HAL
open science

Nanocristaux de grenat pour l'éclairage blanc par LED et pour la nanothermométrie

Alexandra Cantarano

To cite this version:

Alexandra Cantarano. Nanocristaux de grenat pour l'éclairage blanc par LED et pour la nanothermométrie. Energie électrique. Université Grenoble Alpes [2020-..], 2020. Français. NNT : 2020GRALI050 . tel-03412252

HAL Id: tel-03412252

https://theses.hal.science/tel-03412252v1

Submitted on 3 Nov 2021

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 L'UNIVERSITE GRENOBLE ALPES

Spécialité : **Chimie des matériaux**

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

Alexandra CANTARANO

Thèse dirigée par **Géraldine DANTELLE, Chargée de Recherche au CNRS**

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

Nanocristaux de grenat pour l'éclairage blanc par LED et pour la nanothermométrie

Garnet nanocrystals for white LED lighting and for nanothermometry

Thèse soutenue publiquement le **6 novembre 2020**
devant le jury composé de :

Monsieur Stéphane PAROLA
Professeur des universités, ENS Lyon, Président du jury
Madame Geneviève CHADEYRON
Professeure des universités, SIGMA Clermont, Rapportrice
Monsieur Cyril AYMONIER
Directeur de Recherche au CNRS, Institut de chimie de la matière condensée de Bordeaux, Rapporteur
Madame Corine GERARDIN
Directrice de Recherche au CNRS, Institut Charles Gerhardt Montpellier, Examinatrice
Monsieur Vincent CONSONNI
Chargé de Recherche au CNRS, LMGP Grenoble, Examinateur
Madame Géraldine DANTELLE
Chargée de Recherche au CNRS, Institut Néel Grenoble, Directrice de thèse

Remerciements

Ce manuscrit conclut trois belles années passées à Grenoble à l'institut Néel. Le travail qui y est présenté est issu de nombreuses collaborations internes et externes à l'institut Néel et je tiens à remercier toutes les personnes qui y ont contribué.

Je tiens à remercier ma directrice de thèse Géraldine Dantelle, de m'avoir accueillie et de m'avoir proposée ce sujet. Merci pour ta bonne humeur et ta confiance pendant ces trois ans qui ont permis toutes ces belles opportunités enrichissantes comme ces séjours scientifiques à Montréal et à Santa Barbara. Merci de m'avoir fait confiance pour prendre le sujet en main et de m'avoir laissé l'opportunité de m'affirmer de plus en plus avec autonomie sur ce sujet. Je pense aussi aux sessions synchrotrons qui ont permis de débuter la thèse en beauté. Merci aussi à Alain pour ton rôle d'encadrant non officiel, tu es un peu le co-encadrant de tous les étudiants en chimie côté OPTIMA. Merci également pour ta bonne humeur et pour toutes ces discussions qui ont permis notamment de veiller tard au synchrotron sans ennui ! C'est toujours un plaisir de travailler avec toi.

Je voudrais remercier les membres du jury qui ont lu mon manuscrit et porté un regard critique mais bienveillant sur mon travail : Stéphane Parola qui m'a fait l'honneur de présider le jury, Geneviève Chadeyron et Cyril Aymonier pour avoir accepté le rôle de rapporteurs, Corine Gérardin, Vincent Consonni et Stéphane Parola (de nouveau mais tu as porté ces deux casquettes durant la soutenance) en tant qu'examinateurs mais qui ont également lu mon manuscrit. Merci à vous cinq pour ces discussions très intéressantes lors de ma soutenance qui ont permis d'élargir les perspectives à explorer pour le sujet. J'en profite pour te remercier Corine pour la collaboration aussi sur la stabilisation des nanoparticules et pour ton enthousiasme au long de ce projet.

Je n'ai pu mener à bien ce projet pluridisciplinaire que grâce à l'aide précieuse de personnes qui m'ont entourée et avec qui j'ai collaboré.

A Santa Barbara, Ram Seshadri et Mike Gordon ont eu la gentillesse de m'accueillir dans leur groupe au cours de deux séjours. Merci à Ram et à son étudiante Kira pour toutes ses expériences inoubliables tant au niveau scientifique que culturel. Merci à Mike et ses étudiants Lesley et Pavel pour leur accueil, l'accès à tous ces super équipements et votre aide dans le montage des manips nécessaires pour mener à bien nos objectifs. Lesley, merci de m'avoir intégrée dans la vie professionnelle et étudiante du groupe.

Du côté de la nanothermométrie, merci à Fiore de m'avoir accueillie dans ton équipe à l'INRS à Montréal et aussi merci à Marija qui a été l'hôte parfaite et m'a permis de profiter au maximum de mon séjour à Montréal tant au niveau des résultats scientifiques que de la ville. Je n'oublierai pas ma première poutine en ta compagnie !
Merci aussi au groupe de Daniel Jaque pour ces beaux résultats en imagerie biomédicale.

Merci Sonia de Sousa Nobre et Audrey Potdevin pour les mesures de rendement interne qui sont au centre de ce manuscrit.

Merci Estelle Homeyer et Christophe Dujardin pour votre accueil à l'ILM de Lyon pour deux journées très intéressantes et les mesures de temps de vie.

Mais la plupart de ces résultats ont bien eu lieu à l'institut Néel et n'auraient pas pu voir le jour sans le travail inter équipes et pôles et cette bonne ambiance du bâtiment F.
Merci Serge pour ton accueil au sein du département PLUM et ta bienveillance. J'ai beaucoup aimé participer aux CSTD avec toi.

Tous les résultats dépendent évidemment de deux super autoclaves que l'institut Néel a la chance d'avoir. Merci Denis pour toutes les manips que nous avons faites sur l'autoclave « *in situ* ». Des manips toutes plus compliquées les unes que les autres mais que tu arrives toujours à mettre en place que ce soit à Néel ou au synchrotron. D'ailleurs tu auras eu ta part de compliments lors de la soutenance ! Je profite de cet aparté synchrotron pour vous remercier Denis et Jean-Louis pour votre soutien scientifique et humain dès les premières semaines de thèse. Dans le même fil du synchrotron, merci aussi à Olivier P., Elena, Eric L. et Antonio.

Je continue avec le côté autoclave : Merci Rémy pour ton super autoclave qui a permis en plus d'avoir assez de poudre pour tout faire ! Mais plus généralement merci pour ton accueil, ton aide et ta bonne humeur constante. J'en profite pour remercier tout le pôle X'press, vous avez tous été géniaux que ce soit par votre aide professionnelle ou par votre gentillesse !
Merci à Céline G. pour le super forum auquel j'ai eu la chance de participer et que tu as organisé malgré un contexte sanitaire très stressant. Merci aussi à Mads, Eric L., Alain P., Jean-Louis, Antonio, Laetitia et Pierre T. Un merci tout particulier à Eric M. et Murielle pour la bonne ambiance de ce séjour mais aussi de manière générale de votre présence chaleureuse à Néel, votre super accueil et votre aide !

Un merci chaleureux, Stéphanie, pour m'avoir fait découvrir et adorer le TEM et pour ta pédagogie. Mais merci également pour les discussions qu'elles soient professionnelles ou non, pour ton soutien moral notamment en fin de thèse, c'est toujours un plaisir de te croiser et de t'avoir pour collègue !

Toujours dans la microscopie merci énormément Sébastien de m'avoir aussi formée avec pédagogie au MEB !

Merci David pour les mesures FTIR.
Merci Olivier de m'avoir formée aux DRX et affinements de Le Bail.
Merci Pierre Bordet pour ton aide sur les affinements de Rietveld.
Merci Abdel pour le pastillage en début de thèse.

Merci aussi à tous ceux qui participent à une si bonne ambiance à Néel. Il y a bien sûr toutes les personnes que j'ai citées au-dessus mais aussi : Muriel, Christophe P. et B., Pierre Bouvier, Holger, Stéphanie Z., Laurent, Sabine, Florent, Yohan. J'en oublie forcément quelques uns sur le papier mais j'ai vraiment aimé tous vous rencontrer et partager ces trois ans avec vous tous.

Un grand merci à Isabelle et Benoît de m'avoir accueillie dans l'équipe OPTIMA. Benoît, ça a été une agréable surprise de te retrouver en tant que chef d'équipe en début de thèse après tes supers cours à Phelma ! Merci à toute l'équipe. Véronique, Sandra, Julien, Fabien, Didier,

Pierre Bauer, Patricia. Merci Aude pour les mesures de DLS et nos discussions qui ont fait passer les matinées de manips en un clin d'œil. Merci Xavier pour ton aide avec tes connaissances infinies en chimie organique. Merci Mathieu pour ton aide sur quelques manips. Merci Sandra aussi pour ta bonne humeur et de m'avoir permis de participer avec les filles (Sabine, Laurie, Ranjana et Géraldine !) à l'Ekiden. En plus d'être super sympa comme ambiance ça m'a permis de me remettre à courir à une période (malheureusement ça a recommencé) où je me concentre plus sur l'absorption de sucre que sur le sport.

Un énorme merci aussi à tous les « non-permanents » qui ont partagé l'ensemble ou une partie de ces années de thèse. Smaïl, l'école d'été à Grenade n'aurait pas été pareil sans toi ! Ce n'est pas tous les jours en plus qu'on peut manger un bon repas espagnol avec vu sur l'Alhambra. Merci pour ton humour et ta gentillesse à toutes épreuves. Merci aussi pour ton généreux partage de connaissances. Merci aussi à Pierre et Augustin deux co-bureaux de longue date ! J'ai adoré votre humour et gentillesse et aussi pouvoir parfois malgré tout parler sciences. Merci d'avoir élargi ma culture scientifique et non scientifique. D'ailleurs, clin d'œil à Pierre pour des discussions qui se sont avérées utiles au moment des questions de la soutenance. Merci Zahra pour ta bienveillance au quotidien.

Merci aussi à Laurie, Marco, Hippolyte, Julian (et Marie) et Patrice : je ne comprends rien à ce que vous faites mais ça a l'air fascinant ! J'adore les moments partagés à H2 ou en dehors du labo qui permettent parfois de décompresser et aussi les parties de civ où l'esprit d'équipe se fait sentir lorsqu'on s'allie tous contre Marco. Merci Laurie j'adore nos petites papottes, j'espère qu'on va continuer ! Et Marco on joue quand à payday 2 en vr ? Merci aux « nouveaux » (plus si nouveaux que ça) Emre et Jérémy, finalement entre les séjours de chacun dans les différents labos (ou vacances) et les confinements nous ne nous sommes pas vu tant que ça sur un an mais merci à vous deux d'avoir ramené de la fraîcheur et votre humour au labo. Merci aussi aux « anciens » : Shridevi, Cyril, Dazhi, Michele et Maria. Un merci tout particulier à Maria et Cyril pour m'avoir aussi bien intégrée. Maria, je me souviens comme tu m'as accueillie les premiers jours et permis de m'intégrer à la vie du labo !

Il semble impossible de bien travailler sans avoir un bon équilibre. Je tiens à remercier ma famille et mes amis.
Merci à Maxence et Julie et à bientôt pour un weekend tant attendu à Lyon ou ailleurs, merci aussi Carole et Thibault. Un merci aussi tout particulier à Séphora et Antoine : on a un peu loupé le coche pour finir le tour des villes de nos études côté Grenoble, il faudra qu'on s'y rejoigne un jour.

Bien sûr le plus grand des mercis à toute ma famille. Je suis contente d'avoir une famille aussi soudée qui m'a permis d'aller aussi loin par leur soutien et sans aucune pression. Merci énormément à vous tous d'avoir assister à ma soutenance (finalement ça a des avantages la visio) et de m'avoir autant soutenue. Un énorme merci tout particulier à ma mère et ma sœur Julia qui m'ont montrée un soutien sans faille depuis toujours et qui croient en moi quoi que je fasse ! Je ne serais pas arrivée jusqu'ici sans vous. Merci à vous deux et à Juan aussi pour les relectures du manuscrit ! Juan, merci énormément aussi pour ton soutien et de m'avoir supportée surtout en fin de thèse. Tu as fini avec succès ta thèse il y a un an et demi. Après deux fins de thèse ensemble consécutives je pense qu'on mérite de profiter de la « décompression » et surtout on arrête les études s'il te plaît !

Table des matières

Introduction générale 13

Chapitre 1 : Matériaux à structure grenat comme luminophores pour l'éclairage blanc par LED : concepts fondamentaux et synthèse à l'échelle nanométrique 17
I) Luminophores de type grenat pour l'éclairage à base de LED blanches 18
I.1. LED blanches : fonctionnement et composition 18
I.1.a. Eclairage blanc : propriétés 18
I.1.b. Moyens d'éclairage : l'avancée des LED 19
I.1.c. LED : principe de fonctionnement 20
I.1.d. Eclairage blanc par LED 21
I.2. Propriétés des luminophores 23
I.3. LED blanches commerciales : le luminophore YAG:Ce et sa mise en forme 26
I.3.a. Structure grenat du YAG 26
I.3.b. Dopage du YAG par des ions lanthanides, Ln^{3+}, pour la luminescence : exemple du Ce^{3+} 27
I.3.c. Synthèse par voie solide du YAG:Ce 29
I.3.d. Mise en forme des luminophores 30
I.3.e. Problèmes liés aux mises en forme actuelles des couches de conversion à base de YAG:Ce micronique 31
I.4. Notre problématique : élaboration de luminophores nanométriques à haute efficacité lumineuse 32
I.4.a. Particules non ou peu diffusantes 32
I.4.b. Couplage de nanoluminophores et LED nanostructurées 33
II) Synthèse de nanoluminophores de type grenat 34
II.1. Synthèses de nanocristaux de YAG:Ce par voie chimique 35
II.1.a. Combustion 35
II.1.b. Coprécipitation 35
II.1.c. Voies Sol-gel et Péchini modifiée 36
II.2. Voie de synthèse solvothermale 37
II.2.a. Méthode solvothermale classique 37
II.2.b. Mécanismes de synthèse 39
II.2.c. Mécanismes de germination/croissance 39
II.2.d. Problèmes inhérents aux nanoparticules de YAG:Ce 41
III) Conclusion et présentation de notre stratégie 42

Chapitre 2 : Méthode solvothermale modifiée et étude du taux de dopage en cérium 45
I) Problématique 46
II) Rappel sur la synthèse solvothermale classique 47
III) Mise en place d'une méthode de synthèse solvothermale modifiée 48
III.1. Optimisation de la synthèse solvothermale : Réf [96] 48
III.1.a. Effet de la pression 49
III.1.b. Vérification des mécanismes germination/croissance 50
III.1.c. Effet des paramètres de synthèse sur la morphologie des nanoparticules 51

III.2. Adaptation de la méthode solvothermale modifiée à un autoclave « grand volume » 53
III.2.a. Présentation de l'autoclave 53
III.2.b. Protocole de synthèse 54
IV) Optimisation du taux de dopage en cérium dans les nanocristaux de YAG 55
IV.1. Taux d'insertion des ions cérium dans la matrice YAG 56
IV.1.a. Diffraction des rayons X 56
IV.1.b. Analyse chimique élémentaire 58
IV.2. Morphologie des nanoparticules synthétisées par voie solvothermale modifiée 60
IV.3. Caractérisation de la surface des particules 62
IV.4. Etude des propriétés optiques 64
IV.4.a. Spectres de photoluminescence (PL) et iQY 64
IV.4.b. Confirmation du seuil d'extinction de luminescence par la mesure du temps de vie 68
IV.5. Détermination du taux d'oxydation du cérium par XANES 70
IV.6. Brillance des nanoparticules de YAG:Ce 73
V) Conclusion 74

Chapitre 3 : Optimisation de la nanocristallisation de YAG:Ce pour l'éclairage blanc 77
I) Effet du diol utilisé pour la synthèse de nanocristaux de YAG:Ce 78
I.1. Présentation des échantillons 78
I.2. Etude de la longueur de la chaîne carbonée des diols 79
I.2.a. Etude de la pureté des nanocristaux de YAG:Ce synthétisés par voie solvothermale modifiée dans différents diols linéaires 79
I.2.b. Etude de l'influence du solvant sur la morphologie des nanocristaux de YAG:Ce 80
I.2.c. Influence de la longueur de chaine carbonée du diol linéaire sur les mécanismes de nanocristallisation 84
I.2.d. Synthèse dans du 1,2-pentanediol 87
I.3. Valence des ions cérium selon le diol de synthèse 88
II) Bullage de gaz réducteur dans les solutions initiales 91
II.1 Protocole de bullage 91
II.2 Contrôle des proportions d'ions cérium Ce^{3+} : Ce^{4+} par bullage d'un gaz 91
III) Influence du bullage de gaz dans les solutions initiales sur la cristallinité et la morphologie des nanocristaux 93
III.1. Présentation des échantillons et effet du temps de bullage 93
III.2. Effet du bullage sur la structure des nanocristaux de YAG:Ce 94
III.3. Modification de la taille et de la cristallinité des nanocristaux de YAG:Ce par le protocole de bullage 95
III.3.a. Etude de la nature du gaz sur la morphologie des nanocristaux 95
III.3.b. Etude du bullage sur la morphologie des nanocristaux selon le diol utilisé pour la synthèse 97
III.4. Lien entre modification de la taille des particules par bullage et rendement interne 100
III.5. Hypothèse sur l'impact du bullage sur les mécanismes de germination et croissance 101
III.6. Preuve de l'existence de nanobulles sous haute pression 102

IV) Conclusion 106
V) Perspectives 108

Chapitre 4 : Mises en forme des nanocristaux de YAG:Ce pour l'éclairage blanc par LED. 109
I) Etat de l'art des mises en forme de luminophores 110
I.1. Mises en forme « classiques » : avec liants 110
I.2. Mises en forme sans liant 110
II) Les paramètres importants à optimiser 111
II.1. Absorption : épaisseur des films 112
II.2. Extraction de lumière 113
III) Stratégie 114
IV) Dispersion colloïdale de nanocristaux de YAG:Ce 116
V) Banc de mesure des profils angulaires 117
VI) Films de cristaux de YAG:Ce dispersés dans du PDMS en dôme 119
VI.1. Elaboration de dômes de nanoYAG:Ce dispersés dans du PDMS 119
VI.2. Caractérisation angulaire des dômes de PDMS – YAG:Ce 121
VI.2.a. Emission des luminophores dispersés dans du PDMS 121
VI.2.b. Profils angulaires de diffusion du faisceau laser 122
VI.2.c. Profils angulaires d'émission des cristaux de YAG:Ce 123
VII) Films de nano et microYAG purs 124
VII.1. Méthode de dépôt de films denses de nanoYAG 125
VII.2. Elaboration de films épais de cristaux de YAG sans liants 125
VII.3. Optimisation de l'épaisseur 127
VII.4. Mesures angulaires des films sans liant 128
VII.4.a. Echantillons 128
VII.4.b. Spectre de PL et définitions des bornes d'intégration 129
VII.4.c. Diffusion du faisceau incident et émission des luminophores 130
VII.4.d. Homogénéité et reproductibilité 131
VIII) ..... Films de nano et microYAG purs 133
VIII.1. Les LED nanostructurées et leur directionnalité d'émission 133
VIII.1.a Les LED nanopiliers préparées à UCSB 133
VIII.1.b. Directionnalité des LED à nanopiliers 135
VIII.2. Couplage de LED-690 et de films de nanoYAG purs 136
VIII.2.a. Dépôt des luminophores sur les LED nanostructurées à nanopiliers 136
VIII.2.b. Profils angulaires d'émission des diodes bleues et YAG couplés 138
IX) Conclusion 140
X) Perspectives 140

Chapitre 5 : Nano-sondes de température et agent de contraste pour l'imagerie médicale à base de nanocristaux de grenats 143
I) Nanomatériaux de type grenat pour la thermométrie optique 144
I.1. Intérêt des nanothermomètres 144
I.1.a. Nécessité du développement de nanothermomètres 144
I.1.b. Nanothermométrie par luminescence 145
I.1.c. Fenêtres de transparence biologiques 146
I.1.d. Matériaux pour la nanothermométrie par luminescence ratiométrique 148

I.2. Propriétés clés pour la nanothermométrie ratiométrique 150
II) Optimisation de la synthèse de nanocristaux de grenat pour la nanothermométrie : le GSAG:Nd Réf [310] 152
II.1. Conditions de synthèse 152
II.2. Synthèse de GSAG:Nd : principaux paramètres 153
II.2.a. Structure du GSAG:Nd 153
II.2.b. Morphologie YAG:Nd vs GSAG:Nd 155
II.2.c. Spectre de photoluminescence de l'ion Nd^{3+} selon la matrice hôte 156
II.3. Nanothermométrie de GSAG:Nd 157
III) Synthèse de nano-grenats et leur fonctionnalisation pour les applications *in vivo* pour la biologie 160
III.1. Fonctionnalisation de nanoparticules de YAG:Nd à l'aide de copolymères 161
III.1.a. Nanocristaux de YAG:Nd 161
III.1.b. Copolymères pour la fonctionnalisation 162
III.1.c. Protocole de fonctionnalisation 163
III.2. Caractérisation de la fonctionnalisation 163
III.2.a. Ajout de dioxane 164
III.2.b. Caractérisation FTIR des nanocristaux YAG:Nd fonctionnalisés 164
III.3. Stabilité colloïdale en solution aqueuse 166
III.3.a. Stabilité colloïdale dans l'eau 166
III.3.b. Transfert des nanocristaux en milieu compatible avec les cellules 167
III.4. Nanothermométrie 168
IV) Bio-imagerie à l'aide de nanocristaux de YAG:Nd fonctionnalisés 170
IV.1. Contexte 170
IV.2. Imagerie *in vivo* et suppression de l'autofluorescence 171
V) Perspectives 175
V.1. Optimisation de la fonctionnalisation 175
V.2. Application à l'imagerie *time-gated* 177
VI) Conclusion 178

Conclusion et perspectives 181

Liste des publications 187

Annexe A : mesures absolues de rendement quantique interne : sphère intégratrice 189

Annexe B : Essais de réduction des ions Ce^{4+} 191
I) Recuit sous atmosphère réductrice 191
II) Ajout d'hydrazine 192
III) Changement de précurseurs 193

Annexe C : Cyclisation du 1,4-butanediol en THF 195

Annexe D : Etude RMN des diols de synthèse 197

Introduction générale

Aujourd'hui, 20 % de la consommation mondiale d'électricité est dépensée dans l'éclairage, ce qui représentait environ 4600 TWh (teraWatt-heure) en 2017 [1,2]. Il est donc important de pouvoir réduire cette consommation. Dans cet objectif, l'éclairage à semi-conducteur est très prometteur : à l'horizon 2040, les économies d'énergie pour l'éclairage mondial sont évaluées à 40 % et ceci grâce aux diodes électroluminescentes (LED, *Light-Emitting Diode*) [3].

