les espèces organiques plus fortement retenues en présence d'yttrium. Il est donc nécessaire de travailler avec une dispersion en taille de grains la plus faible possible (taille d'environ 5  $\mu m$ ) afin d'avoir un avancement contrôlé de la calcination. Ce contrôle devrait permettre une homogénéisation de la nature des espèces radicalaires qui évoluent avec la température. A contrario, la dispersion de la taille des grains favorise avec l'avancement de la réaction de calcination, la présence simultanée des espèces radicalaires qui sont favorables et défavorables à la PL.

#### **4.3. Evolution en fonction de la température au-delà de 700°C**

A partir de 750°C, d'après les analyses DRX sur les poudres de YAB SG-n (§2.4), les phases cristallines  $Al_4B_2O_9$ ,  $(Y,Al)BO_3$  et  $YBO_3$  puis  $YAl_3(BO_3)_4$  se forment après la transition vitreuse. A partir de 1000°C, la phase  $Al_{18}B_4O_{33}$  se forme. D'autre part, les analyses ATD-ATG (chapitre II §2), ont montré un dernier départ de  $CO_2$  à 1045°C. Les derniers résidus de carbone piégé au sein des grains se décomposent donc à 1045°C avec la cristallisation de la phase  $Al_{18}B_4O_{33}$ .

## Bibliographie

- [1] M. Nasui, T. Petrisor Jr., R.B. Mos, A. Mesaros, R.A. Varga, B.S. Vasile, T. Ristoiu, L. Ciontea, and T. Petrisor. Synthesis, crystal structure and thermal decomposition kinetics of yttrium propionate. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 106:92 – 98, 2014.
- [2] N. B. Colthup, L. H. Daly, and S. E. Wiberley. *Introduction to infrared and Raman spectroscopy*. Academic Press, 1964.
- [3] F. Touati, N. Gharbi, and H. Zarrouk. Elaboration et caractérisation de gels hybrides à base d'aluminium. *Journal of Solid State Chemistry*, 119(2):319 – 323, 1995.
- [4] Y. Wakui, K. Takahashi, Y. J. Shan, K. Tezuka, H. Imoto, S. Hosokawa, N. Shinozaki, M. Ando, and H. Maekawa. Study on effects of carbon impurities and oxygen vacancies in amorphous alumina phosphor prepared via a solution method. *Journal of Luminescence*, 157:137–142, 2015.
- [5] S. Grandi, C. Tomasi, V. Cassinelli, L. Cucca, A. Profumo, P. Mustarelli, and C. Balduini. SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> xerogels: The problem of boron leaching. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 358(14):1631 – 1637, 2012.
- [6] D. Mazza, M. Vallino, and G. Busca. Mullite-type structures in the systems Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Me<sub>2</sub>O (Me = Na, K) and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Journal of the American Ceramic Society*, 75(7):1929–1934, 1992.
- [7] M. Okuno, N. Zotov, M. Schmucker, and H. Schneider. Structure of SiO<sub>2</sub> -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses: Combined X-ray diffraction, IR, Raman studies. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 351:1032–1038, 2005.
- [8] F. C. Romo, A. de J. M. Ramírez, A. G. Murillo, M. G. Hernández, D. J. Vigueras, and G. Febles. Sol-gel synthesis of Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> co-doped Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> scintillating nanopowders. *Int. J. Mater. Res.*, 103:1244–1250, 2012.
- [9] L.F. Liao, C.F. Lien, D.L. Shieh, M.-T. Chen, and J.-L. Lin. FTIR Study of Adsorption and Photoassisted Oxygen Isotopic Exchange of Carbon Monoxide, Carbon Dioxide, Carbonate, and Formate on TiO<sub>2</sub>. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106(43):11240–11245, 2002.
- [10] V F Guimarães, L. J. Q Maia, I. Gautier-Luneau, C. Bouchard, A. C. Hernandez, F. Thomas, A. Ferrier, B. Viana, and A. Ibanez. Toward a new generation of white phosphors for solid state lighting using glassy yttrium aluminoborates. *J. Mater. Chem. C*, 3:5795–5802, 2015.
- [11] T. Yamaji, T. Saito, K. Hayamizu, M. Yanagisawa, O. Yamamoto, N. Wasada, K. Someno, S. Kinugasa, K. Tanabe, T. Tamura, and J. Hiraishi. Spectral database for organic compounds. [http://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/cre\\_index.cgi](http://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/cre_index.cgi).
- [12] Harald Günther. *NMR Spectroscopy : Basic Principles, Concepts and Applications in Chemistry*. John Wiley & Sons, 2013.
- [13] N. Hémono, J. Rocherullé, M. Le Floch, B. Bureau, and P. Bénard-Rocherullé. Synthesis, characterization and devitrification behaviour of an yttrium containing boroaluminate glass. *Journal of Materials Science*, 41(2):445–453, 2006.

- [14] H. Deters, J. F. de Lima, C. J. Magon, A. S. S. de Camargoac, and H. Eckert. Structural models for yttrium aluminium borate laser glasses: NMR and EPR studies of the system  $(Y_2O_3)_{0.2}-(Al_2O_3)_x-(B_2O_3)_{0.8-x}$ . *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13:16071–16083, 2011.
- [15] K. C. Mishra, B. G. Deboer, P. C. Schmidt, I. Osterloh, M. Stephan, V Eyert, and K. H. Johnson. Electronic structures and nature of host excitation in borates. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 102(12):1772–1782, 1998.
- [16] G. Chadeyron, M. El Ghozzi, R. Mahiou, A. Arbus, and J. C. Cousseins. Revised structure of the orthoborate  $YBO_3$ . *Journal of Solid State Chemistry*, 128:261–266, 1997.
- [17] E. L. Belokoneva, A. V. Azizov, N. I. Leonyuk, M. A. Simonov, and N. V. Belov. Crystal structure of  $YAl_3(BO_3)_4$ . *Journal of Structural Chemistry*, 22(3):476–478, 1981.
- [18] R.X. Fisher, V. Kahlenberg, D. Voll, K. J.D. MacKenzie, M. E. Smith, B. A. Schnetger, H.-J. Brumsack, and H. Schneider. Crystal structure of synthetic  $Al_4B_2O_9$ : A member of the mullite family closely related to boralsilite. *American Mineralogist*, 93:918–927, 2008.
- [19] R. D. Shannon and C. T. Prewitt. Effective ionic radii in oxides and fluorides. *Acta Cryst.*, B25:925–946, 1969.
- [20] International tables for crystallography, 2006. p692.
- [21] B. Winkler, V. Milman, B. Hennion, M.C. Payne, M-H Lee, and J.S Lin. Ab initio total energy study of brucite, diaspore and hypothetical hydrous wadsleyite. *Physics and Chemistry of Minerals*, 22(7):461–467, 1995.
- [22] H. Saalfeld and M. Wedde. Refinement of the crystal structure of gibbsite,  $Al(OH)_3$ . *Zeitschrift fuer Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie*, 139:1129–135, 1974.
- [23] G.D. Gatta, N. Rotiroti, M. Fisch, and T. Armbruster. Stability at high pressure, elastic behavior and pressure-induced structural evolution of " $Al_5BO_9$ ", a mullite-type ceramic material. *Physics and Chemistry of Minerals*, 37:227–236, 2010.
- [24] V. F. Guimarães. *Preparation and characterization of yttrium alumino-borate powders for the development of a new generation of phosphors for lighting*. PhD thesis, Université de Grenoble, Institut Néel - CNRS - Grenoble - France, 2012.
- [25] S. Duber and A. B. Wiećkowski. E.p.r. study of molecular phases in coal. *Fuel*, 61(5):433 – 436, 1982.
- [26] A.B. Wickowski, W. Wojtowicz, and B. Pilawa. EPR characteristics of petrographically complex coal samples from durain and clarain. *Fuel*, 79(9):1137 – 1141, 2000.
- [27] Y.-M. Frapart G. Blondin. La résonance paramagnétique électronique. *L'actualité chimique*, 7:112–124, 1996.
- [28] K. H. Wu, Y. S. Lai, C. C. Shih, G. P. Wang, and C. C. Yang. An EPR investigation of conductive polyaniline-poly(methyl methacrylate-co-acrylic acid) blends. *Polymer Composites*, 29(8):902–905, 2008.

- [29] D. L. Griscom, P. C. Taylor, D. A. Ware, and P. J. Bray. ESR studies of lithium borate glasses and compounds gamma irradiated at 77k: Evidence for a new interpretation of the trapped hole centers associated with boron. *The Journal of Chemical Physics*, 48(11):5158–5173, 1968.
- [30] G. Kordas. Equivalent exploitation of four-pulse one-dimensional ESEEM and HYSCORE spectroscopies for the elucidation of BOHC defects in borate glasses supported by quantum mechanical calculations. *Phys. Rev. B*, 68:024202, Jul 2003.
- [31] D. L. Griscom, G. H. Sigel, and R. J. Ginther. Defect centers in a pure silica core borosilicate clad optical fiber: ESR studies. *Journal of Applied Physics*, 47(3):960–967, 1976.
- [32] W. M. Pontuscka, S. Isotani, A. Piccini, and N. V. Vugman. EPR and Kinetic Studies of Hydrogen Centers in Aluminoborate Glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, 65(10):519–523, 1982.
- [33] W.M. Pontuschka, S. Isotani, and A. Piccini. Optical and Thermal Bleaching of X-Irradiated Barium Aluminoborate Glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, 70(1):59–64, 1987.
- [34] I. A. Shkrob, Boris M. Tadjikov, and A. D. Trifunac. Magnetic resonance studies on radiation-induced point defects in mixed oxide glasses. I. spin centers in B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and alkali borate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 262(1–3):6 – 34, 2000.

# Chapitre IV : Caractérisations de la luminescence

## 1. Introduction

Dans ce chapitre sont détaillées les caractérisations des propriétés de luminescence des différentes poudres d'aluminoborates. Tout d'abord, les propriétés d'absorption et d'émission des poudres synthétisées avec le nitrate d'yttrium (YAB SG-n) ou avec l'alcoxyde d'yttrium (YAB SG-a) sont présentées et comparées. Les propriétés d'absorption et d'émission des poudres de YAB SG sont ensuite comparées à celles du YAB synthétisé par voie PP ainsi qu'à celles des poudres de borate d'aluminium et de borate d'yttrium, afin d'établir des corrélations au niveau des propriétés d'émission de photoluminescence (PL). Ensuite, les caractéristiques de luminescence résolue en temps des différents échantillons ont été étudiées. Pour finir, le phénomène de luminescence persistante a été caractérisé par des mesures de luminescence stimulée thermiquement.

## 2. Caractéristiques de PL des poudres de YAB SG

Les matériaux photoluminescents sont excités sous absorption d'un rayonnement électromagnétique et peuvent se désexciter par voie radiative. Les phénomènes d'absorption, d'excitation et d'émission de nos matériaux ont été étudiés. Le spectre d'absorption représente l'énergie totale absorbée par le composé. On le différencie du spectre d'excitation qui représente la partie de l'énergie absorbée conduisant à la luminescence. Les spectres d'émission sont la composante radiative du phénomène de désexcitation. Une partie de la désexcitation peut aussi avoir lieu sous forme non-radiative par émission de phonons par exemple.

### 2.1. Caractérisations des propriétés de PL des poudres YAB SG-n et YAB SG-a

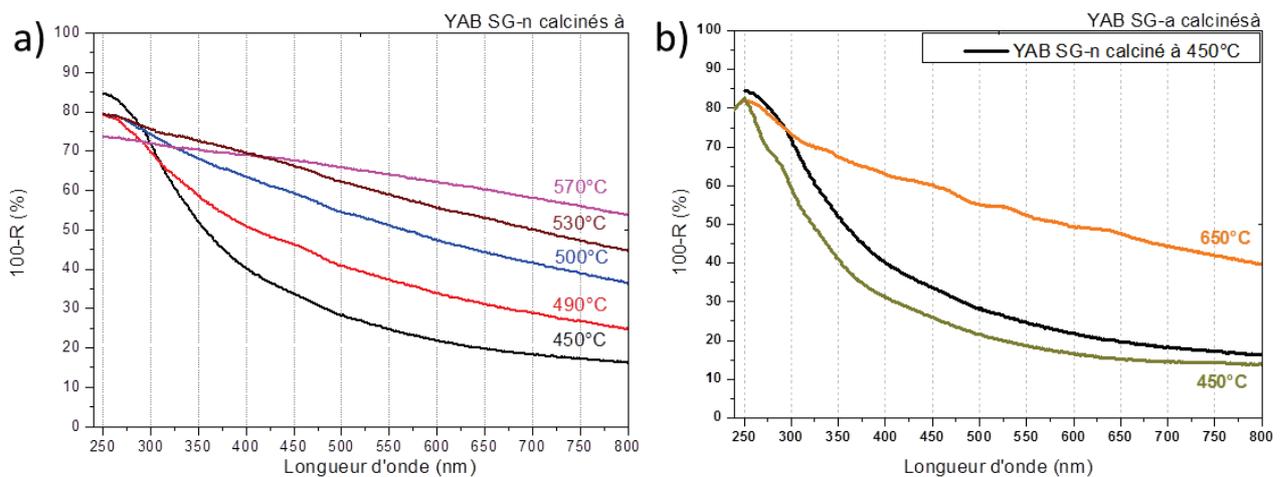
En vue d'améliorer l'homogénéité des poudres de YAB SG-n et leurs propriétés de PL, nous avons synthétisé des poudres avec un alcoxyde d'yttrium en substitution du nitrate d'yttrium (Chapitre II § 3). Dans cette première partie, les propriétés optiques des poudres de YAB SG-n calcinées entre 450°C et 570°C et de YAB SG-a calcinées à 450°C et 650°C sont comparées grâce aux mesures de réflectance diffuse (§ 2.1.1.), aux spectres d'émission (§2.2.2), aux mesures de rendement quantique (§2.2.3) et de colorimétrie (§2.2.4). Pour finir, les propriétés d'émission en fonction de la longueur d'onde d'excitation sont présentées (§2.2.5).

### 2.1.1. Spectres de réflectance diffuse des poudres YAB SG-n et YAB SG-a

L'interaction entre la poudre et le faisceau lumineux conduit à des phénomènes d'absorption, de diffusion, de réflexion et de réfraction. La lumière renvoyée par réflexion diffuse est émise dans l'hémisphère entourant l'échantillon. On appelle réflectance diffuse la mesure de l'intensité de réflexion diffuse normalisée par l'intensité d'un standard de réflexion totale sur la gamme de longueurs d'onde étudiée. Elle dépend des caractéristiques optiques de l'échantillon : l'indice de réfraction, le coefficient d'absorption, la taille et la morphologie des grains, l'état de surface. La mesure du spectre de réflectance diffuse permet ainsi de caractériser de manière indirecte les propriétés d'absorption des matériaux pulvérulents [1]. Le montage expérimental est décrit en annexe 5.

La Figure 1-a présente les spectres de réflectance diffuse des échantillons de YAB SG-n calcinés 2h à 450°C, 490°C, 500°C, 530°C et 570°C. Les spectres sont présentés en 100-R (%), où R représente la réflectance diffuse, ces valeurs sont proportionnelles à l'absorption. La poudre recuite à 450°C, qui présente la couleur la plus claire, absorbe peu dans le visible ( $17\% \leq 100-R_{\text{visible}} \leq 36\%$ ) et nettement plus dans le proche UV à partir de 350 nm ( $50\% \leq 100-R_{350-250\text{ nm}} \leq 85\%$ ). Ce profil de réflectance est souhaité : une forte absorption dans le proche UV combinée à une faible absorption dans le visible. D'autre part, la poudre recuite à 490°C présente également un profil de réflectance convenable, avec cependant une absorption plus marquée pour les longueurs d'ondes visibles combinée à une absorption moins importante dans le proche UV ( $52\% \leq 100-R_{400-250\text{ nm}} \leq 80\%$ ).

Les poudres recuites à plus hautes températures absorbent nettement plus dans le visible ( $50\% \leq 100-R_{\text{visible}} \leq 70\%$ ). A partir de 500°C, les poudres ont une teinte nettement plus sombre, il y a peu de différence entre l'absorption dans le proche UV et le visible ( $50\% \leq 100-R_{750-250\text{ nm}} \leq 75\%$ ). Enfin, la poudre recuite à 570°C, qui est quasiment noire, a un profil d'absorption quasi linéaire ( $60\% \leq 100-R_{750-250\text{ nm}} \leq 75\%$ ). Comme nous avons pu le montrer dans le chapitre III par analyses RMN du  $^{13}\text{C}$ , la couleur noire des poudres est due à la présence de carbones aromatiques (carbone pyrolytique).



**Figure 1 : Spectres de réflectance diffuse des échantillons de YAB SG-n calcinés de 450°C à 570°C durant 2 h (a), et de YAB SG-a calcinés à 450°C et 650°C durant 1 h, comparés à une poudre de YAB SG-n calcinée à 450°C-2h (courbe noire) (b).**

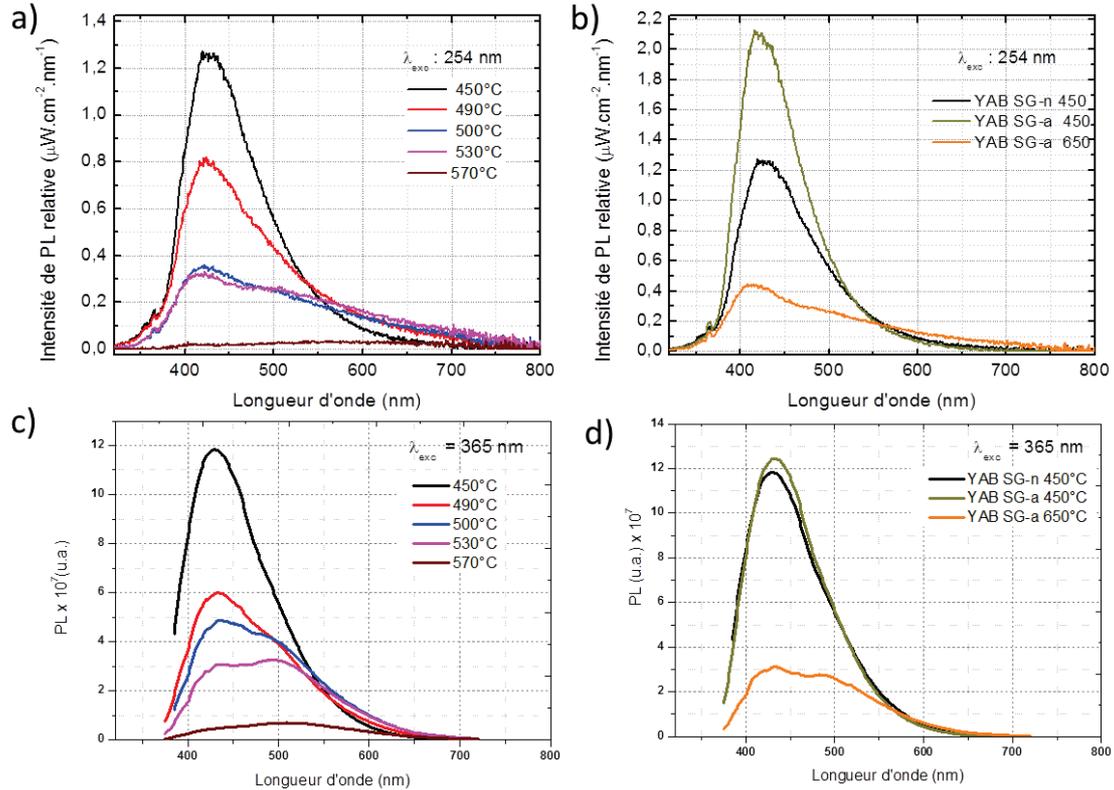
La Figure 1-b présente les spectres de réflectance diffuse des échantillons de YAB SG-a calcinés 2h à 450°C et 650°C. Les spectres sont comparés avec l'échantillon de YAB SG-n recuit à 450°C. La poudre recuite à 450°C a un profil similaire à celui de la poudre synthétisée par voie SG-n : peu d'absorption dans le visible et une absorption intense à partir de 350 nm ( $15 \% \leq 100-R_{750-250 \text{ nm}} \leq 85 \%$ ). La poudre recuite à 650°C présente un profil d'absorption moins favorable, linéairement croissant avec la diminution de la longueur d'onde et avec un plus faible écart d'absorption entre les domaines visible et proche UV ( $45 \% \leq 100-R_{750-250 \text{ nm}} \leq 80 \%$ ). La couleur de la poudre est assez foncée ce qui entraîne une forte absorption dans le visible.

En conclusion, les poudres de YAG SG-n et YAG SG-a présentent les mêmes évolutions. Pour une calcination à 450°C, le profil d'absorption directement lié à la réflectance diffuse est très favorable pour les applications d'éclairage visées : une forte absorption dans le proche UV combinée à une faible absorption dans le visible. Cependant, l'absorption ne devient très forte qu'au-dessous de 350 nm. Pour des températures de calcination plus élevées ( $490^\circ\text{C} \leq T_{\text{cal}} \leq 650^\circ\text{C}$ ), on observe progressivement une légère diminution de l'absorption dans le proche UV associée à une augmentation plus marquée de l'absorption dans le visible. Ceci est dû à la formation de carbone pyrolytique qui s'accompagne d'une couleur plus foncée des poudres.

### ***2.1.2. Spectres d'émission des poudres de YAB SG-n et YAB SG-a sous excitation à 254 nm et 365 nm***

Les spectres d'émission des poudres ont été mesurés sous excitation à 254 nm (lampe Hg basse pression avec filtre passe-bande centré à 254 nm) et à 365 nm (lampe Xénon puis de monochromateurs permettant la dispersion spectrale). Les conditions expérimentales sont précisées en annexe 5. 254 nm correspond à un maximum d'excitation des poudres tandis que l'excitation à 365 nm est représentative d'une excitation par LED dans le proche UV.

Les spectres d'émission des poudres de YAB SG-n calcinées 2 h entre 450°C et 570°C sont présentés sur la Figure 2-a et c. Comme nous avons pu le voir dans le chapitre II, les échantillons présentent de larges bandes d'émission. Les différentes bandes d'émission s'élargissent lorsque la température de recuit augmente grâce à l'apparition de nouveaux maxima. Après une calcination à 450°C, la bande d'émission est la plus intense et est centrée vers 425 nm pour une excitation à 254 nm, et 430 nm pour une excitation à 365 nm. Après une calcination à 470 - 490°C, la bande s'élargit avec l'apparition d'un nouveau maximum vers 500 nm. Ainsi l'émission PL est plus étendue sur l'ensemble du spectre visible. Pour des calcinations entre 500°C et 530°C, un nouveau maximum apparaît vers 550 nm tandis que l'intensité de la bande centrée dans le bleu (vers 430 nm) diminue fortement. Enfin, l'émission des poudres de YAB SG-n calcinées à 570°C est pratiquement nulle.



**Figure 2 : Spectres d'émission pour une excitation à 254 nm des échantillons de YAB SG-n calcinés de 450°C à 570°C durant 2 h (a) et de YAB SG-a calcinés à 450°C et 650°C durant 1 h, comparés une poudre de YAB SG-n calcinée à 450°C-2h (courbe noire) (b). Les mêmes échantillons ont été excités à 365 nm (c et d). Les mesures ont été effectuées avec le spectrophotomètre n°2 (a et b) et 3 (c et d) (dispositifs décrits en annexe 5).**

Les spectres d'émission des poudres de YAB SG-a calcinées 2 h à 450°C et 650°C sont présentés sur la Figure 2-b et d. On retrouve les mêmes bandes d'émission que pour les échantillons synthétisés avec le précurseur nitrate d'yttrium : des larges bandes d'émission de PL avec un maximum à 425 nm (pour  $\lambda_{exc} = 254$  nm et 430 nm pour  $\lambda_{exc} = 365$  nm) pour une calcination à 450°C. Avec l'augmentation de la température de calcination, on observe un élargissement spectral grâce à l'apparition de nouveaux maxima à 500 nm et 550 nm. Les mêmes centres luminescents semblent donc être mis en jeu quel que soit la nature du précurseur d'yttrium, nitrate ou alcoxyde. Cependant, la voie de synthèse tout alcoxyde, SG-a, permet de conserver de la PL jusqu'à plus haute température de recuit.

### 2.1.3. Rendements quantiques des poudres YAB SG-n et YAB SG-a

La mesure du rendement quantique interne permet de caractériser la capacité d'un matériau luminescent à réémettre de manière radiative les photons qu'il a absorbés. Le rendement quantique interne se définit comme le rapport entre la quantité de photons émis et la quantité de photons absorbés. Les rendements quantiques internes ( $QY_i$ ) ont été mesurés en réflexion à l'aide d'une sphère d'intégration recouverte de  $BaSO_4$  (méthode décrite en annexe 5). Les mesures ont été réalisées sous excitation par une LED commerciale à 365 nm pour se rapprocher des conditions d'un dispositif d'éclairage. Les poudres de YAB SG-n calcinées à

différentes températures entre 450°C et 570°C, ainsi que les poudres de YAB SG-a calcinées à 450°C et 650°C sont présentées dans le Tableau 1.

**Tableau 1 : Rendement quantique interne des poudres en fonction de la température de recuit pour des poudres de YAB SG-n et YAB SG-a pour une excitation à 365 nm.**

Température de recuit (°C)	Rendement quantique interne (%± 5 %)	
	YAB SG-n	YAB SG-a
450	20	25
490	17	-
500	16	-
530	8	-
570	2	-
650	-	7

Le rendement quantique interne maximum des poudres de YAB SG-n est de **20 % ± 5 %** pour une calcination à 450°C. Une diminution progressive du rendement quantique interne est observée pour des recuits à plus hautes températures : 490°C ( $QY_i = 17\%$ ), 500°C ( $QY_i = 16\%$ ), 530°C ( $QY_i = 8\%$ ) et 570°C ( $QY_i = 2\%$ ). Ces mesures sont en adéquation avec les mesures d'émission et d'absorption des poudres. En effet, avec l'augmentation de température de calcination, nous avons pu observer une diminution de l'intensité d'émission (Figure 2) conjointe avec une augmentation de l'absorption dans le visible (Figure 1), qui doit ainsi être directement associée à une réabsorption significative de la PL. On retrouve le même comportement dans les poudres synthétisées par voie tout alcoxyde : le  $QY_i$  est de **25 % ± 5 %** pour une calcination à 450°C et de  $QY_i = 7\% \pm 5\%$  après calcination à 650°C. Le rendement des poudres pour les deux voies de synthèse : YAB SG-n et YAB SG-a est du même ordre de grandeur. Malgré une meilleure homogénéité des poudres de YAB SG-a, les propriétés de PL des poudres ne sont pas fortement exaltées. Les mécanismes de luminescence, et chemins de désexcitation non-radiatifs, semblent identiques associant les mêmes centres émetteurs.

Toutefois, suite à ces premiers travaux d'élaboration de luminophores d'aluminoborates d'yttrium par voie sol-gel, des marges de progressions prometteuses peuvent être envisagées. En effet, comme nous l'avons présenté au chapitre II (§ 2.2.5), les poudres étudiées ici ont été synthétisées avec un reflux de 20 h. Ainsi, une poudre de YAB SG-n synthétisée avec 2 h de reflux, avec un taux d'hydrolyse,  $h = 0,3$  et calcinée à 490°C présente un rendement de **31 % ± 5 %**. Comme nous l'avons vu dans le chapitre II, la réduction de la durée du reflux entraîne des réactions de condensation moins avancées. Celles-ci conduisent à la formation d'un réseau aluminoborate moins interconnecté qui réduit la formation de carbone pyrolytique, et donc la réabsorption de PL. Ainsi, bien que les  $QY_i$  de YAB SG-n soient pour l'instant relativement modestes, ce dernier échantillon montre que des améliorations significatives sont possibles en jouant sur les conditions de synthèse : nature des précurseurs, conditions de reflux, taux d'hydrolyse, compositions chimiques (nature des cations modificateurs de réseau vitreux).

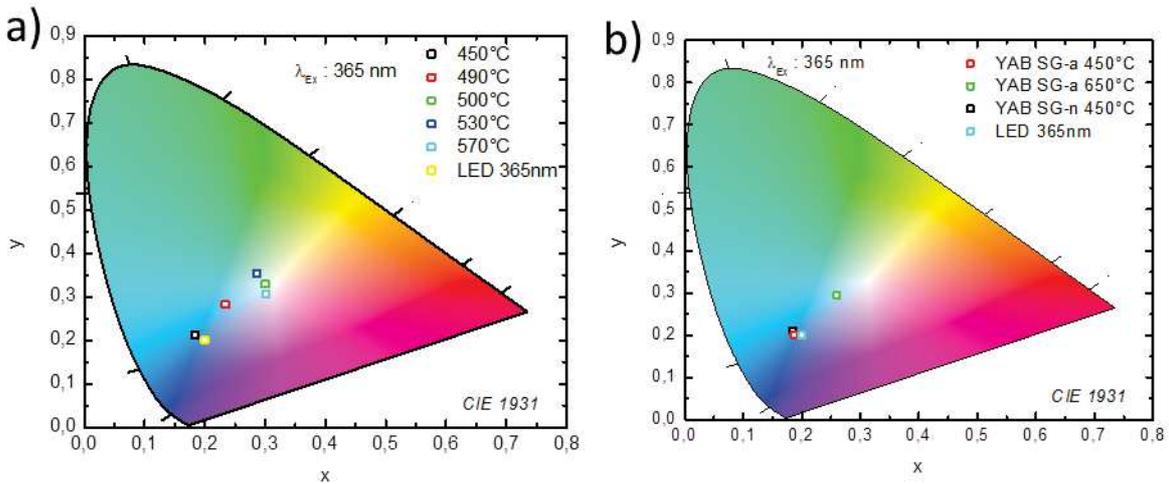
#### **2.1.4. Mesures de colorimétrie des poudres de YAB SG-n et YAB SG-a**

Les coordonnées colorimétriques des poudres ont été calculées à l'aide du logiciel AvaSoft-Basic® à partir des spectres d'émission des poudres irradiées à 365 nm (mesure en réflexion).

L'œil étant sensible aux rayonnements électromagnétiques compris entre 380 nm et 780 nm [2], la colorimétrie des émissions de PL a donc été mesurée pour cette gamme spectrale. D'autre part, la bande d'émission de la LED excitatrice est très étroite (365 nm  $\pm$  20 nm, voire spectre d'émission de la LED en annexe 5, figure 7). Les coordonnées colorimétriques ont été calculées pour l'émission globale correspondant à la superposition de l'émission bleue de la LED avec celle du luminophore. Le dispositif de mesure est présenté en annexe 5.

Les coordonnées trichromatiques des poudres de YAB SG-n calcinées entre 450°C et 570°C ont été mesurées (Figure 3-a). La poudre calcinée à 450°C a des coordonnées chromatiques correspondant à une émission bleue ( $x = 0,184$  et  $y = 0,211$ ). Ces coordonnées sont très proches de celles de la LED ( $x = 0,2$  ;  $y = 0,2$ ). Après calcination à 490°C, la couleur de l'émission de PL est blanche bleutée ( $x = 0,234$  et  $y = 0,282$ ). L'émission des poudres après une calcination à 500°C ( $x = 0,3$  et  $y = 0,329$ ), à 530°C ( $x = 0,286$  et  $y = 0,354$ ) et à 570°C ( $x = 0,302$  et  $y = 0,306$ ) est blanche, proche de celle du blanc défini par  $x = 0,33$  et  $y = 0,33$  [3].

Les coordonnées trichromatiques des poudres de YAB SG-a ont également été mesurées (Figure 3-b). La poudre recuite à 450°C présente une émission bleue ( $x = 0,187$  et  $y = 0,201$ ), très proche de celle de la poudre de YAB SG-n calcinée à 450°C ( $x = 0,184$  et  $y = 0,211$ ). Après recuit à 650°C, la couleur de l'émission de PL est blanche légèrement bleutée ( $x = 0,26$  et  $y = 0,296$ ). Cette dernière couleur s'explique par la faible émission des poudres. Les coordonnées trichromatiques sont donc fortement influencées par l'émission de la LED, qui favorise la composante bleue.



**Figure 3 : Diagramme trichromatique xy (CIE 1931) des poudres excitées à 365 nm YAB SG-n calcinées de 450°C à 570°C durant 2 h (a) et de poudres YAB SG-a calcinées à 450°C et 650°C durant 1 h, comparées à une poudre de YAB SG-n calcinée à 450°C-2h (courbe noire) (b). L'émission de la LED seule est également représentée.**

Les températures de couleur ont été calculées à partir des coordonnées chromatiques ( $x,y$ ) avec le logiciel en libre accès, *LED calculator* [4]. Pour les poudres calcinées à 450°C et 490°C ainsi qu'à 650°C (due à la faible émission de la poudre, le spectre d'émission est donc fortement influencé par l'émission de la LED), les températures de couleur sont supérieures à 10000 K. Pour les poudres calcinées à 500°C et 530°C, les températures de couleur sont comprises entre 7200 K et 7700 K. Ces températures sont trop élevées pour une application courante dans l'éclairage où les températures sont généralement comprises entre 6000 K (pour une lumière de salle de travail) et 2500 K (pour une lumière de chambre à coucher).

En conclusion, cette étude a montré que l'utilisation de l'alcoxyde d'yttrium ou du nitrate d'yttrium, conduit à des poudres avec des propriétés d'absorption et PL identiques, indépendamment de la nature du précurseur d'yttrium. La voie SG-a permet de limiter le noircissement des poudres à haute température, réduisant ainsi la quantité de résidus carbonés et donc de réabsorption de la PL.

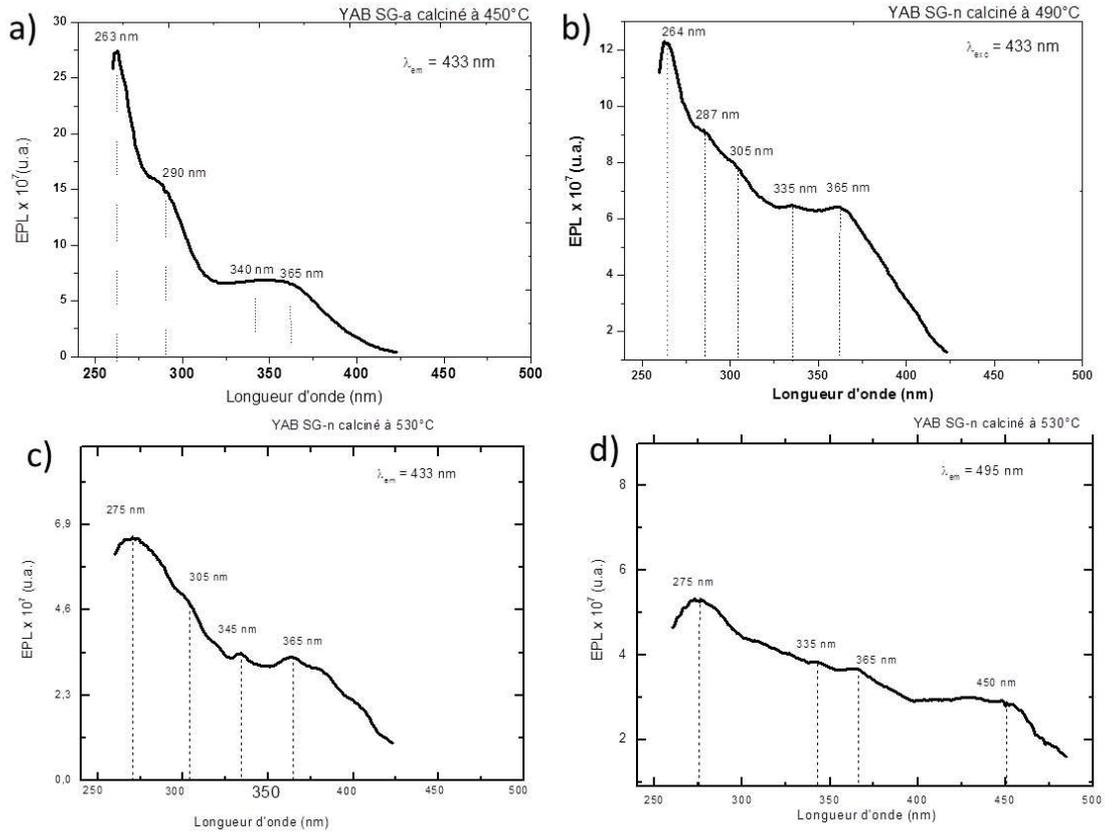
### **2.1.5. Spectres d'excitation et d'émission des poudres de YAB SG**

Les propriétés de PL étant identiques quelle que soit la voie de synthèse, l'étude des propriétés de PL en fonction de la longueur d'onde d'excitation est présentée pour trois échantillons de YAB caractéristiques, calcinés à 450°C, à 490°C et à 530°C, représentatifs des différentes largeurs spectrales d'émission que l'on peut obtenir par voie sol-gel. Nous avons utilisé le composé calciné à 450°C synthétisé avec l'alcoxyde d'yttrium qui a l'avantage d'être plus luminescent et donc de présenter des spectres plus résolus, tandis que ceux calcinés à 490°C et 530°C sont issus de synthèses avec le précurseur nitrate.

La spectroscopie d'excitation de PL consiste à mesurer l'intensité d'un signal de PL à une longueur d'onde donnée en fonction de la longueur d'onde excitatrice. Elle permet de sonder les niveaux excités (centre émetteur) en provoquant des transitions directes de l'état fondamental vers un des niveaux excités. Les spectres d'excitation des poudres calcinées à 450°C, 490°C et 530°C mesurés pour une émission à 433 nm, sont présentés Figure 4-a, b et c. De plus, le spectre d'excitation de la poudre calcinée à 530°C a été mesuré pour une émission à 495 nm (Figure 4-d). De manière générale, ces échantillons présentent de larges bandes d'excitation, attestant d'une multitude de transitions possibles. Pour l'échantillon recuit à 450°C, la bande d'excitation la plus intense est centrée à 264 nm. Il y a également des larges bandes d'excitation centrées vers 290 nm et 340 nm. Les échantillons recuits à plus haute température présentent des spectres d'excitation très similaires. La bande d'excitation la plus intense, dont l'intensité diminue et le maximum se déplace légèrement vers les plus hautes longueurs d'ondes avec la température de calcination, est centrée vers 264 nm pour le recuit à 490°C et à 275 nm pour le recuit à 530°C. On retrouve également de larges bandes vers 290 nm (bandes centrées vers 287 nm et 305 nm pour le recuit à 490°C et 305 nm pour le recuit à 530°C) et vers 340 nm (bandes centrées vers 335 nm pour le recuit à 490°C et 345 nm pour le recuit à 530°C).