Actuellement, les LED blanches sont classiquement composées d'une diode électroluminescente bleue émettant autour de 450 nm, généralement en InGaN, ainsi que d'une poudre luminescente encapsulée dans une résine organique. La poudre luminescente, appelée luminophore, absorbe partiellement la lumière bleue pour émettre dans la gamme jaune. Le luminophore le plus largement utilisé est le grenat YAG (*Yttrium Aluminium Garnet*) dopé cérium élaboré sous forme de cristaux microniques. Les ions Ce^{3+}, luminescents sous excitation dans le bleu, ont le rôle de centres absorbeurs / émetteurs.
La course à la miniaturisation nécessite de pouvoir élaborer des luminophores à l'échelle nanométrique. Cependant, si la synthèse de nanocristaux de YAG:Ce est largement étudiée, elle ne permet pas encore de rivaliser avec les propriétés optiques des cristaux microniques. Il est donc nécessaire de rendre les couches de nanocristaux de YAG:Ce les plus brillantes possibles.

Considérons deux couches de luminophores de YAG:Ce, absorbant dans le bleu et émettant dans le jaune, encapsulés dans une résine organique. L'une de ces couches contient des cristaux de l'ordre du micron et l'autre des nanocristaux dont la taille est très inférieure à la longueur d'onde de la lumière incidente (< 50 nm). Dans ce contexte, l'optimisation de la brillance des couches de luminophores est possible en optimisant séparément les trois points suivants : (1) la capacité de conversion de la lumière incidente absorbée par le luminophore, (2) l'absorption de la couche de luminophore et (3) l'extraction de la lumière par la couche de luminophore. Pour résumer la problématique d'optimisation de la couche de nanoluminophores, nous comparons ces trois points pour les couches contenant des cristaux microniques (**Figure 1 – gauche**) et celles contenant des cristaux nanométriques (**Figure 1 – droite**).

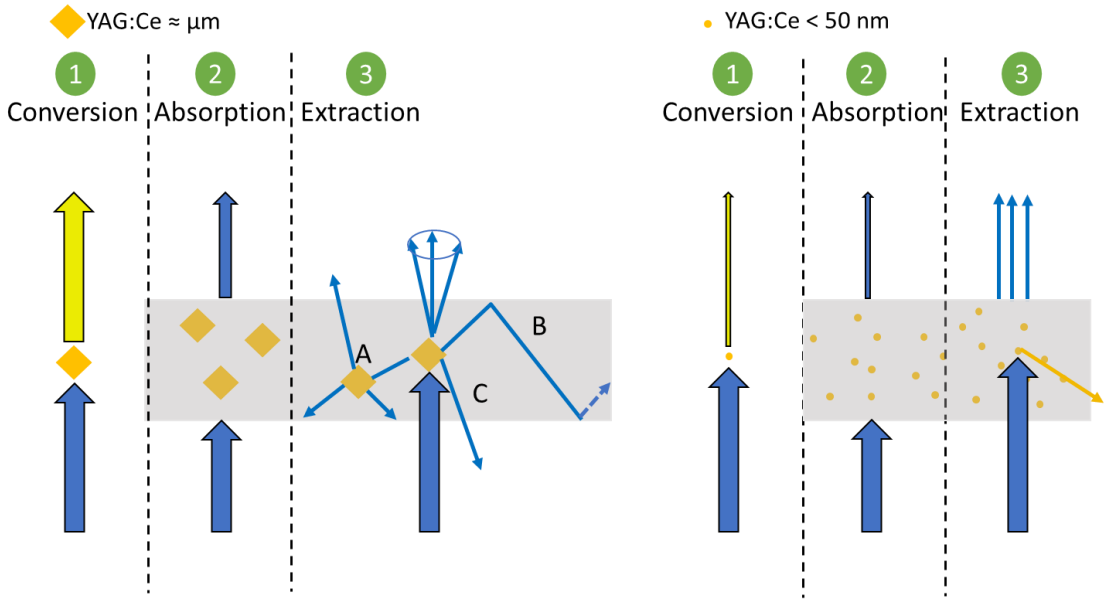


Figure 1 : Schéma illustrant les principaux phénomènes ayant lieu après excitation dans le bleu de couches de luminophores microniques (gauche) et nanométriques (droite).

(1) Dans un premier temps, considérons les cristaux de YAG:Ce bruts, c'est-à-dire non encapsulés. Il faut optimiser la capacité du luminophore à convertir la lumière bleue absorbée. Pour le quantifier, le rendement interne du luminophore qui correspond au nombre de photons émis sur le nombre de photons absorbés, est classiquement utilisé. Les cristaux microniques de YAG:Ce ont des rendements internes proche de 100 %. Les nanocristaux peinent quant à eux à atteindre des rendements internes de 30 %. Pour maximiser la brillance de la couche il faut donc, entre autres, améliorer le rendement interne des nanocristaux de YAG:Ce.

(2) Dans un deuxième temps, il faut considérer l'absorption de la couche de luminophores. Plus l'absorption de la lumière incidente est grande et plus il va leur être possible de la convertir en lumière jaune. L'absorption doit être régulée selon les proportions de lumière bleue et jaune souhaitées. Elle peut se décomposer en deux parties. D'une part l'absorption de la couche dépend de celle du luminophore brut et donc du nombre de centres absorbeurs/émetteurs par particules, *i.e.* de la concentration en ions Ce^{3+}. Dans le cas de cristaux microniques, il est connu qu'une concentration très limitée de ces centres peuvent être incorporés par particules, au contraire de nanocristaux qui peuvent généralement, selon la méthode de synthèse, en accueillir une plus grande concentration. D'autre part, l'absorption dépend de la mise en forme de la couche et donc du nombre de particules par unité volumique et de l'épaisseur de la couche.

(3) Enfin, il faut considérer l'extraction de la lumière par la couche de luminophores. Ce point concerne la propagation de la lumière dans la couche. Supposons que dans la couche résine + luminophores il n'existe aucun autre obstacle à la propagation de la lumière que les particules de luminophores.

Dans le cas de particules microniques (**Figure 1** – gauche), si la lumière incidente n'est pas absorbée par la particule alors elle peut être diffusée. Au premier abord cette diffusion est bénéfique pour la brillance de la couche. En effet, elle permet à la lumière incidente d'éventuellement rencontrer d'autres particules et donc d'être soit absorbée ou de nouveau diffusée (étape A - **Figure 1**). Cependant, la diffusion par les particules microniques est aléatoire. Elle peut détourner la lumière incidente de son trajet initial et la piéger dans la couche (étape B) dans le cas où l'angle d'arrivée à l'interface couche / air ne permet pas son extraction[i]. Dans le cas où la lumière incidente se trouve piégée dans la couche, elle peut soit être guidée par la couche si celle-ci est plane et alors être extraite par les côtés, soit se dissiper dans la couche par pertes d'énergie. Enfin, l'étape C décrit le cas où la rencontre de la lumière incidente avec la particule mène à la diffusion de la première vers la face arrière : on parle de rétrodiffusion. Ceci est connu pour endommager la diode bleue et ainsi limiter la durée de vie du dispositif entier et diminuer son efficacité. A noter que toutes ces étapes liées à la propagation de la lumière dans la couche peuvent également avoir lieu pour la lumière jaune émise par les particules microniques.

Pour les nanoparticules de taille très inférieure à la longueur d'onde de la lumière incidente, inférieure à 50 nm dans ce cas (**Figure 1** – droite), le trajet de la lumière incidente n'est pas détourné par les particules. Il n'y a donc pas de rétrodiffusion de la lumière incidente par les nanoparticules ni de guidage dans la couche. Cependant, cette absence de diffusion limite le nombre d'interactions de la lumière incidente avec les nanoparticules. Ainsi, si une nanoparticule n'absorbe pas le faisceau incident, elle ne va pas diffuser la lumière incidente vers d'autres particules ce qui augmenterait les chances de conversion en lumière jaune. De plus, la lumière jaune n'étant pas émise uniquement vers l'interface couche / air, la portion de lumière ne pouvant pas sortir de la couche à cause de son angle d'émission ne pourra pas

[i] Ceci est régi par les lois de la réfraction et de réflexion totale. Les indices de réfraction des deux milieux définissent l'angle minimal d'arrivée à l'interface pour éviter la réflexion totale. Les indices de réfraction définissent donc un cône de sorti de la couche.

être détournée par diffusion pour avoir une autre chance de sortir. Ce dernier point est illustré par la flèche jaune sur la partie droite de la **Figure 1**.

Ceci met en place la problématique majeure pour la conversion de la lumière incidente par la couche de luminophores. Il faut synthétiser des nanoparticules individuelles et monocristallines avec une distribution en taille étroite entre 50 nm (taille à laquelle la surface est considérée avoir un effet négligeable dans la diffusion) et 100 nm (taille à laquelle la diffusion devient significative). Cette gamme de taille devrait permettre de limiter la diffusion aléatoire ayant lieu pour les particules microniques et notamment la rétrodiffusion vers la diode bleue. L'utilisation de nanoparticules devrait donc permettre d'optimiser l'efficacité totale du dispositif et d'augmenter sa durée de vie. Ce dernier point est d'autant plus renforcé que les nanoparticules devraient permettre l'élaboration de films sans liant. Or, le liant organique actuellement utilisé dans les LED blanches commerciales vieillit mal et souffre de photo-dégradation dans les LED en fonctionnement. Par ailleurs, l'élaboration de couches de nanoparticules sans liant permet le couplage avec de nouvelles technologies nanostructurées comme les LED à nano-fils.

Le travail de cette thèse s'inscrit dans ce contexte d'élaboration de nanocristaux de YAG:Ce hautement efficaces permettant l'élaboration de couches très brillantes sans liant et leur couplage avec des LED nanostructurées.

Dans le premier chapitre nous présenterons les concepts de base pour identifier et présenter notre stratégie. Elle consiste à développer une voie solvothermale modifiée permettant l'élaboration de nanocristaux de YAG:Ce à températures modérées. Cette voie de synthèse est prometteuse pour l'élaboration de nanocristaux individuels et hautement cristallins.
Nous présenterons cette voie de synthèse dans le chapitre 2. L'élaboration de nanocristaux de YAG:Ce par voie solvothermale modifiée nous permettra d'optimiser la concentration en cérium incorporés d'un point de vue structural et de leurs propriétés optiques. Ceci conduit donc à optimiser l'absorption des luminophores bruts, au travers du nombre de centres émetteurs par unité de volume, en étudiant les propriétés de luminescence de ces nanocristaux.

Nous nous pencherons dans le chapitre 3 sur la capacité de conversion de la lumière absorbée par les nanocristaux de YAG:Ce. Pour ce faire, nous étudierons le contrôle du degré d'oxydation des ions cérium ainsi que le contrôle de la taille et de la cristallinité des nanocristaux.
Une fois les nanocristaux de YAG:Ce bruts optimisés en termes de rendement interne (capacité de conversion de la lumière absorbée), d'absorption et avec un bon contrôle de leur taille, nous nous concentrerons dans le chapitre 4 sur l'étude de leur mise en forme. Ce chapitre nous permettra donc d'optimiser l'absorption et l'extraction des couches et surtout de coupler celles-ci avec des LED nanostructurées fabriquées par Lesley Chan et Prof. Mike Gordon à UCSB (University of California, Santa Barbara). Les nanocristaux seront déposés sans liant afin de s'affranchir de la matrice d'encapsulation menant au vieillissement prématuré des LED blanches.
Il est à noter que cette voie de synthèse modifiée mène à de nombreuses autres applications puisque le YAG est un matériau largement étudié dans divers domaines (éclairage, laser, sondes de température, etc.). Par exemple, le contrôle de la taille et de la cristallinité des nanocristaux élaborés par voie solvothermale modifiée nous permettra au chapitre 5 de l'adapter au YAG dopé néodyme (Nd) pour l'élaboration de nanosondes pour le biomédical.

Chapitre 1 : Matériaux à structure grenat comme luminophores pour l'éclairage blanc par LED : concepts fondamentaux et synthèse à l'échelle nanométrique

I) Luminophores de type grenat pour l'éclairage à base de LED blanches 18
I.1. LED blanches : fonctionnement et composition 18
I.1.a. Eclairage blanc : propriétés 18
I.1.b. Moyens d'éclairage : l'avancée des LED 19
I.1.c. LED : principe de fonctionnement 20
I.1.d. Eclairage blanc par LED 21
I.2. Propriétés des luminophores 23
I.3. LED blanches commerciales : le luminophore YAG:Ce et sa mise en forme 26
I.3.a. Structure grenat du YAG 26
I.3.b. Dopage du YAG par des ions lanthanides, Ln^{3+}, pour la luminescence : exemple du Ce^{3+} 27
I.3.c. Synthèse par voie solide du YAG:Ce 29
I.3.d. Mise en forme des luminophores 30
I.3.e. Problèmes liés aux mises en forme actuelles des couches de conversion à base de YAG:Ce micronique 31
I.4. Notre problématique : élaboration de luminophores nanométriques à haute efficacité lumineuse 32
I.4.a. Particules non ou peu diffusantes 32
I.4.b. Couplage de nanoluminophores et LED nanostructurées 33
II) Synthèse de nanoluminophores de type grenat 34
II.1. Synthèses de nanocristaux de YAG:Ce par voie chimique 35
II.1.a. Combustion 35
II.1.b. Coprécipitation 35
II.1.c. Voies Sol-gel et Péchini modifiée 36
II.2. Voie de synthèse solvothermale 37
II.2.a. Méthode solvothermale classique 37
II.2.b. Mécanismes de synthèse 39
II.2.c. Mécanismes de germination/croissance 39
II.2.d. Problèmes inhérents aux nanoparticules de YAG:Ce 41
III) Conclusion et présentation de notre stratégie 42

Dans ce chapitre, nous introduirons tout d'abord des concepts fondamentaux sur l'éclairage blanc à base de diode électroluminescente (que l'on nomme LED par la suite pour *Light Emitting Diodes*) et les différentes combinaisons possibles concernant ce type de dispositifs d'émission de photons. Ensuite, nous aborderons les propriétés des luminophores, matériaux utilisés dans les LED blanches pour la conversion de longueur d'onde. Nous nous focaliserons sur les propriétés optiques et structurales du YAG:Ce, luminophore de référence le plus utilisé, car non égalé à ce jour en termes de propriétés optiques pour la conversion de lumière bleue dans les LED blanches commerciales. Actuellement, dans les dispositifs commerciaux de type LED blanches, sont utilisées des particules microniques de luminophores. Nous montrerons ici l'intérêt d'utiliser des nanoparticules de luminophores pour les remplacer.

I) Luminophores de type grenat pour l'éclairage à base de LED blanches

I.1. LED blanches : fonctionnement et composition

I.1.a. Eclairage blanc : propriétés

La lumière blanche est celle qui paraît blanche pour la vision humaine. La lumière visible représente une infime partie du spectre des ondes électromagnétiques dont les longueurs d'onde sont comprises entre 380 nm (violet) et 780 nm (rouge). Pour obtenir de la lumière blanche, il est possible de combiner des émissions rouge, vert et bleu ou bien bleu et jaune, l'œil faisant une synthèse additive des couleurs. Pour qualifier la lumière blanche d'une source lumineuse, plusieurs paramètres sont à notre disposition telles que la luminance, la chromaticité, la température de couleur et l'indice de rendu des couleurs. Ces paramètres sont brièvement introduits dans cette partie.

La **luminance** (cd/m²) permet de quantifier l'efficacité et la brillance d'une source. Il s'agit d'une grandeur liée à la perception de la lumière. Elle correspond, dans une direction donnée, à la puissance de la lumière émise par la source, par unités de surface et d'angle solide. Elle est intrinsèque à la source et est indépendante de sa géométrie. La sensibilité de la vision à la lumière dépend des longueurs d'onde considérées. Par exemple, l'œil est plus sensible aux longueurs d'onde situées dans le vert-jaune, autour de 555 nm. Ceci implique que le spectre qui correspond à la perception d'une lumière blanche par l'œil est déséquilibré et il y a besoin de « moins de jaune » dans la combinaison bleu-jaune pour percevoir de la lumière blanche. Il est également possible de rencontrer la notion d'efficacité (lm/W) rendant compte de la capacité de la source à convertir la puissance électrique consommée en une sensation visuelle.

La **chromaticité** est le paramètre permettant de représenter la qualité d'une couleur, en décorrélant sa luminance, et tient également compte de la sensibilité de l'œil. Cette grandeur permet de comparer les sources lumineuses entre elles sur un diagramme de chromaticité (**Figure 1.1**) établi en 1931 par la Commission Internationale de l'Eclairage (CIE). La couleur de tout signal lumineux peut être traduite en trois composantes rouge, verte et bleue [4] donnant les coordonnées chromatiques, et peut être retranscrite sur le diagramme de chromaticité. Sur ce diagramme, les couleurs monochromatiques sont représentées sur les bords et la lumière blanche est au centre.

La **température de couleur** (en K) correspond pour un blanc à la température à laquelle il faudrait chauffer un corps noir pour obtenir la même teinte de blanc [5]. La courbe correspondante est tracée sur le diagramme de chromaticité (**Figure 1.1**). Plus la température de couleur est élevée, plus le blanc est « froid ». Trois grandes catégories de lumière blanche peuvent être définies : de 2700 K à 3500 K on parle de blanc chaud, de blanc neutre de 3500 K à 4500 K et de blanc froid de 4500K à 10000 K.

L'indice de rendu de couleur (IRC), complémentaire de la température de couleur, qualifie l'aptitude d'une source lumineuse à restituer les couleurs d'un objet par rapport aux couleurs produites avec une référence [5]. Il s'agit d'un nombre compris entre 0 et 100.

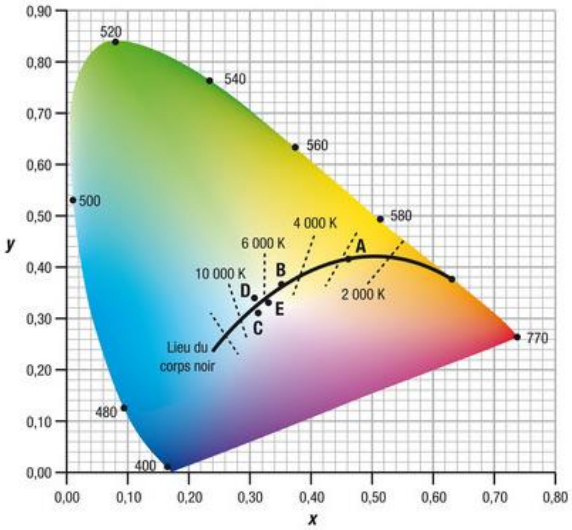


Figure 1.1 : Diagramme de chromaticité reproduit de [6].