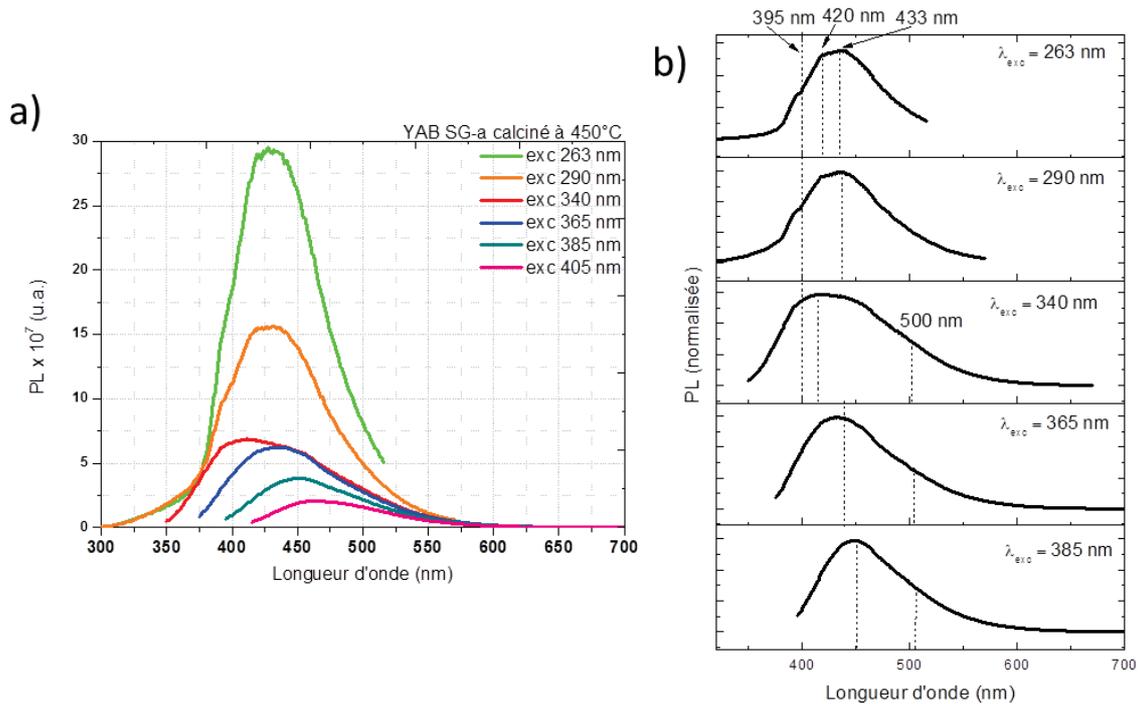
Par ailleurs, le spectre d'émission de la poudre recuite à 530°C pour une émission à 495 nm (figure 4-d), présente des bandes centrées à 275 nm, 335 nm, 365 nm et 450 nm.

Le YAB cristallin a une bande interdite large d'environ 5,7 eV soit un seuil d'absorption à 218 nm [5]. Dans le YAB amorphe, la présence de nombreux environnements ( $\text{BO}_{n=3,4}$ ,  $\text{AlO}_{n=4,5,6}$  et  $\text{YO}_{n=6,7,8,9}$ ) a été montrée par RMN du solide sur des poudres vitreuses de YAB synthétisées par voie PP [6]. Ceci entraîne la présence d'une multitude de niveaux énergétiques dans la bande interdite au voisinage des bandes de valence et de conduction. Ces nombreux niveaux énergétiques entraînent généralement de légères réductions de la bande interdite autour de 0,2-0,5 eV [7]. Ainsi, la bande à 264 nm (4,7 eV) doit mettre en jeu des transitions énergétiques au sein de la bande interdite (niveaux liés à des défauts structuraux) tout comme les bandes à 290 nm et celle très large comprise entre 320 et 400 nm. Au-delà de 400 nm, l'excitation chute pour devenir négligeable dans le spectre visible.



**Figure 4 : Spectres d'excitation pour une émission à 433 nm d'une poudre de YAB SG-a calcinée à 450°C (a), d'une poudre de YAB SG-n calcinée à 490°C (b), d'une poudre de YAB SG-n calcinée à 530°C (c) et pour une émission à 495 nm d'une poudre de YAB SG-n calcinée à 530°C (d). Les mesures ont été effectuées avec le spectrophotomètre n°3 (annexe 5).**

La Figure 5-a rassemble les spectres d'émission PL de l'échantillon calciné à 450°C pour différentes longueurs d'ondes d'excitation. On observe une diminution des intensités relatives de PL lorsque la longueur d'onde d'excitation ( $\lambda_{exc}$ ) augmente, en relation directe avec l'intensité des bandes d'excitation enregistrées en figure 4-a. De plus, on note également un décalage de la bande de PL vers les plus grandes longueurs d'onde. Ce décalage est d'autant mieux mis en évidence sur les spectres de PL normalisés, Figure 5-b. Ainsi, lorsque l'échantillon calciné à 450°C est excité à 263 nm et 290 nm, le maximum d'émission est centré à 433 nm. On note aussi la présence de deux autres bandes d'émission à 395 et 420 nm. Pour  $\lambda_{exc} = 340$  le spectre s'élargit, surtout vers les plus petites longueurs d'onde avec un maximum autour de 420 nm. On enregistre ensuite un léger décalage du maximum d'émission avec l'augmentation de la longueur d'onde d'excitation : 433 nm pour  $\lambda_{exc} = 365$  nm, 449 nm pour  $\lambda_{exc} = 385$  nm et 456 nm pour  $\lambda_{exc} = 405$  nm (Figure 5-a). On note également la présence pour toutes les  $\lambda_{exc}$  d'un épaulement centré vers 500 nm.



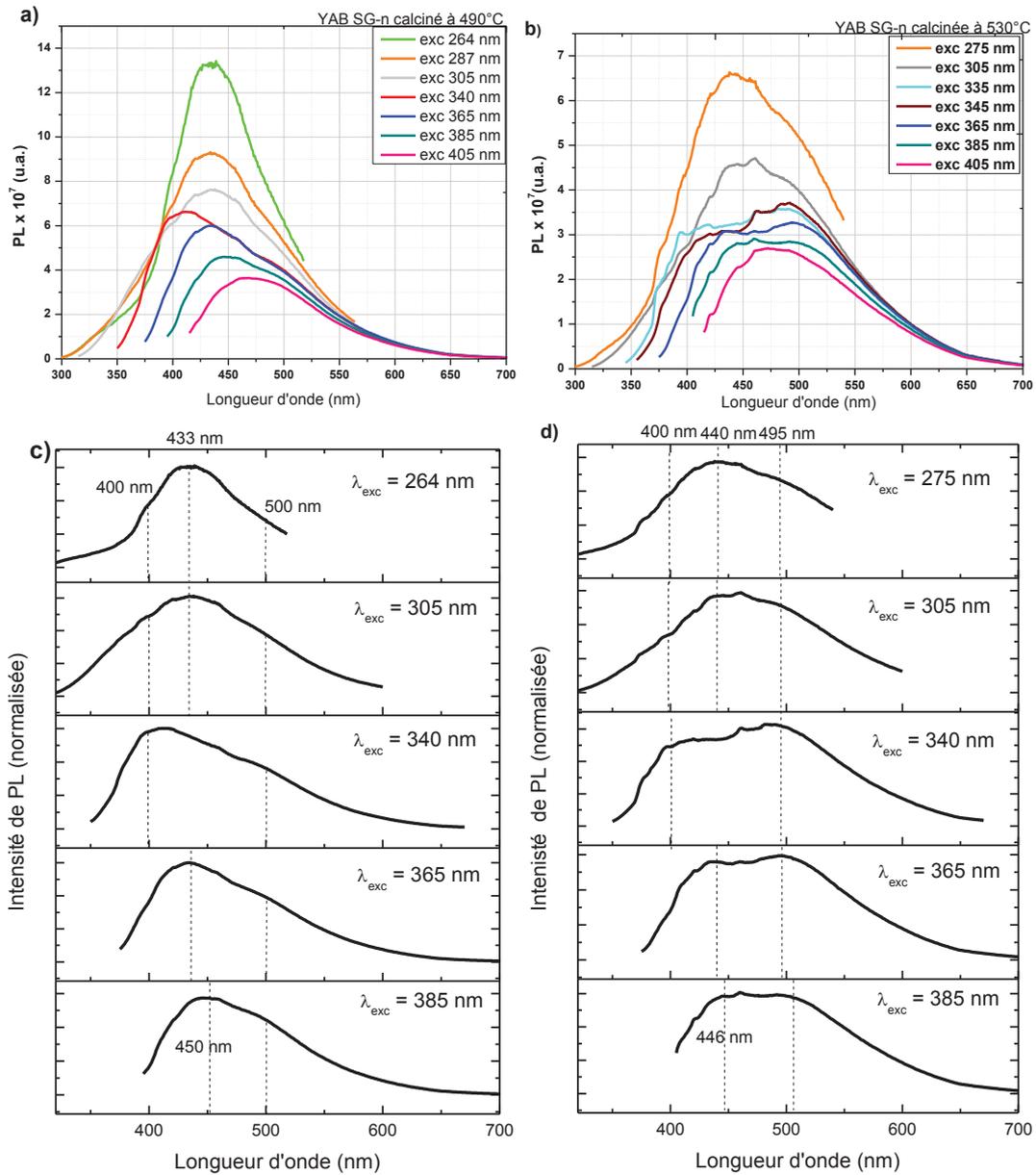
**Figure 5 : Spectres d'émission d'une poudre de YAB SG-a calcinée à 450°C pour différentes longueurs d'onde d'excitation, intensité relative (a) et intensité normalisée (b). Les mesures ont été effectuées avec le spectrophotomètre n°3 (annexe 5).**

Pour les échantillons calcinés à plus haute température, on observe également une diminution des intensités relatives de PL lorsque la longueur d'onde d'excitation  $\lambda_{exc}$  augmente (Figures 6 a et b) en relation directe avec l'intensité des bandes d'excitation enregistrées en Figures 4-b, c et d.

Lorsque l'échantillon calciné à 490°C (Figure 6-b) est excité à 264 nm, 305 nm et 365 nm, il présente des bandes d'émission larges dont le maximum est centré à 433 nm avec une seconde bande d'émission centrée vers 500 nm que l'on retrouve pour les différentes  $\lambda_{exc}$ . Pour  $\lambda_{exc} = 340$  nm, le maximum de la bande d'émission est décalé à 410 nm, à l'inverse, pour  $\lambda_{exc} = 385$  nm on enregistre un décalage du maximum vers 450 nm. D'autre part, pour les spectres d'émission de l'échantillon recuit à 530°C (Figure 6-d), on retrouve les mêmes comportements des bandes d'émission PL selon la longueur d'onde d'excitation. Les deux échantillons présentent également pour toutes les  $\lambda_{exc}$  un épaulement dont le centre s'est décalé vers 550 nm.

La faible dépendance de l'émission avec  $\lambda_{exc}$  semble indiquer que la luminescence fait intervenir des niveaux d'énergie localisés dans la bande interdite, liés à des défauts structuraux. Ces défauts présentent des environnements très variés entraînant la formation de larges bandes d'émission. Par ailleurs, on peut faire l'hypothèse qu'il existe trois grandes familles de transitions à l'origine de la luminescence :

- Une excitation vers 275 nm, 305 nm, 335 nm et 365 nm privilégie une bande d'émission intense centrée vers 430-440 nm.
- La seconde famille majoritairement excitée vers 340 nm entraîne une émission majoritaire vers 400 nm.
- Et la troisième famille apparaît dans les échantillons calcinés à plus haute température et conduit à une émission vers 500 nm, excitable à 275 nm, 335 nm, 365 nm et 450 nm.



**Figure 6 : Spectres d'émission de PL de poudres de YAB SG-n calcinées à 490°C (a et c) et à 530°C (b et d), intensités relatives (a et b) et normalisées (c et d). Les mesures ont été effectuées avec le spectrophotomètre n°3 (annexe 5).**

## 2.2. Comparaison des propriétés de PL de poudres de YAB synthétisées par voie PP et par voie SG

Dans cette partie les propriétés d'absorption (§2.2.1) et d'émission (§2.2.2) d'une poudre de YAB synthétisée par voie PP pyrolysée à 700°C et calcinée à 740°C [6] ont été étudiées afin de les comparer aux poudres synthétisées par voie sol-gel.

### 2.2.1. Spectres de réflectance diffuse

Sur la Figure 7, le spectre de réflectance diffuse de la poudre de YAB PP (courbe bleue) est comparé à ceux des échantillons de YAB SG-a calcinés à 450°C (courbe noire) et 650°C (courbe orange). La poudre de YAB PP présente la même évolution de réflectance diffuse que celle de la poudre de YAB SG-a calcinée à 650°C : quasi-linéaire en fonction de  $\lambda$ . Cependant, l'absorption de la poudre de YAB PP est nettement plus faible ( $30 < 100-R_{250-750nm} < 60$  %) que celle de YAB SG-a ( $40 < 100-R_{260-800nm} < 80$  %). D'autre part, le spectre de YAG SG 450°C se distingue de celui du YAB PP avec une absorption plus faible dans le visible qui devient nettement plus forte dans le proche UV par rapport à YAB PP. La poudre de YAB SG calcinée à 450°C présente donc un meilleur profil d'absorption que le YAB PP.

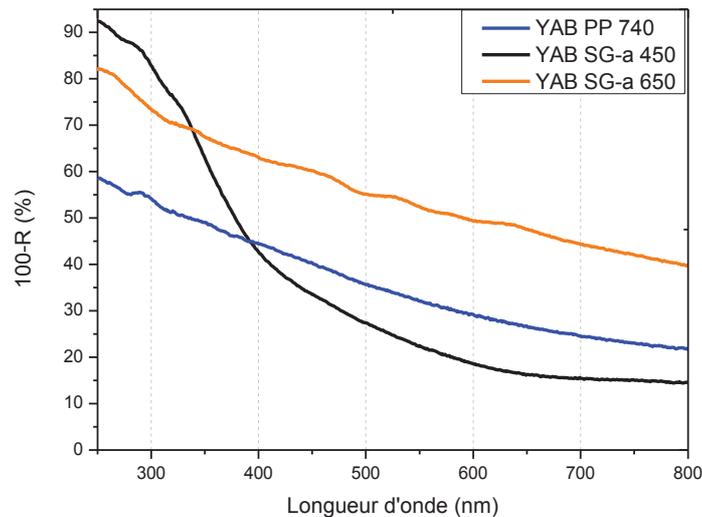
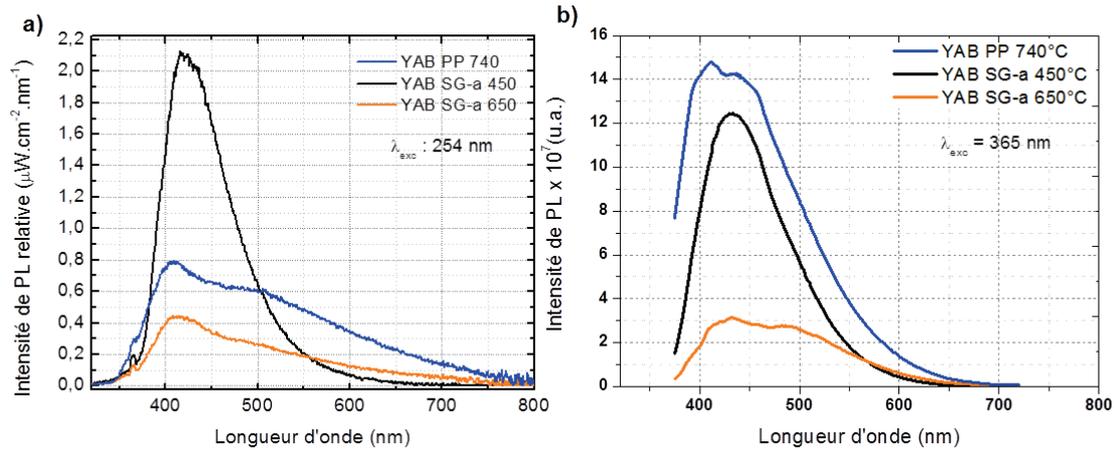


Figure 7 : Spectres de réflectance diffuse des poudres de YAB PP pyrolysées à 700°C puis calcinées à 740°C (courbe bleue), YAB SG-a calcinée à 450°C (courbe noire) et à 650°C (courbe orange).

### 2.2.2. Spectres d'émission de PL sous excitation à 254 nm et à 365 nm

La bande d'émission PL de la poudre de YAB PP excitée à 254 nm s'étend sur tout le spectre visible et présente deux maxima centrés vers 420 nm et 520 nm (Figure 8- a courbe bleue). Par comparaison avec les spectres PL des échantillons de YAB SG-a calcinés à 450°C (courbe noire) et 650°C (courbe orange), on note que l'émission de YAB PP est très similaire à celle de YAB SG-a calcinée à 650°C mais avec une plus forte émission. Lorsque les poudres sont excitées à 365 nm (Figure 8-b), l'intensité de l'émission des poudres de YAB PP est supérieure à celles des poudres synthétisées par voie SG. Ces spectres d'émission ont été mesurés avec le dispositif Horiba-Jobin Yvon (spectrophotomètre n°3-annexe 5), les maxima d'émission sont décalés à 410 et 460 nm et l'émission est faible à partir de 600 nm. En effet, on s'aperçoit que les émissions dans le domaine spectral 600-800 nm sont très peu intenses très rapidement. Ne comprenant pas la différence d'allure entre les spectres, nous nous interrogeons sur une possibilité de mauvaise calibration du détecteur (dans cette gamme de longueur d'onde) ou d'une mauvaise correction instrumentale du spectromètre n°3. Nous avons toutefois utilisé ces spectres afin de réaliser des comparaisons avec les spectres d'émission et d'excitation des poudres de YAB SG.



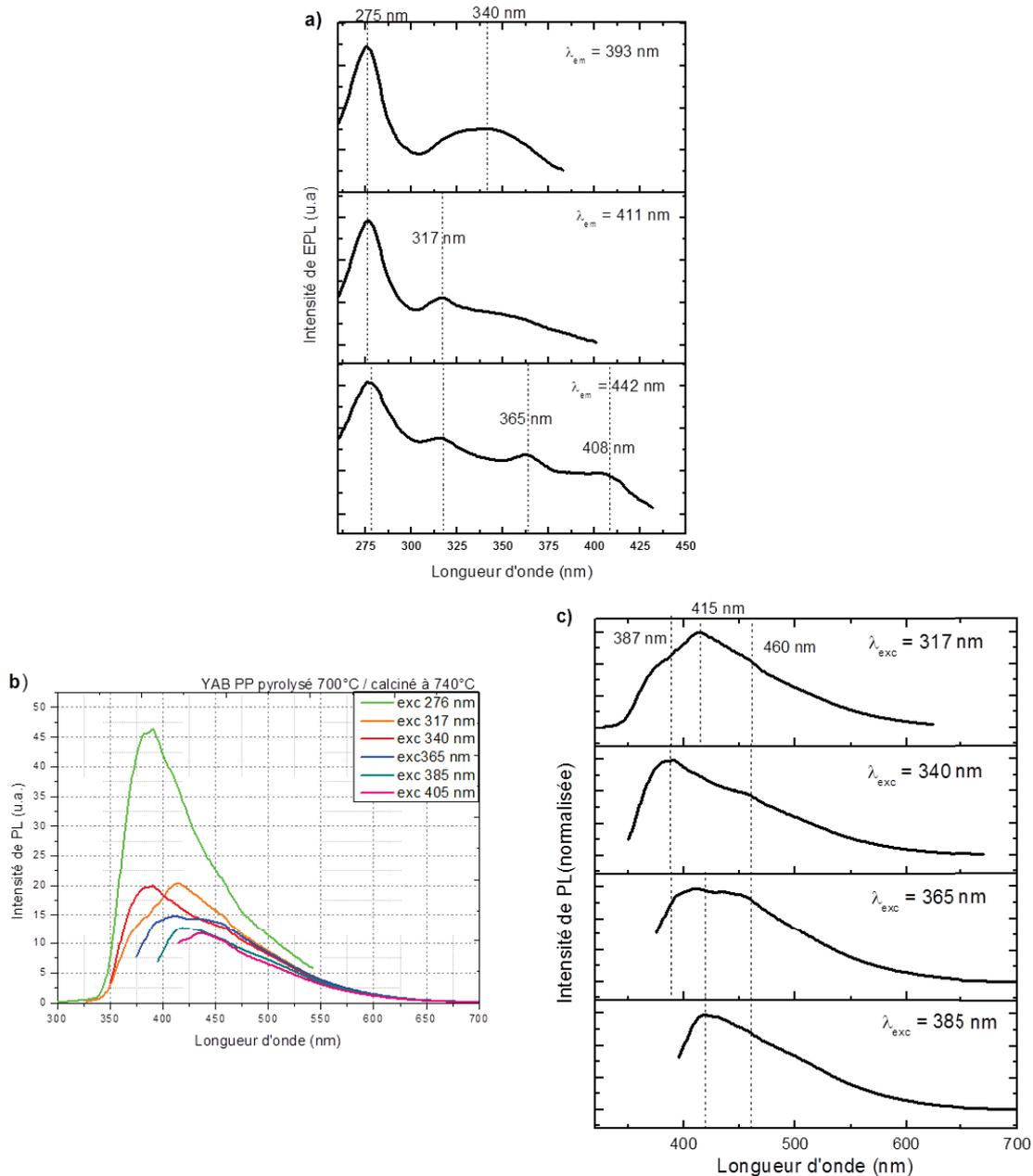
**Figure 8 : Spectres d'émission des poudres de YAB PP pyrolysée à 700°C puis calcinée à 740°C (courbe bleue), de YAB SG-a calcinée à 450°C (courbe noire) et à 650°C (courbe orange). Les mesures ont été effectuées avec le spectrophotomètre n°2 (a) et 3 (b) (annexe 5).**

Par ailleurs, le rendement quantique interne de la poudre de YAB PP pyrolysée 24 h à 700°C puis calcinée 24 h à 740°C a été mesuré pour une excitation à 365 nm dans les mêmes conditions que pour les échantillons de YAB SG (voir annexe 5). On enregistre ainsi pour YAB PP un rendement très élevé,  $QY_i = 90\% \pm 5\%$ , bien supérieur à celui du YAB SG-a calciné à 450°C ou à 650°C ( $7 \leq QY_i \leq 25\%$ ). Aux vues des spectres d'absorption (Figure 7) et d'émission (Figure 8-b), les faibles valeurs de rendements quantiques obtenues pour les poudres de YAB SG peuvent être dues au phénomène de réabsorption de la PL causée par la présence de carbone pyrolytique. On peut également supposer qu'il existe dans les poudres de YAB SG des centres inhibiteurs de PL qui entraînent des désexcitations non-radiatives. Une discussion sur ce point sera menée dans la partie 5 de ce chapitre.

### 2.2.3. Spectres d'émission et d'excitation de YAB PP

Nous avons ensuite enregistré les spectres d'excitation de PL de la poudre de YAB, Figure 9-a. Ils sont constitués de bandes nettement mieux définies que pour ceux des échantillons YAB SG, Figure 4-a. On peut émettre l'hypothèse que la calcination à plus haute température pour les synthèses PP permet de réduire la diversité des environnements structuraux des centres actifs en PL, induisant ainsi des bandes bien définies. Comme pour les échantillons de YAB SG, il y a une diminution des intensités relatives de PL lorsque la longueur d'onde d'excitation,  $\lambda_{exc}$ , augmente. De plus, on retrouve approximativement pour YAB PP des bandes d'excitation centrées à 275 nm (YAB SG calciné à 530°C à 275 nm), 317 nm (YAB SG calciné à 530°C à 305 nm), 340 nm et 365 nm faisant intervenir des niveaux d'énergie situés dans le gap (défauts structuraux).

Lorsque l'échantillon de YAB PP calciné à 740°C (Figure 6-b et c) est excité à 275 nm, 340 nm et 365 nm, il présente des bandes d'émission larges dont le maximum est centré à 390 nm avec une seconde bande d'émission centrée vers 460 nm que l'on retrouve pour les différentes  $\lambda_{exc}$ . Pour  $\lambda_{exc} = 317$  nm, le maximum de la bande d'émission est décalé à 410 nm, à l'inverse, pour  $\lambda_{exc} = 385$  nm on retrouve le maximum d'émission vers 415 nm.



**Figure 9 : Spectres d'excitation (a) et d'émission d'intensité relative (b), et d'intensité normalisée (c) d'une poudre de YAB PP pyrolysée 24 h à 700°C et calcinée 24 h à 740°C. Les mesures ont été effectuées avec le spectrophotomètre n°3 (annexe 5).**

On retrouve ainsi dans le YAB PP, comme pour les poudres de YAB SG, des transitions dépendantes de la longueur d'onde d'excitation. On distingue dans ces échantillons également trois familles de transitions proches de celles du YAB SG :

- Une excitation vers 317 nm (autour de 300 nm pour le YAB SG) privilégie une bande d'émission intense centrée vers 410 nm (entre 430-440 nm pour le YAB SG).
- La seconde famille excitée vers 340 nm entraîne une émission majoritaire vers 400 nm.
- Et la troisième famille conduit à une émission vers 460 nm (vers 500 nm pour la YAB SG), favorisée par des excitations à 275 nm, 320 nm (335 nm pour le YAB SG), 365 nm et 405 nm.

On retrouve dans les poudres synthétisées par voie PP des transitions similaires à la voie SG. Il semble donc que les centres émetteurs soient de nature semblable entre les deux voies de synthèse. Les décalages de bandes observés peuvent être dus à l'environnement des défauts structuraux légèrement différents selon la voie de synthèse.

### 3. Caractérisations des propriétés de PL de poudres de borate d'aluminium et de borate d'yttrium

Nous avons synthétisé des composés de borate d'aluminium et d'yttrium de compositions proches des stœchiométries des phases cristallines qui se forment dans les échantillons de YAB au-dessus de la température de transition vitreuse :  $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$  (AB) et  $\text{YBO}_3$  (YB), voir synthèses au chapitre II § 4. L'objectif est de tenter d'établir des corrélations entre les propriétés de PL et la nature de la matrice vitreuse. Les propriétés d'absorption (§3.1) et d'émission (§3.2.) ainsi que le rendement quantique et la colorimétrie (§3.3) des poudres de AB et YB calcinées à 450°C ont été respectivement étudiées et mesurées afin de les comparer aux poudres synthétisées par voie sol-gel.

#### 3.1. Spectres de réflectance diffuse et d'excitation des poudres borates d'aluminium et d'yttrium

Les spectres de réflectance diffuse des poudres calcinées à 450°C de AB et de YB ont été comparés à celui du YAB SG-n (Figure 10). Ces spectres sont similaires avec une faible absorption dans le visible combinée à une forte absorption dans l'UV à partir de 350-400 nm. Entre 450 et 800 nm, la réflexion diffuse de la poudre AB est totalement en accord avec la couleur très claire de la poudre. La présence de l'yttrium entraîne une couleur légèrement écruée des poudres qui se traduit par une absorption supérieure des poudres de YB dans le visible, du même ordre de grandeur que pour les poudres YAB.

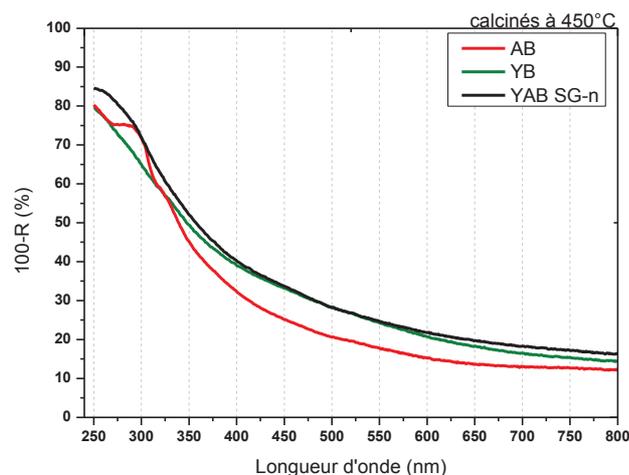
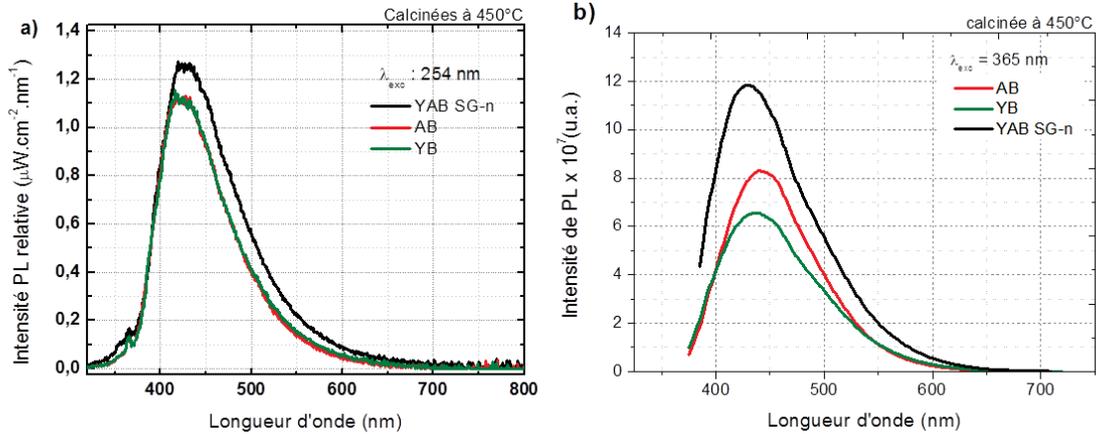


Figure 10 : Spectres de réflectance diffuse des poudres calcinées à 450°C de AB, YB et YAB SG-n.

### 3.2. Spectres d'émission de poudres de borate d'aluminium et de borate d'yttrium calcinées à 450°C ( $\lambda_{exc} = 254 \text{ nm}$ et 365 nm)

Lorsque les émissions des poudres calcinées à 450°C AB et YB sont comparées à celle du YAB SG-n, on observe une très grande similitude tant au niveau des intensités relatives qu'au niveau des positions et des largeurs spectrales (Figure 11 a et b).



**Figure 11: Spectres d'émission pour une excitation à 254 nm (lampe Xe avec filtre passe bande centré à 254 nm) des poudres calcinées à 450°C d'AB et de YB comparés à une poudre de YAB SG-n. Les mesures ont été effectuées avec le spectrophotomètre n°2 (a) et 3 (b) (annexe 5).**

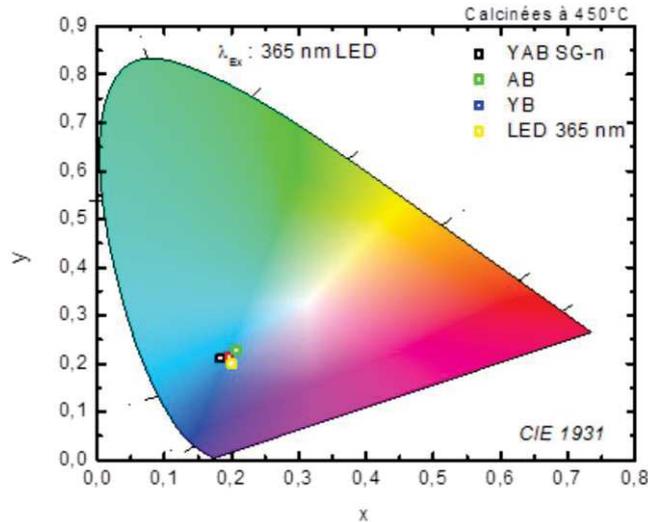
### 3.3. Mesures de rendement quantique interne et de colorimétrie des poudres de borate d'aluminium et d'yttrium

Les  $QY_i$  des poudres AB et YB pour une excitation à 365 nm sont respectivement de  $21 \% \pm 5 \%$  et de  $15 \% \pm 5 \%$ . Les rendements sont comparables à ceux du YAB SG-n et a. On remarque néanmoins que le rendement de la poudre de borate d'yttrium est légèrement inférieur.

Les coordonnées trichromatiques des poudres de AB et YB ont également été mesurées (Figure 12) :  $x = 0,196$  et  $y = 0,212$  pour AB et  $x = 0,207$  et  $y = 0,228$  pour YB. Ces coordonnées trichromatiques, dans le bleu, sont très proches de celle de la poudre de YAB SG-n calcinée à 450°C ( $x = 0,184$  et  $y = 0,211$ ).

Par ailleurs, les spectres d'excitation ainsi que les spectres d'émission des poudres de AB et YB en fonction de la longueur d'onde d'excitation (présentés en annexe 5) sont similaires à ceux du composé YAB SG calciné à 450°C.

Ainsi les différentes comparaisons montrent que les propriétés de PL et la nature des centres émetteurs est identique pour ces trois types de matrices.



**Figure 12 : Coordonnées colorimétriques xy (CEI 1931) des poudres de AB et YB calcinées à 450°C ( $\lambda_{exc} = 365 \text{ nm}$ ) comparées à celle de YAB SG-n calcinée à 450°C.**

#### 4. Photoluminescence résolue en temps

Comme nous venons de le voir, les spectres d'absorption, d'excitation et d'émission (PL) évoluent très peu avec la nature de la matrice. L'étude de la PL résolue en temps est donc présentée conjointement pour les différents échantillons : YAB SG-n, YAB SG-a, AB, YB.

##### 4.1. Introduction à l'étude de la photoluminescence résolue en temps

L'étude de la PL résolue en temps est un outil précieux pour caractériser les états excités des matériaux. Ainsi, le suivi temporel du peuplement des niveaux excités permet de distinguer les différents processus radiatifs, mais également les processus non-radiatifs (désexcitation photonique, désexcitation Auger, recombinaison de surface ou dans des pièges, réabsorption) Cette méthode permet également de distinguer les transferts de charge ou d'énergie, et permet de différencier les différents centres émetteurs [8].

Les mesures de déclins de PL ont été réalisées à l'Institut de Recherche de Chimie Paris et à l'Université Pierre et Marie Curie. L'étude des temps de vie courts a été réalisée grâce à un laser impulsif qui permet de contrôler de manière précise l'énergie, la durée et la cadence de la photoexcitation. Pour les temps de vie longs, nous avons choisi d'exciter les poudres dans leur bande d'excitation la plus intense à l'aide d'une lampe à mercure basse pression dont la raie la plus intense est centrée à 254 nm.

Pour nos échantillons, les déclins n'étant pas mono-exponentiels, le temps de vie moyen des différents échantillons a été calculé d'après la relation suivante :

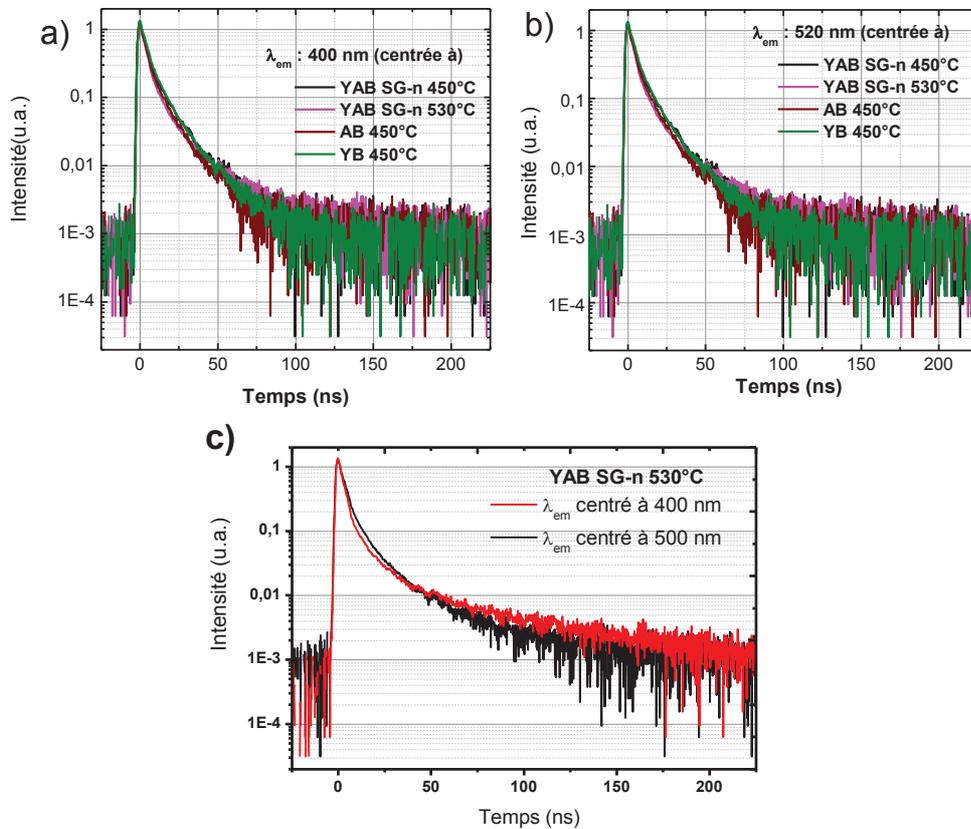
$$\tau_{moy} = \frac{\int I(t) \cdot t dt}{\int I(t) dt} \quad [9] \text{ (Eq.1)}$$

#### 4.2. Caractéristiques de PL aux temps très courts (ns)

Le phénomène de luminescence a été étudié aux temps courts, il correspond à la désexcitation radiative d'un ou plusieurs états excités du matériau selon des transitions permises entre des états fondamentaux et excités [10].

Les caractéristiques de PL des poudres aux temps courts ont pu être mesurées grâce à l'utilisation d'un laser N<sub>2</sub> pulsé PTI centré à 337,1 nm en mode impulsionnel de largeur temporelle d'1 ns avec une fréquence de répétition de 20 Hz.

Les déclin ont été mesurés pour deux plages de longueurs d'onde d'émission, afin de discriminer les deux maxima généralement observés sur les spectres de PL. L'un est autour de 400-420 nm et le second vers 500-520 nm. Les déclin de fluorescence des échantillons de YAB SG-n calcinés à 450°C et à 530°C de AB et de YB calcinés à 450°C sont représentés sur la Figure 13.



**Figure 13 : Déclin de PL après excitation laser à 337,1 nm (laser N<sub>2</sub> avec une résolution temporelle de 1 ns) pour les poudres calcinées à 450°C de YAB SG-n, AB et YB, et celle de YAB SG-n calcinée à 530°C, pour des émissions centrées à (a) 400 nm (intensités mesurées entre 350 et 600 nm) et (b) à 520 nm (intensités mesurées entre 400 et 720 nm) ; (c) comparaison entre les deux déclin d'émission pour la poudre de YAB SG-n calcinée à 530°C.**

Les courbes de déclin pour les deux maxima ont un profil similaire multi-exponentiel quelle que soit la température de recuit ou la composition du réseau. Le fait que les déclin soient multi-exponentiels corrobore bien le fait qu'il y ait plusieurs chemins de désexcitations radiatifs (pouvant être dus la présence à plusieurs types de centres émetteurs). Afin, d'avoir un ordre de grandeur des durées de vies des états excités, les temps de vie moyens ( $\tau_{moy}$ ) de fluorescence des différents échantillons ont été calculés d'après l'expression présentée en

équation 1. Ils sont répertoriés dans le Tableau 2. L'émission autour de 400-420 nm présente un  $\tau_{moy}$  de 7 ns alors que celle centrée à 500-520 nm présente un  $\tau_{moy}$  compris entre 10 et 12 ns. Les temps de vie étant très proches, cette étude ne permet donc pas de conclure clairement sur l'existence de deux types de centres émetteurs à l'origine des deux bandes de PL. Néanmoins, cette étude montre que le mécanisme de fluorescence est commun à tous les échantillons indépendamment de la température de calcination et de la composition chimique du réseau minéral. Ceci corrobore une nouvelle fois l'hypothèse selon laquelle dans les différents échantillons les centres émetteurs appartiennent à la même famille.