I.1.b. Moyens d'éclairage : l'avancée des LED

Selon un rapport de l'ADEME[ii], l'éclairage représentait 12% de la consommation électrique domestique en 2017 (en ne tenant pas compte du chauffage et de l'eau chaude) [7]. Les lampes à incandescence sont peu efficaces et énergivores : 90 % de l'énergie rayonnante produite est dissipée en chaleur. Elles ont été interdites en 2012 par l'Union Européenne. Elles ont été remplacées par les lampes fluocompactes (lampes basse consommation) qui ont une durée de vie jusqu'à 10 fois plus longue, tout en consommant jusqu'à 5 fois moins d'énergie pour un éclairage équivalent. Cependant, l'éclairage par ces dispositifs manque de reproductibilité, leur temps d'allumage est long, ils contiennent du mercure et sont difficilement recyclables. C'est pourquoi les LED performantes et écologiques sont prometteuses pour le marché de l'éclairage. Les LED vendues actuellement présentent des durées de vie autour de 50 000 h, bien supérieures à celles des lampes fluocompactes qui ont des durées de vie qui vont jusqu'à 15 000 heures. En considérant une LED isolée, l'efficacité de celle-ci peut atteindre 220 lm/W mais se situe généralement autour de 150 lm/W. L'efficacité des lampes à LED, c'est-à-dire constituées de plusieurs puces LED, diminue cependant légèrement autour de 50 à 100 lm/W. Cette baisse d'efficacité est probablement due à la chaleur produite par les LED accolées dans les LED en fonctionnement. L'efficacité des LED commerciales reste néanmoins généralement supérieure à celle des lampes classiques avec une efficacité d'environ 70 lm/W pour les lampes fluocompactes. En plus de ces performances, les LED possèdent un temps d'allumage

[ii] Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie, aussi appelée agence de la transition écologique

« instantané » qui permet de les intégrer dans des systèmes de gestion d'éclairage (détection de présence par exemple). Les tailles très petites des LED permettent d'envisager de nombreux *design* dans le contexte actuel de miniaturisation [8]. Les LED sont notamment de plus en plus employées en couplage à des réseaux d'éclairage intelligent.

I.1.c. LED : principe de fonctionnement

Les LED sont des diodes électroluminescentes, donc des dispositifs capables d'émettre de la lumière lorsqu'ils sont parcourus par un courant électrique. Il s'agit d'une jonction p-n (dipôle à semiconducteur) constituée d'un semiconducteur de type p (excédents d'accepteurs / de trous) et d'un semiconducteur de type n (excédent de donneurs / électrons). L'émission de lumière dans les LED est alors produite par la recombinaison d'une paire électron-trou au niveau de la jonction p-n du semi-conducteur (**Figure 1.2**). Lorsqu'un courant électrique est appliqué de la région p à la région n, les électrons sont injectés du côté du matériau dopé n et vont rejoindre le matériau dopé p (les trous font le chemin inverse). Les électrons et les trous se recombinent au niveau de la jonction et évacuent l'excès d'énergie sous forme de photons. Il s'agit d'électroluminescence. La couleur d'émission, monochrome, dépend du *gap* (bande d'énergie interdite) des matériaux utilisés ; des exemples sont donnés **Table 1.1**. Selon les matériaux, la longueur d'onde émise peut aller de l'ultraviolet (< 380 nm) jusqu'à l'infrarouge (> 830 nm).

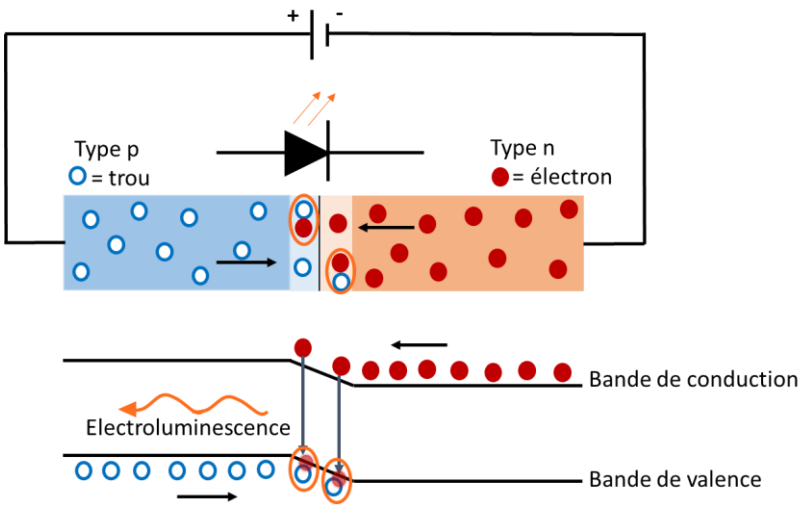


Figure 1.2 : Schéma de principe de fonctionnement d'une diode électroluminescente.

Matériaux semi-conducteurs	Couleur de l'émission	Références
AlInGaP	Rouge à jaune	[9,10]
GaAsP	Rouge à jaune	[11]
GaP	Rouge ou vert	[12]
GaN	Bleu	[13]
InGaN	Bleu	[14]
GaN ; InGaN	Ultraviolet (UV) et proche UV	[15]

Table 1.1 : Exemples d'émissions de jonctions p-n dans différents matériaux semiconducteurs émettant dans le visible ou ultraviolet.

I.1.d. Eclairage blanc par LED

Il existe plusieurs stratégies et combinaisons possibles pour la lumière blanche par LED. Nous allons décrire ci-après le principe, les avantages et les inconvénients de chacune d'elles. Ces stratégies se divisent en deux grands groupes : la combinaison de LED avec un ou plusieurs luminophores et la combinaison de plusieurs LED.

- LED émettant dans le bleu, associée à un ou plusieurs luminophores

Il est possible d'associer un ou plusieurs luminophores à une LED bleue pour obtenir une source lumineuse blanche. On parle généralement de génération de lumière blanche par « down-conversion » ou « down-shifting » lors de la combinaison d'une source bleue ou ultraviolette et d'un ou plusieurs luminophores. Le luminophore absorbe une portion des photons émis par la LED et réémet des photons à des longueurs d'onde supérieures. L'intérêt et le développement dans l'éclairage blanc par LED ont émergé à partir de l'invention des LED bleues brillantes par S. Nakamura *et al.* dans les années 1990, récompensée par un prix Nobel en 2014 [14]. L'éclairage blanc efficace a ensuite été démontré par mélange d'émission bleue et jaune en associant une puce de LED en InGaN et des poudres microcristallines de luminophore. Le luminophore principalement utilisé, et que l'on trouve dans les LED commerciales, est le $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) dopé Ce^{3+}. La puce LED en InGaN émet dans le bleu vers 450 nm excitant le luminophore YAG:Ce émettant dans le jaune-vert aux alentours de 550 nm (**Figure 1.3.a**) [16]. L'émission blanche correspond alors à la superposition de l'émission non convertie bleue et de l'émission jaune du luminophore (**Figure 1.3.b**). Cette méthode reste, de loin, la plus répandue. Dans la suite du chapitre, nous détaillerons les avantages du luminophore YAG:Ce qui présente des rendements internes de luminescence élevés, ainsi que de bonnes propriétés thermiques. Cependant, l'émission du YAG:Ce est « trop jaune » car ne contient pas de composante rouge donnant lieu ainsi à des LED blanches froides. De nombreuses recherches sont en cours pour trouver un remplaçant avantageux au YAG:Ce [17,18,19]. Une autre stratégie de lumière blanche à base de LED bleue, consiste à combiner plusieurs luminophores avec la LED bleue. Cette méthode permet un meilleur contrôle des coordonnées chromatiques. Cependant, due à la présence de plusieurs luminophores, il est difficile d'obtenir des stabilités chimique et thermique identiques pour chaque constituant menant ainsi à une évolution temporelle du rendu de couleur. Ainsi cet axe, bien que prometteur, est toujours en cours de développement et n'égale pas encore les performances des dispositifs à LED bleue et luminophore jaune.

- LED émettant dans l'ultraviolet associée à un ou plusieurs luminophores :

Une source LED blanche peut également correspondre à un dispositif couplant une LED émettant dans l'ultraviolet associée à un ou plusieurs luminophores convertissant l'émission des LED [20,21,22,23]. Il est possible de trouver des LED émettant dans le proche UV excitant une combinaison de trois luminophores émettant dans le bleu, vert et rouge. Comme pour la méthode de LED bleue associée à plusieurs luminophores décrite ci-dessus, cette méthode permet un meilleur contrôle de la couleur grâce à un ajustement de la température de couleur en modifiant les proportions de chaque luminophore. Cependant, la réabsorption de la lumière bleue par les luminophores rouge ou vert peut causer des problèmes d'efficacité. De plus, comme tout dispositif combinant plusieurs luminophores, les différences de comportement en vieillissement mènent à une dérive spectrale de l'émission du dispositif dans le temps. A cela s'ajoute la difficulté d'encapsulation des différents luminophores pour obtenir les coordonnées chromatiques visées [24,25].

Quant à la méthode de combinaison de LED émettant dans l'UV avec un seul luminophore « large bande » (*i.e.* émettant une lumière blanche), il est difficile de trouver un luminophore approprié. Huang *et al.* ont réussi en 2017 à réaliser un tel système à l'aide du luminophore

$Ba_2Y(BO_3)_2Cl$:Bi^{3+},Eu^{3+} et des transferts d'énergie entre les ions Bi^{3+} et Eu^{3+} [26]. En jouant sur les proportions des ions Bi et Eu il est possible de jouer sur les coordonnées chromatiques du dispositif dans le diagramme de chromaticité. Cependant, ce système souffre d'une lumière beaucoup trop froide. Parallèlement, dans notre équipe « Optique et Matériaux » (OPTIMA) à l'Institut Néel, des chercheurs travaillent sur des luminophores composés d'une matrice inorganique encapsulant diverses molécules aromatiques produites lors de la synthèse de la matrice alumino-borate. L'émission de ces molécules couvre les gammes bleue, verte et, dans une moindre mesure, rouge, permettant de générer de la lumière rouge sous excitation UV [27]. Des travaux sont actuellement menés pour optimiser l'absorption de ces luminophores et obtenir des dispositifs compétitifs pour la génération d'émission « blanc chaud ».

- Méthode « RGB » :

Au lieu d'utiliser des luminophores, il existe une autre stratégie : les LED étant des émetteurs monochromes, les combinaisons équilibrées de deux ou plusieurs couleurs sont mises en place afin de permettre l'émission de lumière blanche à base de LED seulement. La méthode la plus courante correspond à l'approche dite RGB (Red Green Blue). Cette méthode consiste en la génération séparée des lumières de couleur primaire rouge, verte et bleu (RGB) par des LED distinctes (**Figure 1.3.c**). Il n'y a pas besoin d'étape de conversion de lumière à travers un luminophore pour cette méthode. Celle-ci permet un meilleur contrôle du point de couleur sur le diagramme de chromaticité. Cependant, due à la présence de trois sources présentant des efficacités lumineuses différentes et leurs dépendances différentes vis-à-vis de la température et du vieillissement, le rendu de couleur n'est pas constant, ce qui nécessite d'ajouter un système de contrôle par rétroaction [28]. Cet ajout complexifie le système et augmente les coûts de production. Pour ces raisons, la plupart des sources de lumière blanche à base de LED disponibles dans le commerce sont actuellement basées sur des LED à conversion de luminophores, c'est-à-dire sur la combinaison d'une seule source de lumière LED avec un ou plusieurs luminophores.

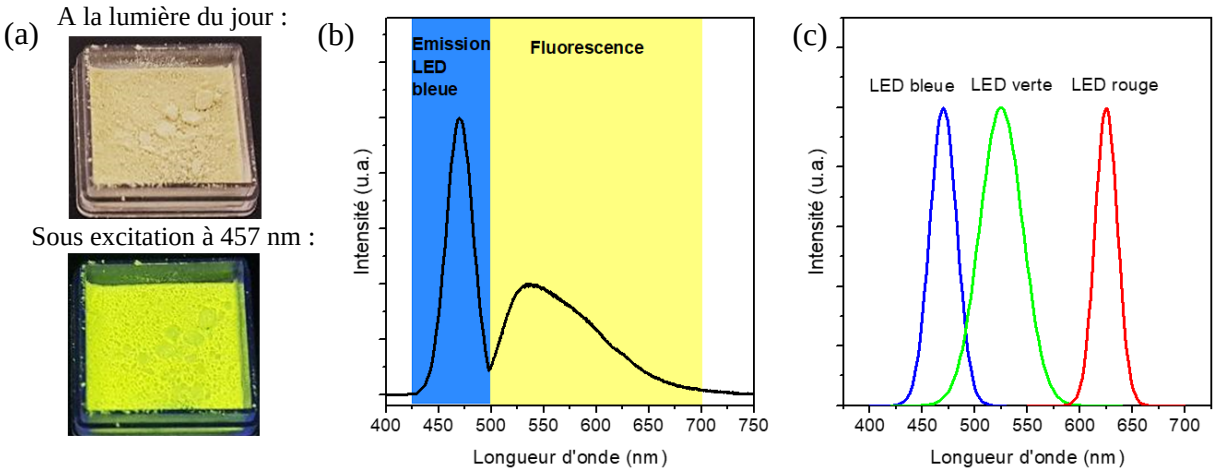


Figure 1.3 : (a) Poudre de YAG:Ce sans (haut) et sous excitation bleu (bas) montrant la conversion de la lumière bleue en émission jaune par le luminophore; (b) spectre de luminescence typique pour la méthode LED bleue (émettant autour de 455 nm) associée au luminophore jaune YAG:Ce pour la production de lumière blanche; (c) spectre de luminescence typique pour la méthode RGB.

Dans la suite, nous nous intéresserons au luminophore YAG:Ce, l'objectif étant de contrôler la taille des cristallite (nanocristaux), la morphologie et l'efficacité d'émission de luminescence. Mais avant de décrire plus précisément le matériau, nous allons rappeler les principes fondamentaux de la luminescence.

I.2. Propriétés des luminophores

La luminescence consiste en l'émission de lumière suite à une excitation. Selon le mode d'excitation, différents types de luminescence existent, tels que :

- L'électroluminescence : luminescence par excitation électrique utilisée dans les diodes électroluminescentes (LED) ;
- La chimiluminescence : luminescence par réaction chimique utilisé par exemple dans les bâtons lumineux
- La photoluminescence : luminescence par absorption de photons.

Un **luminophore** est un matériau appartenant à cette dernière catégorie qui, lorsqu'il est excité à une certaine longueur d'onde, absorbe le rayonnement excitateur et émet en conséquence un rayonnement à une longueur d'onde différente. Le phénomène de photoluminescence d'un luminophore est représenté de manière simplifiée en **Figure 1.4**. Lorsqu'une entité telle qu'un ion est excitée par absorption de lumière, cette entité passe de son niveau fondamental à un niveau excité si la différence d'énergie entre les deux niveaux correspond à l'énergie de ce photon. L'entité revient ensuite à son niveau fondamental selon deux phénomènes : soit il y a désexcitation avec émission d'un photon (transition radiative), soit désexcitation par une transition non radiative. La transition non radiative se traduit généralement par dissipation d'énergie sous forme de chaleur associée par les modes de vibrations de réseau. Le schéma ne prend pas en compte l'intervention de possibles pièges dans les recombinaisons non radiatives qui peuvent être dus à des défauts cristallins, de surface ou encore à des états énergétiques transitoires induits par des impuretés.

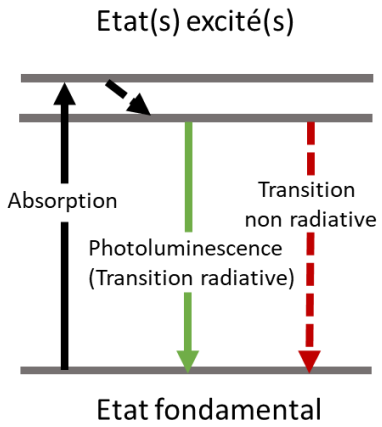


Figure 1.4 : Schéma de principe de la photoluminescence d'un luminophore suite à une excitation par absorption de photons.

Le rendement quantique de luminescence, ou rendement interne (noté iQY dans la suite, *Internal Quantum Yield)* permet de rendre compte de l'efficacité du luminophore et de la compétition entre les recombinaisons radiatives et les retours non radiatifs à l'état fondamental. Le rendement interne correspond au rapport du nombre de photons émis sur le nombre de photons absorbés (**équation 1.1**). Ce rendement est intrinsèque aux émetteurs, que ce soit des molécules, des ions ou encore des excitons, et peut également s'exprimer en fonction des taux de recombinaisons radiatives k_r et non radiatives k_{nr} comme le rapport entre le taux de recombinaisons radiatives et le taux de recombinaisons total :

$$\text{iQY} = \frac{N_{photons\ émis}}{N_{photons\ absorbés}} = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}} \qquad (1.1)$$

Ce rendement interne peut être mesuré grâce à une sphère d'intégration dont l'intérieur est recouvert d'un matériau réfléchissant, diffusant et non absorbant dans le domaine d'utilisation, et dont le principe de mesure est expliqué en **Annexe A**. Pour les systèmes de poudres, l'absorption de l'échantillon peut, entre autres, être mesurée directement, par différence entre le signal d'excitation détectée en sortie de sphère lorsque l'échantillon se trouve à l'intérieur et le même signal en sortie de sphère vide.

Directement lié au rendement interne, **le temps de vie du luminophore** τ, également appelé durée de vie de l'état excité, correspond au temps durant lequel le luminophore reste dans l'état excité avant son retour à l'état fondamental et correspond à l'inverse du taux total de recombinaisons radiatives et non radiatives (**équation 1.2**) :

$$\tau = \frac{1}{k_r + k_{nr}} = \frac{1}{k_r}.\mathrm{iQY} \qquad (1.2)$$

Par des mesures de photoluminescence résolues en temps, il est possible d'obtenir le temps de vie du luminophore (chapitre 2, section IV.4.b). De ces mesures peuvent être notamment déduites des informations sur la qualité cristalline des nanocristaux étudiés et la présence d'agglomérats d'ions émetteurs (mesures présentées au chapitre 2). Les temps de vie des luminophores étudiés lors de ma thèse mettant en jeu le phénomène de fluorescence sont compris entre 10^{-9} s et 10^{-6} s. En effet, selon le temps de vie du luminophore, la photoluminescence peut être séparée en fluorescence ou phosphorescence. La phosphorescence concerne les durées de vie supérieures à 10^{-6} s et pouvant aller jusqu'à la seconde, voire jusqu'à plusieurs heures et met en jeu un processus plus complexe que la fluorescence [29].

Il faut différencier le rendement interne de luminescence du luminophore et **l'efficacité externe** du luminophore mis en forme (en film sur un substrat, dispersé dans une matrice, etc). En effet, lorsque la lumière incidente arrive sur les particules de luminophores, il y a absorption et émission avec conversion de longueur d'onde ou transition non radiative qui sont quantifiés par le rendement interne. Il peut aussi y avoir diffusion et réflexion de la lumière sur les particules (**Figure 1.5**). Ces photons incidents diffusés et réfléchis avant conversion n'entreront alors pas en jeu dans le rendement interne. Pour en tenir compte, l'efficacité externe $Q_{externe}$ peut être exprimé comme le rendement interne du luminophore multiplié par η, le coefficient d'extraction de la couche de luminophore (**équation 1.3**). Cette efficacité externe est fortement liée à la taille et à la mise en forme du luminophore, nous y reviendrons plus en détail dans le paragraphe I.3.d

$$Q_{externe} = \mathrm{iQY}.\eta \qquad (1.3)$$

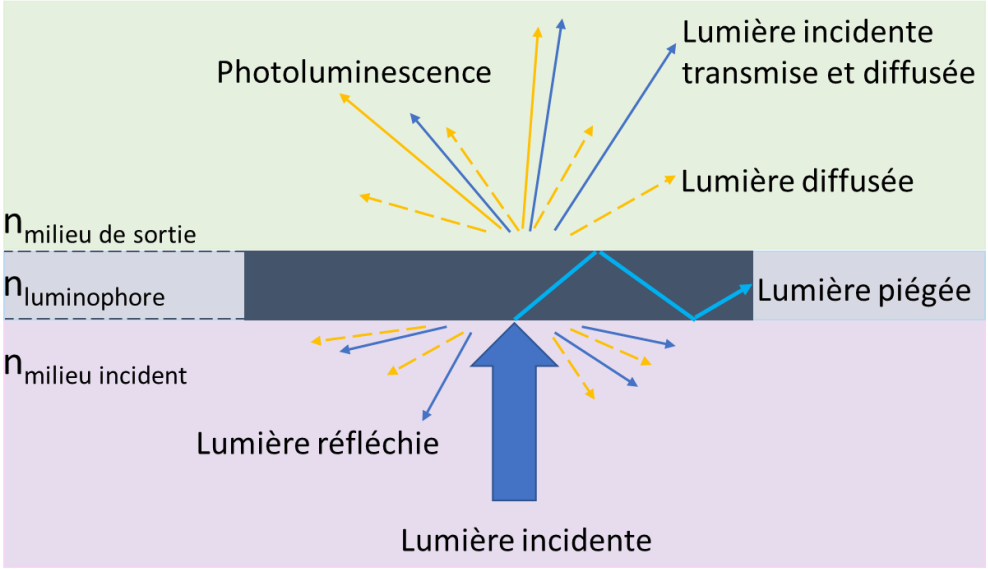


Figure 1.5 : Schéma des mécanismes entrants en jeu dans l'efficacité externe de luminescence (sans tenir compte des pièges).