**Tableau 2 : Déclins de fluorescence (en ns) pour une longueur d'onde centrée à 400 nm (intensités mesurées entre 200 et 600 nm) et à 520 nm (intensités mesurées entre 320 et 720 nm), calculés selon l'équation 1.**

Echantillons	Temps de vie moyen (ns)	
	Centrée à 400 nm	Centrée à 520 nm
YAB SG-n calciné à 450°C	7	11
YAB SG-n calciné à 530°C	8	12
AB calciné à 450°C	6	10
YB calciné à 450°C	7	10

Par ailleurs, l'étude du déclin de luminescence aux temps courts de la poudre de YAB PP, présentée en annexe 5, montre la présence de deux espèces émettrices de durées de fluorescence très proches :  $\tau_{moy} = 6$  ns pour l'émission bleue (vers 450 nm) et  $\tau_{moy} = 7,5$  ns pour l'émission verte-orangée (vers 520 nm). On retrouve donc des durées de vie de fluorescence du même ordre de grandeur que dans le YAB SG, confirmant la nature commune des centres émetteurs.

### 4.3. Caractérisation de la PL aux temps longs (s)

Les caractéristiques de PL des poudres aux temps aux longs (déclins et spectres d'émission résolus en temps) ont été mesurées à l'aide d'une lampe Hg basse pression dont la raie la plus intense est centrée à 254 nm. Les poudres ont été irradiées durant 60 s. Les courbes des déclins de phosphorescence ont été tracées à partir de l'intégration de l'intensité de l'émission sur l'ensemble des longueurs d'onde du visible (entre 350 nm et 800 nm). Le schéma du dispositif expérimental est décrit en annexe 5.

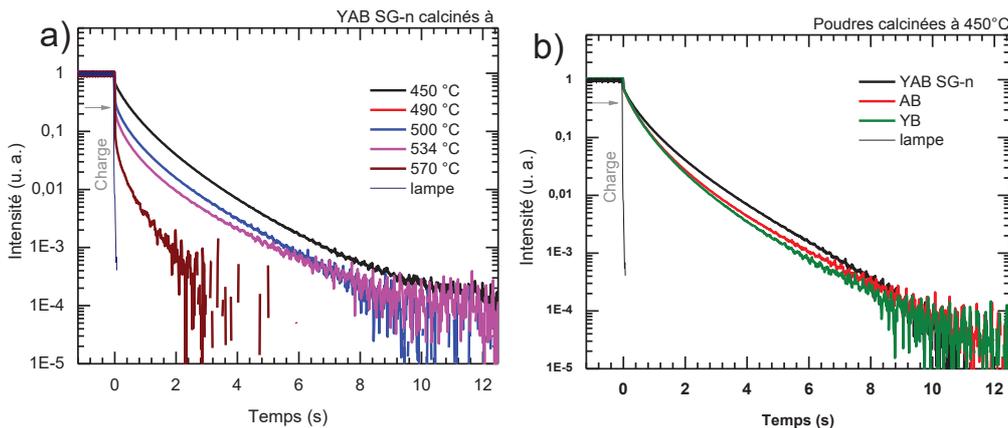
Il faut tout d'abord noter que l'intensité d'émission de phosphorescence est très faible par rapport à celle de la fluorescence. Nous estimons que dans un spectre de PL non résolu en temps, la contribution de la phosphorescence correspondre qu'à 1 % environ de l'intensité totale.

Les déclins aux temps longs pour les échantillons de YAB SG-n calcinées à 450°C et 570°C sont représentés sur la Figure 14 (a). Les déclins sont également multi-exponentiels. Les temps de vie moyens calculés d'après l'équation 1 sont répertoriés dans le Tableau 3. Les temps de vie augmentent légèrement avec la température de calcination, passant de 1 s pour un recuit à 450°C à 1,14 s pour un recuit à 530°C. Par ailleurs, on observe sur la Figure 14-a que l'intensité globale de phosphorescence diminue avec la température de calcination. La nature multi-exponentielle des déclins et la diminution de l'intensité globale de phosphorescence avec la

température de calcination montre que plusieurs centres phosphorescents sont mis en jeu et qu'ils ont des durées de vie différentes.

L'évolution spectrale de la phosphorescence au cours du temps a été étudiée afin de caractériser les bandes d'émission caractéristiques des différents centres. Ainsi les spectres d'émission des échantillons de YAB SG-n calcinés entre 450°C et 530°C, 1 s et 5 s après l'arrêt de l'irradiation sont présentés sur la Figure 15 (a) et (c).

Comme dans le cas de la fluorescence, on observe que l'intensité relative de la composante aux temps longs (phosphorescence) diminue significativement lorsque la température de calcination augmente, Figure 14-a et 14-c. De plus, on distingue deux maxima à 450 nm et 500 nm. Toutefois, on remarque que l'intensité de l'émission 5 s après l'arrêt de l'irradiation des échantillons calcinés à 450°C (et 490°C, non représenté pour plus de clarté) est presque aussi faible que celle des échantillons recuits à 530°C (et 500°C, non représenté pour plus de clarté). Ceci signifie que le centre émetteur majoritaire (d'émission centrée vers 450 nm) dans l'échantillon calciné à 450°C a une durée de vie moins longue que le second centre émetteur (d'émission centrée vers 500 nm), majoritaire dans l'échantillon calciné à 530°C. Il semble donc y avoir deux centres phosphorescents : l'un a sa bande d'émission centrée à 450 nm et le second avec une durée de vie légèrement plus longue correspond à une bande d'émission centrée 500 nm.



**Figure 14 : Déclins de luminescence aux temps longs après 60 s d'irradiation à 254 nm pour les échantillons de (a) YAB SG-n calcinés à 450°C, 490°C, 500°C, 530°C, 570°C et (b) les échantillons calcinés à 450°C de YAB SG-n, AB et YB. Après arrêt de l'irradiation, les spectres d'émission ont été mesurés toutes les 0,13 s avec une résolution spectrale de 0,4 nm.**

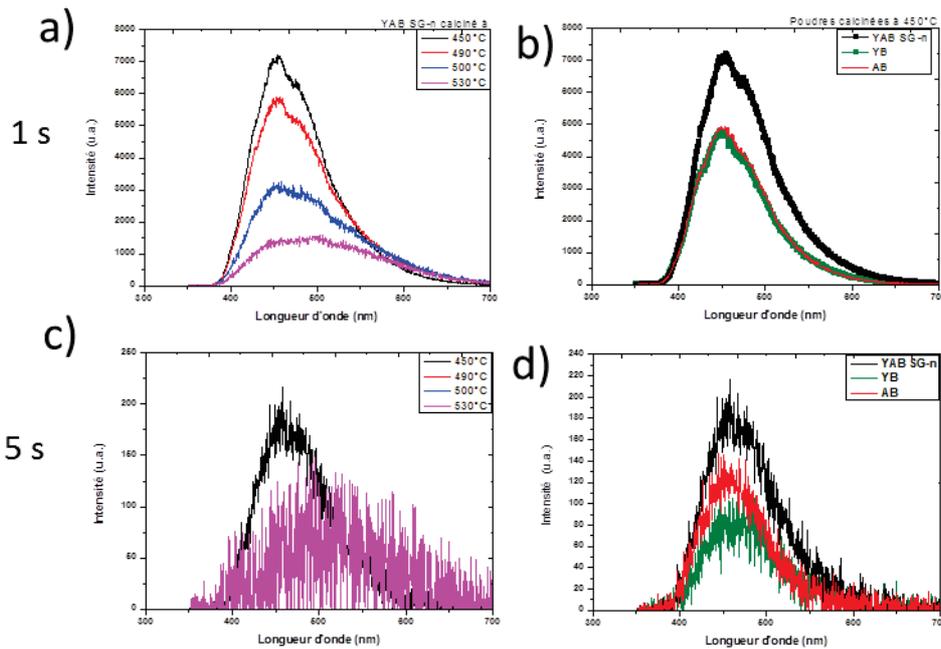
**Tableau 3 : Temps de vie moyens de phosphorescence.**

Echantillons calcinés à (°C)	$\tau_{\text{moy}}$ (s)
YAB SG-n 450	0,99
YAB SG-n 490	1,03
YAB SG-n 500	1,08
YAB SG-n 530	1,14
AB 450	0,90
YB 450	0,84

La présence de ces deux bandes de PL, en fluorescence et phosphorescence semble bien confirmer l'existence de deux centres émetteurs avec des signatures spectrales ( $\lambda$  et  $\tau_{\text{moy}}$ ) bien

distinctes. Le premier dont l'émission est centrée dans le bleu est majoritaire dans les échantillons recuits à plus basse température (450-490°C) et le second dont l'émission est centrée dans le vert dans les échantillons calcinés à plus hautes températures (500-530°C).

De plus, l'étude du déclin de luminescence aux temps longs de la poudre de YAB PP, présentée en annexe 5, montre également la présence de deux espèces émettrices de durées de phosphorescence différentes :  $\tau_{\text{moy}} = 0,36$  s pour l'émission bleue (vers 450 nm) et  $\tau_{\text{moy}} = 2,03$  s pour l'émission verte (vers 500 nm). On retrouve donc des durées de vie de phosphorescence du même ordre de grandeur que dans le YAB SG et avec une durée de vie plus longue de l'émission centrée vers 500 nm.



**Figure 15 : Spectres d'émission après 60 s d'excitation à 254 nm enregistrés 1 s (a et b) et 5 s (c et d) après l'arrêt de l'excitation, de poudres de YAB SG-n calcinées entre 450°C et 530°C (a et c) et de poudres AB et YB calcinées (b et d) à 450°C.**

Comme précédemment les déclins de luminescence aux temps longs ont également été mesurés pour les échantillons de AB et de YB calcinés à 450°C, Figure 15-b et -d. Les  $\tau_{\text{moy}}$  calculés sont répertoriées dans le Tableau 3. Pour les deux compositions, les profils de déclins de phosphorescence et  $\tau_{\text{moy}}$  sont similaires au YAB SG-n calciné à 450°C. Ainsi, comme pour la fluorescence, on retrouve les mêmes caractéristiques de phosphorescence quelle que soit la composition des matrices amorphes de borate de AB, YB et YAB avec la présence d'au moins deux centres émetteurs.

## 5. Etude du phénomène de luminescence stimulée thermiquement (TL) et de la luminescence persistante

Dans cette partie, nous avons cherché à déterminer l'origine de la phosphorescence. Elle peut correspondre à la désexcitation radiative d'un ou plusieurs états excités du matériau selon une transition interdite entre un état triplet excité et l'état fondamental  $S_0$ . Ce phénomène est

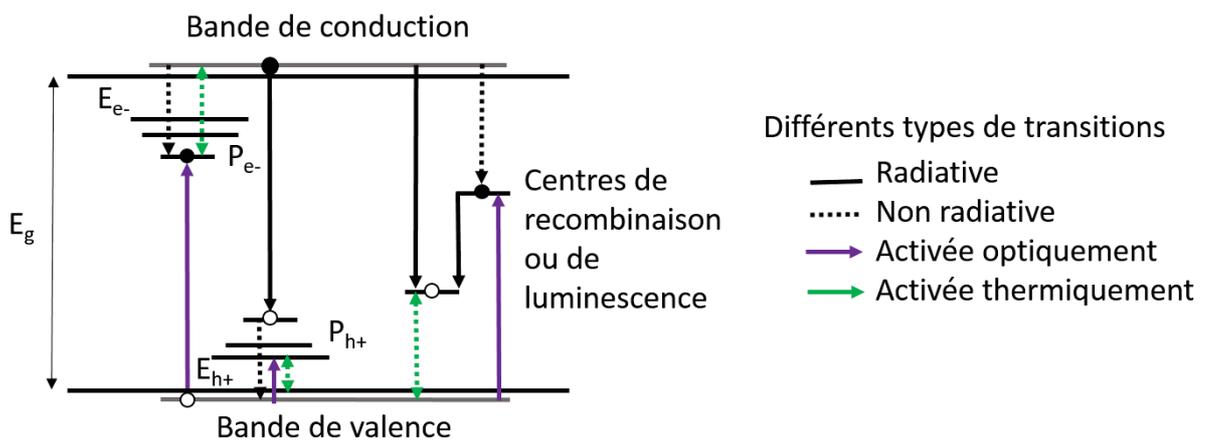
apparenté à la luminescence d'entités moléculaires [10]. La phosphorescence peut également provenir de recombinaisons radiatives après libération d'électrons et /ou de trous retenus dans des pièges. Dans ces cas-là, on parle de luminescence persistante. Ce comportement est très courant dans les matériaux massifs cristallins dopés [11][12]. Aux vues des durées de vie mesurées, le processus pourrait être attribué à des recombinaisons après libération de pièges par activation thermique. Afin de valider cette hypothèse et attribuer la nature du phénomène de phosphorescence, nous avons réalisé des mesures de luminescence stimulée thermiquement (TL, introduite dans le § 5.1) qui permettent de mettre en exergue la présence d'états métastables (§5.2). Afin de compléter les analyses de TL, nous avons également mesuré l'influence du temps d'irradiation sur le déclin de luminescence aux temps longs.

### 5.1. Introduction sur les mesures de luminescence stimulées thermiquement

Dans les solides luminescents, il est courant d'avoir des états métastables au sein de la bande interdite appelés pièges à électrons et à trous. Ces derniers peuvent piéger des électrons ou des trous « libres » issus d'une excitation optique ou thermique.

Un piège est caractérisé par l'énergie qui est nécessaire à l'électron (ou au trou) pour s'échapper et rejoindre la bande de conduction (ou de valence). Cette énergie est transmise par les vibrations du réseau sous excitation thermique.

Dans un cristal, les électrons peuvent se déplacer librement dans la bande de conduction. Il en est de même pour les trous dans la bande de valence s'ils ne sont pas piégés. Il existe une température caractéristique pour laquelle les vibrations thermiques du réseau cristallin sont suffisantes pour entraîner la libération des électrons piégés. Certains de ces électrons vont alors se recombiner dans des centres luminescents qui sont remplis par des trous. De la lumière est ainsi produite par recombinaison de la paire électron-trou. Un raisonnement similaire est envisageable avec la recombinaison de trous libérés avec des électrons excités dans des centres de recombinaison électronique. La Figure 16 représente le processus de thermoluminescence qui a lieu dans un cristal isolant avec une bande interdite (BI).



**Figure 16 : Schéma des niveaux d'énergie et des transitions pouvant intervenir dans un processus de TL où  $E_g$ ,  $E_{e^-}$  et  $E_{h^+}$  sont les énergies correspondant à la bande interdite, aux pièges à électrons  $P_{e^-}$  et aux pièges à trous  $P_{h^+}$ .**

Si l'on décrit à partir de la Figure 16, la luminescence issue des trous : un électron est libéré d'un piège par activation thermique à température modérée. Cet e<sup>-</sup> après avoir passé une certaine barrière de potentiel énergétique, se retrouve dans la BC et va se recombiner avec un trou dans le centre de recombinaison localisé au sein de la bande interdite. Ce processus peut être accompagné de l'émission de lumière. La vitesse à laquelle les électrons ou les trous se libèrent des pièges est globalement gouvernée par la fréquence de vibration  $s$  (appelé le facteur d'essai d'échappement) de la charge au sein du piège, de la hauteur de la barrière énergétique du puit de potentiel ( $E$ ). La probabilité d'échappement global est proportionnelle à :

$$s \cdot \exp(-E/k_B T) \quad (\text{Eq.2})$$

où  $k_B$  est la constante de Boltzmann et  $T$  la température [13].

Lors d'une expérience de thermoluminescence stimulée thermiquement (TL), l'échantillon est excité à basse température jusqu'à ce que tous les pièges à électrons et à trous soient remplis. Puis, il est chauffé avec une rampe de montée constante induisant une émission de lumière. L'intensité globale d'émission intégrée dans le proche UV et dans le spectre visible (350 nm - 800 nm) est mesurée en fonction de la montée en température. Le fait d'appliquer une rampe constante permet d'obtenir une distribution énergétique de la profondeur des pièges. Le signal correspondant à l'émission de luminescence est au départ nul (aucune charge ne s'échappe). Puis, la probabilité d'échappement augmente avec la température, en accord avec le facteur de Boltzmann, ce qui permet de sonder à basse température les pièges peu « profonds » énergétiquement et avec l'augmentation de la température les pièges de plus en plus « profonds ». Le signal redevient finalement nul à haute température lorsque tous les pièges sont vides. La « profondeur » correspond à l'énergie nécessaire à l'électron (ou au trou) pour passer la barrière de potentiel lui permettant de retrouver une plus grande mobilité dans la BC (ou dans la BV). La profondeur des pièges peut être déterminée d'après l'expression simplifiée :

$$E \approx 0,002T_m \quad (\text{Eq. 3})$$

où  $T_m$  est la température mesurée au maximum des pics de TL [14].

La TL permet ainsi de caractériser la présence et la profondeur des pièges à électrons ou à trous, participant au processus de PL. Ces états métastables peuvent participer au phénomène de luminescence lorsqu'ils favorisent les recombinaisons de paires électron-trou dans les centres luminescents. Mais a contrario, ils peuvent être à l'origine de désexcitations non-radiatives lorsqu'ils sont des pièges à « énergie » induisant la formation de chemins de désexcitations non-radiatives [15].

## 5.2. Spectres de TL des différents échantillons

Les échantillons étudiés ont été excités 10 min à 254 nm à 10 K. Après 1 min d'attente, ils ont été chauffés jusqu'à 600 K avec une vitesse de chauffe de 10 K/min. La longueur d'onde d'excitation a été choisie pour favoriser un maximum de transitions radiatives et ainsi obtenir un signal intense d'émission. Les conditions expérimentales sont décrites dans l'annexe 5.

### 5.2.1. TL des échantillons de YAB SG-n

Les spectres de TL des échantillons YAB SG-n calcinés à 450°C et à 530°C sont présentés sur la Figure 17. Le délai d'attente choisi est faible ce qui induit un signal non-nul entre 0 et 100 K, causé par la libération des pièges par effet tunnel [16]. Ceci ne remet pas toutefois pas en cause les intensités mesurées à plus haute température. Pour les deux échantillons l'intensité d'émission est nulle entre 100 K et 600 K, signifiant qu'aucune activité de TL n'est observée. Cette analyse nous montre qu'il n'y a pas dans ces échantillons de pièges au voisinage des bandes (BV et BC) à des profondeurs entre 0 et 1,2 eV (d'après l'équation 3, avec  $T_m = 0$  ou 600 K) qui participent à la phosphorescence. Le processus de PL de ces échantillons ne fait donc pas intervenir d'états métastables de type piège à trous ou à électrons, bien que le matériau présente de la phosphorescence. Nous nous sommes donc interrogés sur une origine possible de cette phosphorescence cf. §5.3.

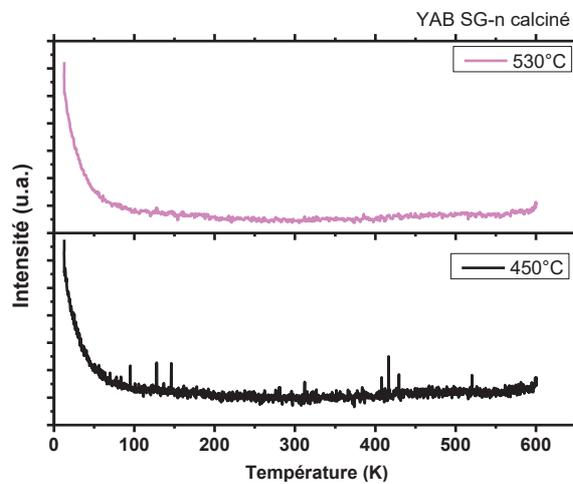


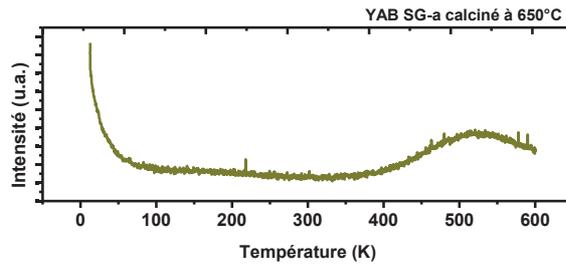
Figure 17 : Spectres de TL de poudres de YAB SG-n calcinées à 450°C et à 530°C. Intensité d'émission de luminescence en fonction de la température.

### 5.2.2. TL d'un échantillon de YAB SG-a recuit à plus haute température

Afin d'observer si des centres apparaissaient après un traitement thermique à plus haute température dans les échantillons synthétisés par voie SG, nous avons réalisé des mesures de TL sur une poudre luminescente de YAB SG-a calcinée à 650°C (Figure 18).

Pour cet échantillon on observe une large bande d'intensité non nulle entre 400 et 600 K. La bande étant centrée à 525 K, la profondeur des pièges calculée d'après l'équation 3 est d'environ 1,05 eV. Par ailleurs, l'intensité de la luminescence n'est pas très intense. Or elle est proportionnelle au nombre de pièges [13], indiquant que la quantité de pièges est relativement faible à cette température de recuit. La présence de ces pièges ne doit donc intervenir que faiblement dans le processus de phosphorescence.

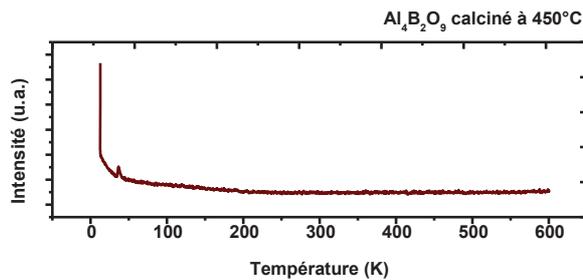
D'autre part, le YAB vitreux synthétisé par voie PP calciné à 740°C présente une large variété de pièges de profondeur allant de 0,75 eV à 1,1 eV [6]. Il semble donc que la calcination réalisée à plus haute température pour des échantillons de YAB (650-740°C) induise la formation de pièges.



**Figure 18 : Spectre de TL : Intensité lumineuse d'émission en fonction de la température pour une poudre de YAB SG-a calcinée à 650°C.**

### 5.2.3. TL des échantillons de borate d'aluminium

Afin d'observer si une différence de composition vitreuse pouvait entraîner la présence de pièges au sein du matériau vitreux, la poudre AB calcinée à 450°C a également été étudiée en TL (Figure 19). Le spectre de TL ne présente pas d'émission, signifiant qu'il n'y a pas d'activité de TL, comme pour l'échantillon de YAB SG-n calciné à 450°C. La modification de composition minérale n'entraîne donc pas la formation significative de pièges participant au phénomène de phosphorescence.



**Figure 19 : Spectre de TL : Intensité lumineuse d'émission en fonction de la température après une excitation à 254 nm de 10 min à 10 K pour une poudre AB calcinée à 450°C.**

## 5.3. Attribution de l'origine du phénomène de phosphorescence

Comme nous l'avons brièvement introduit, la phosphorescence peut être engendrée par deux mécanismes différents :

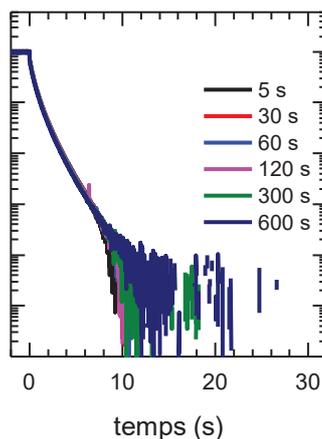
- Dans le premier cas, l'émission est induite par une transition interdite par les règles de sélections. Elle est engendrée par le transfert d'énergie entre deux états électroniques différents : une transition inter système d'un état singulet vers un état triplet. Cette transition induit un retournement de spin. La durée de vie de phosphorescence est alors généralement de l'ordre de quelques millisecondes et elle est indépendante de la température, de la durée et de l'intensité d'irradiation [10].

- Dans le second cas, le délai avant l'émission est dû au temps passé par les  $e^-$  ou les  $h^+$  dans les pièges. La durée de vie de luminescence persistante peut-être alors très longue allant de la seconde à plusieurs jours. La forme de la courbe de déclin, sa dépendance en température, en temps de charge ou en intensité d'excitation sont directement dépendants de la distribution en profondeur des pièges [13][11].

Les analyses de TL présentées pour les échantillons calcinés à 450°C (§.5.2.1 et §.5.2.3) montrent qu'il n'y a pas de pièges participant à la phosphorescence dans ces échantillons. Par contre, ces échantillons présentent une phosphorescence avec des temps de vie de l'ordre de la seconde comme nous l'avons montré dans le § IV.4.3.

Afin de confirmer que la phosphorescence dans nos échantillons, n'était pas due à des pièges, nous avons réalisé des mesures de déclin de PL aux temps longs avec des temps d'irradiation variables. L'étude a été réalisée sur une poudre de YAB SG-n calcinée à 450°C. La poudre a été irradiée entre 5 s et 600 s avec une lampe Hg basse pression avant l'enregistrement du déclin. Les résultats sont présentés sur la Figure 20. Les courbes de déclin sont toutes superposées. Le phénomène de phosphorescence est donc indépendant du temps d'excitation. Par conséquent, le phénomène de phosphorescence est sans doute engendré par une transition de type interdite de spin et/ou de parité, et non par des pièges dans la bande interdite.

Il n'est pas fait mention dans la littérature d'état triplet optiquement actifs dans les matrices vitreuses composées d'oxydes de bore, d'aluminium et/ou d'yttrium. Néanmoins, ce type de mécanisme a été observé dans des matrices vitreuses de silice contenant des composés organiques [17-18]. Ceci corrobore à nouveau notre hypothèse des espèces émettrices qui sont des résidus organiques piégés au sein de la matrice vitreuse.



**Figure 20 : Déclins de thermoluminescence selon la durée d'excitation pour une poudre de YAB SG-n calcinée à 450°C.**

## **6. Discussion sur les différences de rendement quantiques entre les poudres obtenues par la voie des précurseurs polymériques et par la voie sol-gel**

Comme nous l'avons vu, il semble que nous ayons les mêmes centres émetteurs de luminescence dans les poudres synthétisées par la voie des précurseurs polymériques et par la voie sol-gel. Nous avons émis l'hypothèse d'une luminescence extrinsèque basée sur des résidus carbonés dispersés au sein de la matrice inorganique. On peut toutefois s'interroger sur la grande différence de rendement quantique mesurée entre les deux voies de synthèse.

Pour les poudres synthétisées par voie sol-gel, il semble qu'une grande partie de l'émission soit réabsorbée par les poudres, notamment par du carbone pyrolytique, ce qui induit des émissions de PL plus faibles.

Toutefois les échantillons synthétisés par voie sol-gel calcinés à 450°C, présentent peu d'absorption dans le visible, et une forte absorption dans le proche UV mais leur rendement reste faible (autour de 20 %).

- D'une part, nous avons pu voir dans le chapitre II par les analyses couplées ATD-ATG-SM, que les poudres avaient un certain caractère hygroscopique, induisant certainement de nombreux groupements hydroxyles de surface et peut-être même de cœur. Or, les groupements hydroxyles sont connus comme étant des centres inhibiteurs de PL [19]. Ils pourraient donc induire des désexcitations non radiatives.

- D'autre part, nous avons vu au chapitre III lors des analyses RPE sous irradiation d'une poudre sol-gel calcinée à 450°C la formation d'hydrogène radicalaire. Pour Shkrob *et coll.* qui observent également des hydrogènes radicalaires dans des verres de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et des verres de borates alcalins irradiés par rayons gamma, les H• sont formés par un piège à électrons créé par des protons de surface (sur des centres -OH<sub>2</sub><sup>+</sup>)[20]. Ceci pourrait donc également être une voie de désexcitation non radiative.

## 7. Origine de la PL

Par analyses couplées ATD-TG-SM et RMN <sup>13</sup>C, nous avons montré la présence d'espèces carbonées au sein des poudres lorsqu'elles sont luminescentes. Les spectres RPE, bien que présentant des signaux complexes attestent également de la présence d'espèces radicalaires interagissant dans leur proche environnement avec des atomes de carbone et des protons. L'étude des différents signaux RPE selon la voie de synthèse utilisée permet d'envisager l'existence de plusieurs espèces radicalaires carbonées aromatiques avec un facteur g très proche. De plus, l'étude des poudres synthétisées par voie PP a permis d'établir une corrélation directe entre les intensités des signaux RPE et d'émission de luminescence des poudres. Or les caractéristiques du spectre RPE laissent à penser que l'espèce radicalaire est de type carbone aromatique.

D'autre part, les poudres synthétisées par voie SG, quelles que soient leur composition, présentent les mêmes bandes d'excitation et d'émission de PL que les poudres synthétisées par voie PP. Les temps de déclin de fluorescence sont du même ordre de grandeur : une dizaine de ns. Et toutes deux présentent des propriétés de phosphorescence. La luminescence semble donc avoir la même origine et suivre les mêmes mécanismes indépendamment de la voie de synthèse, PP ou SG, bien que les propriétés d'émission de PL soient pour l'instant bien supérieures lorsque les luminophores sont synthétisés par la voie PP.

De plus les durées de vie de fluorescence d'une dizaine de ns correspondent à des transitions permises, elles sont observées dans les composés organiques et certains ions de transition et de terres-rares tels que le Ce<sup>3+</sup> [10]. Tandis que le phénomène de phosphorescence, dont les longueurs d'onde d'émission sont très proches des bandes de fluorescence, semble issue d'un état triplet, dont la seule origine dans les poudres de YAB peut-être organique. Toutes ces observations, corroborent bien l'hypothèse de propriétés de PL extrinsèques dues à des résidus carbonés dispersés dans la matrice minérale.

Pour finir, nous avons corrélié nos résultats à ceux de la littérature afin de préciser les mécanismes à l'origine de la PL.

Hayakawa *et coll.* observent de fortes corrélations comme pour les échantillons de YAB PP, entre les intensités de PL et les signaux RPE enregistrés pour des valeurs de g = 2,003 dans des verres d'alumino-silicates préparés par voie sol-gel [21]. De plus, Lin *et coll.* observent le même

type de comportement dans des matériaux luminescents préparés par la voie des précurseurs polymériques, tels que  $Y_2O_3$ ,  $ZrO_2$  et  $Al_2O_3$ . Dans toutes ces études, les auteurs attribuent ce signal RPE à la présence de résidus carbonés, tels que des radicaux carbonyles piégés au sein de la matrice vitreuse durant les traitements thermiques [22-24]. Cette hypothèse est dans notre cas mise à mal par les analyses RPE qui tendent à montrer que les espèces radicalaires sont de type aromatique.

Les composés aromatiques sont bien connus pour leurs propriétés de luminescence et une catégorie de composés a particulièrement retenu notre attention. En effet, Quranta et coll. reportent la synthèse de films minces de silice contenant des *Carbon dots* (CDs) qui présentent une émission intense dans le bleu-vert attribuée aux CDs [25]. La première synthèse et caractérisation de nouveaux nanomatériaux appelés *carbon dots*, CDs apparaît dans la littérature en 2001 [26]. Ces entités nanométriques sont définies comme des entités quasi-sphériques de diamètre inférieur à 10 nm dans les 3 directions de l'espace. Ce terme est généralement employé pour décrire des matériaux fluorescents carbonés avec une coquille externe composée de groupes carboxyliques ou d'autres groupements chimiques et avec un cœur graphitique pouvant contenir des liaisons covalentes entre des atomes d'oxygène et d'hydrogène [27]. Ces matériaux ont un caractère  $sp^2$  avec une grande quantité d'oxygène (jusqu'à 40 %) due à la présence de groupes carbonyles, carboxyles ou époxy [28]. L'émission serait gouvernée par le cœur graphitique cristallin, dont une bonne cristallinité est un prérequis [29], pour obtenir un confinement quantique comme ce que l'on trouve dans les *quantum dots* (QDs) traditionnels (CdS, CdSe). Il existe aujourd'hui une grande variété de matériaux CDs avec des propriétés de PL, la majorité sont dépendant de la longueur d'onde d'excitation (dû aux oxygènes de surface) et émettent dans le bleu-vert. On retrouve des caractéristiques communes avec les poudres de YAB, dans le spectre d'excitation qui présente des bandes d'excitation vers 350 nm et 260 nm [28] [30]. Les caractéristiques de PL dépendent fortement des conditions de synthèse et donc de la composition du cœur et de la surface des nanoparticules.

L'émission serait dépendante de la longueur d'onde d'excitation pour les nanoparticules polydisperses. Cette dépendance serait causée par des états de surfaces variés (défauts et/ou pièges situés en surface) [28].

Les populations de CDs monodisperses ont été caractérisées et présentent des bandes d'émission étroites. La taille des CDs est directement reliée à leurs propriétés d'émission comme les *quantum dots* semi-conducteurs classiques, il est d'ailleurs possible de couvrir tout le spectre visible avec des CDs de différentes tailles. Ainsi lorsque leur taille est augmentée, l'émission est décalée vers le rouge (cela a été de plus confirmé par des simulations DFT) [31]. L'explication est que l'augmentation de la taille de la particule est conjointe à l'augmentation de la conjugaison des cycles aromatiques, ce qui entraîne une diminution de l'énergie de la transition  $\pi$ - $\pi^*$  donc de l'énergie de la bande interdite. Une autre façon de décaler l'émission vers le rouge est la présence de groupes de surface carboxyliques ou amino qui étant directement liés au cœur, entraînent une diminution de l'énergie de la bande interdite. La présence de ces groupes de surface peut également entraîner un élargissement de la bande d'excitation et ainsi entraîner une dépendance à la longueur d'onde d'excitation.

On peut citer à titre d'exemple, des CDs dispersés en solution fabriqués d'après la méthode de Hummer à partir de poudres de graphène purifiées [32]. Ces nano-objets présentent une forte bande d'absorption en dessous de 250 nm et une large bande d'absorption pointant à 340 nm. L'excitation à 340 nm entraîne une large bande d'émission centrée vers 445 nm dont l'intensité décroît fortement lorsque la longueur d'onde d'excitation est augmentée et le

maximum d'émission est décalé dans le rouge [33]. La large bande d'émission présente un épaulement dans le rouge (bande d'émission centrée vers 510 et 540 nm). La présence de maxima d'excitation différents pour l'émission dans le rouge (maxima d'excitation à 445 nm et 515 nm), conduit les auteurs à proposer une PL basée sur la présence de plusieurs molécules organiques au sein des *CDs*. Ces molécules sont optiquement actives dans la région d'intérêt du spectre et il se produit un transfert d'énergie entre-elles. D'après des analyses XPS, les *CDs* sont décrits comme des objets de taille comprise entre 2 et 5 nm constitués de petits nanodomains de carbone  $sp^2$  enrobés dans une matrice comprenant uniquement des carbones hybridés  $sp^3$  [33].

Des Si-*CDs* en solution synthétisés par synthèse solvothermale à partir d'acide citrique et de N-(3(triméthoxysilyl)propyle)éthylènediamine ont une taille mesurée par microscopie électronique en transmission comprise entre 2,5 et 3,5 nm. Ces *CDs* présentent deux maxima d'excitation en accord avec les bandes d'absorption du matériau à 245 nm et 363 nm. La bande d'absorption à 254 nm est attribuée à la transition  $\pi$ - $\pi^*$  des liaisons C=C et la bande d'absorption centrée vers 357 nm à la transition  $n$ - $\pi^*$  des liaisons C=O. Leur émission est large mais centrée vers 450 nm avec un épaulement allant jusqu'à 600 nm. Le maximum d'émission varie très peu avec la longueur d'onde d'excitation entre 320 et 420 nm et l'intensité d'émission est maximale pour une excitation vers 360 nm. Les temps de vie de fluorescence mesurés sont de 15 ns [30].

Par ailleurs, Deng et *coll.* font état de photoluminescence persistante dans des matrices polymères d'alcool polyvinylique. Ils attribuent la luminescence à la présence de *carbon dots* et la phosphorescence (env. 380 ms) à des groupements carbonyles aromatiques C=O en surface des nanoparticules carbonées caractérisées par FTIR, XPS [34]. La bande d'absorption correspondant à la transition  $n$ - $\pi^*$  dans une liaison C=O se caractérise dans ces matériaux par une bande large centrée vers 340 nm et la transition  $\pi$ - $\pi^*$  des liaisons C=C est caractérisée par une bande d'absorption centrée vers 245 nm [35]. Le matériau présente une émission de fluorescence centrée vers 400 nm tandis que l'émission de phosphorescence est maximale à 500 nm.

Les bandes d'excitation et la forme des bandes d'émission des *CDs* cités dans la littérature sont très similaires de celles observées dans nos composés. Nous émettons ainsi l'hypothèse que nos luminophores contiennent des *CDs* légèrement polydisperses qui conduisent à de larges bandes d'émission dans tout le spectre visible. En outre, on peut penser que l'émission bleue (centrée vers 430 nm) est due à un type de *CDs*, tandis qu'une seconde espèce de *CDs*, de taille ou de composition chimique légèrement différente (présence de groupes carboxylates par exemple) entraîne l'émission verte-orangée (centrée vers 500 nm).

Comme nous avons pu le voir dans le chapitre II, les poudres de YAB SG conservent des résidus carbonés piégés qui nécessitent une grande quantité d'énergie pour être éliminés. On peut donc supposer qu'ils sont fortement liés ou piégés au sein de la matrice inorganique ce qui limite leurs mouvements. Il reste également de nombreux groupements hydroxyles au sein du réseau minéral (sont éliminés sous forme de  $H_2O$  au cours de la combustion, comme nous l'avons montré par les analyses thermiques couplées à la spectrométrie de masse) qui peuvent former des liaisons hydrogènes avec des carbonyles en surface des *CDs*. L'augmentation du degré de rigidité peut influencer les propriétés d'absorption et d'émission, de photostabilité, de transfert d'énergie et améliorer les propriétés de phosphorescence, en limitant les désexcitations non-radiatives par phonons [17] [25] [34] [36-37]. De plus, la matrice inorganique peut protéger les espèces organiques luminescentes de l'oxygène, évitant ainsi l'effet inhibiteur de phosphorescence des atomes d'oxygène [38].

Cette hypothèse mérite d'être consolidée, c'est pourquoi dans un premier temps, il sera nécessaire de faire de la microscopie en transmission électronique haute résolution pour tenter d'observer ces *CDs*. Il faudra également approfondir les études en spectroscopie optique résolue en temps afin d'identifier les mécanismes de luminescence et de déterminer notamment si l'émission de phosphorescence est issue d'un état triplet.