Cette notion d'efficacité externe ne tient cependant pas compte de la capacité du luminophore à absorber la lumière incidente. Une couche de luminophore peut effectivement avoir une efficacité externe élevée tout en ayant un faible coefficient d'absorption. Une telle couche de luminophore permet de convertir efficacement la lumière absorbée mais n'en absorbe qu'une faible proportion. Nous préférons nous intéresser à la brillance qui permet de rendre compte du nombre de photons « utiles » N_{utiles} à l'émission totale par la couche de luminophores. Nous la définissons comme proportionnelle au nombre total de photons émis par le luminophore multiplié par le coefficient d'extraction de la couche (**équation 1.4**) :

$$N_{utiles} \propto N_{émis}.\eta \qquad (1.4)$$

Cette équation nous permet donc de déduire l'**équation 1.5** en combinant les équations **1.1** et **1.4** :

$$N_{utiles} \propto iQY.N_{absorbés}.\eta \qquad (1.5)$$

Afin de rendre compte de $N_{absorbés}$ nous rappelons la loi de Beer-Lambert (**équation 1.6**).

$$I = I_0.e^{-\alpha e} \qquad (1.6)$$

Avec I, l'intensité qui ressort de la couche de conversion, I_0, l'intensité incidente, α le coefficient d'absorption du matériau et e la longueur du trajet optique de la lumière d'excitation dans le film. Nous approximons e à l'épaisseur puisque les autres phénomènes tels que la diffusion et les réflexions internes seront considérées minimales dans les couches proposées. L'intensité absorbée I_{abs} est alors définie selon l'**équation 1.7**.

$$I_{abs} = I_0.(1 - e^{-\alpha e}) \qquad (1.7)$$

Les épaisseurs envisagées par la suite dans le chapitre 4 sont de l'ordre de 10^{-4} m maximum, nous pouvons donc considérer que $\alpha.e << 1$. Le développement limité de l'exponentielle de l'intensité absorbée nous permet d'en déduire l'**équation 1.8** :

$$I_{abs} \propto \alpha.e \quad (1.8)$$

Or, le coefficient d'absorption α correspond à la section efficace multipliée par le nombre de centres absorbeurs par cm^3 (Ce^{3+} dans le cas du YAG:Ce) noté N_{Ce3+}. La section efficace est intrinsèque au matériau de conversion utilisé. La brillance est donc proportionnelle au terme suivant (**équation 1.9**) :

$$N_{utiles} \propto iQY.N_{Ce3+}.e.\eta \quad (1.9)$$

Nous optimiserons la brillance des couches de luminophores en optimisant séparément N_{Ce3+} au chapitre 2, l'iQY au chapitre 3 et les paramètres e et η au chapitre 4.

Dans le cas de l'utilisation de YAG:Ce dans l'éclairage blanc, le luminophore a généralement une taille micronique (2 à 20 microns) menant à une diffusion non contrôlée des lumières incidente et émise. Cette diffusion de lumière visible entraîne des phénomènes de réabsorption par les autres particules de luminophores et par la diode, et donc une perte de la lumière émise pour l'utilisateur. De plus, en raison de l'indice de réfraction du YAG (n = 1,8) et des lois de la réflexion totale, les lumières incidente et émise peuvent être guidées dans les grains microniques de YAG, conduisant là encore à une perte de lumière pour l'utilisateur. Des stratégies sont donc nécessaires pour extraire plus efficacement la lumière émise pour qu'elle soit disponible au maximum pour l'utilisateur (augmentation du coefficient η).

I.3. LED blanches commerciales : le luminophore YAG:Ce et sa mise en forme

Le YAG:Ce est le luminophore le plus largement utilisé comme matériau de conversion sur les LED bleues pour l'éclairage blanc [18,30,31]. C'est un matériau de **type grenat** choisi pour ses excellentes propriétés de photoluminescence, pour le moment non dépassées, et sa stabilité physico-chimique. Il présente une absorption efficace pour la lumière bleue (entre 420 nm et 480 nm), avec une section efficace du Ce^{3+} dans le YAG d'environ[iii] 1.10^{-18} cm^2 [32]. Son rendement interne est de 87 %, sa température d'extinction thermique de luminescence est comprise entre 130 et 330 °C selon les études et selon la concentration en cérium (voire supérieure à 330 °C) et ses durées de vies de luminescence sont courtes, autour de 63 ns [33,34,35,36], ce qui permet d'exciter les ions un grand nombre de fois par seconde et donc d'augmenter la brillance du matériau.

I.3.a. Structure grenat du YAG

A l'origine, les grenats constituaient un groupe de minéraux silicatés naturels utilisés comme pierres précieuses. Il existe de nombreuses compositions dans ce groupe telles que $Mg_3Al_2(SiO_4)_3$ (Pyrope) ou $Ca_3Fe_2(SiO_4)_3$ (Démantoïde). Les grenats forment maintenant une large gamme de composés inorganiques autant naturels que synthétiques. Ce sont des matériaux de symétrie cubique ayant la formule générale $A_3B_2C_3O_{12}$ où A, B et C sont des cations à différents sites de symétrie. Leurs propriétés physiques sont étroitement liées à leur composition et structure. Les luminophores grenat dopé cérium sont largement utilisés non seulement pour

[iii] La section efficace du Ce^{3+} dans le YAG a été mesurée à 6.10^{-19} cm^2 dans la thèse d'A. Revaux [81], nous utiliserons cette valeur dans le chapitre 4.

l'éclairage blanc par LED mais aussi pour les tubes fluorescents, lasers, scintillateurs et l'imagerie médicale [37,38,39,40,41]. La structure grenat peut être définie à l'aide d'une cellule unitaire cubique centrée sur 160 atomes, représentée **Figure 1.6** pour l'exemple du YAG [17]. Les atomes A occupent les 24(c)[iv] sites de coordination dodécaédrique (YO_8 dans le cas du YAG), les atomes B les 16(a) sites de coordination octaédrique (AlO_6 dans le cas du YAG) et les atomes C les 24(d) sites de coordination tétraédrique (AlO_4 dans le cas du YAG).

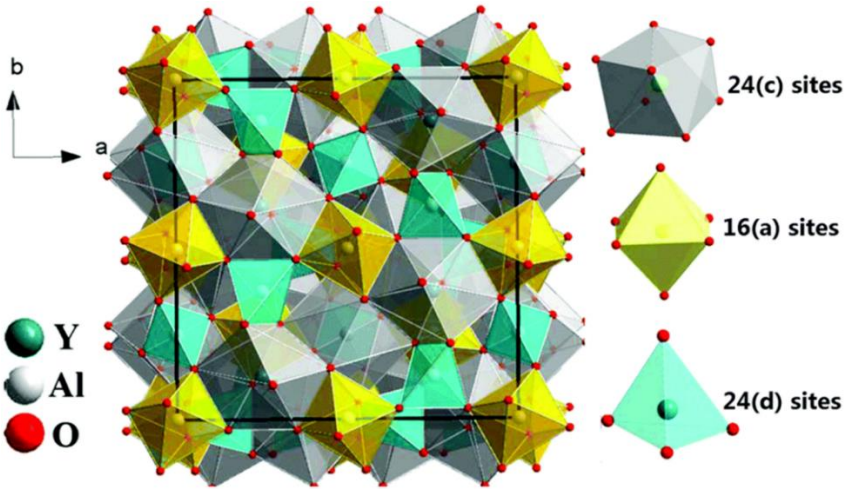


Figure 1.6 : Structure du YAG (grenat d'yttrium aluminium) reproduite de [17].

Les luminophores grenats sont uniques par leurs capacités à faire évoluer leurs propriétés d'émission par des variations de composition des cations A, B et C. Le YAG peut être considéré comme un exemple typique de la structure grenat, possédant une structure cubique avec une symétrie $Ia\bar{3}d$ (**Figure 1.6**). Mais les sites dodécaédriques A peuvent être occupés par des cations trivalents terre rare autres que l'Y^{3+} comme le Lu^{3+}, Tb^{3+} ou La^{3+}, ou par des cations divalents tels que Ca^{2+}. Les sites octaédriques B peuvent être occupés par des cations Al^{3+}, Ga^{3+}, Sc^{3+}, etc. ou par des cations divalents tels que Mn^{2+}, Mg^{2+}, tandis que le site tétraédrique C est généralement occupé par Ga^{3+} ou Al^{3+} mais peut également contenir d'autres cations avec des valences différentes comme Si^{4+}, Ge^{4+} ou Mn^{2+} tout en conservant la structure cristalline grenat. Il existe de nombreuses autres substitutions possibles [42,43], qui sont principalement dictées par une similitude de rayons ioniques et de charges proches. Pour le YAG:Ce, les cations Y^{3+} occupent les sites de type 'A', ceux de Al^{3+} occupent les sites de type 'B' et 'C', tandis que les ions Ce^{3+} se substituent à l'Y^{3+}. Les cations Ce^{3+} sont utilisés comme centres luminescents dans les luminophores YAG:Ce. Le rayon ionique du Ce^{3+} est de 1.143 Å, légèrement plus grand que celui du Y^{3+} de 1.019 Å. Le dopage Ce^{3+} et ses propriétés de luminescence sont présentées dans le paragraphe suivant.

I.3.b. Dopage du YAG par des ions lanthanides, Ln^{3+}, pour la luminescence : exemple du Ce^{3+}

Certains ions lanthanides présentent des propriétés de luminescence lorsqu'ils sont incorporés dans la matrice YAG comme par exemple le Ce^{3+}. L'ion Ce^{3+} a un seul électron dans

[iv] Cette notation correspond aux positions de Wyckoff indiquant où se trouvent les atomes d'un cristal. Le nombre indique la multiplicité du site tandis que la lettre est appelée site de Wyckoff. La multiplicité correspond alors au nombre d'atomes générés par symétrie lorsqu'un seul atome est placé à cette position. La lettre n'a pas de signification physique mais est attribuée par ordre alphabétique : la position de Wyckoff avec la plus haute symétrie correspond à la lettre a.

ses orbitales 4f. Ses propriétés de luminescence donnent des transitions optiques entre l'état fondamental $4f^1$ et l'état d'excitation $5d^1$ (**Figure 1.7.a**). La configuration de l'état fondamental $4f^1$ se divise en deux sous-niveaux $^2F_{5/2}$ et $^2F_{7/2}$. La configuration de l'état excité $5d^1$ se compose de deux à cinq composantes en fonction de l'influence de la symétrie du champ cristallin. L'état $5d^1$ comporte deux composantes $^2A_{1g}$ et $^2B_{1g}$ dans le cas du YAG:Ce (dégénérescence des niveaux due à la symétrie cubique du YAG), expliquant les deux bandes d'absorption visibles sur le spectre d'excitation (**Figure 1.7.b**). Les transitions 4f-5d sont largement influencées par l'environnement de l'ion Ce^{3+} et le champ de ligand autour, [44] c'est pourquoi la couleur d'émission du Ce^{3+} peut être modulée du vert au rouge-orange par variation du champ cristallin, c'est-à-dire en changeant de matrice hôte. Par exemple dans la matrice $CaAlSiN_3$, sous excitation dans le bleu, le Ce^{3+} émet dans le jaune-orange avec le centre de la bande d'émission situé entre 570 et 600 nm [45]. La matrice $Ca_2YZr_2Al_3O_{12}$, lorsqu'elle est dopée avec des ions Ce^{3+}, permet une émission centrée à 495 nm (bleu-vert) [46].

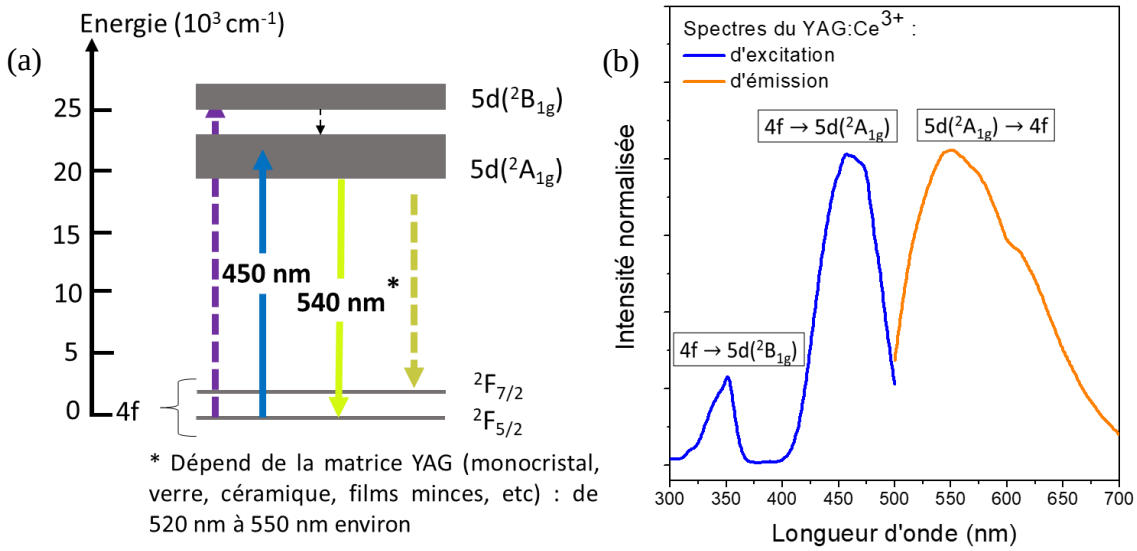


Figure 1.7 : (a) Diagramme d'énergie du Ce^{3+} dans le YAG et (b) spectres de photoluminescence d'excitation et d'émission du Ce^{3+} dans le YAG:Ce sous forme de poudre micronique.

Dans le cas du YAG:Ce, le diagramme d'énergie de l'ion Ce^{3+} et son spectre de luminescence (d'excitation et d'émission) sont donnés **Figures 1.7.a** et **1.7.b** respectivement, dans le cas d'une poudre micronique. La bande d'excitation centrée à environ 350 nm correspond à la transition du Ce^{3+} : 4f → 5d($^2B_{1g}$). La bande d'excitation centrée autour de 457 nm, intéressante pour le domaine de l'éclairage blanc par LED, correspond à la transition du Ce^{3+} : 4f → 5d($^2A_{1g}$). La bande d'émission large correspondant à cette dernière excitation est composée de deux pics superposés à environ 550 nm et 610 nm. Le premier est attribué à la transition 5d($^2A_{1g}$) → 4f($^2F_{5/2}$) et le deuxième à la transition 5d($^2A_1$g) → 4f($^2F_{7/2}$) du Ce^{3+} incorporé dans une matrice YAG. La bande d'émission à 550 nm est en réalité centrée entre 520 et 550 nm selon la mise en forme de la matrice YAG [47,48,49,50].

Etats de valence du cérium possibles dans les cristaux de YAG:Ce :
La réaction d'oxydo-réduction du cérium permet l'existence de deux états de valence stables : Ce^{3+} et Ce^{4+}, dont l'équilibre dépend du matériau hôte et des conditions de synthèse [51]. Les ions Ce^{4+} sont optiquement inactifs, c'est-à-dire qu'ils ne présentent pas de propriétés de luminescence. Ils peuvent même être responsables d'extinction de la luminescence des ions Ce^{3+} selon la matrice hôte [50,52,53,54], en piégeant la lumière émise par des ions Ce^{3+}. Cette extinction serait liée au transfert de charge efficace des ions Ce^{4+} avec un ligand O^{2-} [55].

L'extinction de luminescence a alors lieu lors du recouvrement spectral de la bande de transfert de charge des ions Ce^{4+} avec les bandes des transitions 4f – 5d du Ce^{3+}. Le recouvrement a lieu selon la matrice, dans lequel l'ion Ce^{3+} est incorporé, et le champ cristallin correspondant. Lors du recouvrement, il y a alors possibilité de transfert d'énergie entre Ce^{3+} et Ce^{4+}, phénomène qui entre en compétition avec la transition radiative du Ce^{3+}.

Le YAG dopé Ce^{3+} (YAG:Ce) est le luminophore privilégié dans les dispositifs d'éclairage blanc par LED car il présente un rendement interne très élevé et une bonne tenue en température. Cependant, les ions Ce^{3+} se substituant aux ions Y^{3+} dans la matrice YAG donnent une émission dite « froide » avec une température de couleur autour de 5500 K $\pm$ 500 K. Cette température de couleur correspond environ au point B sur le diagramme de chromaticité donné précédemment en **Figure 1.1** [56]. De plus, les ions Ce^{3+} sont susceptibles de s'oxyder en ions Ce^{4+}, néfastes pour les propriétés optiques.

I.3.c. Synthèse par voie solide du YAG:Ce

Pour l'application d'éclairage blanc à base de LED, la voie de synthèse par réaction à l'état solide est traditionnellement utilisée pour la synthèse des poudres du luminophore YAG:Ce. Ces préparations requièrent des hautes températures, supérieures à 1500°C [33,57,58]. Cette voie de synthèse est une réaction à l'état solide utilisant généralement un mélange d'oxydes (Y_2O_3, Al_2O_3 et Ce_2O_3 ou CeO_2) comme produits de départ. Au cours du procédé, différentes phases autres que le YAG peuvent apparaître comme produits intermédiaires ou impuretés telles que $YAlO_3$ (YAP pour *yttrium aluminium perovskite)* et $Y_4Al_2O_9$ (YAM, structure monoclinique), c'est pourquoi de hautes températures sont requises pour cristalliser la phase YAG pure. Dans le diagramme de phase de Y_2O_3 - Al_2O_3, les ions diffusent pour former du YAM, puis la phase YAP et enfin celle du YAG [59,60]. La réaction de cette voie de synthèse pour des températures de 1500-1600 °C est donnée en **équation 1.10** dans le cas de la source Ce_2O_3 pour le dopage cérium :

$$3(1\text{-}x)\ Y_2O_3 + 5\ Al_2O_3 + 3x\ Ce_2O_3 \xrightarrow[1500°C\ ,5\ hrs]{BaF_2\ ,\ NH_4F} 2Y_{3(1\text{-}x)}Ce_{3x}Al_5O_{12} \qquad (1.10)$$

La poudre de précurseurs est mélangée finement puis frittée à haute température ($\geq$ 1500°C), pendant plusieurs heures en raison de la nature réfractaire des précurseurs d'oxydes. L'étape de frittage se fait généralement sous atmosphère réductrice pour éviter l'oxydation des ions Ce^{3+} en Ce^{4+} (Ce^{3+} étant l'espèce luminescente recherchée) [33,58]. Des flux fluorés tels que BaF_2 ou NH_4F peuvent également être ajoutés pour améliorer la cristallinité des particules de YAG:Ce et obtenir une température de frittage légèrement plus basse (autour de 1500°C) donnant lieu à des grains plus petits. Les poudres obtenues par ce type de synthèse sont constituées de particules de taille micronique de l'ordre de la dizaine de µm.

Cette voie de synthèse conduit à des particules microniques de YAG:Ce pures en respectant les hautes températures et les longs temps de réaction de plusieurs heures (environ 5 heures sont généralement requises). Les poudres de YAG:Ce obtenues ont alors des hauts rendements internes atteignant des valeurs comprises entre 80 et 90 %. Par cette méthode de synthèse, l'incorporation du cérium est limitée à 3 mol% [33]. Les ions Ce^{3+} étant l'espèce luminescente dans le YAG:Ce, cette limite d'incorporation pénalise l'absorption maximale possible par le matériau et donc son efficacité d'émission de photoluminescence. Nous reviendrons sur ce point ultérieurement (chapitre 2, paragraphe I).

Comme mentionné en I.2, malgré les excellentes propriétés optiques du luminophore YAG:Ce, il est important également de tenir en compte de la mise en forme du luminophore qui joue notamment sur son efficacité externe.

I.3.d. Mise en forme des luminophores

Dans la configuration classique des dispositifs de diodes blanches, le luminophore est dispersé dans une matrice transparente (en époxy, polymère, silicone) afin de le rendre stable mécaniquement. Cette couche de luminophore est généralement mise en forme de dôme superposé sur la puce LED bleue (**Figure 1.8.a**). Cette méthode est couramment employée, notamment par Nichia [61,62,63] et permet d'augmenter les angles d'émission. Cela permet également de réduire l'éblouissement dû aux puces LED bleues. En effet, la surface réelle d'émission lumineuse n'est alors plus celle de la LED bleue mais celle du dôme de la matrice qui est plus grande, ce qui réduit la luminance de surface. De plus, la forme du dôme favorise l'extraction de la lumière émise en limitant les phénomènes de réflexion totale interne inhérents aux systèmes planaires comme abordé en I.2 (**Figure 1.5**).
La technologie de *remote phosphor* (**Figure 1.8.b**) est une alternative à la méthode précédente. Cela consiste à séparer la LED bleue de la couche de luminophore toujours dispersée dans une matrice (époxy, résine, polymère, etc.). Mais cette configuration permet surtout d'augmenter la durée de vie des dispositifs LED blanches. Lorsque les puces LED sont en fonctionnement, la température à la jonction avec la couche de luminophores peut atteindre des valeurs autour de 100 °C, voire jusqu'à 300 °C selon le *packaging* de la LED et en fonctionnement à haute puissance [64]. Ces températures dégradent alors la résine (matrice) plus rapidement et diminuent ainsi la brillance [65,66]. En éloignant la couche de luminophores, leur température en conditions de fonctionnement peut être limitée autour de 70°C [67].
L'indice de l'époxy ou silicone, utilisé pour la fabrication du dôme de luminophore, est typiquement compris entre 1,4 et 1,5. Il est intermédiaire entre celui de l'air et celui du matériau semiconducteur constituant les LED bleues (compris entre 2,2 et 3 selon la composition de l'$In_xGa_{1-x}N$ [68]). Cet indice de la matrice, par un gradient d'indice, permet d'augmenter l'angle critique d'extraction de la diode bleue (**Figure 1.8.a**) en comparaison à la diode bleue dans l'air (**Figure 1.8.b**) ; il permet ainsi d'en extraire davantage de lumière comme expliqué par la loi de Snell-Descartes.

La taille micronique des luminophores induit de la diffusion aléatoire, à la fois par leur taille largement supérieure à la longueur d'onde du faisceau incident et par l'indice de réfraction du YAG (n = 1,8) significativement supérieur à celui des résines de dispersion utilisées (1,4 pour l'époxy). Le taux de diffusion des luminophores joue un rôle important sur l'absorption, l'extraction de lumière et les pertes optiques par dissipation d'énergie dans la couche.

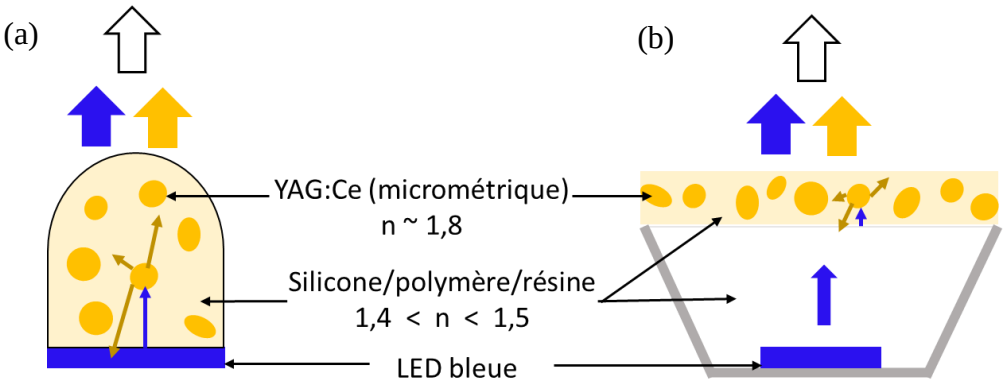


Figure 1.8 : Mise en forme actuelle des LED blanches commerciales (proportions non respectées) avec (a) les luminophores inclus dans un dôme transparent et (b) dans la configuration *remote phosphor*.

Au premier abord, la diffusion peut sembler un avantage car elle favorise l'extraction de lumière dans le cas d'une couche plane où la lumière aurait été piégée par réflexions (**Figure 1.5**, Section I.2). Les effets de diffusion permettent de détourner le chemin de la lumière à chaque diffusion par une particule et donc de la détourner vers l'interface entre la couche (résine + YAG) et l'air. De plus, ces mêmes effets permettent un rendu de couleur indépendant de l'angle d'émission. Néanmoins, la diffusion est non contrôlée dans les couches de conversion des LED blanches qu'elles soient planes ou non. Or, la lumière parcourt un chemin limité avant une dissipation d'énergie complète, correspondant à sa longueur de pénétration dans la couche. La diffusion augmente le libre parcours moyen de la lumière incidente dans la couche conduisant à une plus grande probabilité que la lumière se dissipe sous forme de chaleur avant de pouvoir être soit convertie, soit extraite. L'augmentation de la dissipation de la lumière dans la couche de conversion mène à une perte d'efficacité de conversion, et donc de la brillance, par dissipation d'énergie. De plus, la diffusion aléatoire conduit à de la rétrodiffusion non contrôlée, c'est-à-dire la diffusion de la lumière vers la puce. L'efficacité de ces mises en forme est alors limitée par les pertes associées à la dissipation de la lumière dans la couche et rétrodiffusée vers la diode. Cette rétrodiffusion limite l'efficacité externe des LED blanche à 65 % environ et endommage graduellement la puce et donc la durée de vie du dispositif [69,70,71]. De plus, les résines polymériques qui constituent la matrice jaunissent avec le temps en raison de la photodégradation. Bien que le rayonnement UV de longueur d'onde inférieure à 300 nm ait l'effet le plus important sur le jaunissement des matériaux polymères, il a été démontré que même la lumière visible dans la gamme de 400 à 500 nm induit une photodégradation [72]. Ce sujet a largement été étudié et le jaunissement peut maintenant être limité mais non entièrement supprimé pour le moment [73].

I.3.e. Problèmes liés aux mises en forme actuelles des couches de conversion à base de YAG:Ce micronique

La taille micronique du luminophore YAG:Ce induit plusieurs inconvénients nuisibles à l'application d'éclairage :

i) La rétrodiffusion vers la puce LED bleue réduit à la fois la brillance de luminescence des dispositifs LED blanche à une limite supérieure d'environ 65% et endommage graduellement la puce, réduisant ainsi sa durée de vie.

ii) La taille micronique limite la variété des mises en forme disponibles. Il est nécessaire d'encapsuler les poudres de luminophores microniques dans une résine afin d'obtenir une couche stable mécaniquement ce qui mène à un vieillissement accéléré des LED.

iii) Les poudres microniques ne sont plus adaptées dans la course à la miniaturisation, et entraînent notamment un mauvais couplage avec les puces LED nanostructurées émergentes telles que les réseaux de nanofils pour les écrans à base de micro LED [74]. De plus, concernant ce dernier point tout particulièrement, l'utilisation de luminophores microniques n'est pas adaptée (car non stable colloïdalement) à la mise en œuvre de technologie de production additive dont l'intérêt potentiel pour les développements de LED blanche augmente rapidement. En effet, les performances des dispositifs LED modernes peuvent être considérablement améliorées par l'impression 2D et 3D (fabrication additive), notamment par des nano-microstructures spécialement conçues au sein des LED, ce qui exige d'impliquer des nanoluminophores.

Afin de supprimer les pertes par diffusion, plusieurs stratégies peuvent être mises en place :

- Remplacer les poudres de luminophores microniques par des monocristaux ou des céramiques transparentes afin d'éviter la diffusion aux joints de grain. L'inconvénient de cette stratégie est la non-compatibilité avec la miniaturisation des dispositifs.
- Adapter les indices de réfraction. La modification des indices de réfraction va modifier le cône de sortie de la lumière et modifier le taux de diffusion de la couche. La difficulté de cette méthode réside dans le choix des matériaux pour avoir un contrôle précis de l'indice de réfraction.
- **L'utilisation de particules dont la taille caractéristique est suffisamment petite (nanocristaux) afin d'avoir un coefficient de diffusion négligeable** [75,76].

Plusieurs problèmes dans les configurations actuelles de LED blanches commerciales limitent la brillance des dispositifs. La taille micronique des luminophores restreint la diversité des mises en forme car nécessite un encapsulant et induit de la rétrodiffusion vers la LED bleue pouvant endommager la puce. De plus, elle n'est pas compatible avec la miniaturisation des dispositifs.

Afin de pouvoir surpasser les problèmes inhérents à la diffusion non contrôlée des luminophores micrométriques, de s'affranchir d'un encapsulant et de réaliser des dispositifs nanostructurés, nous avons choisi de réduire la taille des luminophores tout en préservant une efficacité optique élevée.

I.4. Notre problématique : élaboration de luminophores nanométriques à haute efficacité lumineuse

I.4.a. Particules non ou peu diffusantes

Afin d'avoir une estimation de la taille des cristaux de luminophores requise pour limiter la diffusion, nous utilisons ici la théorie de Rayleigh. La diffusion de Rayleigh est un mode de diffusion élastique (sans changement de longueur d'onde λ) des ondes dont la longueur d'onde est significativement plus grande que la taille des particules diffusantes. Nous considérons des particules de luminophores sphériques, bien cristallisées, sans défauts, homogènes et monodisperses. Selon ce modèle, l'intensité diffusée I_s est donnée par l'**équation 1.11** pour une particule de diamètre d selon l'angle de diffusion considéré Θ [77] :

$$I_s = \frac{8\pi n_m d^6}{\lambda^4 r^2}\left|\frac{m^2-1}{m^2+2}\right|^2\left(1+\cos^2(\Theta)\right)I_{inc} \qquad (1.11)$$

Avec r la distance entre le point d'observation et la particule, I_{inc} l'intensité de la lumière incidente et m le rapport d'indice de réfraction n_p/n_m avec n_p l'indice de réfraction complexe de la particule et n_m l'indice de réfraction du milieu. L'**équation 1.11** indique que, pour pouvoir négliger la diffusion de la lumière incidente par la particule (particule de YAG:Ce excitée par une émission centrée autour de 450 nm), il faut que le diamètre de la particule soit très inférieure à la longueur d'onde du rayonnement incident ($d << \lambda$). Communément, il est dit qu'il faut alors que le diamètre soit inférieur à un dixième de la longueur d'onde $d < 0,1\lambda$. Pour avoir une dispersion de particules dans une solution ou matrice transparente, il faudrait alors que leur diamètre soit inférieur à 45 nm. Kasuya *et al*. [77], par exemple, reportent l'élaboration d'un film transparent de nanoparticules de 10 nm de YAG:Ce. Cependant, dans ce cas de figure, soit les photons incidents seront transmis, soit ils seront absorbés et convertis par la particule de luminophore. Afin d'augmenter la composante jaune émise par les particules de luminophore YAG:Ce, il faut augmenter l'absorption des photons incidents : s'ils sont non absorbés par la particule, il faut qu'ils soient diffusés vers une autre particule. En d'autres termes, il faut des couches de luminophores non transparentes à la lumière bleue incidente mais translucides. Il est communément admis que pour remplir ce compromis, il faut choisir des particules de diamètres 50 nm < d < 100 nm [78,79,80]. L'utilisation de nanoparticules permet de plus la possibilité de séparer le contrôle de la diffusion et donc du chemin de la lumière dans les dispositifs de celui de l'émission par les luminophores et ainsi améliorer l'extraction de la lumière et donc de l'efficacité externe du dispositif [81].

L'utilisation de nanoluminophores peut répondre aux inconvénients soulevés précédemment pour les luminophores microniques :

i) Afin de contrôler la diffusion de lumière et d'augmenter l'extraction de lumière ainsi que la brillance associée des dispositifs LED blanches.
ii) Afin de pouvoir réaliser la mise en forme de luminophores sans aucun liant, en préparant par exemple des nanocéramiques ou des films denses de luminophores purs.
iii) Afin de déposer les couches de luminophores par impression 2D et 3D sur des diodes nanostructurées par des techniques de jet d'encre par exemple, impliquant le besoin de nanoparticules de luminophores dispersées en solution avec une très bonne stabilité colloïdale.

I.4.b. Couplage de nanoluminophores et LED nanostructurées

Pour les LED classiques planes, généralement obtenues par croissance sur des substrats de saphir de type « c-plane », il est difficile de diminuer les dimensions caractéristiques dans le plan en dessous de 10 µm de côté. En effet, l'efficacité quantique externe diminue en raison de recombinaisons de surface sur les parois latérales. Il est donc nécessaire d'envisager d'autres approches. Les LED nanostructurées avec nanopiliers (*nanorods*) en nitrure de gallium en font partie. Les LED à nanopiliers seraient par exemple utiles dans l'application des écrans pour des résolutions d'affichages améliorées ou pour des écrans flexibles. Plusieurs autres avantages sont apportés par la réduction de la taille des motifs, tels que [82] :
(1) les motifs à l'échelle nanométrique peuvent réduire fortement les contraintes causées par les différences de paramètre de maille entre le substrat de saphir et les couches épitaxiées de GaN ou InGaN. La croissance de nanostructures par approche *bottom-up* permet d'éliminer les dislocations usuellement présentes lors de LED planes ;

(2) fournir un plus grand volume effectif de région active par rapport aux architectures planes standards, le tout permettant de réduire la chute de rendement externe qui a lieu lors de la réduction des tailles caractéristiques des LED standards planes.

L'utilisation de telles LED nanostructurées pour l'éclairage blanc pourrait être possible par le couplage avec des nanoparticules de luminophores sans liant déposées par voie liquide. En effet, l'utilisation de nanoparticules peut permettre une stabilité mécanique en s'insérant entre les nano-fils ou nanopiliers et pour former une couche sans liant.

Cahier des charges :
Pour résoudre les problèmes inhérents à la taille micronique du luminophore de YAG:Ce, il faut des particules homogènes dont le diamètre est compris entre 50 et 100 nm et dont le rendement interne, iQY, soit comparable à celui des particules microniques. Ces nanoparticules permettront alors d'envisager de nouvelles mises en forme sans liant / encapsulant évitant ainsi le vieillissement prématuré des LED blanches. Les méthodes de dépôts sont également nombreuses à pouvoir être envisagées pour le dépôt de films de nanoparticules stables mécaniquement (*spin-coating, ink jet, spray casting*, etc.). Ces méthodes de dépôts ouvrent d'ailleurs la voie au couplage de luminophores avec des LED nanostructurées que nous étudierons au chapitre 4. Le schéma de la mise en forme proposée est présenté en **Figure 1.9**.

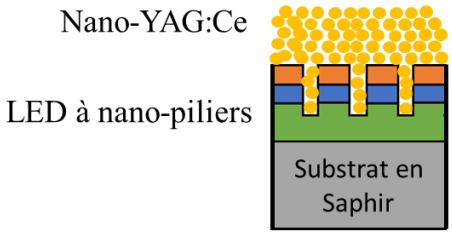


Figure 1.9 : Exemple de mise en forme possible de couches envisagées de nanoluminophores pour l'éclairage blanc par LED.

II) Synthèse de nanoluminophores de type grenat

Comme nous l'avons mentionné précédemment, la réaction dans l'état solide, utilisée pour synthétiser la poudre commerciale de YAG:Ce, nécessite un traitement à haute température (> 1500°C) qui consomme beaucoup d'énergie et produit des luminophores de l'ordre de la dizaine de micromètres [33,57,58]. Pour synthétiser les nanocristaux YAG:Ce, plusieurs approches peuvent être envisagées : (1) une stratégie « top-down » consistant à broyer intensivement une poudre de la taille du micron, mais qui induit un grand nombre de défauts de surface agissant comme extincteurs de luminescence ; (2) des approches de synthèse « bottom-up » comprenant le dépôt chimique en phase vapeur [83], le dépôt par laser pulsé [84] ou des voies chimiques humides, telles que la combustion [85,86,87], la coprécipitation [88,89,90], la chimie sol-gel [91,92], la méthode de Péchini modifiée [93] et les voies solvothermales [94,95,96]. Dans la suite, nous détaillerons uniquement les principales voies chimiques humides qui présentent l'avantage d'être moins coûteuses que les autres. De plus, ces procédés chimiques par voie humide permettent d'obtenir un mélange des précurseurs très homogène au niveau moléculaire, ce qui entraîne un abaissement de la température de cristallisation des nanoparticules de YAG. Enfin, elles sont compatibles avec la fabrication additive et la nanostructuration.

II.1. Synthèses de nanocristaux de YAG:Ce par voie chimique

II.1.a. Combustion

Cette voie de synthèse de nanocristaux de YAG:Ce consiste en une réaction exothermique entre un combustible, généralement de l'urée ou de la glycine comme agent réducteur, et de nitrates d'yttrium, d'aluminium et de cérium comme oxydants [97,98,99]. La combustion est initiée par un chauffage externe (~ 500°C) suivi d'un traitement à haute température autour de 1000°C. Ce traitement thermique est alors nécessaire pour obtenir du YAG pur, améliorer l'incorporation des ions Ce^{3+} dans la matrice et ainsi l'intensité d'émission de photoluminescence [86,100,101]. L'étape de combustion donne lieu à des particules irrégulières de grande taille, de l'ordre de la centaine de nm, contenant de nombreux pores en raison des gaz libérés lors de la combustion du combustible organique, tandis que le traitement à haute température nécessaire pour cristalliser la phase YAG entraîne un fort frittage des particules, conduisant à des agglomérats de nanocristaux de diamètres jusqu'à 1 µm [86, 102]. Une alternative consiste à utiliser à la fois de l'urée et de la glycine. Cette méthode tire profit de la réaction exothermique de la glycine avec le nitrate d'yttrium et de l'urée avec le nitrate d'aluminium pour éviter le traitement thermique supplémentaire à haute température ce qui permet de réduire l'agglomération des nanoparticules [99,101, 103]. Elle a conduit à des particules de 40 nm agglomérées en amas de 100 à 200 nm, présentant un rendement interne, iQY, de 54 % [104]. Le problème principal de la technique de combustion est l'inhomogénéité de la température du mélange en réaction avec l'apparition de ce que l'on appelle les "points chauds". Cela conduit à des inhomogénéités dans la composition chimique avec la formation de phases parasites telles que $YAlO_3$ et $Y_4Al_2O_9$ [85,100], mais aussi à des inhomogénéités dans la morphologie des particules avec une large distribution en taille. Ceci est dû à des mécanismes de germination, de croissance et de coalescence hétérogènes, qui sont renforcés par le traitement supplémentaire à haute température. En 2017, Abd *et al.* ont réussi à synthétiser des nanocristaux de YAG:Ce par des synthèses de combustion rapide (courte durée), grâce à des réactions assistées par laser ou micro-ondes [102,105,106]. Cette dernière a donné des nanocristaux de YAG:Ce bien cristallisés d'environ 60 nm en une seule étape avec une agglomération de nanocristaux réduite (**Figure 1.10.a**) [105].
En conclusion, la synthèse par combustion est un processus rapide et simple qui nécessite un traitement à haute température pour obtenir des nanocristaux cristallins à forte intensité de luminescence, mais avec une agglomération inévitable des nanoparticules.