## 8. Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons montré que tous les échantillons vitreux, indépendamment de leurs compositions chimiques, possèdent des propriétés d'absorption, d'excitation et d'émission similaires. Par ailleurs, dans la matrice vitreuse de YAB les recuits à plus haute température favorisent l'émission dans le vert-orange avec un maximum centré vers 500 nm. Comme nous avons pu le montrer au chapitre II § 4, l'émission à 500 nm semble favorisée par la présence des atomes d'yttrium et d'aluminium. Les poudres présentent de larges bandes d'absorption dans l'UV avec des bandes d'excitation vers 260 nm, 290 nm et 340 nm. De plus, on observe un léger décalage de la bande d'émission avec l'augmentation de la longueur d'onde d'excitation. Les poudres synthétisées par voie sol-gel absorbent peu dans le visible à basse température de calcination (450°C, 490°C) mais avec l'augmentation de cette température de calcination, les poudres se colorent et absorbent plus dans le visible avec la formation de carbone pyrolytique induisant une réabsorption partielle de la luminescence.

Pour la voie sol-gel, les rendements quantiques internes obtenus pour les poudres se situent généralement autour de 20%. Cependant, un meilleur rendement quantique a été mesuré plus récemment autour de 30% sur une poudre de YAB SG-n recuite à 490°C synthétisée avec une durée de reflux plus courte (2 h). Ce résultat est encourageant car il permet d'envisager de meilleures efficacités de PL pour ces luminophores en jouant plus particulièrement sur les conditions de polycondensation (taux d'hydrolyse, nature des précurseurs, reflux...). En comparaison des poudres de YAB synthétisées par voie PP, les faibles valeurs de rendements quantiques internes des poudres de YAB synthétisées par voie SG, peuvent-être imputées à l'absorption de l'émission par les poudres, mais également à des chemins de désexcitations non-radiatifs (pièges, groupements hydroxyles...).

Aux vues de l'étude des spectres d'excitation et d'émission à différentes longueurs d'ondes, nous avons émis l'hypothèse qu'il existait au sein des poudres trois familles de centres luminescents dont les émissions sont respectivement centrées vers 400 nm, 440 nm et 500 nm. Les trois centres ont de fortes propriétés de fluorescence avec des temps de vie très proches, entre 5 et 10 ns. C'est pourquoi, nous n'avons pas pu discriminer les espèces en fonction de leurs durées de vie.

Des propriétés de phosphorescences ont été observées sur les poudres et ne représentent qu'environ 1% de l'intensité globale de PL mais donnent un éclairage particulier sur les propriétés étudiées. Ainsi nous avons pu identifier une émission de phosphorescence différente pour le centre émettant vers 440 nm avec une durée de vie plus courte que le centre dont l'émission est centrée vers 500 nm. Les spectres de TL et les déclinés aux temps longs en fonction de la durée d'irradiation, nous ont montré que les propriétés de phosphorescence du

matériau n'étaient pas dues à la présence de pièges et provenaient certainement d'une transition interdite.

Enfin, sur la base des résultats obtenus en spectroscopie RMN  $^{13}\text{C}$ , RPE et optique de PL présentés dans les chapitres précédents, il semble que les espèces luminescentes soient des résidus carbonés de type aromatiques, constitués de petits clusters aromatiques. Ces clusters aromatiques piégés au sein du réseau aluminoborate induisent des niveaux plus ou moins localisés au sein de la bande interdite du matériau amorphe. En conclusion, sur la base de nos résultats et de travaux antérieurs dans lesquels ces clusters aromatiques sont appelés *Carbon Dots (CDs)*, nous émettons l'hypothèse que les centres émetteurs de PL sont constitués de quelques cycles aromatiques porteurs d'un électron non apparié (centres paramagnétiques observés en RPE). Ceci est corroboré par des simulations DFT sur les espèces radicalaires en cours de réalisation au CEA Grenoble (INAC) par le Dr Jean-Marie MOUESCA. De plus, au moins deux types de *CDs* semblent intervenir dans ces luminophores, l'un favorisant une émission dans le bleu (vers 440 nm), l'autre à l'origine de l'émission aux plus grandes longueurs d'ondes (vers 500-550 nm). Ainsi, la proportion relative de ces deux types de *CDs* permet de passer d'émissions bleues à des blancs froids ou chauds.

## Bibliographie

- [1] J. Workman and A. Springsteen. *Applied Spectroscopy: A Compact Reference for Practitioners*. Elsevier Science, 1998. p194-223.
- [2] S.H. Schwartz. *Visual Perception: A Clinical Orientation*. Number p 29 in McGraw Hill Professional. McGraw-Hill, Health Pub. Division, 2004.
- [3] D. Kernell. *Colours and Colour Vision: An Introductory Survey*. Number p209. Cambridge University Press, 2015.
- [4] LED claculator. <https://www.sylvania.com/en-us/tools-and-resources/Pages/led-color-calculator.aspx>, 2016.
- [5] A. H. Reshak, S. Auluck, A. Majchrowski, and I.V. Kityk. Optical second harmonic generation in Yttrium Aluminum Borate single crystals (theoretical simulation and experiment). *PMC Physics B*, 1(1) :1–16, 2008.
- [6] V F Guimarães, L. J. Q Maia, I. Gautier-Luneau, C. Bouchard, A. Carlos . Hernandez, F. Thomas, A. Ferrier, B. Viana, and A. Ibanez. Toward a new generation of white phosphors for solid state lighting using glassy yttrium aluminoborates. *J. Mater. Chem. C*, 3:5795–5802, 2015.
- [7] R. P. Gupta. Electronic structure of crystalline and amorphous silicon dioxide. *Physical Review B*, 32(12), 1985.
- [8] T. Gustavsson and J-C. Mialocq. *Spectroscopie de fluorescence résolue en temps.*, CNRS edition, 2007.
- [9] R. Reisfeld and C. K. Jørgensen. Chapter 58 Excited state phenomena in vitreous materials. volume 9 of *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, pages 28–31. Elsevier, 1987.
- [10] N.J. Turro. *Modern Molecular Photochemistry*. Number 125–126. University Science Books, 1991.
- [11] J.T. Randall and M.H.F. Wilkins. Phosphorescence and Electron Traps. II. The Interpretation of Long-Period Phosphorescence. *Proceedings of the Royal Society of London A*, 184(999):390–407, 1945.
- [12] F. Williams and G. E. Rindone et coll. *Luminescence of Inorganic Solids*. Academic Press, 1966.
- [13] J.T. Randall and M.H.F. Wilkins. Phosphorescence and Electron Traps. I. The Study of Trap Distributions. *Proceedings of the Royal Society of London Series A*, 184:365–389, November 1945.
- [14] A.J.J. Bos. Theory of thermoluminescence. *Radiation Measurements*, 41, Supplement 1: S45 – S56, 2006.
- [15] S. W. S. McKeever. *Thermoluminescence of Solids*, volume 3. 1988.

- [16] R. Visocekas. Tunnelling radiative recombination in labradorite: Its association with anomalous fading of thermoluminescence. *Nuclear Tracks and Radiation Measurements*, 10(4-6):521–529, 1982.
- [17] D. Levy and D. Avnir. Room temperature phosphorescence and delayed fluorescence of organic molecules trapped in silica sol-gel glasses. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 57:41 – 63, 1991.
- [18] W.H. Green, K. P. Le, J.Grey, T. T. Au, and M. J. Sailor. White phosphors from a silicate-carboxylate sol-gel precursor that lack metal activator ions. *Science*, 20:1826–1828, 1997.
- [19] S.N. Houde-Walter, P.M. Peters, J.F. Stebbins, and Q. Zeng. Hydroxyl-contents and hydroxyl-related concentration quenching in erbium-doped aluminophosphate, aluminosilicate and fluorosilicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 286(1-2):118 – 131, 2001.
- [20] I. A. Shkrob, Boris M. Tadjikov, and Alexander D. Trifunac. Magnetic resonance studies on radiation-induced point defects in mixed oxide glasses. I. spin centers in B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and alkali borate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 262(1-3):6 – 34, 2000.
- [21] T. Hayakawa, A. Hiramitsu, and M. Nogami. White light emission from radical carbonyl-terminations in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- SiO<sub>2</sub> porous glasses with high luminescence quantum efficiencies. *Applied Physics Letters*, 82(18):2975, may 2003.
- [22] C. Lin, C. Zhang, and J. Lin. Sol-gel derived Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as an efficient bluish-white phosphor without metal activator ions. *Journal of Luminescence*, 129(12):1469 – 1474, 2009.
- [23] C. Lin, C. Zhang, and J. Lin. Phase Transformation and Photoluminescence Properties of Nanocrystalline ZrO<sub>2</sub> Powders Prepared via the Pechini-type Sol-Gel Process. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(8):3300–3307, 2007.
- [24] C Lin, M. Yu, Z. Cheng, C. Zhang, Q. Meng, and J. Lin. Bluish-white emission from radical carbonyl impurities in amorphous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prepared via the pechini-type sol-gel process. *Inorganic Chemistry*, 47(1):49–55, 2008. PMID: 18069822.
- [25] A. Quaranta, S. Carturan, A. Campagnaro, M. Dalla Palma, M. Giarola, N. Daldosso, G. Maggioni, and G. Mariotto. Highly fluorescent xerogels with entrapped carbon dots for organic scintillators. *Thin Solid Films*, 553:188 – 192, 2014.
- [26] X. Xu, R. Ray, Y. Gu, H. J. Ploehn, L. Gearheart, K. Raker, and W. A. Scrivens. Electrophoretic analysis and purification of fluorescent single-walled carbon nanotube fragments. *Journal of the American Chemical Society*, 126(40):12736–12737, 2004.
- [27] K. Hola, Y. Zhang, Y. Wang, E. P. Giannelis, R. Zboril, and A. L. Rogach. Carbon dots-emerging light emitters for bioimaging, cancer therapy and optoelectronics. *Nano Today*, 9(5):590 – 603, 2014.
- [28] S. N. Baker and G. A. Baker. Luminescent Carbon Nanodots: Emergent Nanolights. *Angewandte Chemie International Edition*, 49(38):6726–6744, 9 2010.

- [29] S.-T. Yang, X. Wang, H. Wang, F. Lu, P. G. Luo, L. Cao, M. J. Meziari, J.-H. Liu, Y. Liu, M. Chen, Y. Huang, and Y.-P. Sun. Carbon dots as nontoxic and high-performance fluorescence imaging agents. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(42):18110–18114, 2009.
- [30] F. Zhang, X. Feng, Y. Zhang, L. Yan, Y. Yang, and X. Liu. Photoluminescent carbon quantum dots as a directly film-forming phosphor towards white LEDs. *Nanoscale*, 8:8618–8632, 2016.
- [31] M. Zhao, F. Yang, Y. Xue, D. Xiao, and Y. Guo. A Time-Dependent DFT Study of the Absorption and Fluorescence Properties of Graphene Quantum Dots. *ChemPhysChem*, 15(5):950–957, 2014.
- [32] L. Yang, R. Zhang, B. Liu, J. Wang, S. Wang, M.-Y. Han, and Z. Zhang. Pi-Conjugated Carbon Radicals at Graphene Oxide to Initiate Ultrastrong Chemiluminescence. *Angewandte Chemie International Edition*, 53(38):10109–10113, 2014.
- [33] M. Fu, F. Ehrat, Y. Wang, K. Z. Milowska, C. Reckmeier, A. L. Rogach, J. K. Stolarczyk, A. S. Urban, and J. Feldmann. Carbon Dots: A Unique Fluorescent Cocktail of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Nano Letters*, 15(9):6030–6035, 2015.
- [34] Y. Deng, D. Zhao, X. Chen, F. Wang, H. Song, and D. Shen. Long lifetime pure organic phosphorescence based on water soluble carbon dots. *Chem. Commun.*, 49:5751–5753, 2013.
- [35] O. Bolton, K. Lee, H.-J. Kim, Y. K. Lin, and J. Kim. Activating efficient phosphorescence from purely organic materials by crystal design. *Nat Chem*, 3(3):205–210, March 2011.
- [36] C. Liu, Z. Zhao, R. Zhang, L. Yang, Z. Wang, J. Yang, H. Jiang, M.-Y. Han, B. Liu, and Z. Zhang. Strong Infrared Laser Ablation Produces White-Light-Emitting Materials via the Formation of Silicon and Carbon Dots in Silica Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(15):8266–8272, 2015.
- [37] X. Dong, L. Wei, Y. Su, Z. Li, H. Geng, C. Yang, and Y. Zhang. Efficient long lifetime room temperature phosphorescence of carbon dots in a potash alum matrix. *J. Mater. Chem. C*, 3:2798, 2015.
- [38] B. Valeur. *Molecular Fluorescence : Principles and Applications*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2001.

# Conclusions et perspectives

## Conclusions générales

Nous avons montré que la voie de synthèse sol-gel permettait d'obtenir de manière reproductible, simple et générique des poudres de la nouvelle famille de luminophores d'aluminoborate dont les propriétés de PL sont basées sur des défauts carbonés. Nous avons obtenu des poudres de YAB qui présentent une émission de PL intense sur l'ensemble du spectre visible. Cette bande de PL s'élargit avec l'augmentation de la température de recuit passant d'une émission lumineuse blanche bleutée, à blanche. De plus, en comparaison de la voie des précurseurs polymériques, la voie sol-gel permet de réduire le nombre d'étapes et la durée du procédé de synthèse et plus particulièrement l'étape de traitement thermique *via* réduction de la quantité initiale d'espèces organiques à décomposer.

Pour obtenir des poudres luminescentes de YAB par voie sol-gel à partir de nitrate ou d'alcoxyde d'yttrium, et d'alcoxydes d'aluminium et de bore, nous avons vu qu'il était nécessaire de favoriser une polycondensation peu avancée : un taux d'hydrolyse faible (d'environ 0,3), un temps de reflux de 2 h, et un séchage de la résine à basse température (70°C). Ces conditions doivent être associées à l'utilisation de précurseurs organiques avec des chaînes carbonées courtes pour limiter tout excès en résidus organiques pouvant favoriser la formation de carbone pyrolytique au cours de la calcination. D'autre part, nous avons montré que l'acide propionique, l'agent complexant, est la principale source de carbone induisant des centres luminescents lors de la calcination. Sa concentration initiale doit cependant être adaptée pour favoriser la PL, mais également limiter la formation de carbone pyrolytique.

Au niveau des traitements thermiques, une calcination directe sous O<sub>2</sub> avec une vitesse de chauffe de 2°C/min et un palier final en température de 1 à 2 h entre 450°C et 530°C, permet l'élimination d'une grande partie des résidus carbonés et conduit à des poudres fortement luminescentes. Au-delà de cette gamme de température de calcination, les poudres de YAB SG synthétisées avec le nitrate d'yttrium noircissent très rapidement, suite à la formation de carbone pyrolytique par agrégation de groupements carbonés initialement dispersés dans la matrice. Ce carbone pyrolytique absorbe une partie de la luminescence émise.

L'emploi uniquement de précurseurs alcoxydes, favorise une meilleure homogénéité chimique, limite la formation de carbone pyrolytique et permet d'obtenir des poudres luminescentes à plus haute température de calcination jusqu'à 650°C.

La synthèse des poudres de borate d'aluminium (AB) et d'yttrium (YB), ont mis en exergue le rôle d'inter-connecteur de l'yttrium dans le réseau aluminoborate. Ceci confirme donc le rôle de formateur intermédiaire de réseau vitreux pour l'yttrium tout comme l'aluminium. De plus, la présence combinée de ces deux formateurs intermédiaires de réseau vitreux (Y et Al) semble

favoriser l'élargissement de la bande de PL pour des recuits à des températures supérieures à 450°C.

Par analyses RMN  $^{13}\text{C}$  et comparaison avec les structures cristallines du propionate d'yttrium, nous proposons une organisation locale de la résine de YAB SG-n où l'yttrium se trouve sous forme de complexe dinucléaire avec deux ligands propionates chélatant-pontants gardant des ligands nitrato dans sa sphère de coordination. Celle-ci pouvant être complétée avec des propionates chélatants ou pontants avec un nombre de coordination généralement compris entre 7 et 9.

Les caractérisations par diffraction des RX sur poudres de YAB SG ont montré que les premières phases cristallines qui apparaissent à hautes  $T_{\text{cal}}$  (à partir de 750°C) sont  $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ ,  $(\text{Y},\text{Al})\text{BO}_3$  et  $\text{YBO}_3$  puis  $\text{YAl}_3(\text{BO}_4)_3$ . L'organisation locale des premières phases qui cristallisent ( $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ ,  $(\text{Y},\text{Al})\text{BO}_3$ ) est généralement proche de celle de la phase amorphe. L'analyse par la Fonction de Distribution de Paires a montré que l'ordre local d'une poudre amorphe luminescente de borate d'aluminium de composition  $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ , synthétisée par voie SG (recuite à 450 et 650°C), est comparable à celui de la phase cristalline correspondante. Ainsi, la distance moyenne du pic de coordination de l'aluminium est très légèrement supérieure à celle de l'oxyde cristallin  $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ , indiquant que la phase amorphe comporte encore un grand nombre de ligands hydroxo. Les premières distances  $\text{Al}\cdots\text{Al}$  vont de 2,6 à 3,5 Å, et la dispersion des distances est facilitée par la présence de groupements  $\text{BO}_3$  et  $\text{BO}_4$  dans la sphère de coordination des atomes d'aluminium. On peut donc suggérer que l'ordre local dans la poudre amorphe de borate d'aluminium s'organise en un réseau tridimensionnel avec des cycles  $\text{Al}-\text{O}(\text{H})-\text{Al}$  et/ou  $\text{Al}-\text{O}(\text{H})-\text{B}$  de différentes tailles. Nous proposons ainsi pour les poudres de YAB SG, en relation avec les analyses RMN  $^{13}\text{C}$ , une organisation locale de la matrice aluminoborate proche de la structure  $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ . L'yttrium s'insère dans cette matrice par liaisons  $\text{Y}-\text{O}-\text{Al}$  ou  $\text{Y}-\text{O}-\text{B}$ , tout en restant complexé par la fonction carboxylate du propionate au-delà de 500°C. Ainsi les propionates conservés dans la sphère de coordination de l'yttrium jusqu'à haute température conduisent à la formation des résidus carbonés aromatiques puis pyrolytiques, certaines de ces espèces favorisant la luminescence des poudres.

Les caractérisations RMN  $^{13}\text{C}$ , des poudres YAB SG-n synthétisées avec de l'acide propionique enrichi en  $^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_2\text{H}_5^{13}\text{COOH}$ ) calcinées entre 450°C et 570°C ont montré que la décomposition du groupement carboxylate n'induisait pas la formation de carbones aromatiques. La formation des carbones aromatiques est donc induite pas la décomposition des groupements aliphatiques.

Par ailleurs, nous avons montré par RPE, dans les échantillons de YAB, YB et AB la présence d'espèces radicalaires similaires, présentant un facteur de Landé,  $g = 2,0028$ , attribuable à un centre carboné. Grâce aux échantillons de YAB synthétisés avec l'acide propionique totalement enrichi en  $^{13}\text{C}$  ( $^{13}\text{C}_2\text{H}_5^{13}\text{COOH}$ ), *via* un élargissement de 40 G du signal RPE continue, nous avons pu confirmer la nature carbonée de l'espèce radicalaire. En relation avec les analyses RMN  $^{13}\text{C}$ , nous proposons donc des espèces paramagnétiques aromatiques issues de la chaîne aliphatique de l'acide propionique.

D'autre part, les résultats RPE obtenus pour les échantillons synthétisés par la voie PP montrent que l'espèce radicalaire semble de nature légèrement différente mais également de type aromatique. Dans le cas des poudres de YAB PP, on observe une corrélation directe entre l'intensité de PL et l'intensité des signaux RPE. Ainsi, nous émettons l'hypothèse qu'il existe

plusieurs types de résidus aromatiques dans les poudres de YAB SG et PP pouvant être également des espèces radicalaires : des résidus aromatiques absorbants dans le visible de type pyrolytique (graphitique) et des résidus aromatiques pouvant être à l'origine des propriétés de PL. Ces derniers semblent majoritaires dans les échantillons synthétisés par voie PP qui présentent moins de problème de réabsorption de PL par du graphite pyrolytique. Par ailleurs, dans les échantillons sol-gel, les résidus carbonés liés plus longtemps à l'yttrium (dans les poudres YAB et YB), conduisent à la formation de ces deux types de résidus qui permettent l'élargissement bathochrome des spectres d'émission avant d'avoir un noircissement trop important. Dans les poudres AB, ce phénomène n'est pas observé, suite à l'élimination plus rapide des propionates.

De plus, nous avons montré que tous les échantillons vitreux, indépendamment de leurs compositions chimiques, possèdent des propriétés d'absorption, d'excitation et d'émission similaires. Les poudres présentent de larges bandes d'absorption dans l'UV avec des bandes d'excitation vers 260 nm, 290 nm et 340 nm. Par ailleurs, dans la matrice vitreuse de YAB les recuits à plus haute température favorisent l'émission dans le vert-orange avec un maximum centré vers 500 nm avec un épaulement centré à 550 nm. Cette émission à 500 nm semble favorisée par la présence des atomes d'yttrium et d'aluminium (formateurs intermédiaires de réseaux vitreux).

Pour la voie sol-gel, les rendements quantiques internes obtenus pour les poudres se situent généralement autour de 20%. Grâce à une optimisation de synthèse (reflux de 2 h au lieu de 20 h et taux d'hydrolyse réduit,  $h = 0.3$ ), ce rendement a été augmenté autour de 30, voire 40% très récemment. En comparaison des poudres de YAB synthétisées par voie PP, les faibles valeurs de rendements quantiques internes des poudres synthétisées par voie SG peuvent-être imputées à l'absorption de la PL par du carbone pyrolytique, mais également à des mécanismes de désexcitations non-radiatifs (pièges, groupements hydroxyles...).

Aux vues de l'étude des spectres d'excitation et d'émission à différentes longueurs d'ondes, nous avons émis l'hypothèse qu'il existait au sein des poudres trois familles de centres luminescents dont les émissions sont respectivement centrées vers 400 nm, 440 nm et 500 nm. Ces centres émetteurs ont de fortes propriétés de fluorescence ( $\tau_{\text{moy}} = 5\text{-}10$  ns), avec une très faible part de phosphorescence (1 % environ de l'intensité globale de PL,  $\tau_{\text{moy}} = 1$  s), ce qui a permis de discriminer les centres émettant à 440 nm et 500 nm.

Par spectroscopie de thermoluminescence et étude de l'influence de la durée d'irradiation sur les déclinés de phosphorescence, nous avons montré que les propriétés de phosphorescence du matériau n'étaient pas dues à la présence de pièges et provenaient certainement d'une transition interdite (transition par un état triplet).

Comme déjà mentionné, sur la base des résultats obtenus en RMN  $^{13}\text{C}$ , RPE et spectroscopie de PL, il semble que les espèces luminescentes soient des résidus carbonés de type aromatique, constitués de petits clusters aromatiques. Ces clusters aromatiques piégés au sein du réseau aluminoborate induisent des niveaux plus ou moins localisés au sein de la bande interdite du matériau amorphe. En conclusion, sur la base de nos résultats et de travaux antérieurs dans lesquels ces clusters aromatiques sont appelés *Carbon Dots (CDs)*, nous émettons l'hypothèse que les centres émetteurs de PL sont constitués de quelques cycles aromatiques porteurs d'un électron non apparié (centres paramagnétiques observés en RPE). De plus, au moins deux types de *CDs* semblent être présents dans ces luminophores, l'un favorisant une émission dans le bleu (vers 440 nm), l'autre à l'origine de l'émission aux plus

grandes longueurs d'ondes (vers 500-550 nm). Ainsi, la proportion relative de ces deux types de *CDs* permet de passer d'une émission bleue à des blancs froids ou chauds.

## Perspectives

Un meilleur rendement quantique a été mesuré plus récemment autour de 40 % pour une poudre de YAB SG-n recuite à 450°C et synthétisée avec une durée de reflux plus courte (2 h), un taux d'hydrolyse de 0,3 et une quantité d'acide propionique plus faible (3 eq. pour 1eq. d'Y). De plus, nous avons récemment travaillé avec des populations de grains de taille inférieure à 25 µm, les premiers résultats sont très encourageants : les poudres sont très homogènes, exemptes de grains noirs et apparaissent fortement luminescentes à l'œil. Ces résultats très prometteurs permettent d'envisager de meilleures efficacités de PL pour ces luminophores en jouant d'une part sur les conditions de polycondensation (taux d'hydrolyse, nature des précurseurs, reflux...), le contrôle de la quantité de carbone (quantité d'acide propionique, longueur des chaînes alkyles des précurseurs) et enfin sur la granulométrie des poudres.

Ainsi des analyses synchrotron par spectroscopie d'absorption (XANES, EXAFS) et diffusion des RX (PDF) pourront être menées sur les poudres amorphes de YAB, YB et AB afin de préciser la sphère de coordination de l'yttrium, l'organisation locale des poudres et leur évolution entre 450°C et 570°C et vérifier si l'élargissement de la bande de PL est lié à une modification de l'environnement du réseau minéral.

Des calculs préliminaires de DFT (*Density Functional Theory*) (J.-M. Mouesca, INAC) ont été entrepris pour essayer de préciser l'évolution des atomes de carbone (marqués <sup>13</sup>C) de l'acide propionique observés par RPE sous la forme d'un élargissement des raies de l'ordre de 40 G dû au marquage <sup>13</sup>C. La RMN semblant montrer que ces atomes de carbone se retrouvent dans des structures de type plutôt aromatique, c'est l'hypothèse qui a été retenue pour des calculs de DFT. Dès lors, deux types de radicaux ont été envisagés :

- arrachage d'un H° et création de radicaux neutres localisés sur des C.
- création de radicaux anioniques et/ou cationiques délocalisés (pour des systèmes aromatiques).

Seule la seconde hypothèse, testée pour un cycle (benzène), deux cycles (naphtalène), 3 cycles (phénanthrène) et quatre cycles (triphénylène), cationiques et anioniques, résulte en une somme de couplages hyperfins des <sup>13</sup>C (et donc en un élargissement des raies RPE) de l'ordre de 40-50 G. Ces mêmes cycles (ou l'acide propionique lui-même) à qui un H° a été arraché donnent des couplages hyperfins bien supérieurs (> 120 G).

Ces premiers calculs soutiennent l'hypothèse de radicaux carbonés aromatiques qui vont être poursuivis en lien avec des analyses expérimentales pour proposer des structures de centres paramagnétiques. Une attention toute particulière sera portée pour relier la présence de ces espèces radicalaires avec les propriétés de PL, notamment *via* des expériences de RPE sous irradiation.

D'autre part, la caractérisation des propriétés de PL devra être poursuivie à plusieurs longueurs d'ondes d'excitation (275, 340 et 365 nm) afin de confirmer l'existence de trois types de centres luminescents. Il sera également nécessaire d'approfondir les études d'émission de

PL résolue en temps (ns-ms-s) afin de préciser les différents chemins d'excitation - désexcitations mis en jeu.

Dans le but de valider, l'hypothèse de *carbon dots*, il sera également nécessaire de faire de la microscopie en transmission électronique haute résolution pour tenter de les observer.

Pour finir, nous avons synthétisé une poudre luminescente d'aluminoborate de zinc par voie sol-gel qui présente après calcination à 650°C un rendement quantique interne de l'ordre de 30 %. Ainsi, le remplacement de l'yttrium qui est l'élément le plus cher dans nos poudres, sera envisagé. Pour cela, nous ferons varier la composition de cette nouvelle famille de luminophores alumino-borates en mettant en jeu différents cations formateurs ou modificateurs de réseau vitreux.

# Annexe 1

## Spectrométrie de masse

L'étude par spectrométrie de masse (SM) des gaz de décomposition des différentes poudres a été réalisée avec un analyseur quantitatif de gaz QGA01 Hiden Analytical Ld. Les gaz sont conduits *via* un capillaire souple de 2 mètres en quartz vers la chambre d'analyse maintenue sous vide du spectromètre de masse. Les gaz sont ionisés positivement puis séparés et collectés en fonction du rapport m/z de leur masse moléculaire/charge. La limite de détection de l'équipement est de l'ordre du ppb. Ces analyses permettent d'identifier les produits formés lors des traitements thermiques pour caractériser les réactions de décomposition.

A partir des précurseurs, des réactions de synthèse et de la composition chimique des poudres, nous avons cherché les espèces potentiellement décomposées :

**Tableau 1 : Espèces et rapport m/z de décomposition des différentes poudres**

Rapport m/z	18	28	30	31	43	44	45	46	57	74
Espèce										
EtOH	H <sub>2</sub> O	CO		CH <sub>2</sub> OH		CO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH		
Acide propionique	H <sub>2</sub> O	CO			CH <sub>3</sub> CO	CO <sub>2</sub>			C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COOH
Butan-2-ol	H <sub>2</sub> O	CO				CO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O			CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>3</sub>
Nitrates	H <sub>2</sub> O		NO					NO <sub>2</sub>		
Borates					BO <sub>2</sub>					
2-methoxyéthanol	H <sub>2</sub> O	CO				CO <sub>2</sub>				76 CH <sub>2</sub> O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH
isopropanol	H <sub>2</sub> O	CO				CO <sub>2</sub>			60 CH <sub>3</sub> CH(OH)CH <sub>3</sub>	

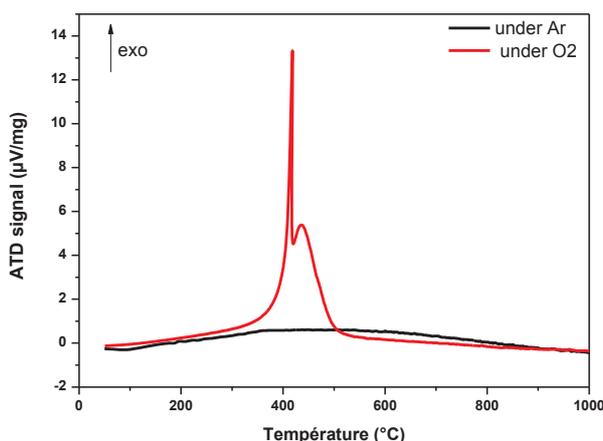
Les quantités de résidus carbonés indiquées en % ont été calculées de la manière suivante :

$$\text{quantité de carbone résiduel (\%)} = \frac{\text{masse perdue entre } T_1 \text{ et } T_2 \text{ (mg)} \times 100}{\text{masse de l'échantillon à } T_1 \text{ (mg)}} \quad (\text{Eq.1})$$

Où  $T_1$  et  $T_2$  ( $T_1 < T_2$ ) représentent les températures de début et de fin de la perte en masse. Ces mesures restent approximatives et permettent d'avoir un ordre de grandeur afin de comparer les quantités de carbone résiduel dans les différentes poudres.

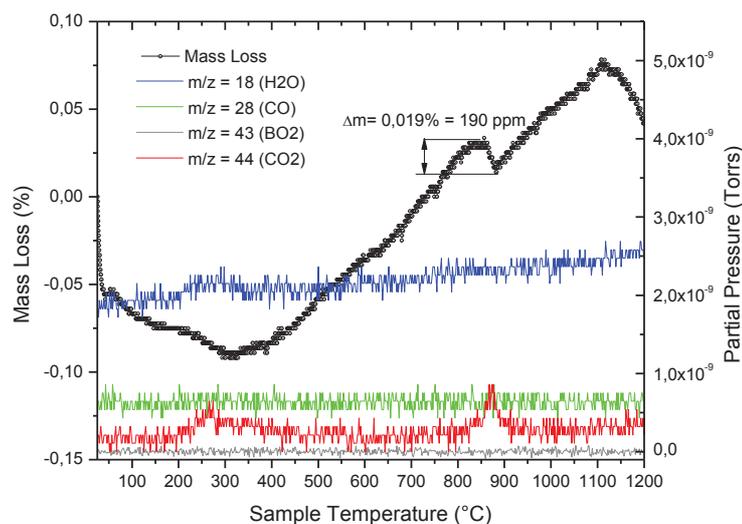
## Analyses thermiques de composés YAB synthétisés par voie PP

Les analyses thermiques ATD-ATG-SM menées sur de résines de YAB synthétisées par voie PP sous N<sub>2</sub> et sous O<sub>2</sub> sont présentées sur la Figure 1. Cette étude montre la forte énergie induite par la décomposition des groupements organiques lors de la calcination directe sous O<sub>2</sub> (courbe rouge), tandis que le traitement thermique sous N<sub>2</sub> (courbe noire), est nettement moins énergétique. Le traitement thermique sous N<sub>2</sub> permet ainsi une décomposition graduelle des groupements organiques.



**Figure 1 : ATD avec une vitesse de 5°C/min, sous N<sub>2</sub> (noire) ou sous O<sub>2</sub> (rouge) de résines recuites sous air à 250°C durant 30 min [1].**

L'analyse thermique ATD-ATG-SM menée sur une poudre de YAB synthétisée par voie PP pyrolysée à 700°C durant 24 h puis calcinée à 740 °C durant 24 h est présentée sur la figure 2. Elle montre entre 800°C et 900°C une perte en masse de 0,019 % (190 ppm) associée à un départ de CO<sub>2</sub>. Cette analyse corrobore la mesure par spectroscopie d'émission atomique induite par plasma couplé (ICP-MS) qui avait montré qu'une poudre de YAB PP également pyrolysée à 700°C durant 24 h puis calcinée à 740 °C durant 24 h contenait environ 200 ppm de carbone [1]. Les poudres de YAB PP qui présentent la meilleure efficacité de PL contiennent donc environ 200 ppm de carbone résiduel.



**Figure 2 : Courbe-ATG d'une poudre de YAB PP pyrolysée à 700°C durant 24 h et ensuite calcinée à 740°C durant 24 h, sous O<sub>2</sub> avec une vitesse de chauffe de 5°C/min couplées à la spectrométrie de masse pour l'analyse des gaz de décomposition.**

### Analyse de la distribution en taille des grains de YAB SG-n

La distribution en taille de grain de poudre de YAB SG-n séparées par décantation après calcination à 450°C (2 h, 2°C/min) a été mesurée par granulométrie laser avec l'équipement MASTER SIZE 2000 (Figure 3). Cette technique est basée sur l'analyse de la figure de diffraction d'un faisceau laser ayant traversé un échantillon de particules dispersées et permet d'obtenir une distribution granulométrique des échantillons étudiés. Pour notre étude, les poudres ont été mises en suspension dans l'éthanol absolu (indice de réfraction de 1,36). L'indice de réfraction des particules a été fixé à 1,75 (indice de réfraction du YAB cristallin) et l'agitation à 1500 trs/min. Avant les analyses, les échantillons dispersés dans l'éthanol absolu ont été passés dans un bain à ultrasons 15 min pour briser les éventuels agglomérats. Les résultats d'analyse par granulométrie laser montrent deux populations distinctes : la population 1 a une dispersion en taille allant de 20 à 115  $\mu\text{m}$  avec un maximum à 60  $\mu\text{m}$ , alors que la courbe de la population 2 peut être déconvoluée en deux : 1/3 du volume des grains sont de plus petite taille allant de 1 à 10  $\mu\text{m}$  avec un maximum à 3,5  $\mu\text{m}$  correspondant aux grains les plus petits et les 2/3 restants vont de 2  $\mu\text{m}$  à 40  $\mu\text{m}$  avec un maximum à 18  $\mu\text{m}$ .

La technique de granulométrie par diffraction laser est basée sur la théorie de Fraunhofer ou de Mie où les particules sont considérées sphériques, non poreuses et opaques. Nos échantillons n'étant ni sphériques, ni opaques, l'analyse granulométrique a été complétée par une étude d'images obtenues par microscopie électronique (MEB) à balayage sur un appareil *Supra 35 Zeiss* équipé d'un canon à émission de champ (FEG). Les poudres analysées ont été au préalable dispersées dans l'éthanol absolu puis passées dans un bain aux ultrasons pendant 15 min avant d'être déposées (30  $\mu\text{L}$ ) sur un substrat en silicium pour se placer dans des conditions identiques à l'analyse précédente. La réalisation des images a été faite avec une tension d'accélération de 1 kV.

La Figure 4 présente les images MEB-FEG des deux populations de grain différentes recuites sous O<sub>2</sub> à 450°C (2h, 2°C/min). Les deux populations de grain sont polydisperses : de 30 µm à 100 µm pour la population 1, alors que dans la population 2 les grains ont une taille inférieure à 30 µm. Sur l'image de la population 2, on note la présence d'amas de grains de toute petite taille (autour du micron). Les tailles de grains ont été mesurées à l'aide du logiciel *Image J* [2]. Les résultats sont présentés sur la Figure 5. Les analyses sont en accord avec les résultats obtenus par granulométrie laser. La population 1, correspond aux plus gros grains et s'étend de 15 à 200 µm avec un maximum à 60 µm (courbe noire). Dans la population 2, deux populations sont observées. La distribution en taille est ici centrée vers 6 µm si les agglomérats de petits grains ne sont pas pris en compte. Ce résultat est légèrement inférieur à celui mesuré par granulométrie laser. Considéré plus exact, il sera conservé pour qualifier la 2<sup>nde</sup> population de grains.

### **Analyses thermiques selon taille des grains de YAB SG-n**

Les analyses ATD-TG-SM des poudres des deux populations recuites au préalable sous O<sub>2</sub> à 550°C (2h, 2°C/min) (Figures 6 et 7) confirment la présence d'espèces organiques dans les différents grains. La décomposition des grains de 6 µm est quasiment continue de la température ambiante à 800°C. Entre 300 °C et 680 °C, les derniers groupements de types CH<sub>x</sub> sont décomposés via des pertes simultanées de CO<sub>2</sub> et de H<sub>2</sub>O. Les pertes ne se font pas aux mêmes températures suivant la taille des grains : à 300°C (-0,43%) et entre 600°C et 680°C (-1,98% de perte globale, soit 7,2 % de carbone résiduel) pour les grains de 60 µm alors qu'une seule perte est observée à 400°C pour les grains de 6 µm (-1.51%, soit 7,7%). Entre 680 et 800°C, les deux populations perdent uniquement de l'H<sub>2</sub>O, illustrant la décomposition des groupements hydroxyles résiduels issus de la synthèse sol-gel (Al-OH, Y-OH ou B-OH). Pour les grains de 60 µm, à 610 °C se produit la cristallisation de la phase Al<sub>4</sub>B<sub>2</sub>O<sub>9</sub> combinée à un phénomène exothermique. Puis, à 835 °C se produit la cristallisation (peu exothermique) de la phase (Y, Al)BO<sub>3</sub>. Les derniers départs de CO<sub>2</sub> sont, quelle que soit la taille des grains, précédés d'une légère augmentation de masse *via* l'adsorption de dioxygène pour permettre la décomposition des derniers groupements carbonés (carbone pyrolytique). Dans les grains de 60 µm, un seul départ se fait à 1040°C (-1,1% de perte globale, soit 2,0% de carbone résiduel). Alors que, dans les grains de 6 µm, l'élimination du carbone résiduel se fait en deux étapes : la première, à 850°C (-0,46% de perte) est associée à un phénomène exothermique et à la cristallisation des phases Al<sub>4</sub>B<sub>2</sub>O<sub>9</sub> et (Y, Al)BO<sub>3</sub>. Et la seconde légèrement exothermique (-0,51% de perte), se produit à 1040°C. Les grains de plus grosse taille semblent contenir nettement plus d'espèces carbonées : 7,2 % de CH<sub>x</sub> et 2,0 % de carbone pyrolytique contre 7,7 % de CH<sub>x</sub> et 0,83 % de carbone pyrolytique (perdu en deux fois), pour les grains de 6 µm. Par ailleurs, après recuit à 1000°C, on retrouve la même composition cristalline dans les deux types de grains attestant de la même composition minérale des grains.