II.1.b. Coprécipitation

Les synthèses de précipitation chimique des nanocristaux de YAG:Ce ont été couramment utilisées par la technique de *normal strike* ou par la voie de *reverse strike* grâce au contrôle du pH des solutions aqueuses. Pour la méthode *normal strike*, on ajoute à la solution acide contenant les précurseurs nitrates de Y, Al, Ce une solution basique (bicarbonate d'ammonium, hydroxyde d'ammonium, etc.) utilisée comme agents précipitants d'hydroxydes, carbonates ou hydroxycarbonates. La méthode *reverse strike* correspond au processus inverse [107,108,109]. D'autres voies utilisent un mélange d'alcool-eau comme solvant de précipitation, l'alcool agissant également comme agent tensioactif réduisant l'agrégation initiale des nanocristaux (c'est-à-dire avant recuit) [110]. Le précipité obtenu nécessite une étape de calcination ultérieure à une température supérieure à 1000°C afin d'obtenir du YAG pur. Les nanocristaux résultant ont une agglomération modérée à forte et une dispersion en taille importante, de quelques centaines de nanomètres à des agglomérats de quelques micromètres

[111,112,113]. Pour résoudre ces problèmes, Qiu *et al*. ont montré que des conditions acides conduisaient à une taille de cristaux de YAG:Ce plus petite, car elles favorisent la précipitation d'Al^{3+} (agrégation de cristaux de 65 nm) et une dispersion de taille étroite, ainsi qu'une intensité d'émission plus élevée [112]. Pour réduire encore davantage l'agglomération des nanocristaux de YAG:Ce, des agents tensioactifs, tels que les stabilisateurs stériques (polyéthylène glycol, PEG10000), les stabilisateurs par charge électriques ($(NH_4)_2SO_4$, $C_{12}H_{25}SO_4Na$), ou d'autres agents dispersants (tel que des « nano-feuilles » d'oxyde de graphite) [114,115,116,117,118] ont été ajoutés dans les solutions initiales. Ces dernières méthodes résultent, après une calcination autour de 1000°C, en une distribution étroite de nanoparticules de YAG (environ 70 nm) de forme sphérique avec une agglomération modérée des nanocristaux et une intensité de photoluminescence accrue. Sans agent tensioactif mais en combinant l'ultrasonication pendant l'ajout de la solution initiale au précipitant et le chauffage par micro-ondes, Si *et al.* ont réussi à produire des particules de YAG uniformément dispersées de 18 nm (900°C) à 43 nm (1100°C, **Figure 1.10.b**) en fonction de la température de recuit, avec une agglomération réduite [119]. Très récemment, Gaiser *et al.* ont publié une approche originale en deux étapes, comprenant d'abord la formation de particules dans une solution liquide ionique, suivie d'un traitement thermique à 600°C pour cristalliser les nanocristaux de YAG:Ce incorporés dans une matrice de LiCl, empêchant leur agglomération. Ce procédé permet d'obtenir des nanocristaux individuels d'une taille moyenne inférieure à 100 nm, présentant un iQY de 51 % [120]. Cette méthode mène cependant à des poudres de YAG:Ce contenant une phase parasite de CeO_2.
La méthode de coprécipitation permet donc de produire des nanocristaux de YAG:Ce ayant une distribution en taille relativement étroite. Cependant, une étape de calcination à haute température est toujours nécessaire pour obtenir une phase pure de YAG et pour améliorer les propriétés d'émission, ce qui favorise généralement l'obtention de nanocristaux agglomérés.

II.1.c. Voies Sol-gel et Péchini modifiée

La synthèse sol-gel des nanocristaux de YAG:Ce implique des alcoxydes métalliques comme précurseurs de Y, Al et Ce dans des solutions alcooliques ou aqueuses, qui sont converties en gel par des réactions d'hydrolyse et de condensation (~ 60°C) [91,121,122,123]. Les alcoxydes métalliques peuvent être partiellement remplacés par des sels métalliques, généralement des nitrates de Y ou Ce. Les gels obtenus sont ensuite séchés en poudre et recuits à environ 1000°C, ce qui donne des nanocristaux de YAG à différents stades d'agglomération en fonction de la température, de la durée et de l'atmosphère utilisée pendant les traitements thermiques [92,124,125]. Plusieurs conditions ont été mises en place pour mieux contrôler la taille des particules de YAG:Ce. En 2018, Singlard *et al.* ont réussi à contrôler la taille des nanocristaux de YAG:Ce de 55 à 123 nm avec une variation de la concentration en métal [126]. Seuls quelques articles font état de valeurs iQY pour les nanocristaux de YAG:Ce préparés par voie sol-gel. Murai *et al*. ont rapporté l'élaboration de films minces de YAG:Ce formé de particules coalescées avec un iQY de 65 % par une méthode sol-gel avec un traitement thermique à 1600°C [127]. Cependant, après le recuit à haute température, les nanoparticules composant le film sont fortement agglomérées perdant ainsi la mise en forme de nanocristaux individuels. Un inconvénient important de la voie sol-gel est dû à la réactivité élevée des précurseurs d'alcoxydes, avec le risque d'une inhomogénéité significative des métaux dans le gel. Ainsi, la méthode Péchini modifiée a été utilisée comme alternative pour surmonter les limitations de la voie sol-gel, en particulier pour améliorer le contrôle de la taille des nanocristaux de YAG:Ce. Dans la méthode Péchini modifiée, les ions métalliques sont d'abord chélatés dans des solutions aqueuses, généralement par l'acide citrique, qui réagit ensuite avec un polyalcool (généralement l'éthylène glycol). Ceci donne des résines visqueuses par des

réactions de polyestérification, dans lesquelles les ions métalliques sont fortement dispersés. Après une étape de recuit, cette méthode conduit à une taille réduite de 50 à 70 nm des nanocristaux avec des agglomérats de taille jusqu'à quelques centaines de nanomètres (**Figure 1.10.c**) pour un échantillon recuit à 1030°C) [128,129,130,131]. En 2016, Mamonova *et al.* ont synthétisé des nanocristaux individuellement dispersés d'environ 100 nm avec une intensité d'émission accrue grâce à un recuit supplémentaire dans des sels fondus [132].
Bien que la voie sol-gel implique des produits peu coûteux et soit largement développée pour synthétiser des oxydes de métaux dopés aux lanthanides [133], il s'agit d'une méthode complexe nécessitant le contrôle d'un grand nombre de paramètres : pH, température, paramètres de recuit, concentration du réactif, additifs, agent complexant. Elle conduit à un mauvais contrôle de la taille du nanocristal de YAG:Ce et ne permet pas d'obtenir une dispersion des nanocristaux dans un solvant, étape essentielle pour la mise en forme ultérieure du nanoluminophore. La méthode Péchini modifiée, une alternative plus simple à la voie sol-gel permettant un meilleur contrôle de la taille et de l'homogénéité des nanocristaux, nécessite néanmoins des traitements à haute température, favorisant la coalescence et l'agglomération des nanocristaux, mais qui ne sont généralement pas suffisants pour éliminer totalement les résidus de précurseurs organiques [93].

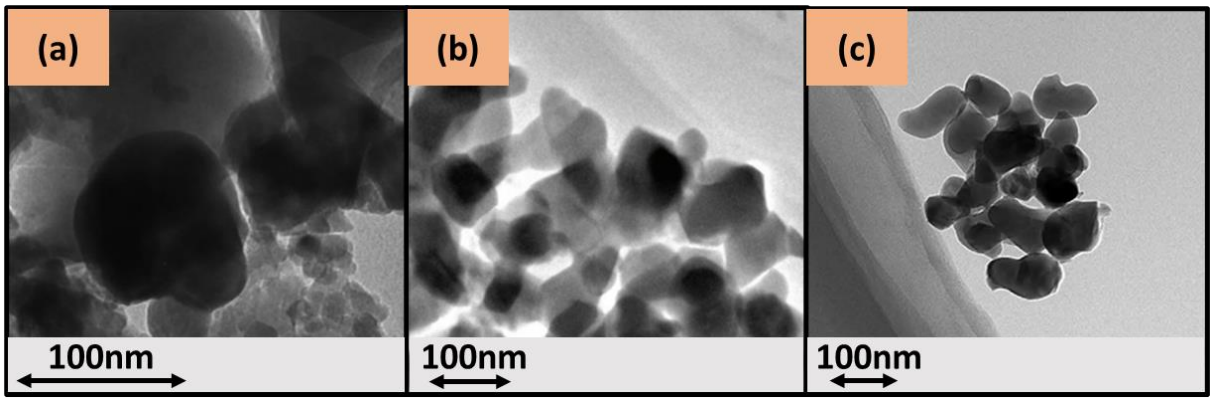


Figure 1.10 : Images de microscopie électronique à transmission de nanocristaux de YAG:Ce synthétisés par (a) combustion, reproduit de [105] ; (b) coprécipitation, reproduit de [119] ; (c) Péchini modifiée, reproduit de [128].

Pour la synthèse de nanocristaux de YAG:Ce homogènes et individuels, il est nécessaire d'abaisser la température de synthèse et d'éviter tout recuit ultérieur. Ces traitements thermiques mènent dans les synthèses décrites précédemment à divers degrés d'agglomération et à une perte partielle de contrôle de la taille des nanocristaux, c'est pourquoi, nous avons utilisé la voie solvothermale au cours de ces travaux de thèse.

II.2. Voie de synthèse solvothermale

II.2.a. Méthode solvothermale classique

La voie solvothermale classique consiste à chauffer dans un autoclave une solution de précurseurs d'acétates d'yttrium et de cérium, d'isopropoxyde d'aluminium et comme solvant le 1,4-butanediol. L'autoclave, le plus souvent commercial, permet un chauffage jusqu'à 300 °C. La synthèse solvothermale de YAG a été mise au point par Inoue *et al*. en 1991 [94]. Une pression autogène s'établit à l'intérieur de l'autoclave jusqu'à environ 60 bars en quelques heures à 300°C [134,135,136]. La combinaison de la pression et de la température conduit à des conditions de non-équilibre, permettant la nanocristallisation des nanocristaux de YAG:Ce,

sans aucun traitement thermique ultérieur des nanopoudres. Cela représente un avantage important pour éviter la coalescence et l'agglomération des nanocristaux qui se produisent inévitablement lors des traitements finaux à haute température qui sont requis pour les voies de synthèse précédentes. En fonction du temps et de la température de réaction, la méthode solvothermale classique produit des particules de YAG:Ce de 20 à 100 nm [95,137,138,139]. Ces particules sont généralement composées de nanocristaux sphériques de quelques nanomètres avec formation de grands agglomérats en forme de « chou-fleur » (**Figure 1.11.a**) [137] présentant un rendement de photoluminescence, iQY, compris entre 20 et 30% [95,138,140]. Pour améliorer la qualité des cristaux et, par conséquent, l'iQY des nanocristaux de YAG:Ce, Revaux *et al.* ont proposé une méthode de recuit protégé consistant à recuire à 1000°C des nanocristaux de YAG:Ce préalablement dispersés dans une silice poreuse, ce qui préserve leur taille nanométrique [141]. Cette méthode a permis d'obtenir des nanocristaux hautement cristallins et bien dispersés de 60 nm (**Figure 1.11.b**) avec un iQY de 60 %. Cependant, pour récupérer les nanocristaux, la silice doit être dissoute par de l'acide fluorhydrique, très toxique, qui ne convient à aucun développement industriel. En 2017, Odziomek *et al.* ont réussi à synthétiser des nanocristaux de YAG:Ce individuels et monodisperses de très petite taille (4-5 nm) (**Figure 1.11.c**) en déshydratant les précurseurs de départ et en ajoutant du diéthylène glycol [142]. L'ajout d'un co-solvant contribue à réduire la taille et à minimiser l'agrégation des nanocristaux.

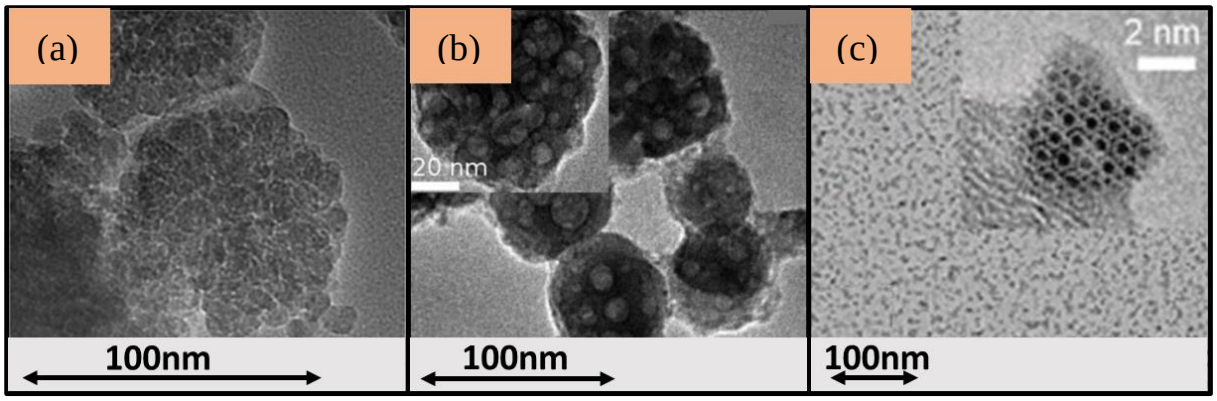


Figure 1.11 : Images de microscopie électronique à transmission de nanocristaux de YAG:Ce synthétisés par voie solvothermale (a) « classique », reproduit de [137] ; (b) après dispersion et recuit à 1000 °C dans une silice poreuse, reproduit de [141] ; (c) après déshydratation des précurseurs et ajout de diéthylène glycol, reproduit de [142].

La méthode solvothermale, évolutive et relativement peu coûteuse, semble être une voie très prometteuse pour synthétiser des nanocristaux de YAG:Ce hautement cristallins. Ces nanocristaux peuvent être dispersés dans l'éthanol sans agrégation, ouvrant la voie au dépôt de nanocristaux par impression à jet d'encre et à la formation de couches de luminophores en 2D et 3D pour les dispositifs nanostructurés à LED blanches. De plus, la voie solvothermale est compatible avec le développement de procédé industriel. En effet, la méthode solvothermale est déjà mise en jeu dans l'industrie avec des autoclaves grand volumes (plusieurs centaines de litres) pour produire de large quantité de cristaux de quartz-α, utilisés notamment dans des dispositifs piézoélectriques [143]. Odziomek *et al.* [142] ont déjà réussi à synthétiser des cristaux de quelques nm seulement, hautement cristallins et non agglomérés. Cependant, pour le couplage des luminophores avec des LED bleues, il est nécessaire de synthétiser des nanocristaux de diamètre compris entre 50 et 100 nm.

II.2.b. Mécanismes de synthèse

Pour expliquer les mécanismes de synthèse de nanoparticules de YAG:Ce par voie solvothermale, nous considérons les conditions de synthèse de base à partir desquelles nous avons ensuite développé une synthèse solvothermale modifiée. Les précurseurs d'acétate de cérium ($C_6H_9O_6Ce$) et d'yttrium ($C_6H_9O_6Y$) et l'isopropoxyde d'aluminium ($C_9H_{21}O_3Al$) sont mélangés dans du 1,4-butanediol ($C_4H_{10}O_2$) dans des proportions stœchiométriques. Ce mélange est versé dans un autoclave (environnement scellé supportant l'augmentation de pression autogénérée) et chauffé autour de 300 °C. Les mécanismes de réaction entre l'alcoxyde d'aluminium et le 1,4-butanediol, ainsi qu'avec des cations métalliques M supplémentaires (Y^{3+}, Ce^{3+} dans notre cas), ont été étudiés par le groupe d'Inoue *et al.* [144,145]. Ils sont décrits par la suite à l'aide du schéma de synthèse adapté des suggestions des études d'Odziomek *et al.* [142] et d'Iwamoto *et al.* [146] (**Figure 1.12**).

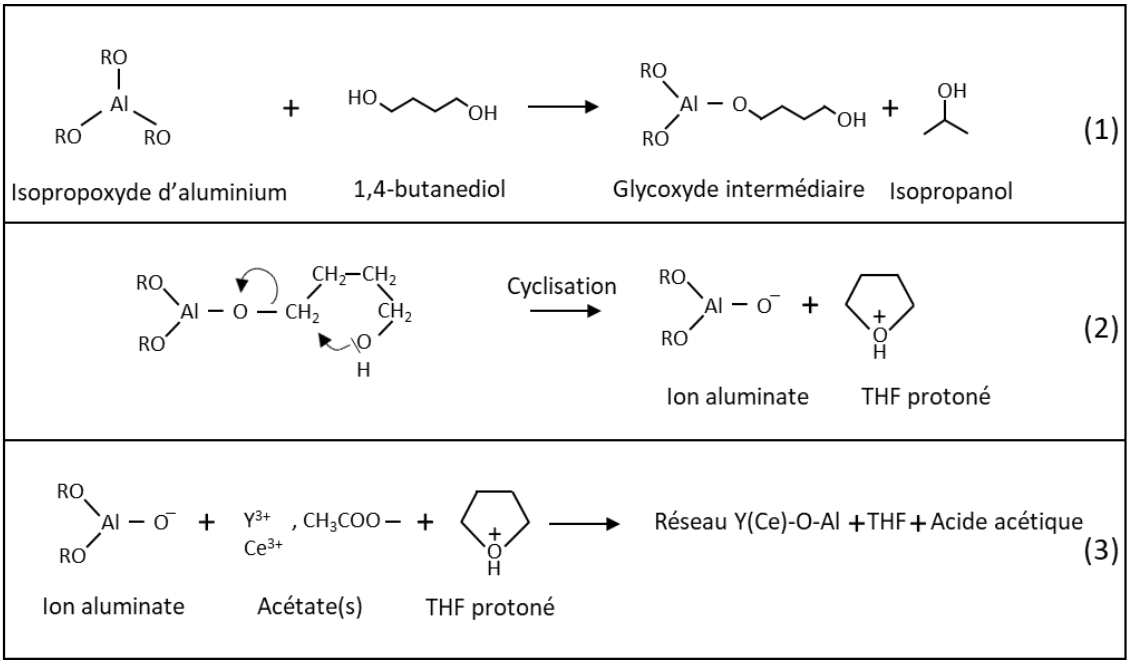


Figure 1.12 : Mécanismes de la synthèse solvothermale de YAG:Ce. R correspond à un groupe alkyle C_3H_7.

A travers l'échange d'alcoxyde entre l'isopropoxyde d'aluminium et le glycol utilisé (1,4-butanediol), il y a formation d'un glycoxyde intermédiaire (>Al-O-$(CH_2)_4$OH) **(1)**. Le 1,4-butanediol fixé à l'atome d'aluminium dans le glycoxyde intermédiaire subit ensuite une cyclisation intramoléculaire déclenchée par la température de chauffage (300°C) **(2)**. Il y a clivage de la liaison O-C **(2)** grâce à la participation du groupe hydroxyle, donnant un ion aluminate (>Al-O-) et du tétrahydrofurane (THF) protoné. L'ion aluminate est alors capable « d'attaquer » un autre atome de métal (Y, Ce) et de former une liaison Al-O-M (M = Y ou Ce) **(3)**, menant alors au produit final YAG:Ce si les précurseurs ont été ajoutés dans les proportions stœchiométriques.

II.2.c. Mécanismes de germination/croissance

Les mécanismes de germination lors de la synthèse de nanoparticules en solution ont été décrits par LaMer et Dinegar à travers l'exemple d'hydrolats de soufre [147] et largement acceptés et généralisés dans la littérature [148 , 149]. Ce modèle sépare deux étapes distinctes et

successives : la germination et la croissance. Il propose le concept de germination éclair (*burst of nucleation*). Dans le processus quasi instantané, les germes (embryons) sont tous générés en même temps par germination homogène. Ensuite se produit l'étape de croissance de manière séparée, sur une plus longue durée et sans germination supplémentaire. Les mécanismes sont présentés **Figure 1.13**.

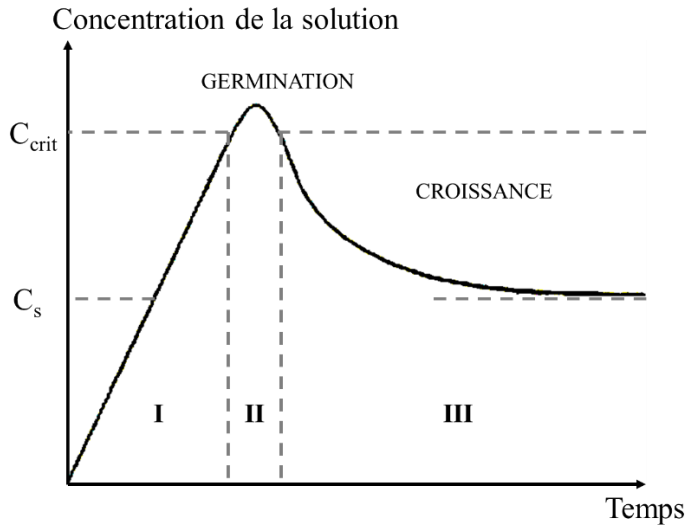


Figure 1.13 : Schéma de principe des mécanismes de germination et croissance de nanocristaux adapté de LaMer et Dinegar [147].

Dans l'étape I proposée par ce modèle, la concentration en soluté ou précurseurs augmente rapidement et atteint le niveau de saturation de la solution (équilibre thermodynamique, solubilité). Lorsque l'on poursuit l'augmentation de la sursaturation, on entre dans la zone métastable et la germination homogène devient possible après un temps d'induction. Le principe est de profiter de ce temps d'induction pour appliquer rapidement une très forte sursaturation, avant tout déclenchement de la germination, pour atteindre un niveau C_{crit} qui correspond au domaine de germination spontanée (zone labile) pour une production éclair (*burst*) d'embryons (étape II). Ainsi, grâce à la formation d'un très grand nombre de germes, le niveau de sursaturation de la solution diminue immédiatement mettant fin à l'étape de germination pour tendre durant l'étape de croissance des germes (étape III) par diffusion de monomères (entités cristallisantes) en solution vers la surface des particules, sur une plus longue période de temps, **Figure 1.13** [147]. En conclusion, par application très rapide d'un état de très forte sursaturation de la solution, on peut obtenir un confinement dans le temps de l'étape de germination. Ainsi, les premiers embryons qui apparaissent en solution lors de l'étape II n'ont pas le temps suffisant pour croitre significativement par rapport aux derniers embryons apparaissant en fin d'étape de germination.