Annexe 1

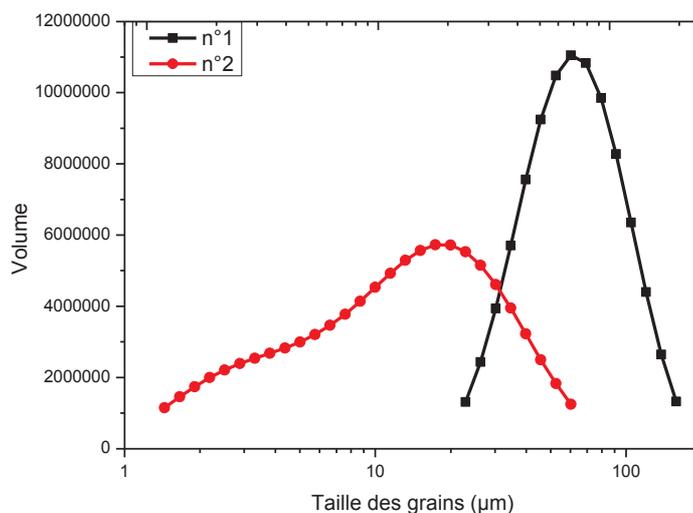


Figure 3 : Courbes de distribution en taille obtenue par granulométrie laser d'un échantillon YAB SG-n recuit sous O<sub>2</sub> à 450°C.

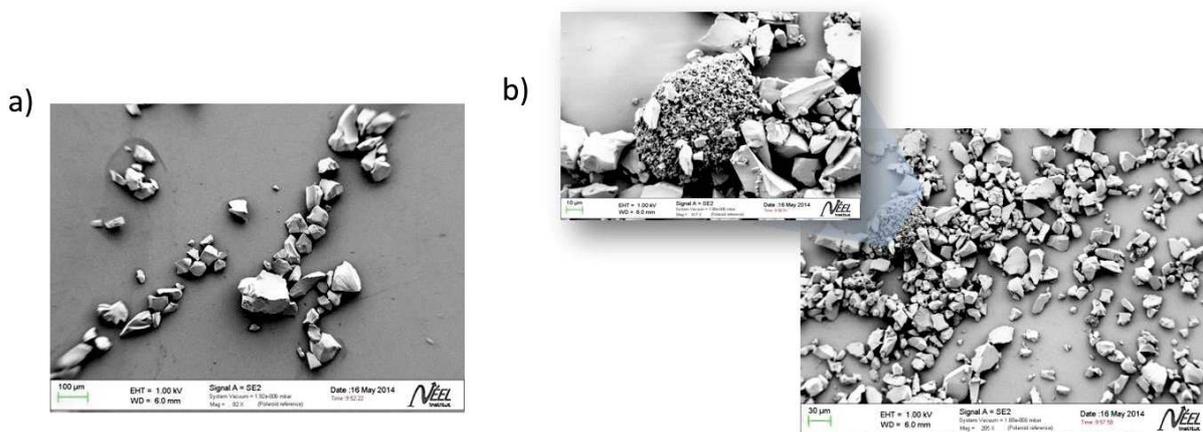


Figure 4 : MEB-FEG images de poudres de YAB SG-n recuites sous O<sub>2</sub> à 450°C : population n°1 (a), population 2 (b).

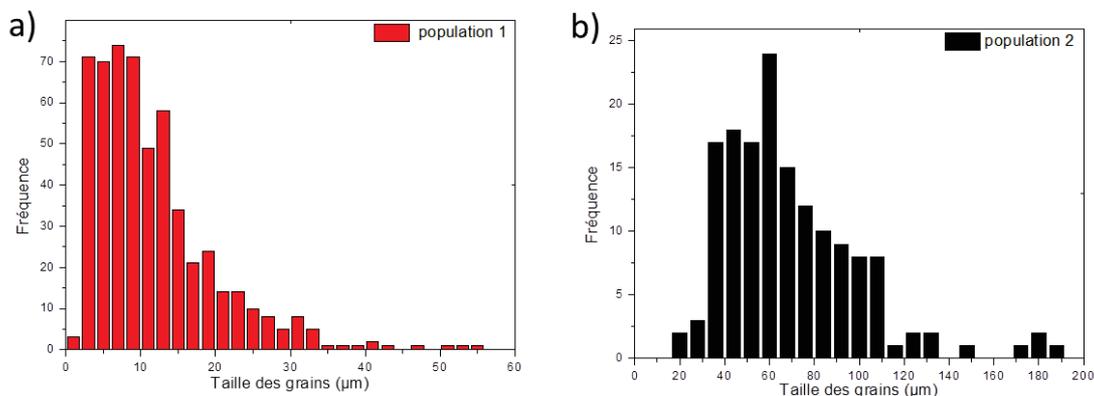


Figure 5 : Distributions en taille des grains selon la population pour des poudres recuites sous O<sub>2</sub> à 450°C d'après les images MEB-FEG.

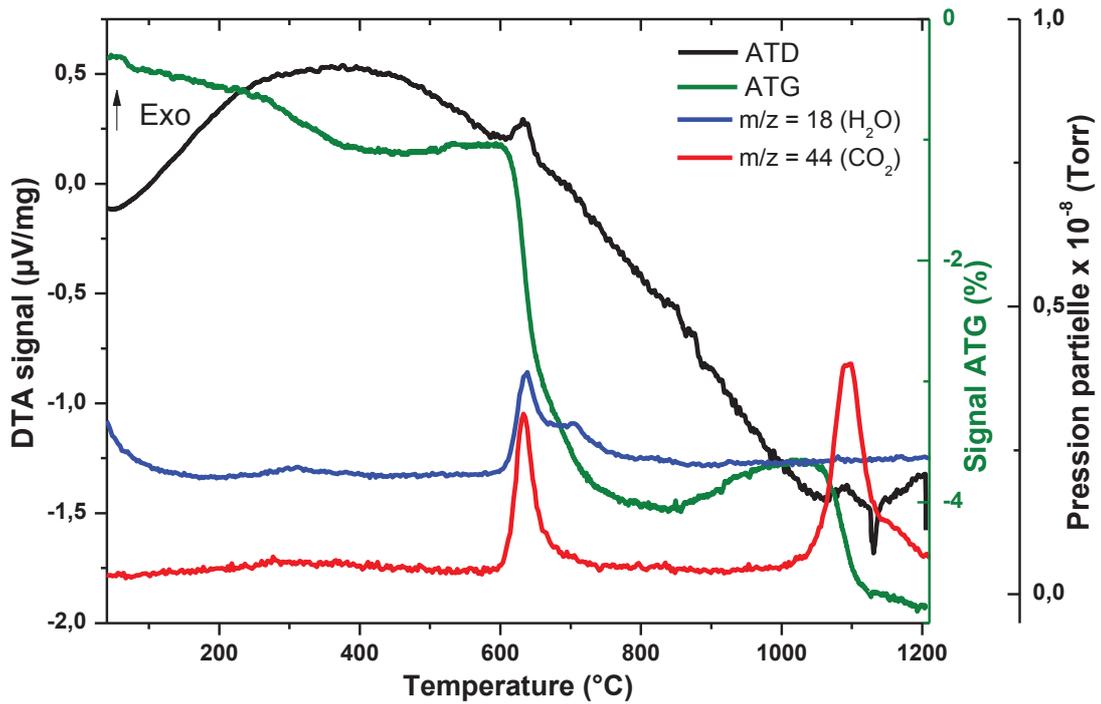


Figure 6 : Courbes d'ATD-TG-SM d'une poudre de YAB SG-n de granulométrie centrée autour de 60 µm recuite au préalable sous O<sub>2</sub> à 550°C, analysée sous O<sub>2</sub> avec une vitesse de chauffe de 5°C/min.

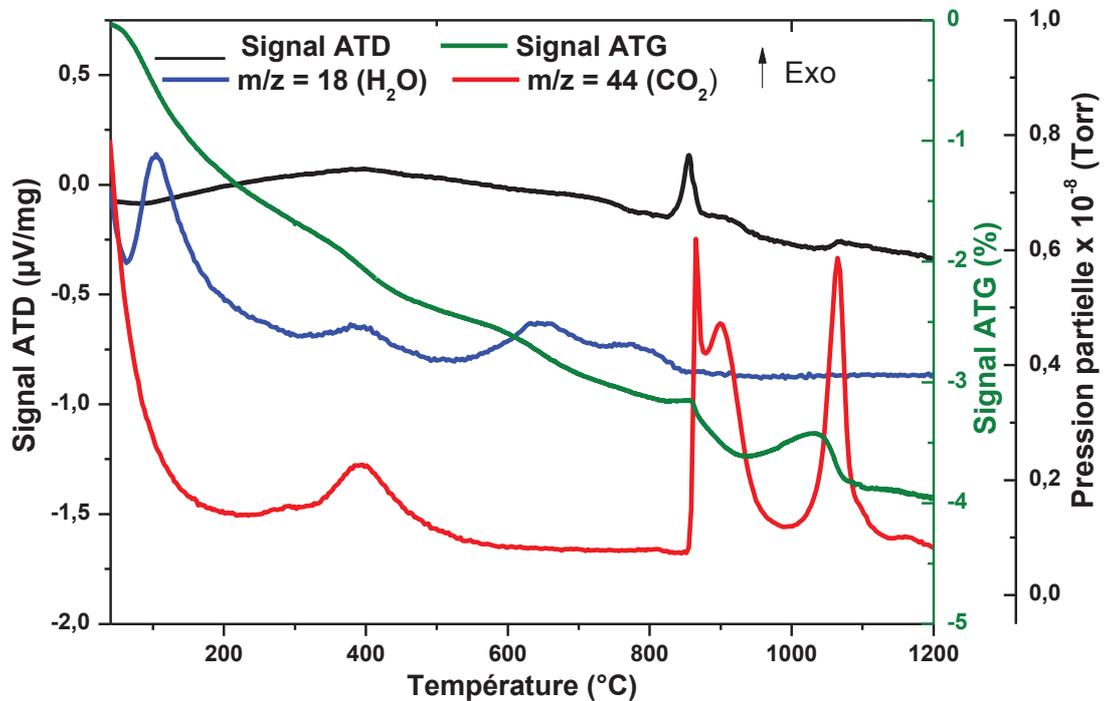


Figure 7 : Courbes d'ATD-TG-SM d'une poudre de YAB SG-n de granulométrie centrée autour de 6 µm recuite au préalable sous O<sub>2</sub> à 550°C, sous O<sub>2</sub> avec une vitesse de chauffe de 5°C/min.

## **Bibliographie**

- [1] V. F. Guimarães. *Preparation and characterization of yttrium alumino-borate powders for the development of a new generation of phosphors for lighting*. PhD thesis, Université de Grenoble, Institut Néel - CNRS - Grenoble - France, 2012.
- [2] Image J. <https://imagej.nih.gov/ij/>.

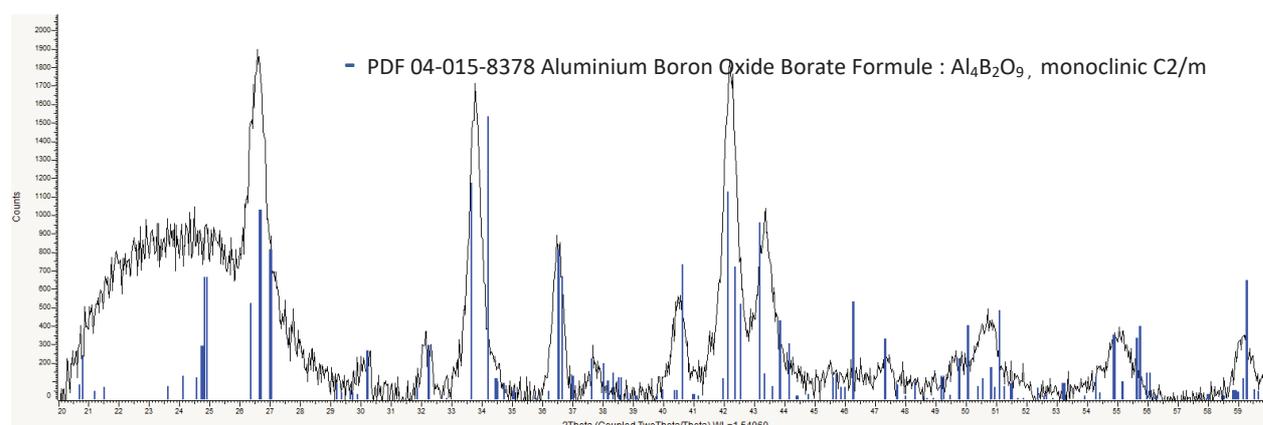
## Annexe 2 : Etudes structurales par rayonnement X

### Diffraction des rayons X sur poudre

Les diffractogrammes ont été enregistrés sur un diffractomètre *Siemens D5000T* à géométrie  $\theta$ - $2\theta$  fonctionnant en mode transmission équipé d'un générateur *Inel XRG-3000*, d'une anode à la longueur d'onde du cuivre  $\lambda$  ( $K_{\alpha 1}(\text{Cu})$ ) = 1,54056 Å et d'un détecteur à localisation. Quelques diffractogrammes ont été enregistrés sur un diffractomètre *Siemens D5000R* à géométrie  $\theta$ - $2\theta$  fonctionnant en réflexion équipé d'une anode à la longueur d'onde du cobalt  $\lambda$  ( $K_{\alpha}(\text{Co})$ ) = 1,7902 Å.

### PDRX du précipité formé au cours de la synthèse de YAB SG-n

Au cours de la synthèse de YAB SG-n, lors de l'ajout de l'alcoxyde d'Al au mélange réactionnel contenant le triéthoxyde de bore dans l'éthanol, un précipité se forme. Le solide se forme à la suite d'une réaction d'alcoolation (trans-estérification) entre l'alcool et les fonctions sec-butoxyde de l'alcoxyde d'aluminium [1]. Après centrifugation, séchage et recuit à 900°C, une poudre cristalline est obtenue. L'analyse par DRX de cette poudre montre que la phase cristalline formée est  $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$  (PDF n°: 04-015-8378) (Figure 1). L'obtention de cette phase montre donc qu'un composé mixte de Al et B a précipité dès la mise en présence des alcoxydes d'aluminium et de bore dans l'éthanol.



**Figure 1 : Diffractogramme de poudre du précipité recuit à 900°C, enregistré sur un D5000T ( $\lambda(\text{Cu } K_{\alpha 1}) = 1.54056 \text{ \AA}$ ) entre 20 et 60° avec un pas de 0.032°.**

## PDRX des différentes phases cristallines apparaissant au cours de la calcination dans les échantillons YAB SG-a, AB et YB

Les diffractogrammes de poudre des composés YAB SG-a (synthétisés avec les alcoxydes), AB dans les proportions stœchiométriques Al : B égales à 2 : 1 et YB dans les proportions stœchiométriques Y :B égales à 1 :4 sont regroupés dans cette annexe.

Pour l'échantillon de YAB SG-a (Figure 2), la phase  $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$  (\*, PDF n°: 04-015-8378) apparaît dès 800°C. A 900°C, les phases  $\text{YBO}_3$  ( $\blacktriangledown$ , PDF n°: 01-089-3501) et  $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$  ( $\circ$ , PDF n°: 01-072-1978) sont également présents. A 1000°C, le composé n'est pas pur, il reste des traces de la phase  $\text{YBO}_3$  avec la phase  $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ .

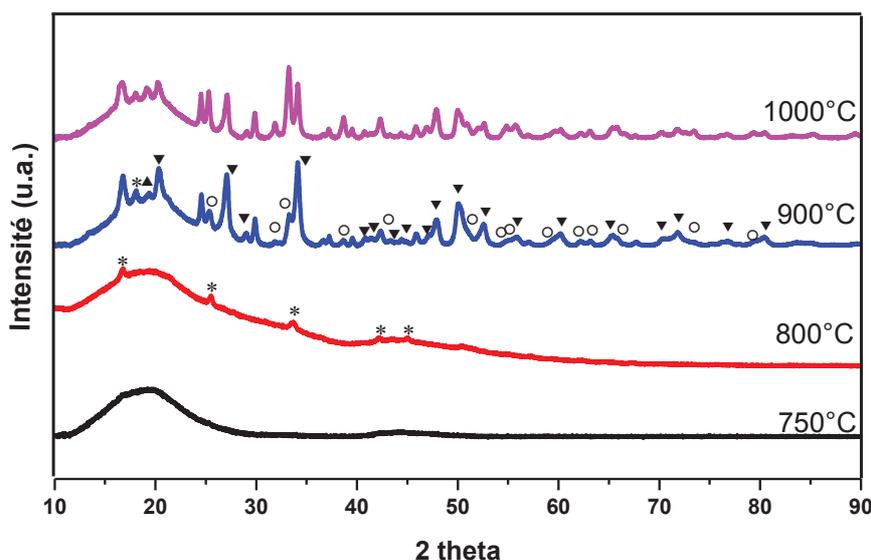


Figure 2 : Diffractogrammes de poudres YAB SG-a calcinées 2h à 750°C, 800°C, 900°C et 1000°C. L'analyse a été réalisée sur un D5000T ( $\lambda(\text{Cu K}\alpha_1) = 1.54056 \text{ \AA}$ ) entre 10° et 90° avec un pas de 0.032°.

Pour l'échantillon AB, la phase  $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$  (\*, PDF n°: 04-015-8378) apparaît dès 800°C et est quasiment pure (Figure 3).

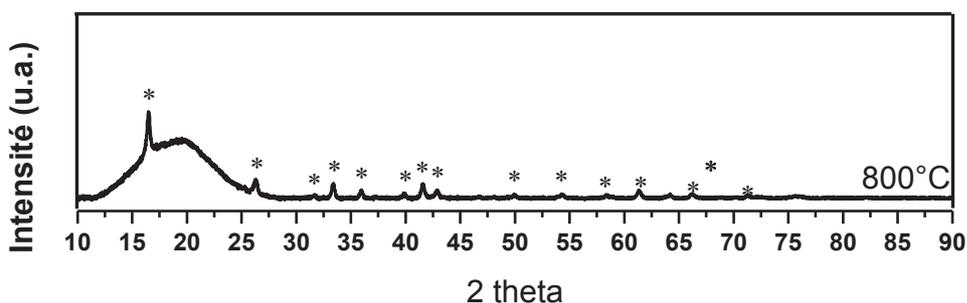


Figure 3 : Diffractogramme de poudre AB calcinée 2h à 800°C. L'analyse a été réalisée sur un D5000T ( $\lambda(\text{Cu K}\alpha_1) = 1.54056 \text{ \AA}$ ) entre 10° et 90° avec un pas de 0.032°.

Pour l'échantillon YB (Figure 4), la phase  $YBO_3$  (▼, PDF n°: 01-089-3501) apparaît dès 700°C et est identifiable après recuit à 750°C. A plus haute température, une autre phase apparaît elle n'a pu être identifiée avec les bases de données cristallographiques.

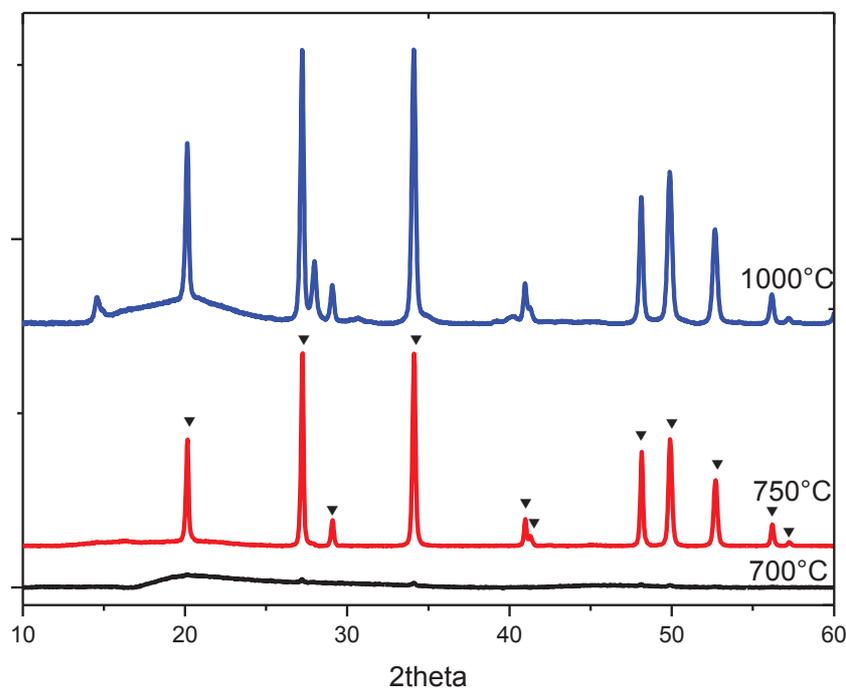


Figure 4 : Diffractogrammes de poudre de  $Y_2O_3-4B_2O_3$  calcinées 2h à 700°C, 750°C ou 1000°C. L'analyse a été réalisée entre 10° et 60° avec un pas de 0.032°.

### PDRX des propionates d'yttrium

Nous avons obtenu une poudre cristalline de propionate d'yttrium  $Y_2(C_3H_5O_2)_6 \cdot x(H_2O)$  par évaporation d'une solution de  $Y(acac)_3$  solubilisée dans l'acide propionique ou par évaporation à sec d'une solution d'alcoxyde d'yttrium  $(Y(OCH_2CH_2OCH_3)_3)$  dans un mélange acide propionique/eau. Cependant le diffractogramme X de la 1ère poudre est différent de la structure publiée récemment [2] comme vu Figure 5.

Des cristaux de  $[Y_2(C_3H_5O_2)_6(H_2O)_4]$  ont été obtenus par recristallisation successive (3 fois) d'acétate d'yttrium  $Y(C_2H_3O)_3(H_2O)_2$  solubilisé dans un mélange d'acide propionique et d'eau comme indiqué en [2]. La DRX sur poudre (Figure 6) montre que les cristaux obtenus possèdent la phase désirée.  $[Y_2(C_3H_5O_2)_6(H_2O)_4]$  cristallise dans le système monoclinique, groupe d'espace  $P2_1/a$  avec les paramètres de maille suivants :  $a = 8,882(3)$ ,  $b = 14,108(4)$ ,  $c = 25,066(7)$ ,  $\beta = 99,028(6)$ ,  $V = 3102,0(16)$ . Ces cristaux ont été utilisés pour les mesures de RMN afin de les comparer au spectre de la résine YAB SG-n (cf. §2.3.1).

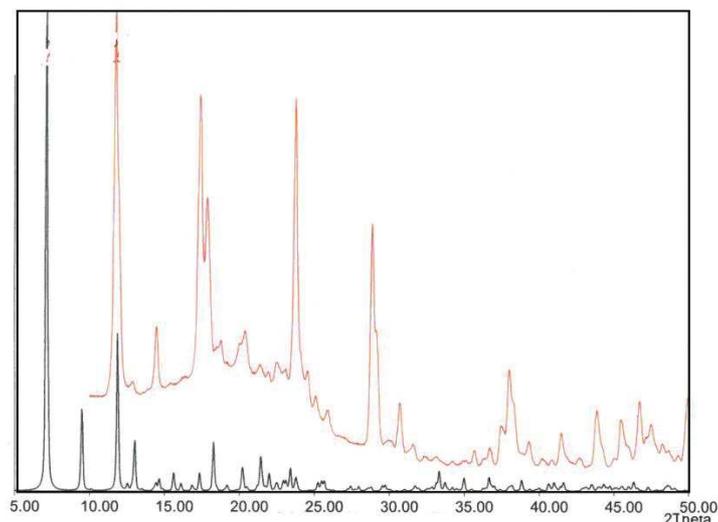


Figure 5 : Comparaison des diffractogrammes de poudre ( $\lambda(\text{Cu K}\alpha 1) = 1,54056 \text{ \AA}$ ) expérimental (rouge) de la poudre de propionate d'yttrium  $\text{Y}_2(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)_6 \cdot x (\text{H}_2\text{O})$  et calculé à partir des données cristallographiques  $[\text{Y}_2(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_4]$  d'après [2].

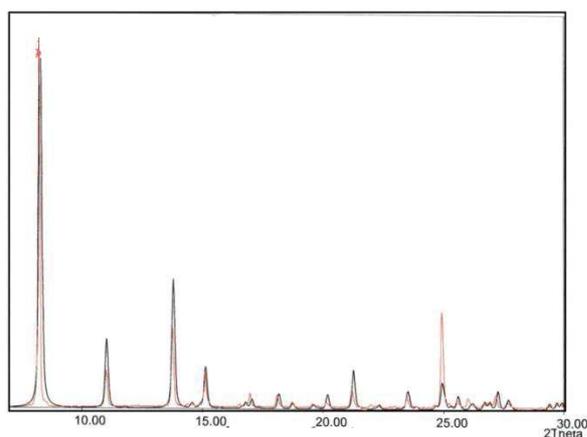


Figure 6 : Comparaison des diffractogrammes de poudre ( $\lambda(\text{Co K}\alpha 1) = 1,7902 \text{ \AA}$ ) expérimental (rouge) des cristaux broyés de  $[\text{Y}_2(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_4]$  et calculé (noir) à partir des données cristallographiques d'après [2].

### Étude structurale par DRX sur monocristal de $[\text{Y}(\text{prop})_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]$

Des monocristaux de  $[\text{Y}(\text{prop})_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]$  ont été obtenus par évaporation d'une solution d'acide propionique dans laquelle a été solubilisée du  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  et du  $\text{Y}(\text{acac})_3$ . L'enregistrement des données a été réalisé sur une plaquette monocristalline montée dans un lassot avec un diffractomètre *Nonius Kappa CCD* équipé d'une anticathode de molybdène ( $\lambda(\text{K}\alpha) = 0,71073 \text{ \AA}$ ) et d'une soufflette à jet d'azote (200 K). Les conditions d'enregistrement et d'affinement de ce composé sont présentées dans le Tableau 1. Les corrections d'absorption ont été faites à l'aide du programme SADABS [3]. La détermination de la structure a été réalisée par les méthodes directes avec le programme SIR 92 [4] et son affinement à l'aide du

programme SHELX [5] de la chaîne de programme WinGX [6]. Les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitations thermiques isotropes ( $U_{eq}$ ) sont présentés dans le Tableau 2 tandis que les principales longueurs de liaisons et distances interatomiques sont reportées dans le Tableau 3.  $[Y_2(C_3H_5O_2)_2(NO_3)(H_2O)]$  cristallise dans le système monoclinique, groupe d'espace  $P2_1/a$ . L'unité asymétrique est constituée d'un atome d'yttrium de 2 ligands propionato, d'un nitrato et d'une molécule aquo. Tous les atomes sont en position générale.

La structure consiste en un empilement bidimensionnel de complexes dinucléaires  $[Y_2(C_3H_5O_2)_4(NO_3)_2(H_2O)_2]_n$  liés entre eux par les ligands propionato pontants bis monodentes. Les couches s'étendent dans le plan ( $a,b$ ) (Figure 7) et s'empilent suivant l'axe  $c$  (Figure 8).

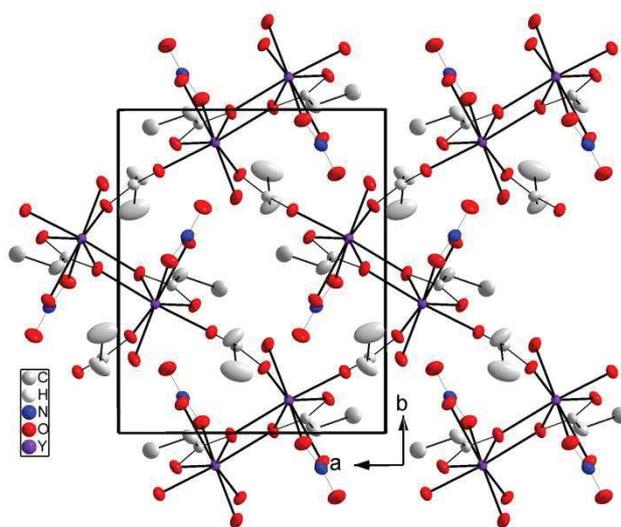


Figure 7 : Représentation d'une couche bidimensionnelle d'entités dinucléaires  $[Y_2(C_3H_5O_2)_4(NO_3)_2(H_2O)_2]_n$  s'étalant dans le plan ( $a,b$ ).

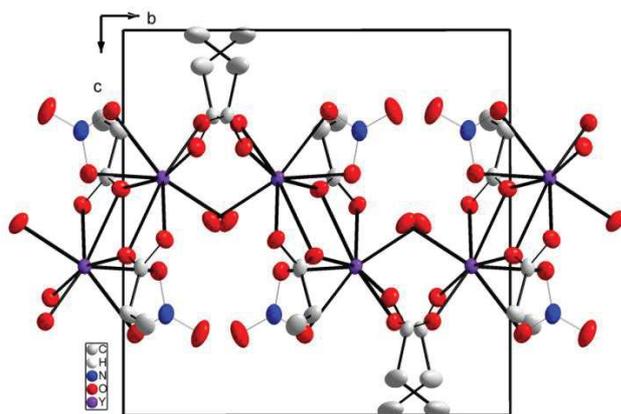


Figure 8 : Vue de l'épaisseur d'une couche  $[Y_2(C_3H_5O_2)_4(NO_3)_2(H_2O)_2]_n$  suivant l'axe  $c$ .

**Tableau 1 : Données cristallographiques et affinement structural du composé [Y(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>O)]**

Formule	[Y(C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> )(H <sub>2</sub> O)]
Forme - Couleur	Plaquette - incolore
Dimension du cristal (mm)	0.22x0.12x0.02
Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	315.08
Système cristallin	monoclinique
Température (K)	200
λ (Kα (Mo)) (Å)	0.71073
Groupe d'espace (n°)	P2 <sub>1</sub> /a (N°14)
a (Å)	9.191(1)
b (Å)	11.067(3)
c (Å)	11.266(3)
β(°)	99.73(1)
V (Å <sup>3</sup> )	1129.5(4)
Z, D <sub>x</sub> (g.cm <sup>-3</sup> )	4, 1.853
Coefficient d'absorption (mm <sup>-1</sup> )	5.19
F(000)	632
Domaine de balayage en θ (°)	3.2-27.5
Limites d'indice (h k l)	-11≤11 ; -12≤14; -12≤14
Réflexions mesurées/ indépendantes	16028 / 2573 (R <sub>int</sub> = 0.069)
Nombre de paramètres affinés	145
R <sub>1</sub> <sup>(a)</sup>	0.038 (pour 1858 réflexions avec I>2σ (I))
ωR <sub>2</sub> <sup>(b)</sup>	0.078
Qualité de l'affinement (S)	1.038
Δρ <sub>max</sub> /Δρ <sub>min</sub> (e.Å <sup>-3</sup> )	0.758/-0.497

<sup>(a)</sup>R<sub>1</sub> = Σ||Fo|-|Fc||/Σ|Fo|, <sup>(b)</sup>ωR<sub>2</sub> = [Σ(Σ(Fo<sup>2</sup>-Fc<sup>2</sup>))/Σ(Σ(Fo<sup>2</sup>))] <sup>1/2</sup> avec ω = 1/[(σ<sup>2</sup>Fo<sup>2</sup>)+(aP)<sup>2</sup>+bP] et P = (max(Fo<sup>2</sup>+2Fc<sup>2</sup>)/3

**Tableau 2 : Coordonnées atomiques (x10<sup>4</sup>) et facteurs d'agitations thermiques isotropes**

Atome	x	y	z	U <sub>eq</sub> (Å <sup>2</sup> x 10 <sup>3</sup> )
Y	3618(1)	1009(1)	3859(1)	15(1)
O11	2143(3)	1057(2)	5447(2)	24(1)
O12	4214(3)	72(2)	5869(2)	23(1)
O21	4540(3)	2019(2)	2424(2)	24(1)
O22	6513(3)	3113(2)	3052(2)	25(1)
C11	3004(4)	440(3)	6183(3)	20(1)
C12	2694(4)	119(4)	7396(3)	29(1)
C13	1223(5)	538(4)	762)56(4)	35(1)
C21	5571(4)	2682(3)	2225(3)	20(1)
C22	5690(6)	2955(4)	939(4)	43(1)
C23	5559(8)	1905(5)	138(4)	71(2)
N	2406(3)	-1101(3)	2623(3)	26(1)
O1	2371(3)	-910(2)	3744(2)	27(1)
O2	3082(3)	-318(2)	2117(2)	31(1)
O3	1823(3)	-1987(3)	2114(3)	44(1)
O1w	4414(3)	2715(2)	4978(2)	29(1)

**Tableau 3 : Longueur de liaisons et distances interatomiques (Å) du composé [Y(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>O)]**

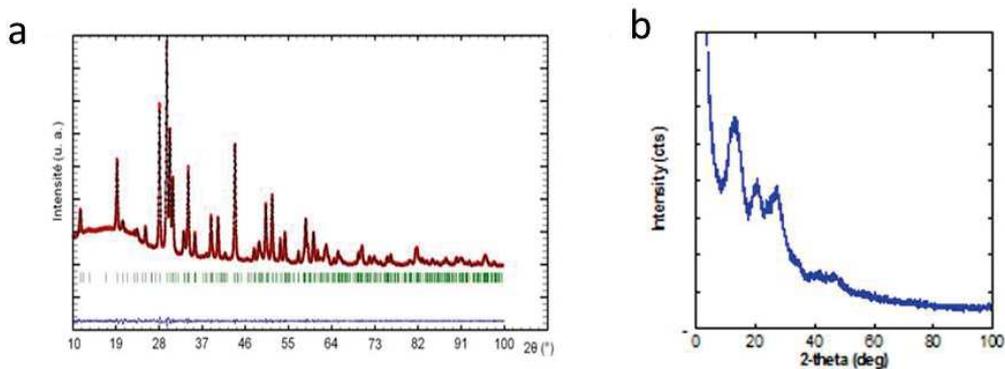
Atome1-Atome2	Distance	Atome1-Atome2	Distance	Atome1-Atome2	Distance
Y-O22 <sup>I</sup>	2.218(2)	C11-O11	1.248(4)	N-O3	1.214(4)
Y-O21	2.246(2)	C11-O12	1.289(4)	N-O2	1.257(4)
Y-O12 <sup>II</sup>	2.300(2)	C11-C12	1.485(5)	N-O1	1.286(4)
Y-O1w	2.319(3)	C12-C13	1.504(5)		
Y-O1	2.406(3)	C21-O21	1.249(5)		
Y-O11	2.421(3)	C21-O22	1.254(4)		
Y-O2	2.434(3)	C21-C22	1.502(5)	Y...Y <sup>II</sup>	3.980(1)
Y-O12	2.466(2)	C22-C23	1.464(7)		

**Cartes de symétrie :** <sup>I</sup> 1 x-1/2,-y+1/2,z, <sup>II</sup> -x+1,-y,-z+

## Etudes structurales par la Fonction de Distribution de Paires (PDF)

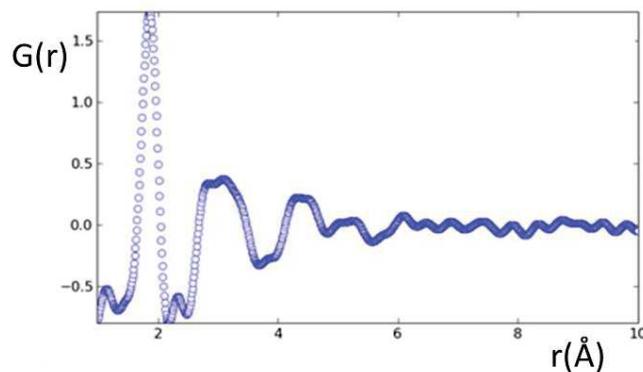
La diffusion des rayons X aux grands angles (Wide angles X-ray Scattering, WAXS) permet d'obtenir des informations structurales sur l'ordre local dans les milieux condensés non cristallins tels que les liquides, les gels, les phases amorphes, les vitrocéramiques...

Les structures des composés cristallins sont généralement facilement déterminées par diffraction des Rayons X (DRX) sur monocristal ou sur poudre par transformée de Fourier de l'espace réciproque (intensité diffractée (pic de Bragg)) (Figure 9a). Dans les composés amorphes, il n'y a pas de pics de Bragg mais l'intensité du rayonnement diffusé (Figure 9b) est liée aux paramètres structuraux qui caractérisent l'organisation structurale du matériau. La transformée de Fourier de l'intensité de la diffusion totale normalisée conduira à l'ordre local à courtes et moyennes distances des composés amorphes, par analyse de la Fonctions de Distribution de Paires (PDF), est notée  $G(r)$ .



**Figure 9 : Intensité diffusée en fonction de l'angle de diffusion ( $2\theta$ ) pour un composé cristallin (a) pour un composé amorphe (b).**

Pour faire une mesure sur des composés amorphes, il est nécessaire d'effectuer une mesure aux angles de diffusion les plus élevés possibles (c'est-à-dire avec  $Q$  ( $Q = 4\pi \sin \theta/\lambda$ ) le plus élevé possible) en utilisant un rayonnement X énergétique de faible longueur d'onde ( $\lambda$  ( $K_{\alpha}$  (Ag)) = 0.56 Å) et avec des temps d'exposition longs.

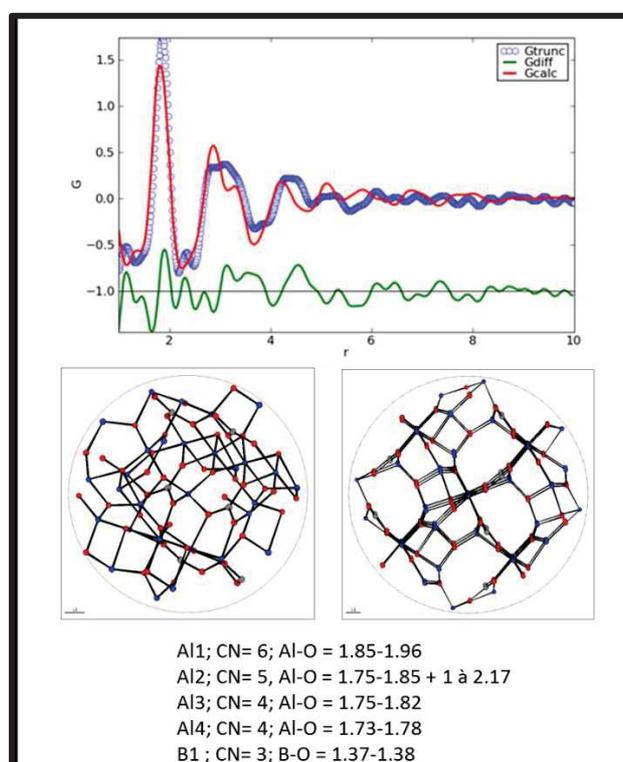


**Figure 10 : Courbe de la fonction de distribution de paires  $G(r)$  en fonction de  $r$  (Å).**

La fonction de distribution de paires associée à une valeur  $r$  de la distance, une valeur moyennée dans le temps et dans l'espace de la densité des électrons séparés par cette distance. Ainsi un maximum de la fonction  $G(r)$  pour une distance  $r$  donnée traduit le fait suivant : 2 atomes (maxima de densités électroniques) sont séparés par la distance  $r$  au sein de l'échantillon. Cette intensité étant fonction du carré du facteur de diffusion atomique des atomes ( $f_j$ ), elle sera par conséquent d'autant plus importante que la distance interatomique met en jeu un atome lourd. L'aire sous un pic est associée à des distances du même type et est directement liée au nombre d'atomes impliqués. L'information structurale apparaît ainsi sous une forme plus immédiatement perceptible pour le cristallographe. Cependant l'information est limitée à une représentation unidimensionnelle et moyenne d'un arrangement tridimensionnel, ce qui rend l'interprétation non univoque d'autant plus difficile que l'ordre local est complexe. Il est donc nécessaire de faire des comparaisons avec des modèles structuraux calculés pour proposer une structure de l'ordre local.

Dans notre cas, nous avons l'yttrium  ${}_{39}\text{Y}$  ( $f^2 \approx 1600$ ), l'aluminium  ${}_{13}\text{Al}$  ( $f^2 \approx 170$ ), l'oxygène  ${}_{8}\text{O}$  ( $f^2 \approx 64$ ), le carbone  ${}_{6}\text{C}$  ( $f^2 \approx 36$ ) et le bore  ${}_{5}\text{B}$  ( $f^2 \approx 25$ ). Ainsi l'allure des courbes PDF sera largement dominée par l'yttrium en présence de celui-ci dans les poudres.

La comparaison de la courbe PDF expérimentale avec la structure  $\text{Al}_5\text{O}_6\text{BO}_3$  [7] (Figure 11) montre une bonne correspondance jusqu'à 4 Å, indiquant que l'ordre local dans la poudre amorphe de borate d'aluminium s'organise en un réseau tridimensionnel avec des cycles avec un nombre de chaînons variable.



**Figure 11 : Comparaison entre la courbe PDF expérimentale (bleue) de la poudre AB recuite à 450°C et la courbe PDF calculée (rouge) pour la structure  $\text{Al}_5\text{O}_6\text{BO}_3$  et représentation de la structure (Al, sphère bleue, O sphère rouge et B sphère grise).**

## Bibliographie

- [1] L. Bonhomme-Coury, F. Babonneau, and J. Livage. Investigation of the sol-gel chemistry of ethylacetoacetate modified aluminum sec-butoxide. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 3:157–168, 1994.
- [2] M. Nasui, T. Petrisor Jr., R.B. Mos, A. Mesaros, R.A. Varga, B.S. Vasile, T. Ristoiu, L. Ciontea, and T. Petrisor. Synthesis, crystal structure and thermal decomposition kinetics of yttrium propionate. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 106:92 – 98, 2014.
- [3] G.M. Sheldrick. Sadabs v2.10, program for empirical absorption correction of area detector data. *University of Göttingen, Germany*, 64:112–122, 2003.
- [4] A. Altomare, M. Cascarano, C. Giacovazzo, and A. Guagliardi. Completion and refinement of crystal structures with sir92. *J. Appl. Cryst*, 26:343–350, 1993.
- [5] G. M. Sheldrick. A short history of shelx. *Acta Crystallogr.Sect. A: Found. Crystallogr*, 64:112–122, 2008.
- [6] L. J. Farrugia. Wingx suite for small-molecule single-crystal crystallography. *J. Appl. Crystallogr.*, 32:837–838, 1999.
- [7] G.D. Gatta, N. Rotiroti, M. Fisch, and T. Armbruster. Stability at high pressure, elastic behavior and pressure-induced structural evolution of  $\text{Al}_5\text{BO}_9$ . *Physics and Chemistry of Minerals*, 37:227–236, 2010.

## Annexe 3 :

# La spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire

Les techniques de spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) et paramagnétique électronique (RPE) sont basées sur le phénomène de résonance magnétique. Ce dernier se caractérise par l'absorption et la ré-émission d'une onde électromagnétique par un noyau atomique de spin non nul ou par l'électron d'une espèce paramagnétique soumis à un champ magnétique intense.

En RMN, seuls les noyaux qui possèdent un spin nucléaire ( $I$ ) non nul sont accessibles car ils possèdent un moment magnétique nucléaire  $\mu$  associé à un moment magnétique angulaire  $l$ . Les isotopes les plus couramment étudiés sont  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$  et  $^{14}\text{N}$  mais de nombreux autres le sont également comme par exemple  $^{11}\text{B}$ ,  $^{27}\text{Al}$  ou encore  $^{89}\text{Y}$ .

Dans une expérience de spectroscopie RMN, sous la présence d'un champ magnétique statique extérieur  $\vec{B}_0$ , l'orientation des spins nucléaires magnétiques est modifiée et conduit à une aimantation résultante  $M_0$  parallèle à  $\vec{B}_0$ . En appliquant une onde radiofréquence appropriée (de courte durée), le système est perturbé et conduit à une rotation de l'aimantation  $M_0$ . On observe alors le retour de  $M_0$  à l'équilibre.

La gamme de la fréquence utilisée dépend du noyau étudié et du champ magnétique appliqué (Tableau 1).  $M_0$  étant proportionnelle à  $B_0$ , il est intéressant de travailler avec des champs magnétiques intenses.

**Tableau 1 : Correspondance entre les fréquences de résonances des noyaux  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  et le champ magnétique appliqué**

Isotope	Spin	Abondance naturelle (%)	Champ magnétique $B_0$ (T)						
			1,8790	2,3488	4,8975	7,0463	9,395	11,744	17,615
$^1\text{H}$	1/2	99.98	80.000	100.000	200.000	300.000	400.000	500.000	750.000
$^{13}\text{C}$	1/2	1.108	20.115	25.144	50.288	75.432	100.577	125.721	188.580

### Les niveaux énergétiques

Lorsqu'ils sont soumis à un champ magnétique  $\vec{B}_0$ , il y a levée de la dégénérescence électronique. Les niveaux énergétiques dégénérés des noyaux de spin nucléaire non nul  $I$  ( $2I+1$  niveaux) prennent des énergies distinctes correspondant à des orientations différentes par rapport à la direction du champ magnétique  $\vec{B}_0$ .

Prenons l'exemple des noyaux de spin nucléaire  $I = 1/2$  soumis à un champ magnétique  $\vec{B}_0$ . Le moment magnétique angulaire associé au spin nucléaire va prendre deux orientations possibles :  $m_{I+} = 1/2$  ou  $m_{I-} = -1/2$ . La première orientation est dirigée dans la même direction que le champ appliqué, correspondant au niveau énergétique le plus favorable  $\beta$ . À l'inverse la seconde orientation est antiparallèle au champ magnétique appliqué, correspondant au niveau énergétique défavorable  $\alpha$ . L'écart énergétique entre les deux niveaux sous l'application du champ  $\vec{B}_0$  est défini selon l'équation de Bohr par :

$$\Delta E = \frac{\gamma h B_0}{2\pi} \quad (\text{Eq. 1})$$

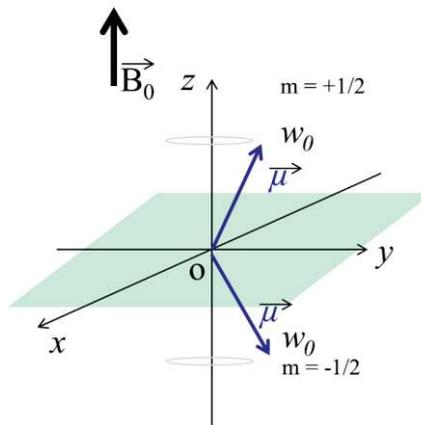
Où  $h$  est la constante de Planck, et  $\gamma$  est le rapport gyromagnétique propre à chaque élément chimique.

Dans une expérience de RMN, l'apport énergétique permettant la transition énergétique entre les deux niveaux est fourni par l'onde radiofréquence de courte durée. On se place dans les conditions de la résonance, c'est-à-dire que l'énergie de l'onde radio doit correspondre à  $\Delta E$ .

### La fréquence de précession

Lorsque les moments magnétiques nucléaires sont alignés dans la direction du champ  $\vec{B}_0$ , ils précessent autour de l'axe de  $B_0$  avec une vitesse angulaire,  $\omega_0 = \nu_0 \setminus 2\pi$ , où  $\nu_0$  est la fréquence de Larmor propre à chaque atome et définie par :

$$\nu_0 = \gamma B_0 \setminus 2\pi. \quad (\text{Eq. 2})$$



**Figure 1 : Schéma d'un système magnétique soumis à un champ magnétique  $B_{0z}$ , avec un moment magnétique nucléaire  $\vec{\mu}$ , qui précesse avec à une vitesse angulaire  $\omega_0$ .**

## ***La résonance***

Lorsqu'une onde radiofréquence est absorbée par le noyau, son angle de précession change. Ainsi, pour un noyau de spin  $\frac{1}{2}$ , l'énergie d'absorption de l'impulsion radiofréquence entraîne l'inversion des moments magnétiques dans la direction opposée à celle du champ magnétique. Pour que cette inversion se produise les fréquences de l'onde radio et la fréquence de précession du noyau (ou fréquence de Larmor) doivent être égales. Les différents noyaux présents dans un échantillon résonnent à différentes radiofréquences pour un même champ magnétique. On choisira donc la fréquence de l'onde radio en fonction de la nature du noyau que l'on souhaite étudier (cf. Tableau 1).

## ***Le signal RMN : génération et détection***

Après absorption de l'énergie fournie par l'onde radiofréquence, le noyau relaxe en oscillant autour de l'axe z à la fréquence de précession  $\omega_0$  pour revenir à l'état fondamental de plus basse énergie, après un temps caractéristique. Ce temps est de l'ordre de la dizaine de ms jusqu'à la seconde pour le  $^{13}\text{C}$ . Lors de la relaxation, le retour à l'équilibre de la composante longitudinale de l'aimantation (dans le plan horizontal  $Oxy$ ) est mesuré. Le champ magnétique induit par le retour à l'équilibre des noyaux crée une force électromagnétique d'induction aux bornes du solénoïde (bobine RMN). La décroissance libre de l'induction (Free Induction Decay : FID) est donc enregistrée, il s'agit de  $S(t)$ . La transformée de Fourier du signal de FID,  $S(t)$ , conduit au signal en fonction de la fréquence  $I(\nu)$ . Ce dernier correspond au spectre de RMN.

## ***Le déplacement chimique***

### *Origine du déplacement chimique*

La nature chimique de l'environnement du noyau, en créant des effets d'écrans magnétiques, peut influencer la fréquence de résonance de ce dernier. Ces différences peuvent aller de 0 à une 100 MHz. Elles sont appelées déplacements chimiques. Les fréquences de résonance sont de l'ordre de  $10^8$  Hz et celles des déplacements chimiques de l'ordre de  $10^2$  Hz. On travaille avec le rapport des deux grandeurs, ce qui nous donne une échelle en parties par million (ppm). Ces valeurs en ppm sont caractéristiques de l'environnement chimique et structural des noyaux analysés. Par cette technique, on peut donc pour un noyau étudié préciser la nature chimique de ses voisins les plus proches et les différents modes de coordinations présents. L'étude sur des solides permet également de caractériser l'ordre local des matériaux amorphes tels que les verres [1-2].

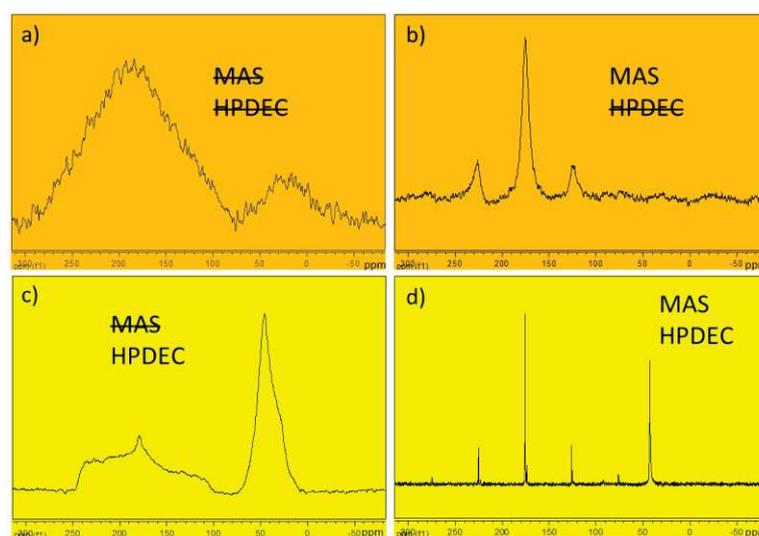
### *La rotation à l'angle magique*

Lorsque l'on travaille avec des échantillons liquides, le mouvement rapide des molécules moyenne les interactions anisotropiques auquel est soumis le noyau, ce qui permet d'obtenir des bandes de résonance fines. En RMN du solide sur poudre, ce n'est pas le cas. On obtient donc de larges bandes de résonance souvent inexploitables. Le facteur le plus significatif est l'anisotropie de déplacement chimique. En effet en phase solide, le déplacement chimique dépend de l'orientation de la molécule par rapport à  $B_0$ , on parle de grandeur tensorielle. Pour

pallier à ce problème, l'échantillon doit être mis en rotation rapide avec une inclinaison de  $54.74^\circ$  par rapport à la direction d'aimantation du champ magnétique  $B_0$ . Cette découverte fondamentale [3-4], porte le nom de rotation à l'angle magique ou *Magic-Angle Spinning* (MAS) en anglais [5]. La Figure 2 (spectres a et b) donne un exemple de l'influence de l'utilisation de la technique de rotation à l'angle magique sur un échantillon de glycine.

### La technique de découplage du proton à forte puissance (ou High Power DEcoupling, HPDEC)

Le découplage des protons à forte puissance (300 à 1000 watts en RMN par rapport à quelques watts en phase liquide) est fondamental pour accroître la résolution des spectres  $^{13}\text{C}$ . En effet en RMN du solide, les  $^{13}\text{C}$  sont couplés aux protons de deux manières : par les couplages indirects (au travers des liaisons covalentes) ou par les couplages directs (couplages dipolaires proton carbone). Les premiers ne dépassent pas 200 Hz alors que les couplages dipolaires peuvent atteindre plusieurs dizaines de kHz. En solide, le dipolaire proton-carbone a une dépendance en  $r^{-3}$ ,  $r$  étant la distance interatomique. Ces couplages conduisent à un élargissement considérable des raies et sont moyennés que partiellement par la rotation à l'angle magique. Par chance, ils peuvent être supprimés en appliquant un découplage à haute puissance à la fréquence de résonance des protons pendant la durée de l'acquisition des FID (illustré sur les spectres (c) et (d) de la Figure 2). La Figure 3 représente le schéma d'une séquence RMN  $^{13}\text{C}$  HPDEC [1].



**Figure 2 : Spectres RMN  $^{13}\text{C}$  d'un échantillon de glycine non soumis (a et c) et soumis (b et d) à une rotation à l'angle magique (MAS), et non soumis (a et b) et soumis (c et d) à un découplage des protons à forte puissance (HPDEC).**

Le problème avec la séquence HPDEC est que le temps de répétition de la séquence ( $D1$  : temps de relaxation des  $^1\text{H}$ ) dépend directement du temps de relaxation des  $^{13}\text{C}$  observés. Ceux-ci peuvent être de plusieurs dizaines de seconde et conduire à des durées d'acquisition réhébitoraires pour obtenir des spectres interprétables. La fantastique découverte (de la rotation l'angle magique) et l'utilisation des techniques de transferts d'aimantation des protons

sur les carbones via la technique de polarisation croisée a permis de révolutionner la RMN du solide.

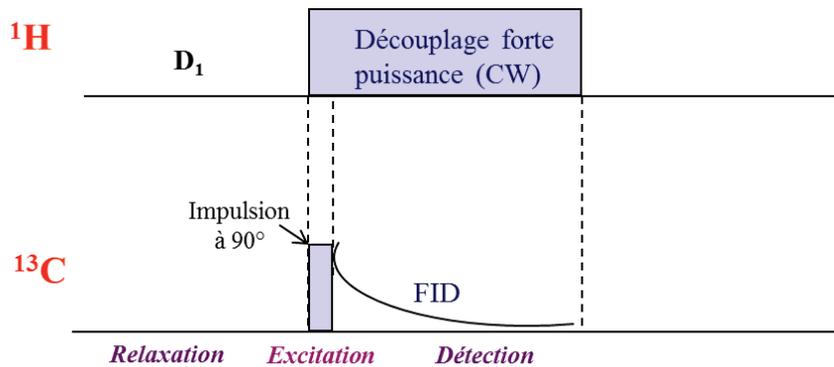


Figure 3 : Schéma d'une séquence de RMN  $^{13}\text{C}$  HPDEC

### La méthode de verrouillage de champ (ou Spin Locking)

La séquence de verrouillage de champ est la fréquence de base utilisée pour le transfert de la polarisation des protons sur les carbones par la technique de polarisation croisée. Cette séquence maintient les aimantations des spins alignés le long de la direction d'aimantation du champ magnétique qui a servi à les exciter. Au lieu de revenir à leur position d'équilibre longitudinale sous l'effet de leur propre  $T_1$ , ils vont relaxer beaucoup plus lentement dans le plan horizontal tant que le verrouillage de spin est maintenu. On a ainsi un moyen de stocker l'aimantation proton dans le plan transversal. De cette manière, on peut mesurer, si besoin, le temps de relaxation des spins dans l'échantillon étudié. La Figure 4 représente une séquence de verrouillage de champ ainsi que son influence sur l'aimantation du système.

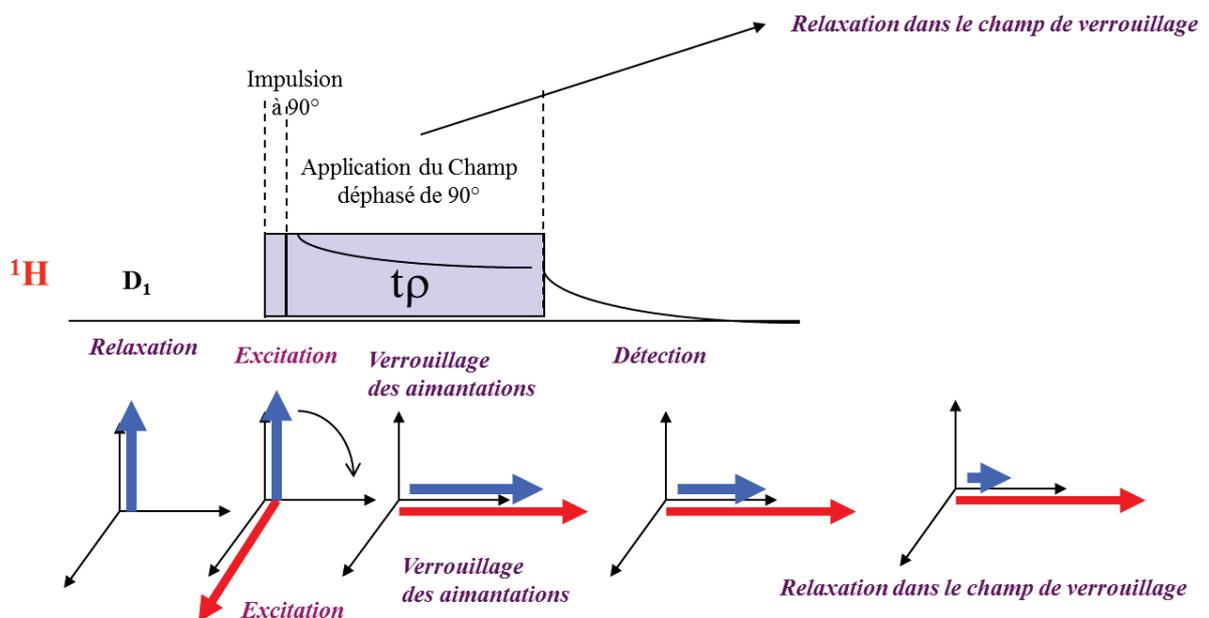


Figure 4 : Schéma d'une séquence de verrouillage de champ avec l'illustration de son influence sur l'aimantation du système

### La méthode de polarisation croisée appliquée aux $^{13}\text{C}$ (*Cross Polarisation, CP*)

La CP  $^{13}\text{C}$  est une technique très utilisée en RMN du solide car elle permet d'augmenter le ratio signal sur bruit d'un facteur  $\frac{\gamma_H}{\gamma_C}$ . Dans cette technique, la polarisation des spins nucléaires des  $^1\text{H}$ , plus abondants, est transférée aux spins nucléaires des  $^{13}\text{C}$ , dits dilués (1% en abondance naturelle). Pour transférer la polarisation d'un spin à l'autre, il est nécessaire de faire correspondre l'éclatement des niveaux énergétiques des deux noyaux. Ceci se fait grâce à la correspondance entre les fréquences de résonance des spins des deux espèces. Pour cela, les deux spins sont soumis en même temps à leurs champs magnétiques oscillants de telle sorte qu'ils satisfassent la condition dite de Hartman-Hahn :  $\frac{B_H}{B_C} = \frac{\gamma_C}{\gamma_H}$ . Ainsi lorsque les deux systèmes de spin sont couplés par l'interaction dipolaire, la polarisation peut être transférée progressivement (10  $\mu\text{s}$  à 10 ms) des protons vers les carbones. Le signal RMN  $^{13}\text{C}$  augmentera ainsi progressivement [5]. En général, on applique un découplage de forte puissance sur les protons durant l'acquisition de la FID pour supprimer l'élargissement des raies apporté par les couplages dipolaires proton-carbone. La Figure 5-b présente un schéma d'une séquence de CP. La polarisation croisée est combinée à la rotation de l'échantillon à l'angle magique (MAS ; *Magic Angle Spinning*) pour obtenir un spectre  $^{13}\text{C}$  haute résolution. La séquence complète est appelée CPMAS.

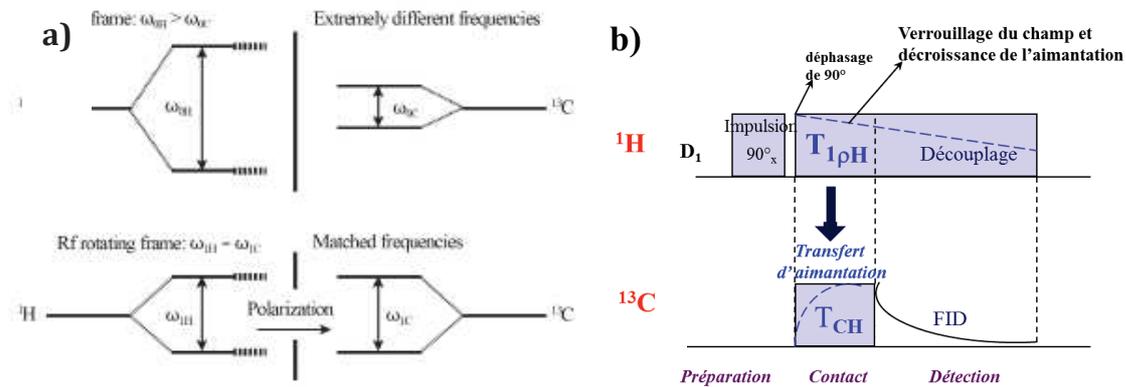


Figure 5 : (a) Schémas des niveaux énergétiques des  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  selon leur vitesse angulaire de précession  $\omega$  issus de [5] et (b) schéma d'une séquence de RMN  $^{13}\text{C}$  CP avec  $T_{1\rho H}$  : temps de relaxation des protons dans leur référentiel tournant et  $T_{CH}$  : temps de transfert de la polarisation des protons vers les carbones.

### La technique d'élimination des bandes de rotation par interruption temporaire du déplacement chimique (ou *Sideband Elimination by Temporary Interruption of the Chemical Shift, SELTICS*)

La rotation à l'angle magique ne permet pas de supprimer complètement l'effet d'anisotropie de déplacement chimique. Par conséquent, la rotation de l'échantillon induit des bandes de rotation (elles reproduisent les tenseurs d'anisotropie et apparaissent de part et d'autre des raies isotropes à des multiples de la fréquence de rotation) qui ne peuvent être supprimées qu'à très grande vitesse de rotation. SELTICS est une technique qui permet de

supprimer les bandes de rotation du spectre RMN et ainsi éviter les confusions. Pour cela, quatre pulses radiofréquences espacés de délais judicieusement choisis en fonction de la fréquence de rotation vont être appliqués entre l'excitation à la fréquence de résonance et l'acquisition du signal pour éliminer les bandes de rotation magnétiques. La durée des pulses doit être adaptée à la vitesse de rotation de l'échantillon contenu dans le rotor. On peut ainsi discriminer les bandes de rotation des bandes de déplacements chimiques [2].

### La méthode de Déphasage Dipolaire (DD) (ou NQS , *Non Quaternary Suppression*)

La méthode de déphasage dipolaire est utilisée pour différencier sur un spectre les groupements CH et CH<sub>2</sub> des carbones quaternaires et des CH<sub>3</sub>. Au départ, la séquence de déphasage dipolaire est identique à la séquence de CP, cependant un délai  $\tau$  est maintenu avant l'acquisition de la FID. Pendant ce délai  $\tau$ , les irradiations <sup>1</sup>H ou <sup>13</sup>C sont arrêtées. Les aimantations créées à la fin de la polarisation croisée vont évoluer sous l'effet des couplages dipolaires. L'évolution sera quasi nulle pour les carbones quaternaires (entourés par des noyaux différents de <sup>1</sup>H), et très importante pour les groupements CH et CH<sub>2</sub>. Ainsi, après le temps  $\tau$ , les signaux provenant des groupements CH et CH<sub>2</sub> ont disparu tandis que les carbones quaternaires conservent un signal visible. Les groupements CH<sub>3</sub> se comportent de manière intermédiaire, suivant que leur rotation est plus ou moins empêchée ce qui engendre des interactions dipolaires proton-carbone moyennées partiellement. La Figure 6 représente le schéma d'une séquence de RMN <sup>13</sup>C DD.

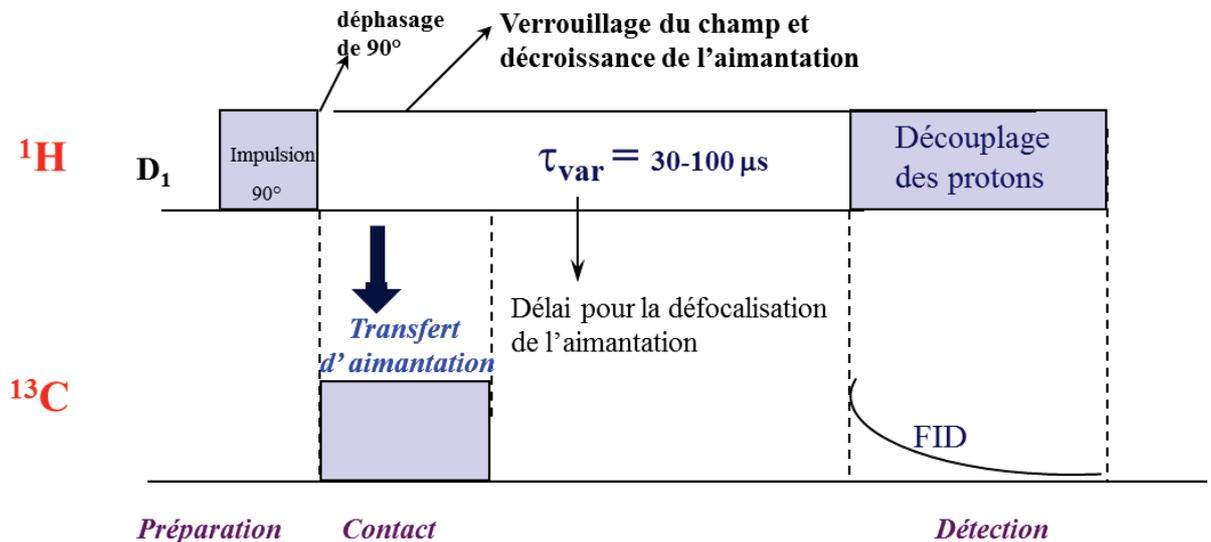


Figure 6 : Schéma d'une séquence de RMN <sup>13</sup>C DD.

## Conditions expérimentales

Deux spectromètres RMN ont été utilisés pour étudier les échantillons. Un spectromètre Bruker 200 opérant avec un champ magnétique de 4,7 T. Pour ce champ magnétique, les fréquences de résonances des  $^1\text{H}$  et des  $^{13}\text{C}$  appliquées ont été respectivement à 200 MHz et 50,3 MHz. Une sonde dédiée à la RMN en phase solide a été utilisée avec des rotors en céramique de 7 mm de diamètre. Ainsi qu'un spectromètre 500 opérant avec un champ magnétique de 11,74 T. Pour ce champ magnétique, les fréquences de résonances des  $^1\text{H}$  et des  $^{13}\text{C}$  appliquées ont été respectivement à 500 MHz et 125,721 MHz. Une sonde dédiée à la RMN en phase solide a été utilisée avec des rotors en céramique de 4 mm de diamètre. Les fréquences de rotation des rotors ainsi que le détail des séquences appliquées pour chaque spectre sont détaillées dans le Tableau 2.

## Identification des raies d'un spectre de RMN $^{13}\text{C}$ d'une résine sèche de YAB SG-n à l'aide des différentes techniques de RMN du solide : HPCEC, SELTICS, DD et CPMAS.

Nous avons étudié par RMN  $^{13}\text{C}$  du solide une résine sèche de YAB SG-n (Figure 7). L'échantillon a été analysé par les techniques suivantes : l'excitation directe des  $^{13}\text{C}$  combinée au découplage à forte puissance (HPCEC), l'élimination des bandes de rotation par interruption temporaire du déplacement chimique (SELTICS), le Déphasage Dipolaire (DD) et la polarisation croisée (CPMAS). La comparaison entre les différents spectres permet de différencier les bandes de rotations des bandes de déplacement chimique et d'identifier la nature des groupements carbonés.

La comparaison entre les raies du spectre HPDEC et SELTICS permet de différencier les bandes de rotation des bandes de déplacement chimique. Trois raies majoritaires sont visibles sur le spectre HPDEC (Figure 7-a) à 10, 30,4 et 182 ppm et un épaulement à 189 ppm, qui ne disparaissent pas sur le spectre SELTICS (Figure 7-b). Les bandes présentes sur le spectre SELTICS caractérisent donc des déplacements chimiques, contrairement aux trois bandes à 87 ppm, 105 ppm et 110 ppm, qui sont des bandes de rotations. De la même manière, on remarque que les massifs peu intenses entre 15 et 25 ppm et à 58 ppm ne disparaissent pas sur le spectre SELTICS. Ce sont donc également des bandes de déplacement chimiques. D'après la valeur de leur déplacement chimique, les bandes entre 0 et 40 ppm correspondent à des carbone aliphatiques ( $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$  et  $\text{CH}_3$ ) alors que celles situées entre 180 et 200 ppm sont la signature d'un groupement carboxylate ( $-\text{COO}$ ) [2]. La comparaison entre les raies du spectre HPDEC et DD permet d'identifier les groupements méthyles et les carbones quaternaires. Les raies de ces groupements apparaissent intenses sur le spectre de séquence DD (figure 7-c) alors que les pics correspondant à des groupements  $\text{CH}$  et  $\text{CH}_2$  sont beaucoup moins intenses. Entre le spectre HPDEC et DD, on note ainsi la diminution d'intensité de la bande à 30,4 ppm ce qui indique qu'il s'agit probablement d'une raie correspondant à des  $\text{CH}_2$  (puisque'il n'y avait pas de groupement  $\text{CH}$  dans le mélange réactionnel). La bande à 10 ppm reste très intense, il s'agit donc d'un  $\text{CH}_3$ . Le spectre de polarisation croisée (CPMAS, figure 7-d) est présenté pour montrer l'intérêt de cette technique qui permet d'augmenter significativement le signal RMN du  $^{13}\text{C}$  via le transfert de la polarisation des hydrogènes vers les carbones.

## Annexe 3

Tableau 2 : Conditions expérimentales appliquées pour les différents spectres RMN <sup>13</sup>C.

Spectre	Echantillon	Spectro- mètre Bruker	Fréquence de rotation du rotor (Hz)	Séquence RMN	D <sub>1</sub> (s)	T <sub>CP</sub> (ms)	τ <sub>var</sub> (ms)	Nombres de scans
Chap. III, figure 5-a	Y <sub>2</sub> (C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> x H <sub>2</sub> O	200	4000	HPDEC	4	-	-	173
Chap. III, figure 5-b	acide propionique (liquide)	200	0	HPDEC	3	-	-	16
Chap. III, figure 5-c	Ethanol (liquide)	200	0	HPDEC	4	-	-	1
Chap. III, figure 5-d et annexe 3 figure 7-a	YAB SG-n 70°C	200	4000	HPDEC	3	-	-	6000
Chap. III, figure 6-a	Y <sub>2</sub> (C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> x H <sub>2</sub> O	500	12000	CPMAS	2	2	-	1359
Chap. III, figure 6-b	[Y <sub>2</sub> (C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> x (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ]	500	12000	CPMAS	2	2	-	3500
Chap. III, figure 7-a et figure 8-b	YAB SG-n 450°C	500	12000	CPMAS	2	2	-	137544
Chap. III, figure 7-b	YAB SG-n 500°C	500	11000	CPMAS	2	2	-	128443
Chap. III, figure 7-c	YAB SG-n 700°C	500	12000	CPMAS	2	2	-	165218
Chap. III, figure 8-a	YB SG-n 450°C	500	12000	CPMAS	2	2	-	168256
Chap. III, figure 9-b	YB SG-n 600°C	500	12000	CPMAS	2	2	-	109422
Chap. III, figure 10-a	YAB SG-n 570°C, synthèse avec	500	12000	CPMAS	2	2	-	37110
Chap. III, figure 10-b	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>13</sup> COOH YAB SG-n 500°C, synthèse avec	500	12000	CPMAS	2	2	-	125932
Chap. III, figure 10-c	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>13</sup> COOH YAB SG-n 470°C, synthèse avec	500	12000	CPMAS	2	2	-	42000
Chap. III, figure 10-d	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>13</sup> COOH YAB SG-n 450°C, synthèse avec	500	12000	CPMAS	2	2	-	144037
Annexe 3, figure 7-b	YAB SG-n 70°C	200	4000	SELTIC	3	1	-	30000
Annexe 3, figure 7-c	YAB SG-n 70°C	200	4000	DD	3	2	70	6000
Annexe 3, figure 7-d	YAB SG-n 70°C	200	4000	CPMAS	3	1	-	2864
Annexe 3, figure 8-a	YAB SG-n 450°C	200	4000	CPMAS	3	1	-	40000
Annexe 3, figure 8-b	YAB SG-n 450°C	200	4000	CPMAS	3	3	-	40000

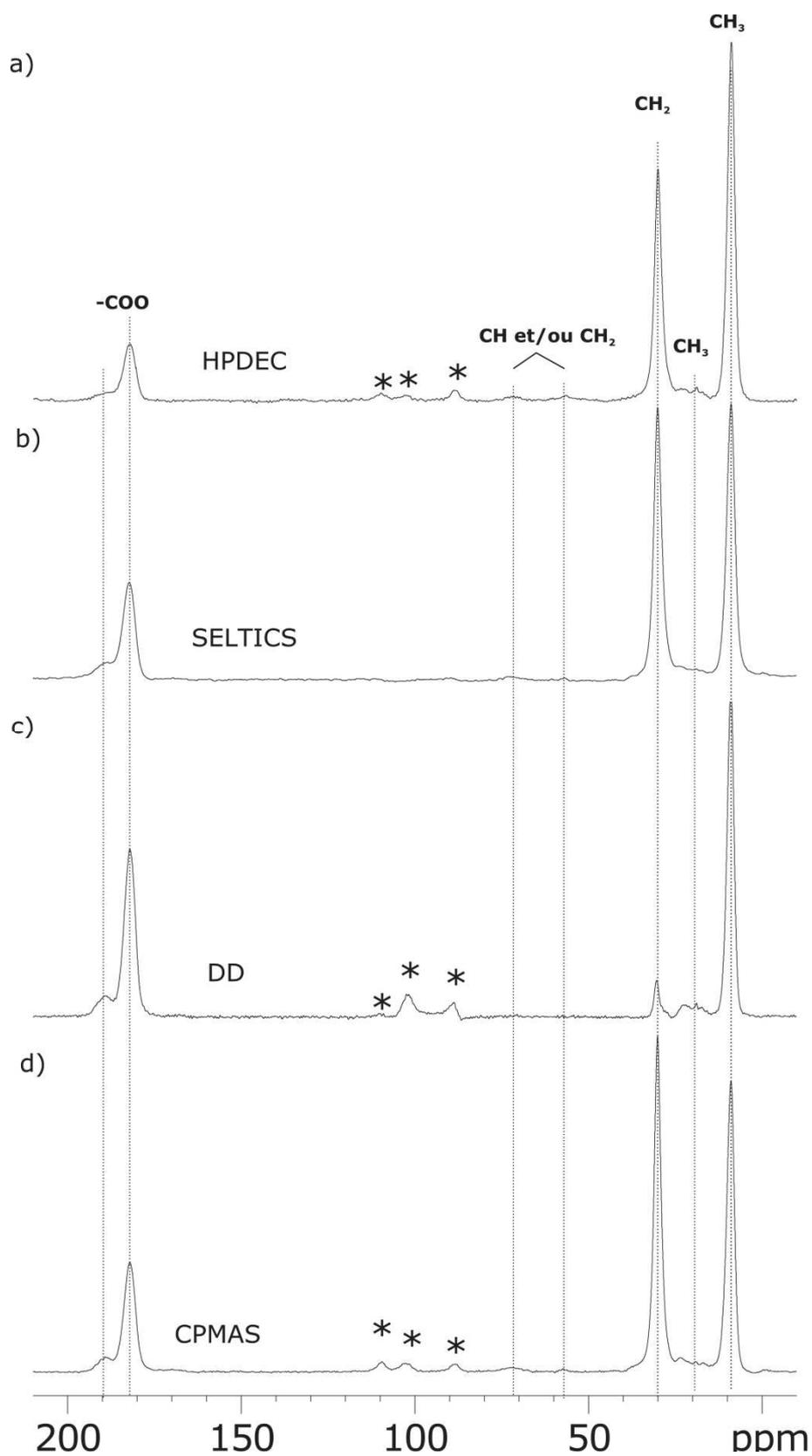


Figure 7 : Spectres RMN  $^{13}\text{C}$  (a) HPDEC, (b) SELTICS, (c) DD et (d) CPMAS d'une résine séchée à 70°C de YAB SG-n, où les \* correspondent aux bandes de rotation.