Après cette germination éclair, le mécanisme de croissance généralement supposé pour le YAG est l'agrégation auto-orientée de particules primaires suivi de leur coalescence et croissance formant de plus larges particules [136,150]. En effet, la morphologie « chou-fleur » observée pour les nanoparticules de YAG:Ce synthétisées par voie solvothermale classique (**Figure 1.11.a**) peut être expliquée par la coalescence et la croissance partielle à partir de particules primaires. Ces mécanismes d'auto-orientation et coalescence sont favorisés par la structure cubique du YAG [136, 151]. Nous proposons un schéma simplifié du mécanisme de croissance des nanoparticules de YAG lors de la synthèse solvothermale en **Figure 1.14**. Il est alors cohérent de penser qu'à températures plus élevées, ou temps de réaction plus longs, les

particules de type chou-fleur coalesceraient davantage pour former des particules sphériques et surtout plus homogènes. Cette hypothèse est renforcée par divers travaux telle que l'étude de Revaux *et al*. qui, après recuit à haute température dans une matrice de silice, obtient des particules sphériques homogènes [141].

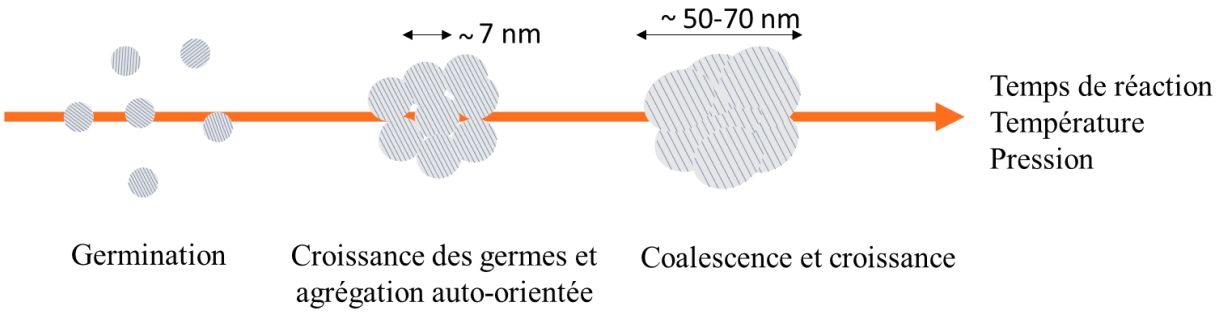


Figure 1.14 : Schéma simplifié de croissance de nanoparticules par synthèse solvothermale.

II.2.d. Problèmes inhérents aux nanoparticules de YAG:Ce

Pour le moment, aucun échantillon de nanoparticules de YAG:Ce pur sans recuit à haute température issu de travaux de la littérature ne présente un rendement interne supérieur à 30 %, alors que, pour rappel, les particules de taille micrométrique ont quant à elles un iQY de 80 – 90%. Plusieurs raisons peuvent expliquer cette différence d'efficacité optique :

- La présence de défauts ponctuels à l'intérieurs des nanocristaux. La synthèse solvothermale se produit hors équilibre et peut induire la formation de ces défauts [152].
- Des inhomogénéités de dispersion des ions Ce^{3+} au sein des matériaux. Dans les matériaux microniques synthétisés par voie solide ou monocristaux millimétriques, l'étape de recuit favorise la distribution homogène des ions cérium au sein du réseau cristallin [33]. Au vu de la morphologie des nanocristaux synthétisés par voie solvothermale (type chou-fleur), il est probable que la distribution du cérium soit moins uniforme, l'agrégation des ions cérium étant favorisée aux joints de grains [153,154]. Cela conduirait à la formation d'amas d'ions cérium qui induirait une extinction de luminescence par transferts d'énergie entre les ions cérium (*cross-relaxation*), favorisant ainsi des désexcitations non radiatives et induisant une diminution de l'iQY (cf. partie I.2.).
- Le rapport surface / volume est plus élevé dans les nanoparticules que dans les particules microniques, mettant en jeu un plus grand nombre d'ions Ce^{3+} en surface (**Figure 1.15**). Les ions Ce^{3+} en surface sont sujets à une désactivation non radiative par l'intermédiaire de phonons à haute fréquence d'espèces adsorbées ou défauts de surface (sites inhibiteurs de luminescence). Pour ce point, il est nécessaire d'augmenter la cristallinité des nanoparticules synthétisées par voie solvothermale pour résoudre ce problème et supprimer la photo-oxydation [135].
- Toujours à cause du rapport surface / volume plus élevé dans les nanocristaux, la proportion d'ions Ce^{3+} oxydés à l'air en Ce^{4+} est augmentée (**Figure 1.15**). Les ions Ce^{4+} ne présentent pas de propriétés de photoluminescence et sont même supposés inhibiteurs de photoluminescence dans quelques travaux de la littérature [50]. Pour la synthèse de YAG:Ce micronique, un recuit sous atmosphère réductrice force la réduction des ions cérium dans leur état de valence 3+ [33]. Cependant, le recuit thermique ne peut pas être appliqué sur les nanocristaux pour éviter une coalescence

incontrôlée. Il est donc nécessaire d'étudier d'autres méthodes permettant de limiter l'oxydation des ions Ce^{3+} ou permettant de réduire les ions Ce^{4+}.

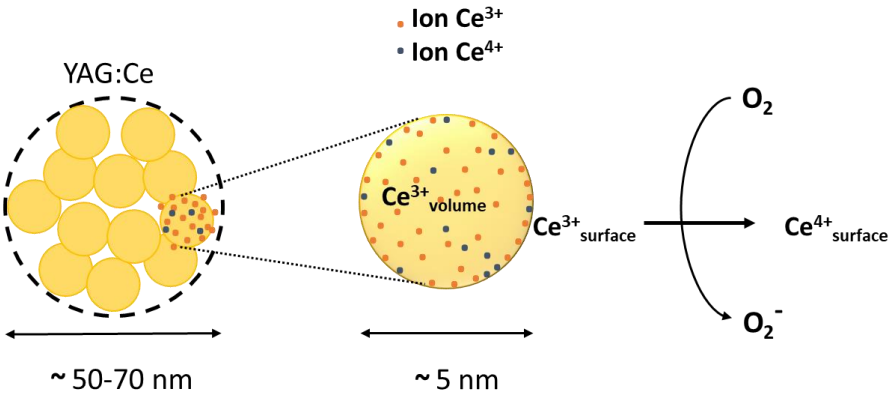


Figure 1.15 : Schéma d'oxydation des ions Ce^{3+} en Ce^{4+} en surface de nanoparticules de YAG:Ce synthétisées par voie solvothermale.

Bien que la synthèse solvothermale soit prometteuse pour l'élaboration de nanocristaux de YAG:Ce hautement cristallisés sans recours à des traitements thermiques post-synthèse à haute température, certains problèmes limitent les propriétés optiques des nanocristaux. Ces problèmes sont soit inhérents à la taille nanométrique des cristaux de YAG:Ce (rapport surface / volume), soit liés à la voie solvothermale (inhomogénéité des ions Ce^{3+}, défauts ponctuels). Sur la base des travaux antérieurs, cette méthode de synthèse permet cependant d'envisager un bon contrôle de la cristallisation de nanocristaux individuels (non agrégés), de haute qualité cristalline avec des distributions de taille étroites afin d'obtenir des colloïdes stables. Ces solutions colloïdales pourront par la suite favoriser la mise en forme de ces luminophores par de nombreuses voies liquides, notamment par dépôts de type impression jet d'encre.

III) Conclusion et présentation de notre stratégie

Le contrôle de la taille et de la distribution de taille est nécessaire dans l'application des LED blanches afin de réguler la diffusion néfaste à la brillance des LED, tandis que la cristallinité est primordiale pour viser de hauts rendements quantiques. En effet, les défauts cristallins constituent des pièges pour la luminescence et nuisent au rendement interne du luminophore. **L'objectif est de maximiser le rendement interne, iQY, au plus proche de celui des particules de YAG:Ce microniques (iQY autour de 80-90%) tout en évitant un traitement thermique post-synthèse menant à une agrégation, voire à une agglomération des nanoparticules si aucune précaution n'est prise**. En effet, jusqu'à maintenant des iQY de l'ordre de 30% maximal ont été obtenus[v] (**Figure 1.16.a**) mais bien souvent il existe une agglomération non négligeable qui conduit en réalité à des tailles de « nanoparticules » sous-estimées (les barres d'erreur correspondent aux tailles estimées des agglomérats). Les synthèses de nanoparticules de YAG:Ce sans traitement thermique supérieur à 500 °C et de phase pure peinent à avoir des iQY supérieurs à 40% comme présenté en **Figure 1.16.b**.

[v] Sur cette figure, les nanoparticules de YAG:Ce contenant des impuretés cristallisées sont représentées en gris. Bien que les impuretés n'impactent pas nécessairement le rendement interne des luminophores puisqu'elles ne changent pas le nombre de photons émis par rapport au nombre de photons absorbés, elles impactent la brillance des luminophores. Le point rouge correspond à une synthèse utilisant de l'acide fluorhydrique, produit qui ne convient pas avec un développement à l'échelle industriel.

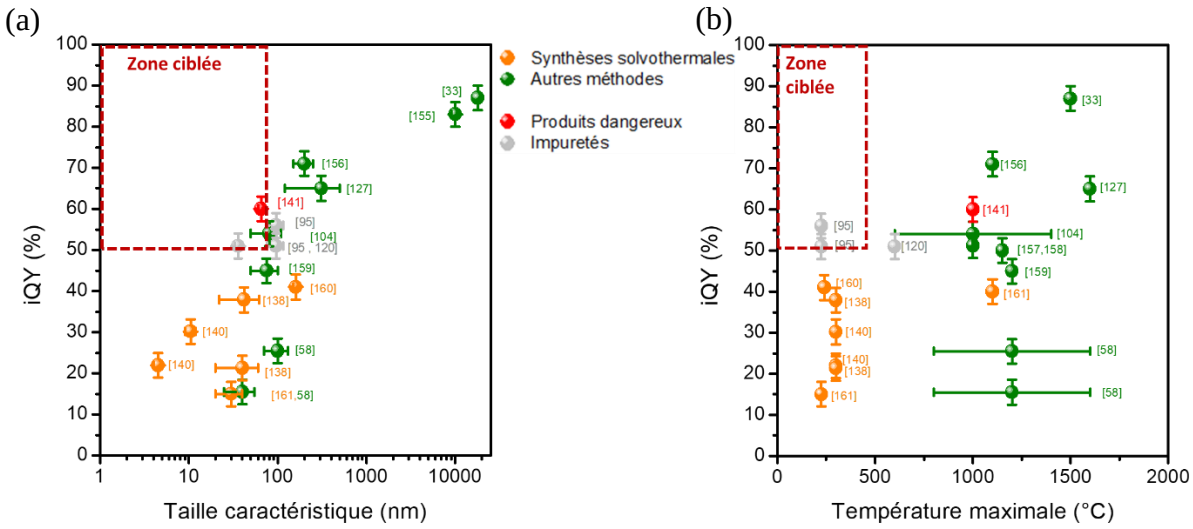


Figure 1.16 : (a) iQY de particules de YAG:Ce en fonction de leur taille d'agglomérats. Note : les barres d'erreur sont corrigées sur la base des images SEM ou MET données dans les articles. En effet, certaines études donnent un iQY correspondant à une taille minimale des particules ou à celle des particules primaires, mais ne prennent pas en compte l'agglomération ou coalescence manifeste dues à des traitements thermiques à haute température ; (b) iQY des particules de YAG:Ce en fonction de la température maximale requise lors de la synthèse ou de traitements thermiques ultérieurs.
Les cristaux correspondant aux points bleus ont été synthétisés par voie solvothermale, les points jaunes aux autres voies de synthèse. La phase YAG des nanocristaux correspondant aux points gris n'est pas pure, tandis que le point rouge correspond à une synthèse solvothermale nécessitant l'utilisation d'acide fluorhydrique.

Pour répondre à cet objectif, nous avons développé une voie de synthèse solvothermale modifiée pour la synthèse de nanocristaux de YAG:Ce hautement cristallins que nous détaillons dans le chapitre qui suit.

Chapitre 2 : Méthode solvothermale modifiée et étude du taux de dopage en cérium

I) Problématique 46
II) Rappel sur la synthèse solvothermale classique 47
III) Mise en place d'une méthode de synthèse solvothermale modifiée 48
III.1. Optimisation de la synthèse solvothermale : Réf [96] 48
III.1.a. Effet de la pression 49
III.1.b. Vérification des mécanismes germination/croissance 50
III.1.c. Effet des paramètres de synthèse sur la morphologie des nanoparticules 51
III.2. Adaptation de la méthode solvothermale modifiée à un autoclave « grand volume » 53
III.2.a. Présentation de l'autoclave 53
III.2.b. Protocole de synthèse 54
IV) Optimisation du taux de dopage en cérium dans les nanocristaux de YAG 55
IV.1. Taux d'insertion des ions cérium dans la matrice YAG 56
IV.1.a. Diffraction des rayons X 56
IV.1.b. Analyse chimique élémentaire 58
IV.2. Morphologie des nanoparticules synthétisées par voie solvothermale modifiée 60
IV.3. Caractérisation de la surface des particules 62
IV.4. Etude des propriétés optiques 64
IV.4.a. Spectres de photoluminescence (PL) et iQY 64
IV.4.b. Confirmation du seuil d'extinction de luminescence par la mesure du temps de vie 68
IV.5. Détermination du taux d'oxydation du cérium par XANES 70
IV.6. Brillance des nanoparticules de YAG:Ce 73
V) Conclusion 74

I) Problématique

Dans ce chapitre, je vais présenter nos travaux qui ont consisté à optimiser l'absorption des luminophores et leur émission. L'absorption dépend de paramètres tels que la mise en forme de la couche de conversion et du nombre de centres émetteurs (cf. Chapitre 1 section I.2). En première approximation, ne comparant pas différentes mises en forme, nous supposons que l'absorption est proportionnelle au nombre de centres émetteurs : les ions Ce^{3+} ($N_{Ce^{3+}}$). Un moyen d'augmenter la brillance des luminophores sans avoir recours à des recuits à haute température est donc d'augmenter la concentration en ions Ce^{3+} dans les nanocristaux de YAG:Ce (**Figure 2.1**).

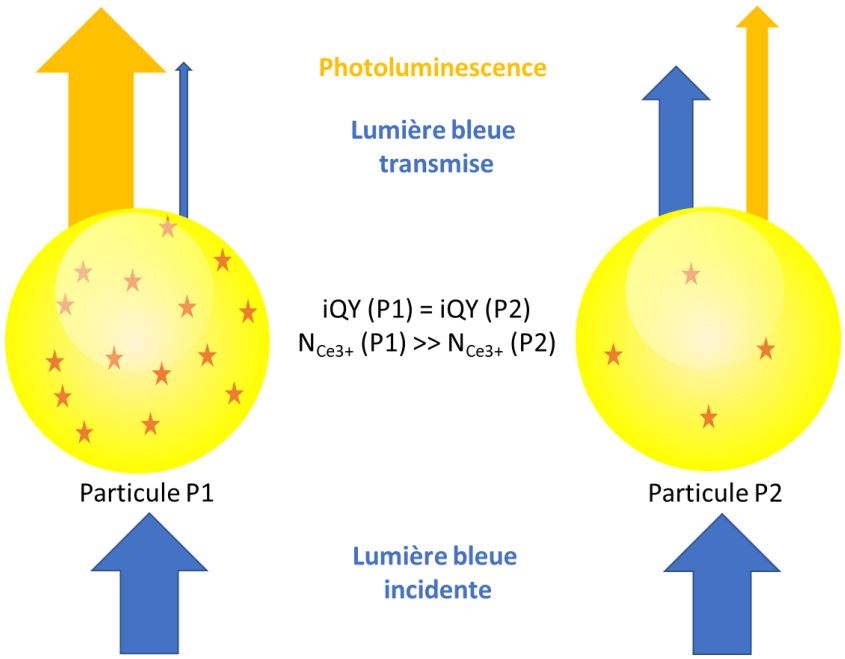


Figure 2.1 : Schéma représentant le lien entre la brillance des luminophores et le nombre d'ions Ce^{3+} (les ions Ce^{3+} sont représentés par des étoiles oranges), en considérant un rendement interne (iQY) identique dans les deux configurations. Ce schéma ne prend pas en compte les phénomènes d'extinction de luminescence par transferts d'énergie entre ions Ce^{3+} (*concentration quenching*).

Notre but est de comprendre et maîtriser la synthèse solvothermale pour obtenir des particules fortement luminescentes, c'est-à-dire présentant une forte absorption (liée à un grand nombre de Ce^{3+}) et un haut rendement interne. Il est de plus nécessaire de synthétiser les nanocristaux de YAG:Ce sans traitement thermique post-synthèse puisque les traitements thermiques à haute température engendrent de l'agrégation des nanocristaux conduisant ensuite à leur agglomération sévère et un grossissement non contrôlé des particules. L'étude de l'amélioration de la brillance des nanocristaux passe souvent par l'étude de l'augmentation de la concentration en Ce^{3+} [48,104,153,159]. L'augmentation de la concentration en Ce^{3+}, centres absorbeurs du faisceau incident à 457 nm, permet d'augmenter l'absorption au sein d'une particule et de conduire à une intensité émise plus élevée. L'augmentation de l'intensité d'émission cesse lorsque la proximité des ions Ce^{3+} conduit à des transferts d'énergie responsables de désexcitations non radiatives. Dans les cristaux massifs et poudres microniques de YAG:Ce, le taux de dopage maximal en cérium est de 3 mol.% . Au-delà, il y a formation d'une phase parasite CeO_2. En réalité, pour les applications, la concentration en cérium est généralement limitée à 1 mol% puisqu'au-delà elle entraîne une extinction de luminescence due aux interactions entre les Ce^{3+} voisins (*concentration quenching*) [33]. L'efficacité du luminophore YAG:Ce micronique est généralement optimisée entre 0,5 et 1 % de cérium par rapport à

l'yttrium[vi] pour l'application dans les LED blanches [33,162,163]. Certaines études montrent cependant que les nanoparticules de YAG:Ce permettent l'incorporation d'une plus haute concentration en cérium. En effet, l'utilisation de nanoparticules pourrait aider à accueillir l'excès d'ions Ce^{3+} grâce à la propension des nanoparticules à relâcher les contraintes induites par l'augmentation de dopage. Masenelli *et al*. ont synthétisé des nanoparticules de YAG:Ce de 10 nm par voie physique (*Low energy cluster beam deposition*) avec des concentrations en cérium comprises entre 0,2 et 13 % et ont trouvé une intensité d'émission optimale pour 4 % en cérium [153]. Haranath *et al*. ont quant à eux synthétisé des nanoparticules de 40 nm de YAG:Ce avec des concentrations en cérium par rapport à l'yttrium comprises entre 0,3 et 30 % [104]. Cette voie de synthèse par combustion a permis l'incorporation de cérium jusqu'à 10 % et une concentration de 6 % pour l'optimisation des propriétés de luminescence. Pour montrer la variabilité de l'optimum de concentration en cérium pour l'amélioration du rendement de luminescence selon la voie de synthèse, on peut encore citer l'étude de Poitevin *et al*. qui a obtenu une concentration optimale à 0,5 % pour des nanoparticules de 40 nm synthétisées par voie sol-gel [164]. Pour l'application des LED blanches, nous avons cherché à optimiser l'absorption des nanoparticules de YAG:Ce et leur rendement interne, soit la concentration optimale en ions Ce^{3+}.

Dans ce chapitre nous allons donc étudier l'incorporation des ions Ce^{3+} dans les nanoparticules de YAG:Ce synthétisées par la voie solvothermale modifiée que nous avons développée. De plus, nous déterminerons le rendement interne de ces nanoparticules en fonction du taux de dopage en cérium. En effet, l'objectif est de déterminer le taux de cérium permettant une intensité lumineuse I_{PL} optimale. L'intensité lumineuse peut être approximée à $I_{PL} = N_{Ce^{3+}} \times iQY$, avec $N_{Ce^{3+}}$ le nombre d'ions Ce^{3+} incorporés.

Dans cette partie, je présenterai le procédé de synthèse solvothermale tel que nous l'avons modifié, ainsi que l'étude du taux de dopage en cérium, compris entre 0,5 et 12 mol.%. J'exposerai ensuite l'étude structurale, morphologique et les propriétés optiques de ces nanoparticules.