**Tableau 3 : Intensité des bandes RMN <sup>13</sup>C d'une résine de YAB SG-n séchée à 70°C selon la séquence HPDEC, SELTICS, DD ou CPMAS.**

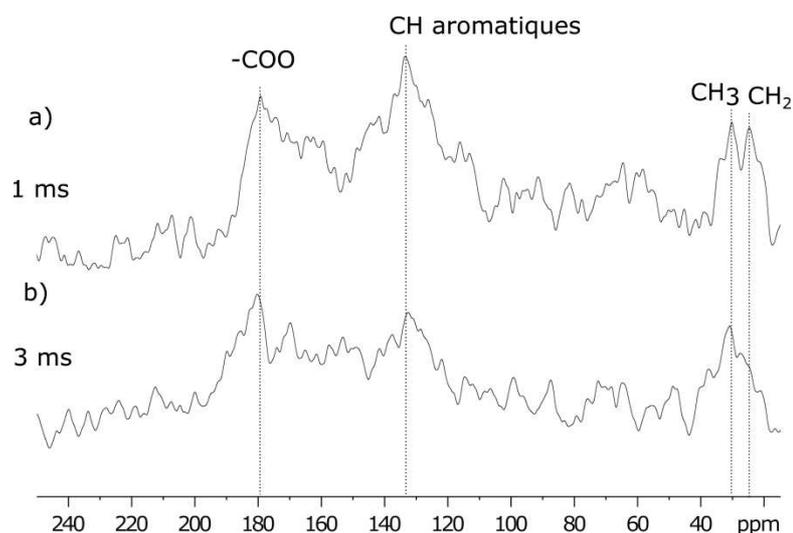
Centre de la bande ou du massif (ppm)	Intensité du signal selon la séquence RMN <sup>13</sup> C utilisée				Type de groupement
	HPDEC	SELTIC	DD	CPMAS	
10	forte	forte	forte	forte	CH <sub>3</sub>
30,4	forte	forte	faible	Forte	CH <sub>2</sub>
87	faible	nulle			Bande de rotation
105	faible	nulle			Bande de rotation
110	Faible	Nulle			Bande de rotation
182	moyenne	moyenne	forte	forte	-COO

L'analyse par RMN <sup>13</sup>C d'une résine de YAB SG-n confirme donc la forte présence de groupements carbonés. Les spectres présentent trois raies majoritaires à 10 ppm, 30,4 ppm et 182 ppm et un épaulement à 189 ppm qui correspondent respectivement à des groupements CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub> et -COO.

### Identification des raies d'un spectre de RMN <sup>13</sup>C CPMAS d'une poudre de YAB SG-n calcinée à 450°C.

Nous avons ici utilisé le fait que les noyaux <sup>13</sup>C suivant leur environnement ne relaxent pas à la même vitesse après l'excitation par polarisation croisée, afin de discriminer les différents groupements aliphatiques. Comme nous avons pu le voir par la technique DD, après l'excitation croisée, les signaux provenant des groupements CH et CH<sub>2</sub> disparaissent rapidement tandis que les carbones quaternaires conservent un signal visible. Les groupements CH<sub>3</sub> se comportent de manière intermédiaire suivant que leur rotation est plus ou moins empêchée, ce qui engendre des interactions dipolaires proton-carbone moyennées partiellement.

Les deux spectres CPMAS <sup>13</sup>C du YAB SG-n recuit à 450°C sous O<sub>2</sub> ont été acquis 1 ms (Figure 8-a) et 3 ms (Figure 8-b) après l'excitation radiofréquence. L'enregistrement plus longtemps après l'excitation permet de discriminer les groupements CH et CH<sub>2</sub> des groupements CH<sub>3</sub>. L'intensité de la première bande centrée à 21 ppm diminue entre le spectre acquis 1 ms et 3 ms après l'excitation. Désexcité rapidement, le signal correspond donc à des CH<sub>2</sub>. Au contraire, la bande centrée à 32 ppm est plus intense 3 ms après l'excitation, elle correspond donc à des groupements CH<sub>3</sub>.



**Figure 8 : Spectre RMN CPMAS  $^{13}\text{C}$  d'une poudre de YAB SG-n calcinée à 500°C, acquisition du spectre 1 ms (a) et 3 ms (b) après l'excitation.**

## Bibliographie

- [1] J. J. Fitzgerald and S. M. DePaul. *Solid-State NMR Spectroscopy of Inorganic Materials, chapter 1 : Solid-State NMR Spectroscopy of Inorganic Materials: An Overview*. American Chemical Society: Washington, DC, 1999.
- [2] Harald Günther. *NMR Spectroscopy : Basic Principles, Concepts and Applications in Chemistry*. John Wiley & Sons, 2013.
- [3] E. R. Andrew, A. Bradbury, and R. G. Eedes. Nuclear magnetic resonance spectra from a crystal rotated at high speed. *Nature*, 182:1659, 1958.
- [4] IJ Lowe. Free induction decays of rotating solids. *Phys Rev Let*, 2:285–287, 1959.
- [5] M. Rangus. NMR spectroscopy in solids: A comparison to NMR spectroscopy in liquids. 2007.

## Annexe 4 :

# La spectroscopie de Résonance Paramagnétique Electronique

La spectroscopie de Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) permet de détecter et d'identifier des espèces chimiques qui possèdent un ou plusieurs électrons non appariés tels que les radicaux libres organiques ou inorganiques, les complexes métalliques d'ions de transition... Le concept de base de la RPE est similaire à celui de la RMN, cependant en RPE les spins électroniques sont excités et non les spins nucléaires. C'est pourquoi la spectroscopie RPE est limitée à la caractérisation des espèces paramagnétiques, c'est-à-dire avec un spin électronique  $S \geq \frac{1}{2}$ .

Un centre paramagnétique possède un moment cinétique  $\vec{S}$  (appelé le « spin ») et un moment magnétique  $\vec{\mu}$  défini par

$$\vec{\mu} = -g\beta\vec{S} \quad (\text{Eq.1})$$

où le facteur de Landé « g » est un nombre positif caractéristique du centre paramagnétique étudié et  $\beta$  est le magnéton de Bohr électronique.

Dans le cas le plus simple où  $S=1/2$ , la projection de  $\vec{S}$  sur un axe z quelconque peut prendre deux valeurs  $M_s = +1/2$  ou  $M_s = -1/2$  correspondant aux deux états quantiques du système. Lorsque l'on soumet le centre paramagnétique à un champ magnétique  $\vec{B}_0$ , ces deux états vont prendre deux niveaux d'énergie distincts. Ce phénomène est connu sous le nom « d'effet Zeeman » (Figure 1) et se traduit par l'Hamiltonien suivant :

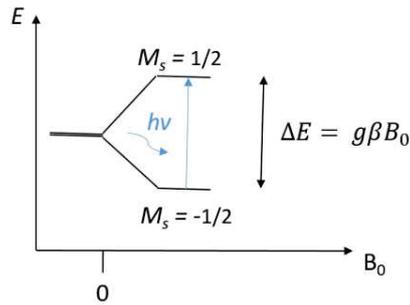
$$H = \vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 = g\beta\vec{S} \cdot \vec{B}_0 \quad (\text{Eq.2})$$

Les niveaux d'énergie correspondant sont :

$$E(M_s) = g\beta B_0 M_s \quad (\text{Eq.3})$$

Et la différence d'énergie entre les deux niveaux énergétiques possibles s'écrit donc :

$$\Delta E = g\beta B_0 \quad (\text{Eq.4})$$



**Figure 1 : Digramme énergétique représentant l'éclatement des niveaux électroniques d'un centre paramagnétique  $S=1/2$  sous un champ magnétique  $B_0$  et excité par une onde électromagnétique  $h\nu$ .**

Le phénomène de résonance se produit lorsque le centre paramagnétique est placé dans un champ magnétique résonant  $B_{res}$  et est excité par une onde électromagnétique  $h\nu$  correspondant à l'écart entre les deux niveaux énergétiques. On peut alors écrire la relation suivante :

$$h\nu = g\beta B_{res} \quad (\text{Eq.5})$$

où  $h$  est la constante de Planck ( $6,626 \times 10^{-34}$  J.s),  $B_{res}$  s'exprime en Gauss (G,  $1\text{G} = 0,1\text{mT}$ ),  $\nu$  en (Hz) et le magnéton de Bohr électronique en  $\text{J} \cdot \text{G}^{-1}$  ( $9,274 \times 10^{-28}$   $\text{J} \cdot \text{G}^{-1}$ ). Pour un électron libre, la valeur de  $g$  est  $g_e \approx 2,0023$ . Lorsque l'on travaille en bande X,  $\nu$ , l'excitation micro-onde est environ égale à 9,5 GHz et le champ de résonance est aux environs de 3400 G (0,34 T).

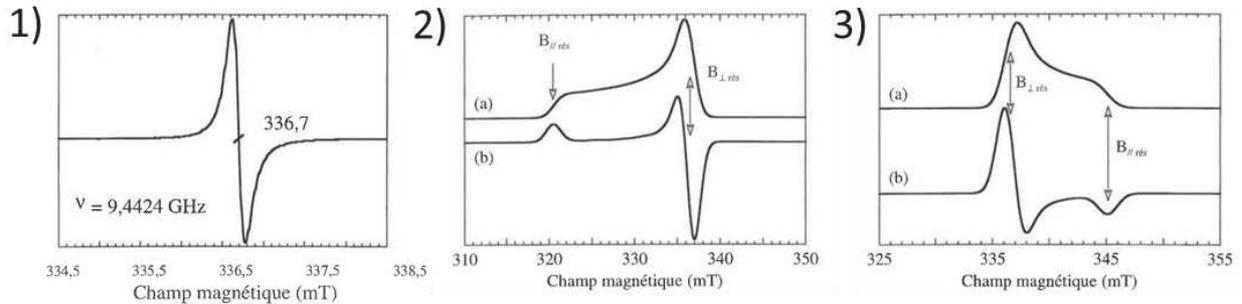
Une infinité de couples de champ magnétique et de fréquence pouvant satisfaire la condition de résonance existe. Dans une expérience de « spectrométrie RPE en onde continue », pour des raisons techniques, l'échantillon est excité en continu par une onde micro-onde de fréquence fixe et c'est le champ magnétique qui varie. Un spectre RPE est obtenu en augmentant progressivement le champ magnétique externe jusqu'à ce que  $\Delta E$  corresponde à la fréquence de la micro-onde appliquée sur l'échantillon (flèche bleue sur la Figure 1). À la résonance, les électrons non appariés d'énergie plus basse ( $E(-1/2)$ ) absorbent l'énergie de l'onde (micro-onde) : ils se retournent et sont promus dans l'état de plus haute énergie ( $E(+1/2)$ ). D'après l'équation 3, le champ magnétique à la résonance est déterminé par :

$$B_{res} = \frac{h\nu}{g\beta} \quad (\text{Eq.6})$$

Si on est en mesure de mesurer les valeurs réelles  $\nu$  et  $B_{res}$ , on peut donc en déduire le facteur  $g$  caractéristique du système étudié. Le facteur  $g$  est une grandeur tensorielle. Sa valeur est affectée par deux principaux facteurs : la nature des atomes portant l'électron non-apparié et son environnement.

Si le tenseur  $g$  est isotrope, un spectre comme celui représenté figure 2-1 peut être observé. Si l'espèce paramagnétique est un complexe mononucléaire de symétrie axiale, sa composante  $g$  va être influencée par l'orientation du champ magnétique par rapport à l'axe de symétrie du complexe. Ainsi un spectre de poudre va être la résultante de toutes les orientations possibles (parallèles ou antiparallèles) au champ magnétique par rapport à l'axe de symétrie. Or, dans ces

cas-là, on observe généralement une orientation majoritaire par rapport à l'autre. Il en résulte les spectres RPE présentés sur les figures 2-2 et 2-3.



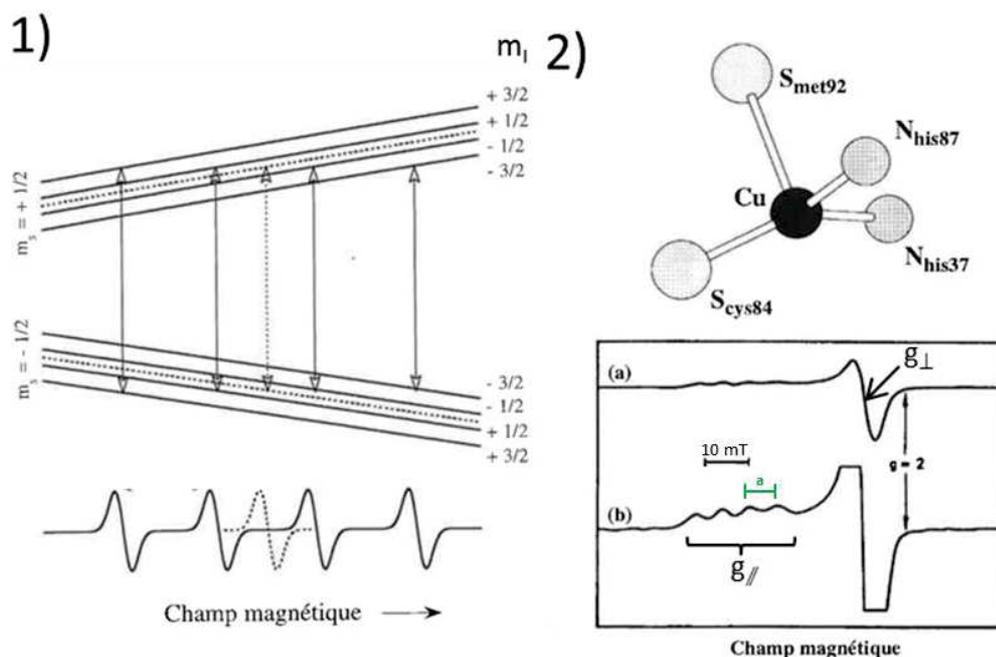
**Figure 2 : Spectre RPE bande X ( $\nu = 9,42$  GHz) sur poudre d'un système de spin électronique  $1/2$ , caractérisé par un facteur  $g$  isotrope (1) un facteur  $g$  anisotrope où  $g_{\parallel} > g_{\perp}$  (2) et un facteur  $g$  anisotrope où  $g_{\perp} > g_{\parallel}$  (3) avec (a) le spectre d'absorption et (b) sa dérivée première, issus de [1].**

La forme des spectres RPE peut aussi être influencée par l'interaction hyperfine,  $A$ , lorsque la densité de spin est portée par un noyau (ou plusieurs) dont le spin nucléaire est non nul. Cette grandeur locale est également tensorielle. Le terme  $A$  est constitué de deux contributions : l'une est caractéristique de l'interaction du noyau avec les électrons des orbitales  $s$  de son propre atome (partie isotrope du tenseur), et la seconde est caractéristique des interactions dipolaires entre les moments magnétiques des électrons non appariés et le moment magnétique du noyau (partie anisotrope du tenseur).

Dans un système où en présence de champ magnétique, les niveaux d'énergie résultent des effets conjugués de l'interaction du Zeeman électronique (supposé isotrope) et de l'interaction hyperfine également isotrope (exemple sur la Figure 3-1), le spectre est composé des  $2I+1$  raies équidistantes (avec  $I$  spin nucléaire du noyau en interaction). Le centre du spectre correspond à la position de la raie qui aurait été détectée si l'interaction hyperfine n'existait pas. Les raies sont d'égales intensités car les différences de population des niveaux  $m_i$  sont négligeables (on néglige l'effet Zeeman nucléaire).

Dans un système où en présence de champ magnétique, le tenseur  $g$  et l'interaction hyperfine sont anisotropes (exemple sur la Figure 3-2), et où l'anisotropie de  $g$  domine, le spectre obtenu ressemble au spectre Figure 2 -2. Cependant, la raie associée à  $g_{\perp}$  est élargie sur la figure 3-2 et la raie associée à  $g_{\parallel}$  est subdivisée en plusieurs raies sous l'effet de l'interaction hyperfine avec le noyau de spin non-nul, illustrant l'anisotropie de l'interaction hyperfine.

Dans le cas des espèces radicalaires, l'interaction hyperfine  $A$  domine dans le spectre. Chaque cluster moléculaire paramagnétique produit un spectre comprenant  $2I+1$  raies équidistantes (avec  $I$  spin nucléaire du noyau en interaction) dont la position et l'éclatement dépendent de son orientation par rapport au champ magnétique appliqué.



**Figure 3 : (1) Diagramme des niveaux d'énergie avec une constante hyperfine positive et spectre RPE d'un système isotrope de spin électronique 1/2 et de spin nucléaire 3/2. Les pointillés figurent le comportement du même système en absence d'interaction hyperfine. (2) Schéma du site actif d'une metalloprotéine (la plastocyanine) et son spectre RPE acquis à 77 K. Le spectre (b) a été enregistré avec un gain supérieur afin de mieux visualiser les raies hyperfines parallèles issus de [1].**

Dans un matériau tel que le nôtre : la matrice hôte, ses défauts et impuretés sont les paramètres qui peuvent influencer la valeur de  $g$  et de  $A$ . Les spectres RPE de nos poudres amorphes résultent de la superposition de ces signaux RPE centrés sur une distribution de  $B_{res}$  légèrement différente. Il est alors très difficile de séparer les différentes composantes de  $g$  et  $A$  mais également les spectres d'espèces différentes. On comprend donc la difficulté à traiter les spectres de nos échantillons.

L'éclatement dû à l'interaction hyperfine est constant quelle que soit la fréquence d'excitation, alors qu'au contraire l'éclatement des niveaux provoqué par le facteur  $g$  est proportionnel à la fréquence d'excitation. C'est pourquoi pour résoudre les spectres trop intriqués en bande X, nous avons eu recours à des spectromètres de plus haute fréquence. Nous avons ainsi travaillé avec un spectromètre en bande Q (environ 35 GHz) et également avec un instrument de très haute fréquence de travail (environ 440 GHz). Dans le dernier cas, l'effet du tenseur  $g$  devient très important et domine les interactions hyperfines.

Nos échantillons sont des poudres de matériaux amorphes, dont la faible organisation structurale et le fait qu'ils soient sous forme de poudre engendre de la complexité et de l'anisotropie. Nous n'avons donc pas pu extraire la ou les interactions hyperfines à partir des seuls spectres enregistrés en RPE à onde continue et nous avons donc utilisé des techniques de RPE impulsives HSCORE et ENDOR pour nous aider à identifier ces interactions hyperfines [1-2].

## RPE à onde impulsionnelle

Dans la technique RPE « en onde pulsée », l'échantillon est soumis à une série d'impulsions micro-onde. Les paramètres des différentes séquences sont choisis de manière à pouvoir extraire des informations difficiles ou impossibles à obtenir par RPE continue. Nous avons ainsi utilisé les techniques ENDOR et HYSORE pour mesurer les interactions hyperfines entre l'électron célibataire et les noyaux dans l'environnement proche du centre paramagnétique.

Lorsqu'un centre paramagnétique de spin  $S = 1/2$  placé dans un champ magnétique présente un couplage hyperfin avec un noyau de spin  $I=1/2$  (Figure 4-a), il existe des transitions permises et interdites, selon la règle de sélection :  $\Delta M_I = 0$  et  $\Delta M_S = \pm 1$  (flèches orange) [3]. Ces transitions correspondent aux différentes bandes que l'on observe sur le spectre d'absorption (en orange sur la Figure 4-b).

### La technique de RPE impulsionnelle ENDOR (Electron Nuclear Double Resonance)

La technique ENDOR est une technique 1D qui permet de sonder les transitions nucléaires. Cette méthode mesure le couplage hyperfin entre les électrons appariés et les noyaux voisins de spins nucléaires non nuls. Nous l'avons utilisée pour mesurer les couplages hyperfins supérieurs à 10 MHz. En effet, l'interaction hyperfine étant proportionnelle à la fréquence de la transition RMN du noyau, plus la constante de couplage hyperfin est élevée, plus l'écart entre deux raies est important. Sur un spectre ENDOR, les bandes sont centrées sur la fréquence des transitions RMN des noyaux (Figure 4-c). La constante de couplage hyperfine correspond à l'écart entre les extrema de la bande (raies vertes sur la figure 4-c).

La fréquence d'excitation RPE peut être continue ou bien pulsée. Le travail en RPE à onde impulsionnelle permet d'éviter les problèmes d'échauffement suite à une excitation radiofréquence prolongée, et de travailler sur plusieurs spins électroniques en variant les largeurs des pulses et leurs durées. La méthode Davies que nous avons utilisée est adaptée aux couplages plus larges et peut-être quantitative (Figure 5) [4].

### La technique de RPE impulsionnelle HYSORE (Hyperfine Sublevel Correlation Spectroscopy)

La technique HYSORE est une méthode de RPE impulsionnelle à deux dimensions basée sur une séquence de 4 impulsions (Figure 6). Elle permet de mesurer les interactions hyperfines faibles ( $< 25$  Mz) entre les centres paramagnétiques et les noyaux éloignés. De plus, l'obtention d'un spectre 2D permet de décorrélérer les couplages superposés dans une expérience ENDOR à 1D.

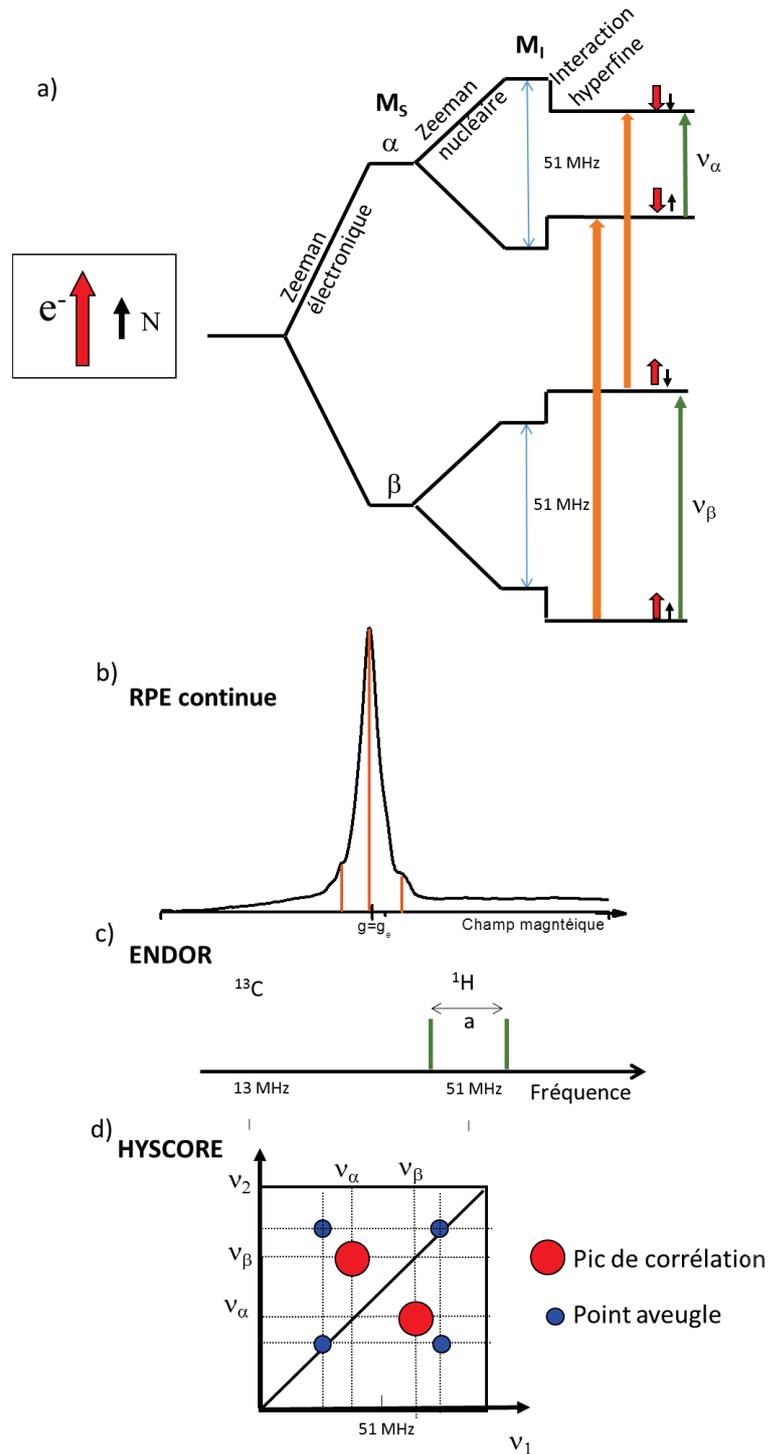


Figure 4 : (a) Schéma des niveaux d'énergie d'un centre paramagnétique de spin  $S=1/2$  (représenté par  $e^-$ ) placé dans un champ magnétique couplé avec un noyau de spin  $^1H=1/2$  (représenté par  $N$ ). flèches oranges = transitions permises, flèches vertes = transitions interdites liées au couplage nucléaire. (b) Spectre d'absorption de RPE continue d'un échantillon de YAB SG-n calciné à  $500^\circ\text{C}$  avec en orange les valeurs de champ correspondant aux transitions permises (c) Schéma d'un spectre ENDOR en bande Q (35 GHz) où sont représentés uniquement les positions des raies dues aux couplages hyperfins (d) Schéma d'un spectre HYSORE.

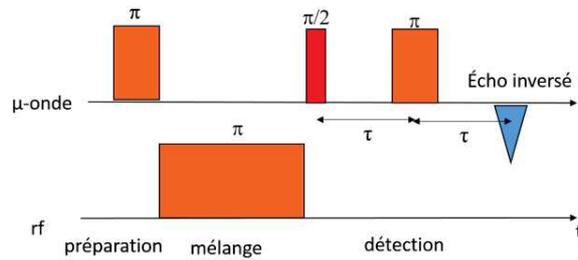


Figure 5 : Schéma d'une séquence ENDOR Davies.

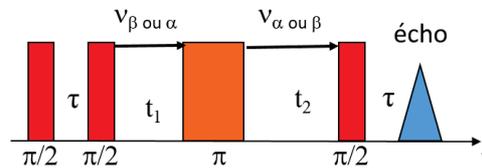


Figure 6 : Schéma de la génération d'un écho stimulé lors d'une séquence RPE à 4 impulsions, appelée HYSCORE.

Un spectre HYSCORE est défini dans le plan  $(\nu_1, \nu_2)$  (Figure 7-d). Les valeurs de fréquence de la diagonale ( $\nu_1 = \nu_2$ ) sont caractéristiques de chaque noyau de spin non-nul. Sur la diagonale apparaissent les noyaux qui sont présents dans l'environnement de l'espèce paramagnétique mais qui partagent des interactions faibles avec l'électron non-apparié. Des pics de corrélations symétriques par rapport à la diagonale apparaissent pour des valeurs  $\nu_1$  et  $\nu_2$  égales à  $\nu_\alpha$  et  $\nu_\beta$ . Ils correspondent à des interactions non-négligeables avec l'électron non apparié. Des points aveugles apparaissent sur le spectre, pour les valeurs  $\nu_1$  ou  $\nu_2 = n \times 1/\tau$  (où  $n$  est un entier non nul et  $\tau$  est un temps caractéristique de la séquence cf. figure 6) [4]. Pour discriminer, si l'absence de signal est due à la présence d'un point aveugle, un nouveau spectre peut être mesuré avec un temps  $\tau$  différent (cf. figure 4-d).

Nous avons eu recours à la technique dite HYSCORE *remote* (Figure 7) pour pouvoir travailler avec un  $\tau$  plus faible que dans une séquence impulsionnelle HYSCORE classique et ainsi limiter le nombre de points aveugles. Cette technique entraîne néanmoins un moins bon ratio signal/ bruit.

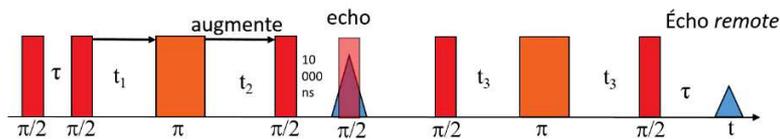


Figure 7 : Schéma de la génération d'un écho stimulé lors d'une séquence RPE à 7 impulsions, appelée HYSCORE *remote*.

## Conditions expérimentales des différentes analyses RPE

Les analyses de RPE continues ont été réalisées sur un spectromètre Bruker EMX bande X (9,65 GHz). 80 mg d'échantillon ont été introduits dans des tubes en quartz fondu de haute qualité, (clearfusedsilica, Wilmad) de 4 mm de diamètre et placés dans la cavité micro-onde. Les échantillons ont été étudiés à 80 K grâce à un cryostat à l'He liquide. Une étude en saturation a montré qu'à cette température la puissance micro-onde maximale pouvant être appliquée était de 0.02 mW (40 dB) pour éviter tout effet de saturation. L'amplitude de modulation a été fixée à 2 G dans la mesure du possible ou 5 G lorsque l'intensité du signal était trop faible. Les mesures ont été réalisées entre 3190 G et 3690 G. La modulation de fréquence a été fixée à 100 kHz.

Pour essayer de déterminer si les sur-structures des spectres des échantillons étaient dues à une anisotropie du facteur g ou à la présence de plusieurs espèces paramagnétiques de g très proches, des analyses RPE continues ont été réalisées avec un spectromètre Bruker ELEXSYS 580 bande Q (33,4 GHz). Les échantillons ont été introduits dans des tubes en quartz (de haute qualité, Wilmad) de 1 mm de diamètre interne (1,6 mm de diamètre externe). Les spectres ont été acquis à 100 K pour les échantillons de YAB SG-n et de YB et à température ambiante pour l'échantillon de AB pour diminuer les temps de relaxation spin-réseau qui sont très longs. Le champ magnétique a été balayé de 12 050 G et 12 250 G. L'amplitude de modulation a été fixée à 2 G, la modulation de fréquence à 50 kHz et la puissance micro-onde à 0,01 mW.

Pour extraire les interactions hyperfines du spectre continu, nous avons utilisé des techniques de RPE impulsionnelle : HYSCORE et ENDOR.

Les tubes en quartz remplis pour les analyses de RPE continues bande X ont été réutilisés pour les analyses HYSCORE. Afin d'exciter les espèces paramagnétiques dans les mêmes conditions que dans l'analyse en RPE continue, les analyses HYSCORE ont été menées sur un spectromètre Bruker ELEXSYS 580 en bande X (9,65 GHz) à 75 K à l'aide d'un cryostat à l'He liquide. La durée de l'excitation  $\mu$ -onde  $\pi/2$  a été fixée à 16 ns, le temps  $\tau$  est précisé pour chaque expérience. Les temps  $t_1$  et  $t_2$  ont varié de 200 à  $200 + n \times 16$  ns (avec  $1 \leq n \leq 128$ ) Pour l'expérience HYSCORE *remote*, la durée de l'excitation  $\mu$ -onde  $\pi/2$  a été fixée à 8 ns, les temps  $\tau$  et  $t_3$  respectivement à 68 et 200 ns. Les temps  $t_1$  et  $t_2$  ont varié de 200 à  $200 + n \times 8$  ns (avec  $1 \leq n \leq 128$ ). Les séquences HYSCORE et HYSCORE *remote* ont été répétées toutes les 5 ms durant 24 h.

Les analyses ENDOR, ont été réalisées sur le même spectromètre et dans les mêmes tubes que les analyses RPE en bande Q (33,4 GHz). Une gamme de radiofréquences de 0 à 100 MHz a été balayée afin d'étudier les transitions NMR des différents noyaux présents dans les échantillons. Les échantillons ont été soumis à champ magnétique de 12 150 G. La durée de l'excitation  $\mu$ -onde  $\pi/2$  a été fixée à 32 ns, la durée de l'excitation radiofréquence  $\pi$  à 20  $\mu$ s et le temps  $\tau$  à 400 ns.

## Spectres HYSCORE d'une poudre de YAB PP pyrolysée à 700°C puis calcinée à 740°C

Le spectre HYSCORE d'une poudre de YAB PP pyrolysée à 700°C puis calcinée à 740°C, présente uniquement des signaux entre 0 et 6 MHz, parmi lesquels on peut identifier les  $^{11}\text{B}$  distants centrés à 4,6 MHz. On remarque l'absence de protons (signal à 15 MHz) dans l'environnement de l'espèce paramagnétique.

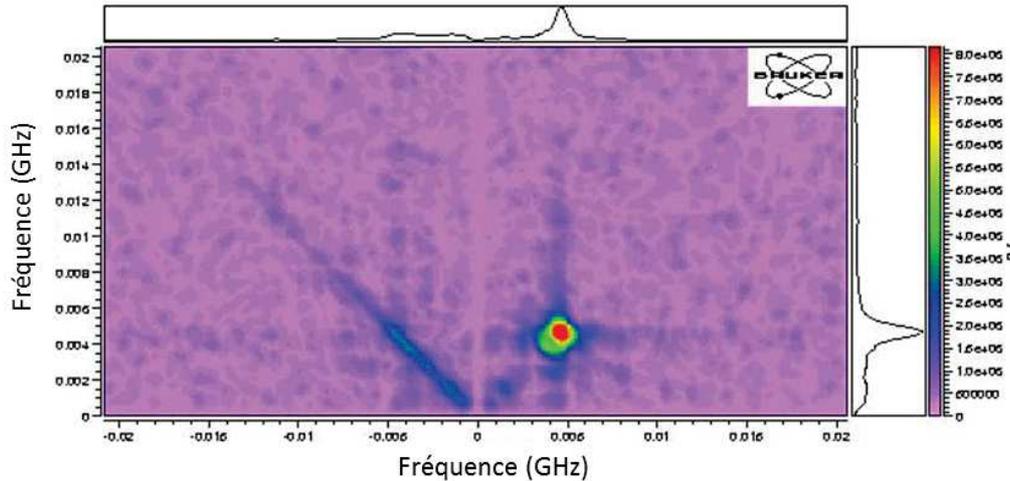
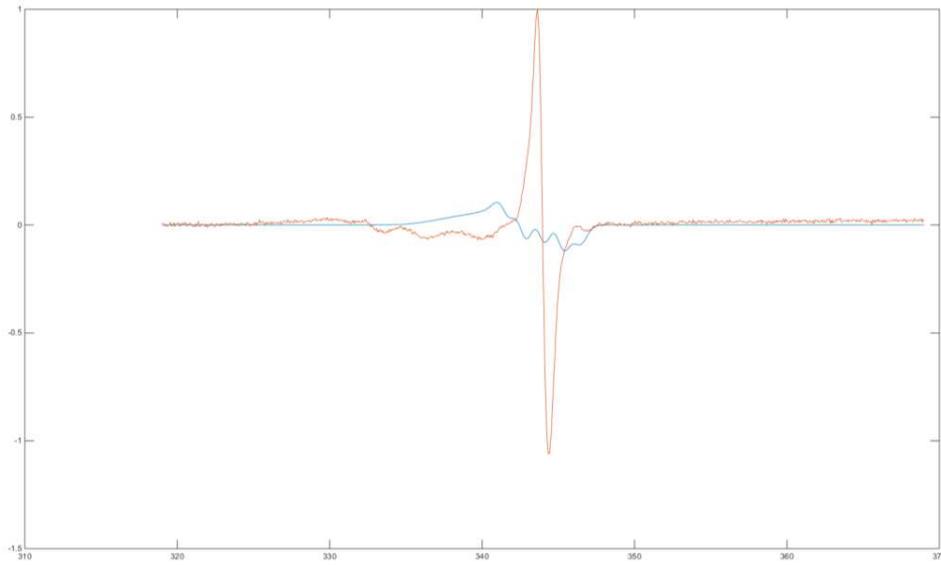


Figure 8 : Spectre RPE HYSCORE bande X acquis à 30 K de poudre de YAB PP pyrolysée à 700°C puis calcinée à 740°C, avec  $\tau = 136$  ns.

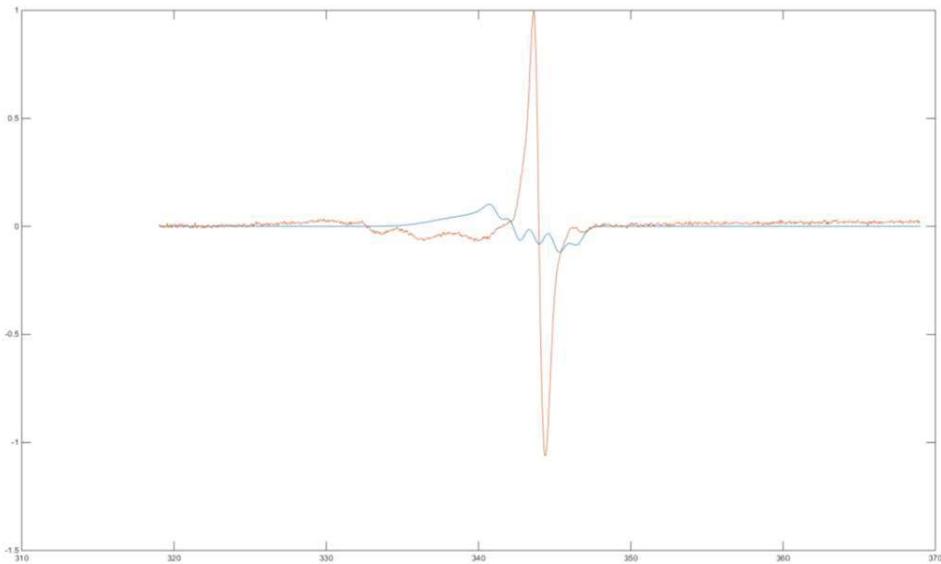
## Comparaison du spectre YAB SG-a calciné à 450°C avec des centres BOHC

Les deux simulations de centres BOHC (*Boron Hole Center*), correspondant à un électron non apparié piégé sur le doublet non-liant d'un atome d'oxygène centre borate, (Figure 9 et 10) ont été réalisées avec le logiciel *Easyspin* [7]. La comparaison avec le spectre de l'échantillon de YAB SG-a montre que la forme et la position des centres BOHC ne correspondent pas avec le spectre de l'échantillon de YAB SG-a calciné à 450°C, indiquant la nature chimique différente de l'espèce paramagnétique visible entre 3330 G et 3340 G.

#### Annexe 4



**Figure 9 : Spectres RPE continue bande X d'une poudre de YAB SG-a (courbe orange) et simulation d'un centre BOHC1(courbe bleue) issus de [5]avec pour paramètres  $g_1 = 2,0020$ ,  $g_2 = 2,0103$  et  $g_3 = 2,0350$  et  $A_{iso} = 34,11$ .**



**Figure 10 : Spectres RPE continue bande X d'une poudre de YAB SG-a (courbe orange) et simulation d'un centre BOHC1(courbe bleue) issus de [6] avec pour paramètres  $g_1 = 2,0025$ ,  $g_2 = 2,0115$  et  $g_3 = 2,0355$  et  $A_{iso} = 35,33$ .**

## Bibliographie

- [1] Y.-M. Frappart et G. Blondin. La résonance paramagnétique électronique. *L'actualité chimique*, 7:112–124, 1996.
- [2] P. Bertrand. *La spectroscopie de résonance paramagnétique applications, fondements*. EDP Sciences, 2010.
- [3] P. Bertrand. *La spectroscopie de résonance paramagnétique électronique, applications*. EDP Sciences, 2010.
- [4] J. Telser. *Electron-Nuclear Double Resonance (ENDOR) Spectroscopy*. John Wiley & Sons, Ltd, 2011.
- [5] D. L. Griscom, P. C. Taylor, D. A. Ware, and P. J. Bray. ESR studies of lithium borate glasses and compounds  $\gamma$ -irradiated at 77 K: Evidence for a new interpretation of the trapped hole centers associated with boron. *The Journal of Chemical Physics*, 48(11):5158–5173, 1968.
- [6] D. L. Griscom, G. H. Sigel, and R. J. Ginther. Defect centers in a pure silica core borosilicate clad optical fiber: ESR studies. *Journal of Applied Physics*, 47(3):960–967, 1976.
- [7] S. Stoll and A. Schweiger. Easyspin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in epr. *J. Magn. Reson.*, 178(1):42–55, 2006.

## **Annexe 5 :**

# **Spectroscopie optique de photoluminescence**

### **La spectroscopie optique de photoluminescence continue en temps**

#### **Mesures qualitatives des spectres d'émission sous excitation à 385 nm avec le spectrophotomètre n°1**

Les spectres d'émission présentés dans le chapitre II, ont été réalisés à l'Institut Néel à Grenoble. Les analyses ont été réalisées sur des échantillons de poudre de 20 mg contenus dans un porte échantillon en aluminium de 0,7 mm de diamètre. Avant analyse les poudres ont été légèrement compactées à l'aide d'un pilon pour obtenir une surface plane et homogène en épaisseur. Les mesures ont été réalisées en réflexion avec un spectrophotomètre SAFAS Xenius équipé d'une lampe Xénon de 150 W, de deux monochromateurs (pour l'excitation et l'émission) avec une résolution spectrale de 2 nm et 5 nm et d'un photomultiplicateur pour détecteur. Un chopper permet de filtrer les harmoniques du faisceau d'excitation. L'angle de collection de la lumière émise est de 30° par rapport au faisceau incident. La correction instrumentale est réalisée par l'instrument grâce à un étalon embarqué (Spectralon ®). Le dispositif expérimental est représenté sur la Figure 1.

#### **Mesures des spectres d'émission sous excitation à 254 nm avec le spectrophotomètre n°2.**

Ces spectres d'émission des poudres ont été mesurés à l'Institut de Chimie ParisTech au laboratoire de Chimie de la matière condensée, sous irradiation à 254 nm fournie par une lampe de mercure basse pression avec un filtre passe-bande centré à 254 nm. Les signaux ont été enregistrés grâce à une fibre optique reliée à un spectromètre (Avantes AVASpec-2048 TEC) équipé d'une caméra CCD, pré-calibré à l'aide d'une lampe tungstène (Avalight-HAL, 10 W). La résolution spectrale a été fixée à 0,5 nm. Le dispositif expérimental est représenté sur la Figure 2.

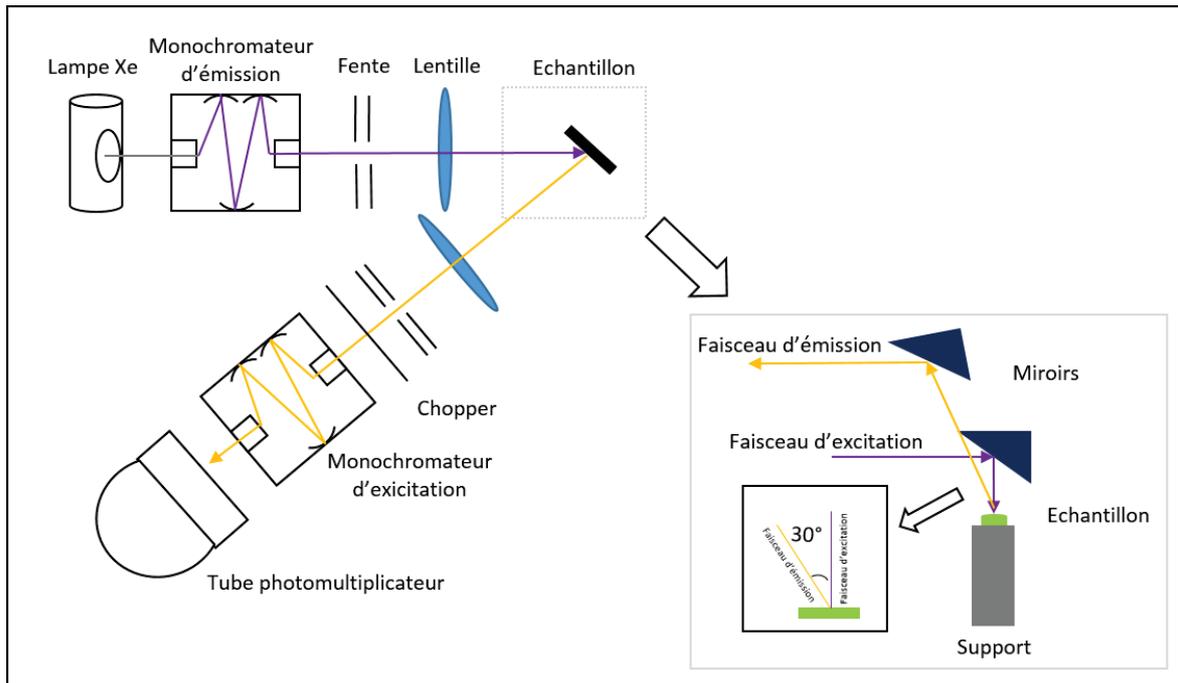


Figure 1 : Schéma du spectrofluorimètre Xénius, appelé spectrophotomètre n°1.

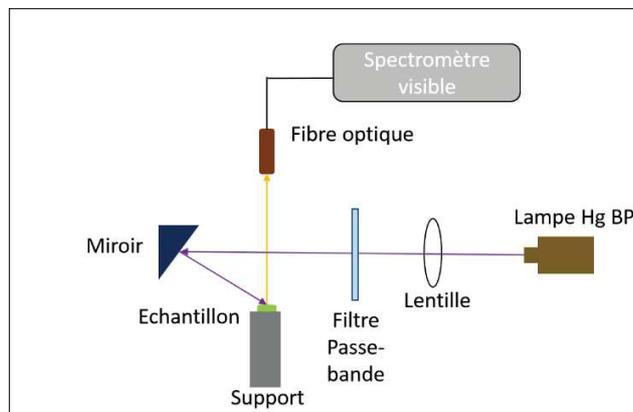


Figure 2 : Schéma de principe du dispositif de mesure de PL sous excitation à 254 nm avec une lampe basse pression à vapeur de mercure, appelé spectrophotomètre n°2.

### Mesures des spectres d'excitation et d'émission pour une excitation variable entre 260 nm et 405 nm avec le spectrophotomètre n°3

Ces spectres d'excitation et d'émission des poudres ont été mesurés au Brésil à l'« Instituto de Fisica » de l'université fédérale de Goiás (UFG). Les mesures ont été réalisées avec un spectrophotomètre Fluorolog FL3-22 (Horiba-Jobin Yvon) équipé d'une lampe Xénon de 450 W, de deux monochromateurs (pour l'excitation et l'émission) avec une résolution spectrale de 1 nm et d'un photomultiplicateur (Hamamastu R928) pour détecteur. La détection a été réalisée avec un angle de  $15^\circ$  entre le faisceau d'excitation et d'émission afin de s'affranchir au maximum de la réabsorption des échantillons et de mesurer uniquement l'émission de la surface [4]. L'ouverture des fentes a été fixée à 0,9 nm. Les poudres ont été placées sur un support creux noir et légèrement compactées afin que la surface irradiée soit identique quel que soit l'échantillon. Le schéma du setup expérimental est présenté sur la Figure 3.

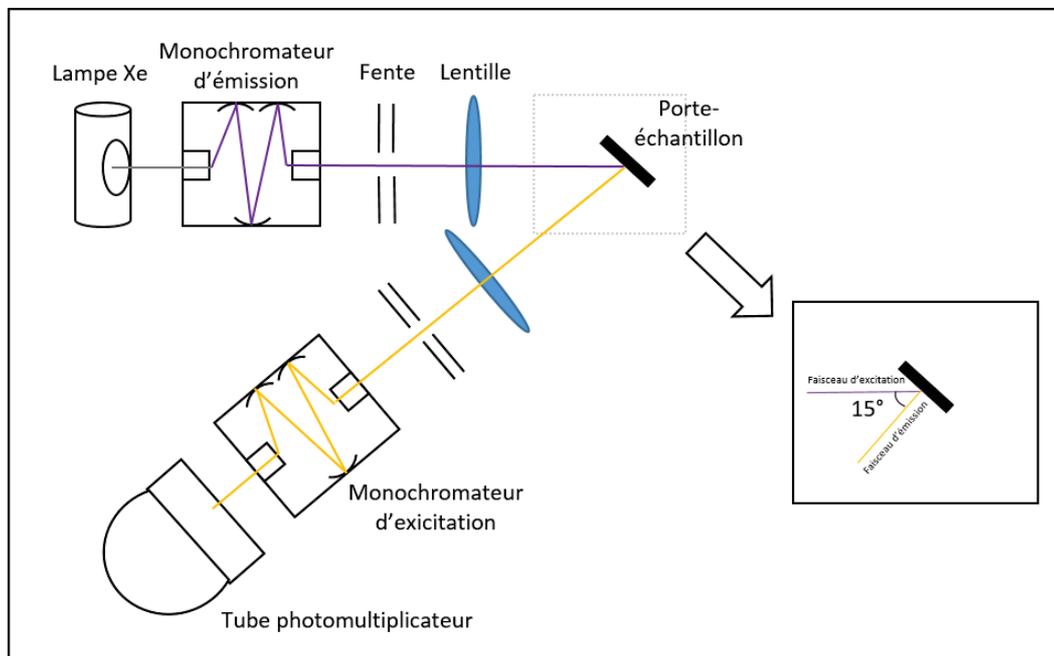


Figure 3 : Schéma du spectromètre Fluorolog, appelé spectrophotomètre n°3.

### Mesures de réflectance diffuse

Il existe 6 possibilités d'interactions entre un faisceau lumineux et une substance. La lumière peut être absorbée, transmise de façon directe ou diffractée, réfléchi de manière diffuse ou spéculaire (que l'on nomme aussi réflexion normale) ou rétrodiffusée vers la source. De plus, la mesure de réflectance diffuse dans le « visible » (approximativement entre 360 nm et 760 nm pour la sensibilité de l'œil) permet la quantification de la couleur utile pour les applications visées.

La spectroscopie de réflectance diffuse est une technique versatile qui permet de mesurer le flux par longueur d'onde de lumière réfléchi de manière diffuse. A titre d'exemple une poudre fine bien compactée a une réflexion presque uniquement diffuse alors qu'une surface métallique polie a une réflexion principalement spéculaire. La spectroscopie de réflectance diffuse permet ainsi de caractériser les poudres de manière physique mais également chimique, ce qui la rend assez unique.

Pour nos mesures de spectres de réflexion diffuse, nous avons utilisé une géométrie bi-conique où grâce à l'emploi d'un miroir ellipsoïdal le rayon lumineux est focalisé en un petit point de l'échantillon. La lumière est détectée grâce à un miroir identique au premier, symétrique du premier miroir par rapport à l'échantillon, sur lequel la lumière réfléchi vient se refléter. Ce type de dispositif ne pouvant pas collecter la lumière diffusée dans toutes les directions, les matériaux anisotropes ne sont pas mesurés de façon précise. Les mesures présentées sont donc qualitatives [5]. Un standard est enregistré servant de référence comme surface réfléchissante quasi absolue.

### Montage expérimental

Les spectres de réflexion diffuse des poudres ont été mesurés au Brésil à l'« Instituto de Fisica » de l'université fédérale de Goiás (UFG). Les échantillons ont été placés sur un porte échantillon métallique creux recouvert d'une épaisseur de 1 mm de poudre compactée de façon à obtenir une surface lisse. Le sulfate de baryum a été utilisé comme référence. Les mesures ont été réalisées avec un spectromètre UV-visible-NIR Perkin Elmer Lambda 1050 (Figure 4) équipé d'un accessoire Harrick Praying Mantis permettant la collecte des rayons diffusés via une cavité asphérique formée de miroirs ellipsoïdaux (Figure 5). Les spectres ont été mesurés entre 1800 nm et 250 nm avec une résolution spectrale de 1 nm. La source d'excitation est une lampe deutérium entre 250 nm et 319,20 nm et une lampe tungstène entre 319,21 nm et 1800 nm. Deux détecteurs ont été utilisés : un photomultiplicateur entre 250 nm et 860,80 nm, ou une photodiode InGaN entre 860,81 nm et 1800 nm.

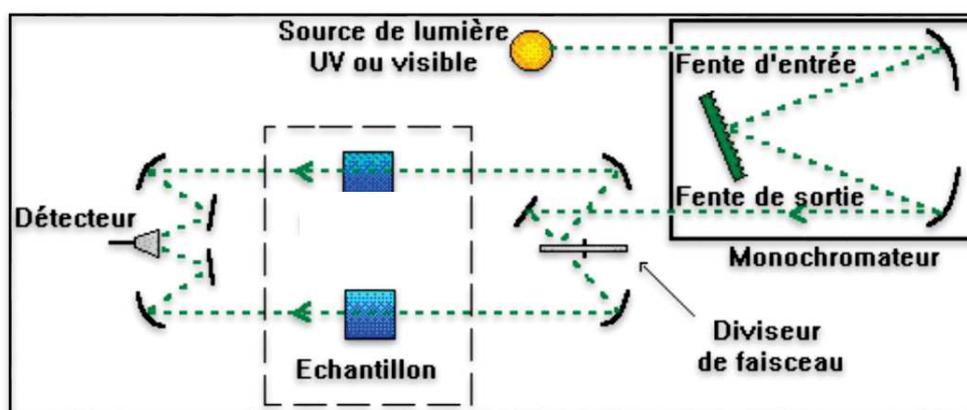


Figure 4 : Schéma de principe du spectromètre UV-visible (issu de [1])

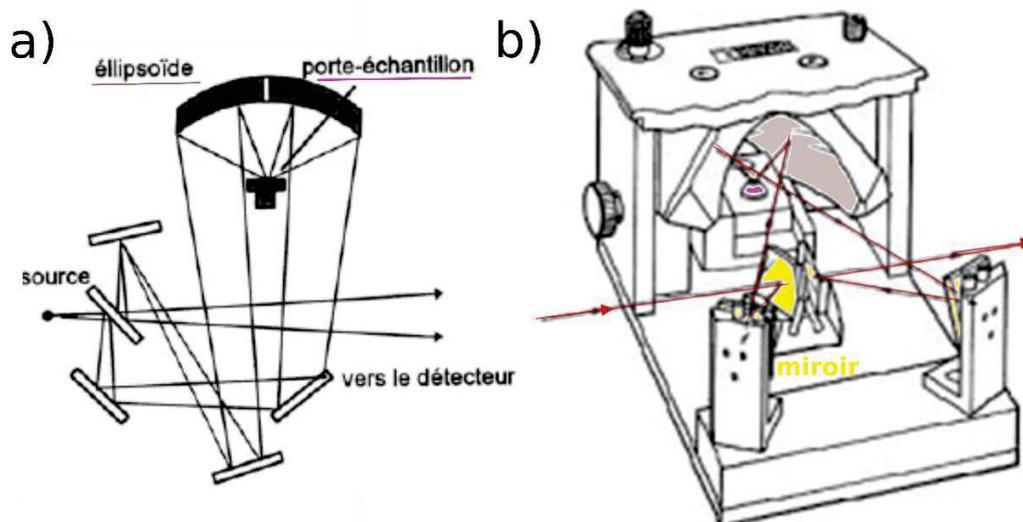


Figure 5 : (a) schéma de principe de la réflexion diffuse, (b) schéma de l'accessoire Harrick Praying Mantis.

## Mesure de rendement quantique interne à l'aide d'une sphère d'intégration

La méthode utilisée pour déterminer le rendement quantique interne de photoluminescence des poudres étudiées dans cette thèse, est basée sur la méthode décrite par J. C. de Mello *et coll.* [2] pour les échantillons pulvérulents. Cette méthode est basée sur l'utilisation d'une sphère d'intégration, sphère creuse recouverte d'un matériau réfléchissant et diffusant tel que le BaSO<sub>4</sub>, ou le Spectralon®. L'utilisation d'une sphère d'intégration permet une redistribution isotropique de la lumière sur toute la surface interne de la sphère indépendamment de la dépendance angulaire de l'émission. De cette manière, les erreurs dues à un mauvais alignement et à une non uniformité du détecteur sont limitées ainsi que les pertes engendrées par l'émission anisotrope des poudres.

La méthode consiste à mesurer deux spectres d'émission sur une gamme spectrale comprenant le signal d'excitation et la bande d'émission (soit pour une excitation à 365 nm une acquisition entre 350 nm et 800 nm). En premier, le spectre d'émission de la sphère sans échantillon est enregistré. Ce qui consiste en pratique à mesurer le spectre d'un standard, le Spectralon®. Puis, le spectre d'émission de l'échantillon est mesuré dans les mêmes conditions. Les spectres d'émission sont tracés en prenant l'axe des ordonnées comme l'intensité mesurée multipliée par la longueur d'onde correspondante, ce qui est proportionnel au nombre de photons sur cet intervalle de longueur d'onde [2]. Le rendement quantique d'émission est alors le rapport entre le nombre de photons émis sur la différence entre le nombre de photons réfléchis par l'échantillon et non absorbés par le standard.

$$QY_i = \frac{\text{nbre photons émis}}{\text{nbre de photons absorbés}}$$

Ainsi, la mesure du rendement quantique interne peut-être calculée en utilisant l'expression suivante :

$$QY_i = \frac{\int_{\lambda_3}^{\lambda_4} \lambda P(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \lambda \{R(\lambda) - E(\lambda)\} d\lambda} \quad (\text{Eq.1})$$

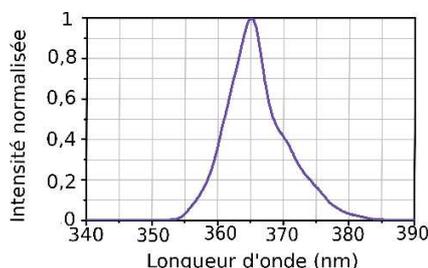
Où :  $\lambda_3 \rightarrow \lambda_4$ , est l'intervalle d'émission avec P l'intensité d'émission de l'échantillon

$\lambda_1 \rightarrow \lambda_2$  est l'intervalle d'excitation avec R, la réflexion diffuse du standard, et E, la réflexion diffuse de l'échantillon.

### Montage expérimental

Pour réaliser les mesures, les échantillons pulvérulents (100 mg) ont été placés et compactés (1 mm d'épaisseur) dans un porte échantillon métallique (de 25 mm de diamètre) équipé d'une fenêtre en quartz. La fenêtre du porte échantillon est placée en face d'une fenêtre de la sphère intégrante de 50 mm de diamètre (AvaSphere-50) (Figure 7).

Les mesures ont été réalisées avec une diode laser émettant à 365 nm (modèle ThorLabs M365L2) avec une fenêtre spectrale présentée sur Figure 6. Le montage expérimental a été optimisé pour une puissance d'excitation de 1 mW. Le taille du faisceau sur l'échantillon est d'environ 5x5 mm<sup>2</sup>.



**Figure 6 : Emission normalisée de la LED utilisée pour les mesures de rendements quantiques et de colorimétrie.**

Le Spectralon ® utilisé comme standard de réflexion est vendu avec une réflexion > 99 % sur la plage de 400 à 1500 nm. Le signal lumineux est délivré au spectromètre (AVASpec-2048 TEC) équipé d'une caméra CCD reliée à une fibre optique. Les spectres ont été enregistrés avec une résolution spectrale de 1 nm.

La calibration de la réponse du détecteur sur la plage de longueur d'onde de travail pour tout le setup expérimental (sphère et spectromètre) a été réalisée grâce à une lampe tungstène (Avalight-HAL, 10 W). Les mesures ont été répétées 5 fois et l'incertitude de mesure est de  $\pm 5\%$ .

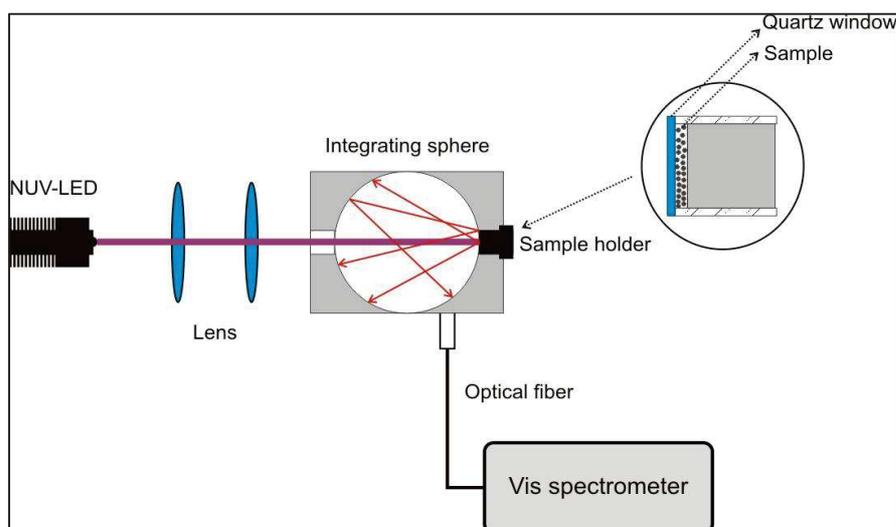


Figure 7 : Schéma du dispositif expérimental utilisé pour la mesure du rendement quantique.

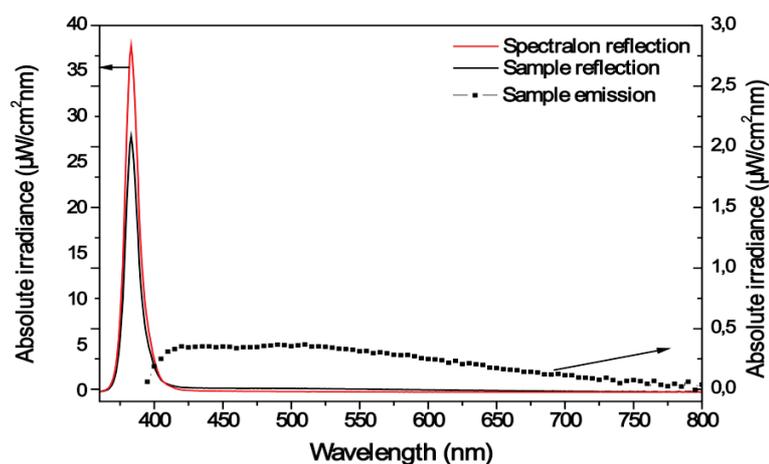


Figure 8 : Spectres de diffusion du Spectralon et d'un échantillon et d'émission de cet échantillon sous excitation par LED (385 nm).

## Mesure des coordonnées trichromatiques

Les mesures de colorimétrie ont été réalisées sur le même dispositif que celui présenté ci-dessus. La lumière collectée correspond au mélange de la lumière résiduelle provenant de la source d'excitation, qui n'est pas complètement absorbée par l'échantillon et l'émission des poudres. La lumière est collectée par une fenêtre de la sphère *via* une fibre optique reliée au spectromètre (AVASpec-2048 TEC) équipé d'une caméra CCD.

## Mesures de PL résolues en temps

L'étude de la PL résolue en temps, en intensité et en spectre est un outil précieux pour caractériser l'état excité d'un matériau. De cette manière, le suivi au court du temps de la population excitée permet de distinguer les différents processus radiatifs mais également les processus non-radiatifs (désexcitation photonique, désexcitation Auger, recombinaison de surface ou dans des pièges, ré-absorption). Ainsi, s'il y a différents centres ils peuvent être différenciés, les transferts de charge ou d'énergie peuvent également être mis en lumière.

On considère un système dans lequel lorsque les électrons sont transférés de l'état fondamental vers l'état excité, la nature de leur état électroniquement excité ne change pas au cours du temps. On suppose que l'intensité de fluorescence correspond à la mesure de la population excitée. La désactivation de l'état excité peut être décrite par :

$$\frac{dN(t)}{dt} = -k N(t) \quad (\text{Eq. 1})$$

Où  $N(t)$  et  $k$  sont respectivement la population et la cinétique de désexcitation de l'état excité.

La résolution de l'équation différentielle (2) conduit à la population  $N(t)$  à laquelle l'intensité de fluorescence ou phosphorescence  $I(t)$  est proportionnelle :

$$I(t) \propto \frac{dN(t)}{dt} \Rightarrow I(t) = I_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (\text{Eq.2})$$

De manière générale, plusieurs états ou espèces peuvent contribuer à la fluorescence totale et chacun possède sa propre durée de vie. Si les différentes contributions ne sont pas couplées, il est possible de faire une somme de fonctions mono exponentielles :

$$I(t) = \sum_i \left( \frac{1}{\tau_i} \right) a_i e^{-\frac{t}{\tau_i}} \quad (\text{Eq.3})$$

Le retour à l'état fondamental peut se faire de manière radiative (avec émission de photons) ou de manière non radiative. Le temps caractéristique de désexcitation  $\tau$  prend en compte les processus radiatifs et non radiatifs. Il peut être décrit par l'équation suivante :

$$\tau = \frac{1}{k_{rad} + \sum k_{nrad}} \quad (\text{Eq.4})$$

Où  $k_{rad}$  correspond à la constante de vitesse des processus radiatifs et  $\sum k_{nrad}$ , la somme des constantes de vitesses des processus non radiatifs prenant en compte toutes les voies de désexcitations non-radiatives. En l'absence de processus non-radiatifs,  $\frac{1}{k_{rad}} = \tau_{rad}$  est la durée de vie radiative [3].

### **Aux temps courts (ns)**

Le phénomène de fluorescence est étudié aux temps courts, il correspond à la désexcitation radiative d'un ou plus sieurs états excités du matériau selon une transition permise. La fluorescence résolue en temps renseigne sur l'évolution temporelle de la population de l'état excité, de son caractère électronique et également des voies non radiatives qui le dépeuplent. Il est toutefois délicat de savoir si la fluorescence diminue uniquement à cause d'une dépopulation, ou si un changement de caractère électronique a également lieu.

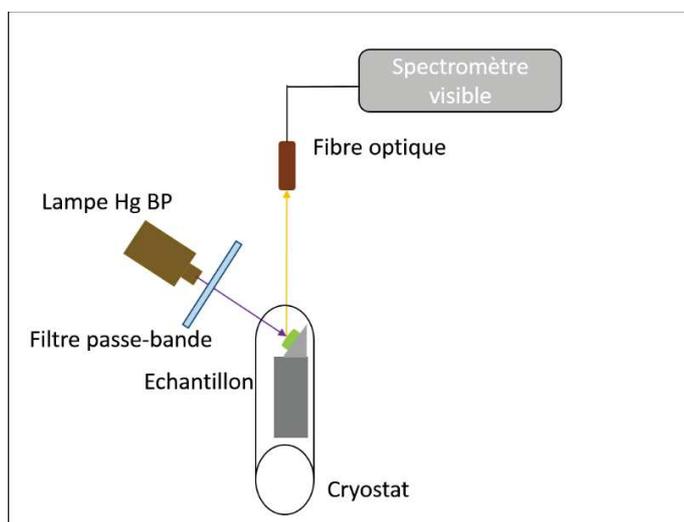
Les mesures des déclins de l'ordre de la ns ont été réalisées à l'Institut de Recherche de Chimie ParisTech grâce à l'emploi d'un laser N<sub>2</sub> pulsé PTI centré à 337,1 nm avec une résolution spectrale de 0,1 nm, de largeur temporelle de 1 ns avec une fréquence de répétition de 20 Hz. Les échantillons ont été placés dans des cuvettes en quartz de 1 mm de côté. La détection a été réalisée grâce à une caméra CCD Horiba High reliée à un oscilloscope.

### **Aux temps longs (s)**

Les mesures de PL au temps long longs, de l'ordre de quelques secondes, ont été réalisées sur des échantillons légèrement compactés déposés sur une plaque de silice grâce à une goutte d'éthanol. Les poudres ont été irradiées avec une lampe Hg basse pression durant 60 s. Après arrêt de l'irradiation, les spectres d'émission ont été mesurés toutes les 0,13 s via une fibre optique reliée à une caméra CCD Pixis 100 (refroidie à -65°C) couplée à spectromètre Acton SpectraPro 2150i, pré-calibré à l'aide d'une lampe tungstène (Avalight-HAL, 10 W). La résolution spectrale a été fixée à 0,404 nm. Les courbes de déclin de PL ont été tracées à partir de l'intégration de l'intensité de l'émission dans tout le spectre visible.

## Luminescence stimulée thermiquement (TL)

Les expériences de TL ont été menées à l'Institut de Recherche de Chimie ParisTech. Pour les mesures les échantillons ont été compactés sous forme de fines pastilles et collées avec de la laque d'argent sur le doigt froid d'un cryostat. Les échantillons étudiés ont été excités via une fenêtre en quartz 10 min à 254 nm à 10 K. Après 1 min d'attente, la TL est détectée pendant que l'échantillon est chauffé jusqu'à 600 K avec une rampe de 10 K/min. Les courbes de TL sont tracées à partir de l'intégration de l'intensité de l'émission dans tout le spectre visible. La source d'excitation est une lampe de mercure basse pression équipée d'un filtre passe-bande centré à 254 nm. Les signaux ont été enregistrés grâce à une fibre optique reliée à une caméra CCD Pixis 100 (refroidie à  $-65^{\circ}\text{C}$ ) couplée à spectromètre Acton SpectraPro 2150i. Le schéma du dispositif expérimental est présenté sur la Figure 9.



**Figure 9 : Schéma du dispositif expérimental de thermoluminescence.**

## Spectres d'excitation et d'émission des poudres AB et YB calcinées à 450°C

Les spectres excitation et d'émission des poudres de AB et de YB calcinées à 450°C sont présentées sur la Figure 10. On observe des bandes d'excitation à 262 nm, 290 nm, 340 nm et 360 nm, comme dans les échantillons de YAB SG. On note le décalage de la bande d'excitation dans l'échantillon de AB qui passe est 312 nm, au lieu de 290 nm dans les échantillons contenant de l'yttrium. On retrouve également la même dépendance en fonction de la longueur d'onde d'excitation pour les poudres de YAB SG calcinées à 450°C.

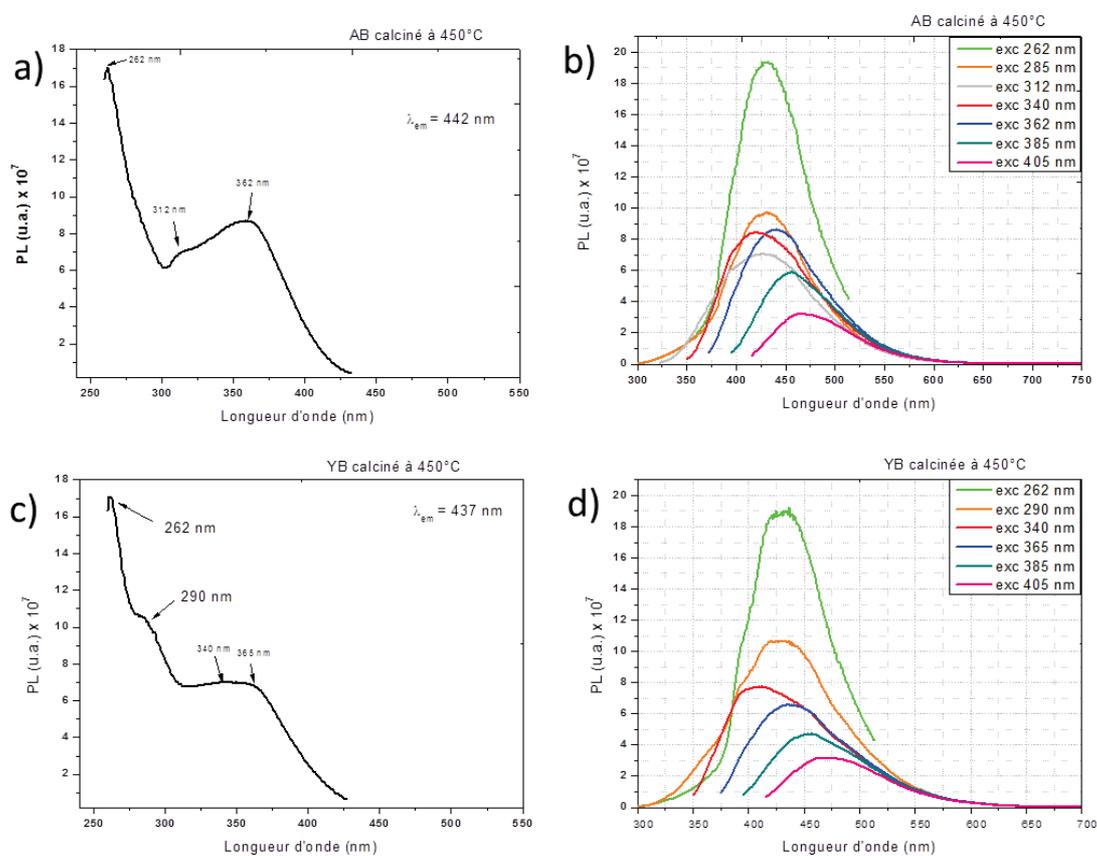
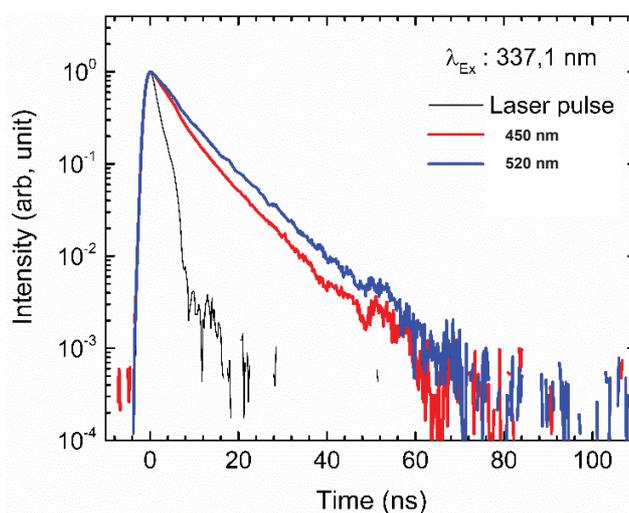


Figure 10 : Spectres d'excitation des poudres de AB (a) et YB (c) calcinées à 450°C. Spectres d'émission pour plusieurs longueurs d'onde d'excitation des poudres de AB (b) et YB (d) calcinées à 450°C. Mesurés avec le spectrophotomètre n°3.

## Déclins de luminescence des échantillons de YAB PP

### Aux temps courts (s)

La mesure des déclins de fluorescence d'une poudre de YAB PP pyrolysée à 700°C et calcinée à 740°C (Figure 11), a été réalisée avec un laser N<sub>2</sub> émettant à 337,1 nm (description ci-dessus). Deux gammes d'intégration ont été choisie afin de discriminer deux centres émetteurs : centrée à 450 nm et une autre centrée à 520 nm. Les déclins sont quasi mono-exponentiels et leur durée de vie est de 6 ns pour l'émission à 450 nm et de 7,5 ns pour l'émission à 520 nm.



**Figure 11 : Déclins de fluorescence après excitation laser à 337,1 nm d'une poudre de YAB PP pyrolysée à 700°C et calcinée à 740°C pour des émission centrées à 450 nm (courbe rouge) et 520 nm (courbe bleue).**

### Aux temps longs (s)

La mesure des déclins de phosphorescence d'une poudre de YAB PP pyrolysée à 700°C et calcinée à 740°C (Figure 12), a été réalisée sous excitation à 254 nm (description ci-dessus). Deux gammes d'intégration ont été choisie afin de discriminer deux centres émetteurs : centrée à 450 nm et une autre centrée à 550 nm. Les déclins sont multi-exponentiels et leur durée de vie est de 0,36 s pour l'émission bleue et de 2,03 s pour l'émission verte.

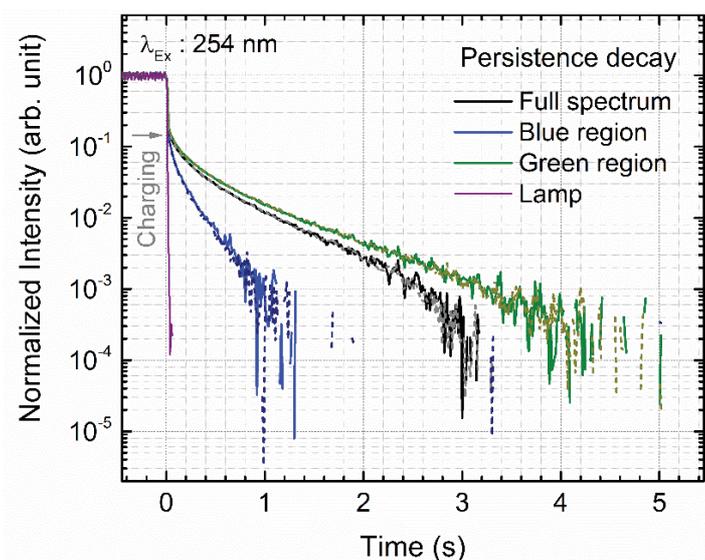


Figure 12 : Déclins de phosphorescence après excitation à 254 nm d'une poudre de YAB PP pyrolysée à 700°C et calcinée à 740°C pour des émissions centrées à 450 nm (courbe bleue) et 520 nm (courbe verte).

## Bibliographie

- [1] Vincent Dalmeyda. Cours de spectrophotométrie UV-Visble. <http://dalmeyda.chez.com/cours/spectro/UV-spectro.htm>, 2001. consulté le 30 janvier 2015.
- [2] J. C. de Mello, H. F. Wittmann, and R. Friend. An improved experimental determination of external photoluminescence quantum efficiency. *Advanced Materials*, 9(3):230–232, 1997.
- [3] T. Gustavsson and J-C. Mialocq. *Spectroscopie de fluorescence résolue en temps.*, CNRS edition, 2007.
- [4] J. W. Hofstraat and M. J. Latuhihin. Correction of fluorescence spectra. *Appl. Spectrosc.*, 48(4):436–447, 1994.
- [5] J. Workman and A. Springsteen. *Applied Spectroscopy: A Compact Reference for Practitioners.* Elsevier Science, 1998. P 194-223.