II) Rappel sur la synthèse solvothermale classique

Les voies solvothermales classiquement utilisées dans la littérature pour la synthèse de nanoparticules de YAG:Ce utilisent des autoclaves commerciaux de volume de 100 mL environ. Les autoclaves commerciaux permettent un chauffage jusqu'à 300 °C. La pression n'est pas contrôlée mais peut être lue grâce à un manomètre externe (**Figure 2.2.a**). La voie solvothermale met en jeu une pression autogénérée qui dépend du taux de remplissage de l'autoclave et qui se situe généralement autour de 60 bar grâce à la vaporisation partielle du solvant, mais aussi par sa dégradation et celle des précurseurs (voir l'exemple de synthèse de YAG en **Figure 2.2.b**). Sur cette figure, représentant la montée en pression autogénérée pendant une synthèse solvothermale à 300 °C dans un autoclave commercial, il est intéressant de noter qu'il faut plus de 8 h pour atteindre le régime stationnaire. Ces conditions ne sont donc pas favorables au contrôle de la nanocristallisation des nanoparticules de YAG et conduisent très souvent à des particules mal cristallisées, présentant une morphologie qualifiée de « chou-fleur » (cf. **Figure 1.11.a** du chapitre 1).

[vi] Le taux de dopage, x, est calculé par rapport à l'yttrium, conduisant à une formule nominale $Y_{3(1-x)}Ce_{3x}Al_5O_{12}$. Un dopage à 1 mol.% en cérium correspond à la formule chimique nominale $Y_{2,97}Ce_{0,03}Al_5O_{12}$

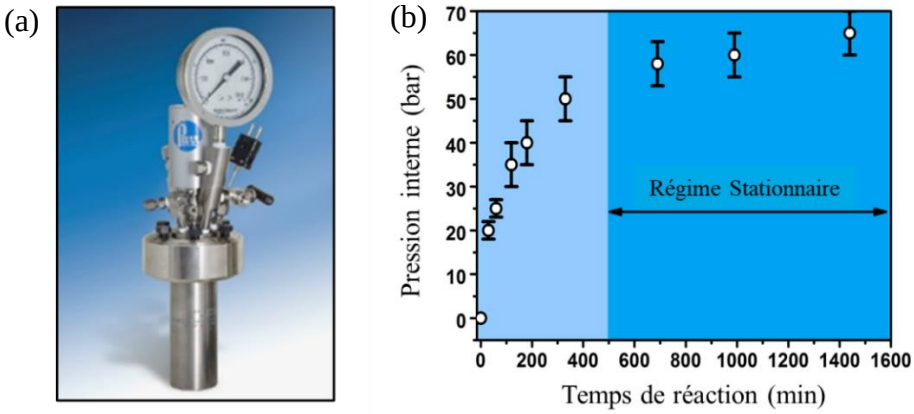


Figure 2.2 : (a) Photo d'un autoclave commercial et (b) Montée en pression autogénérée par dégradation des précurseurs et du solvant lors de synthèse solvothermale.

Les particules de YAG:Ce obtenues par voie solvothermale utilisant un autoclave commercial sont mal cristallisées et de morphologie type chou-fleur puisque les mécanismes de germination et croissance ne sont pas contrôlés.

III) Mise en place d'une méthode de synthèse solvothermale modifiée[vii]

III.1. Optimisation de la synthèse solvothermale : Réf [96]

Juste avant le début de ma thèse, de premières études ont été menées pour améliorer le processus de germination/croissance et obtenir des particules mieux cristallisées. J'ai participé ensuite à cette étude et en rappelle ici les principaux résultats [96]. La stratégie a consisté à utiliser un autoclave préalablement développé au laboratoire par Denis Testemale et Jean-Louis Hazemann pour des études géophysiques [165] fonctionnant dans une large gamme de température de 25 à 1000°C et à pression constante, dans une gamme variant de 1 à 800 bar (**Figure 2.3.a**). La pression est régulée par des vannes d'entrée et de sortie contrôlées électroniquement. Elle est initialement apportée par de l'He gazeux faisant pression sur les pistons positionnés de part et d'autre de la solution de précurseurs insérée dans une cellule en quartz (**Figure 2.3.b et c**). Cet autoclave présente également la particularité d'avoir des fenêtres optiques permettant d'effectuer des mesures de photoluminescence *in situ* (**Figure 2.3.a et b**). Grâce au suivi de la luminescence au cours du temps pendant la synthèse, la cinétique de formation des nanocristaux peut être déterminée (**Figure 2.4.a**). L'influence de différents paramètres physiques (température, pression, durée) sur la morphologie des nanocristaux de YAG obtenus a été ainsi étudiée [viii].

[vii] Le terme de méthode solvothermale « optimisée » serait plus adapté car cette méthode solvothermale n'est pas modifiée par rapport à la définition « solvothermale ». Nous avons choisi le terme de « modifiée » pour signifier la différence de la méthode avec les paramètres expérimentaux couramment utilisés pour la synthèse de nanoparticules de YAG:Ce par voie solvothemale dans la littérature.

[viii] Pour cette étude, les précurseurs utilisés sont l'isopropoxyde d'aluminium, l'acétate d'yttrium et l'acétate de cérium et le solvant est le 1,4-butanediol, ce qui correspond aux précurseurs et solvant utilisés par Inoue et al. [94]. En effet, cette étude initiale a montré en comparant différentes sources d'yttrium et d'aluminium que la combinaison optimale en termes de pureté de phase de YAG dans du 1,4-butanediol correspond en de l'isopropxyde d'aluminium associé à de l'acétate d'yttrium. Cette combinaison permet la synthèse de la phase pure de YAG sans phase parasite cristallisée à partir de 280 °C.

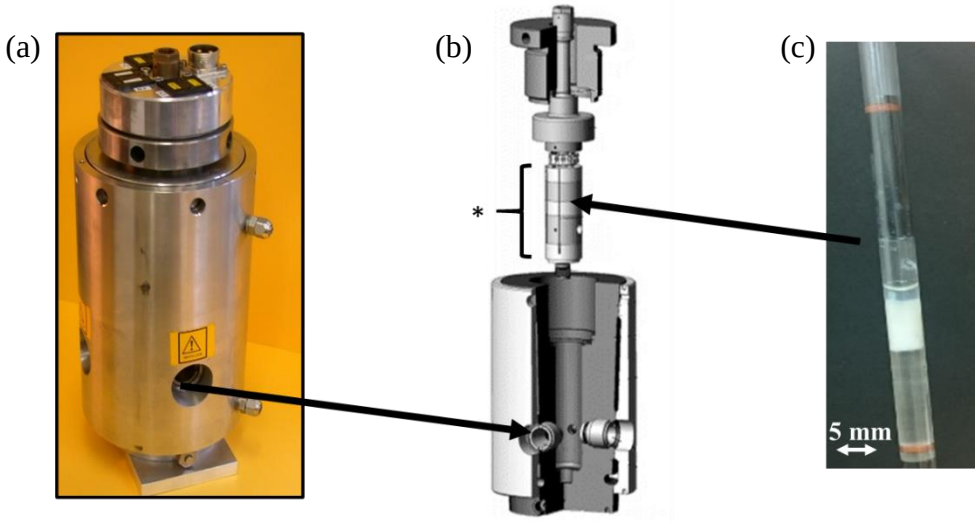


Figure 2.3 : Représentation de l'autoclave permettant l'application de hautes températures et hautes pressions stationnaires : (a) Photo de l'autoclave ; (b) Schéma de l'autoclave illustrant les différentes parties internes, reproduit de [165]. L'astérisque * correspond au thermocouple et à l'enceinte de chauffage à l'intérieur de laquelle est insérée la cellule en quartz contenant la solution de précurseurs. (c) Photo de la cellule en quartz avec les pistons positionnés de part et d'autre de la solution initiale.

III.1.a. Effet de la pression

L'un des résultats-clés de notre étude concerne l'effet de la pression externe appliquée, P. Plus la pression appliquée sur le mélange réactionnel est élevée, plus la luminescence apparaît rapidement (**Figure 2.4.b**). Ainsi, une pression externe élevée (P ≥ 200 bar) favorise un seul éclair (*burst*) de la germination de YAG et permet donc de découpler les processus de germination et de croissance : d'abord une germination rapide suivie d'une étape de croissance des grains primaires. Ceci s'explique par un milieu réactionnel plus dense à haute pression, favorisant les interactions entre les espèces et donc la germination et croissance des nanocristaux YAG. Cet effet est d'autant plus notable que la pression externe appliquée augmente.

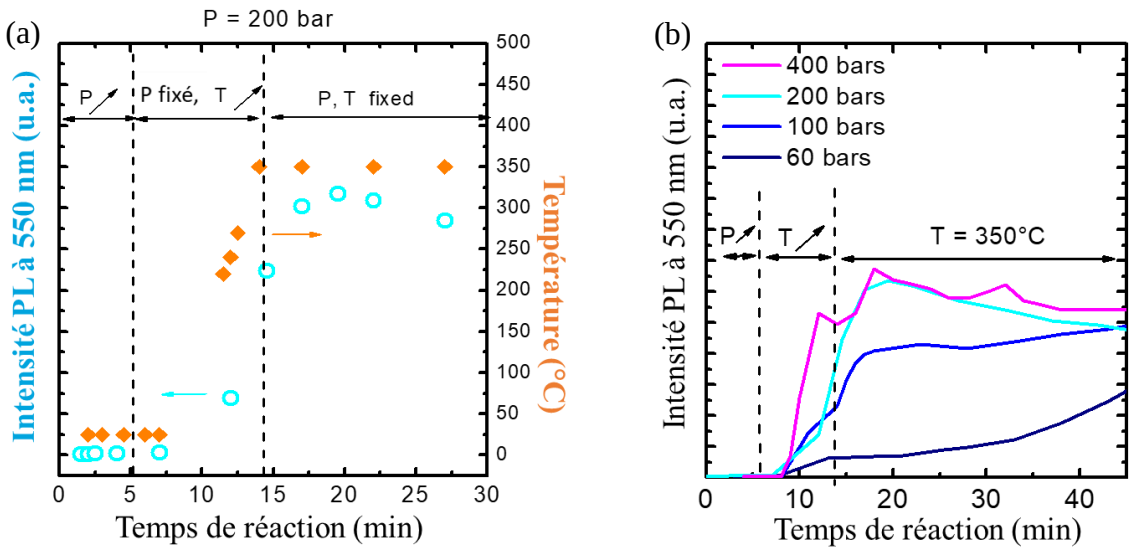


Figure 2.4 : (a) Evolution de l'intensité de photoluminescence à 550 nm (cercles bleus) et température (losanges oranges) en fonction du temps pour une synthèse à 200 bar, 350 °C et 0,09 mol.L^{-1} en concentration d'aluminium. Pendant les 5 premières min, la pression est montée à 200 bar par ajout d'He gazeux qui appuie sur les pistons de part et d'autre de la solution et donc applique une pression externe contrôlée. Entre 7 et 14 min la température est montée à 350 °C. La photoluminescence apparaît quand la température atteint 250°C. Au-delà de 15 minutes la pression et la température sont fixées et constantes dans une barre d'erreur de 0,5 bar et 0,1 °C respectivement. (b) Evolution de l'intensité de photoluminescence à 550 nm en fonction du temps pour différentes pressions externe appliquées avec une température de 350°C et une concentration en aluminium de 0,09 mol.L^{-1}.

III.1.b. Vérification des mécanismes germination/croissance

Afin de comprendre l'influence de chaque paramètre sur les mécanismes de germination/croissance, revenons sur les mécanismes de nanocristallisation. En section II.2.c du chapitre 1, nous avons vu que, dans la littérature, ces mécanismes se décomposent en une germination éclair suivie de l'agrégation auto-orientée des particules primaires ainsi formées et de leur coalescence [136,147]. Nous avons vérifié ces hypothèses en réalisant une très courte synthèse (15 minutes)[ix] dont nous présentons une image de microscopie électronique à transmission (MET) en **Figure 2.5**. L'hypothèse de germination éclair (« germination soudaine ») semble bien confirmée par l'apparition d'une multitude de nanocristaux de très petite taille (quelques nanomètres) formant ainsi des particules primaires. On observe effectivement un très grand nombre de particules primaires, relativement monodispersées, qui sont agglomérées, formant ainsi des structures en « chou-fleur » de taille de plusieurs dizaines de nanomètre. Sur cette image, des particules primaires se sont agrégées en une plus grosse particule mettant ainsi en évidence le mécanisme d'auto-orientation/coalescence par les plans cristallins alignés qui traversent cette agglomération de particules.

[ix] Cette synthèse a été réalisée à 300 °C et 200 bar pendant 15 minutes dans l'objectif de mettre en évidence les mécanismes de croissance au cours de la synthèse solvothermale.

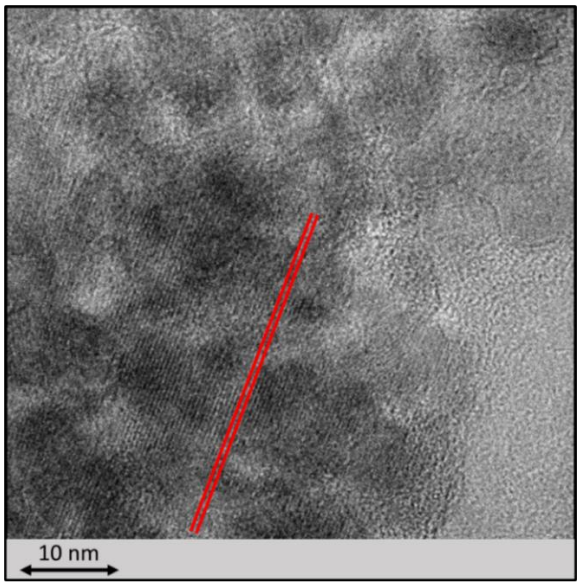


Figure 2.5 : Image MET d'une agglomération de particules primaires de YAG:Ce synthétisées par voie solvothermale modifiée de 15 minutes.

III.1.c. Effet des paramètres de synthèse sur la morphologie des nanoparticules

Ensuite, nous étudions les effets de différents paramètres (température, temps de réaction, concentration en précurseurs) en les variant séparément. La pression, déjà étudiée, est fixée à 200 bar. Afin d'observer les effets de chacun de ces paramètres, nous comparons les images MET de chaque synthèse à l'image MET d'une synthèse de référence. Les paramètres de la synthèse de référence sont fixés de la manière suivante : température de synthèse de 350 °C, 2h30 de temps de réaction, concentration en isopropoxyde d'aluminium de 0,09 mol/L. Une image de microscopie électronique en transmission (MET) d'un échantillon synthétisé dans de telles conditions est présentée en **Figure 2.6.a**.

Effet de la température de réaction

Au cours de cette étude, nous avons étudié l'influence de la température de réaction sur la morphologie des nanocristaux. En diminuant la température de synthèse, nous avons observé une diminution de la taille des nanocristaux de YAG:Ce. Par exemple, la synthèse de référence réalisée à 350 °C (**Figure 2.6.a**) donne des particules d'environ 23 nm de diamètre, tandis que la diminution de température de synthèse à 300 °C (**Figure 2.6.b**) conduit à une diminution de la taille des nanoparticules à 5 nm. La synthèse à 300 °C donne cependant des agglomérats bien plus larges qu'à plus haute température (autour de 60-70 nm).

L'augmentation de la température produit donc des nanocristaux moins sujets à l'agrégation bien que des agrégats soient encore observés. Cette augmentation de la taille des nanocristaux avec la température est cohérente avec le processus de croissance (cf. **Figure 1.14** chapitre 1). En effet, le processus de croissance, qui repose soit sur la diffusion des espèces soit sur la réactivité de surface, dépend de la température et est donc activé par la température [166]. A plus haute température, la coalescence des particules primaires, issus de l'étape de « germination soudaine » est donc accélérée et contient des particules bien mieux cristallisées.

Effet du temps de réaction

Pour le temps de réaction, t, l'ordre de grandeur classique pour la synthèse de nanocristaux de YAG:Ce par voie sovothermale est de 2 à 3 h. Nous avons pu observer qu'en augmentant le

temps de réaction de 2h30 (**Figure 2.6.a**) à 5h (**Figure 2.6.d**) la proportion d'agrégats est réduite au bénéfice de nanocristaux individuels de plus grande taille de 23 nm et 30 nm environ respectivement. Cette évolution avec le temps de réaction peut être expliquée par la croissance des nanocristaux par coalescence de particules primaires. A temps de réaction plus long, les plus gros nanocristaux continuent de croître au détriment de particules plus petites, moins stables, présentant une plus grande solubilité, qui tendent à disparaître (mécanisme classique de mûrissement d'Ostwald).

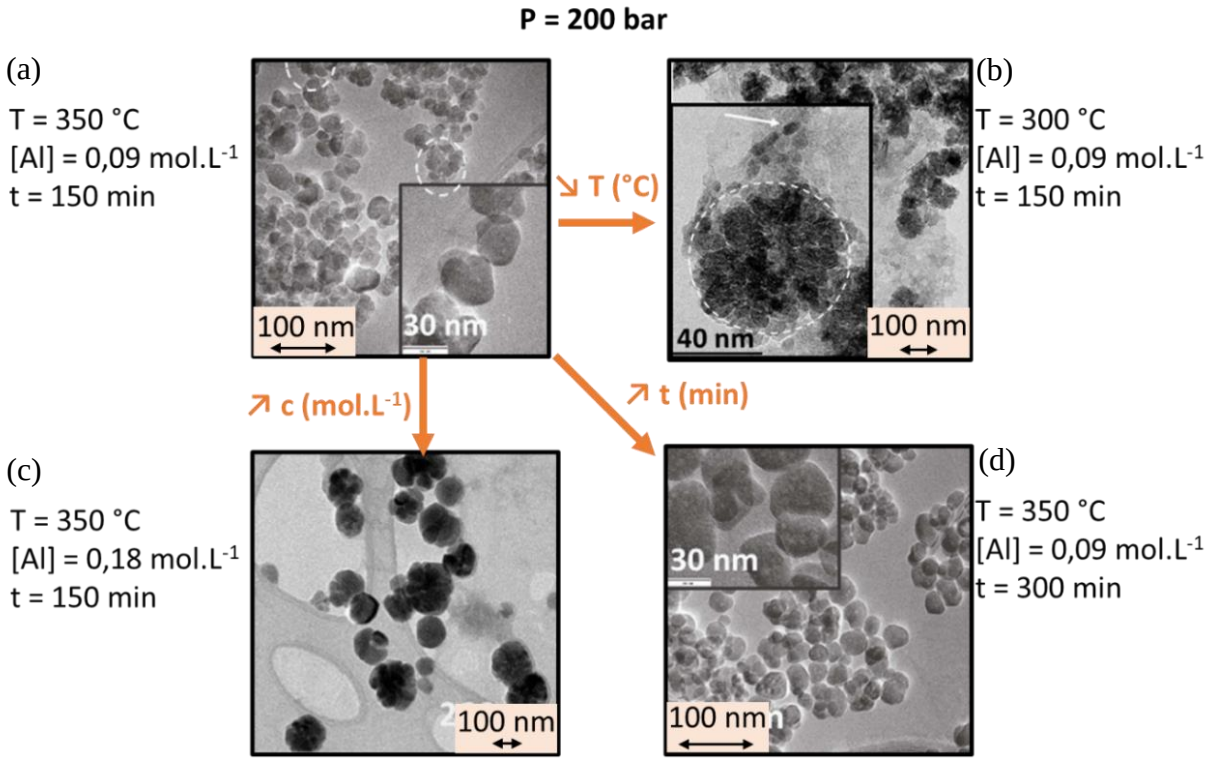


Figure 2.6 : Figure adaptée d'images MET disponibles dans la référence [96] en partant d'une synthèse type (a) puis en modifiant la température (b), la concentration en précurseurs (c) ou le temps de réaction (d).

Effet de la concentration en précurseurs

Puisque les précurseurs sont mélangés dans les proportions stœchiométriques, nous pouvons définir la concentration en précurseurs, c, sur la base d'un seul réactif, nous avons ainsi choisi la concentration en aluminium. Nous avons pu observer qu'augmenter la concentration en précurseurs permet d'augmenter la taille des nanocristaux et de diminuer la présence d'agrégats comme montré en exemple **Figure 2.6.a et .c** en passant d'une concentration en aluminium de 0,09 mol.L^{-1} **(a)** à 0,18 mol.L^{-1} **(c)**. Ces évolutions en fonction de la concentration en précurseurs peuvent être expliquées par les dominances relatives entre les mécanismes de germination et de croissance. A faible concentration, l'étape de germination domine entraînant de nombreux petits nanocristaux agrégés. Il n'y a alors qu'un unique éclair (*burst*) de germination à travers la réaction de précipitation de la formation de la phase YAG. Cette étape est alors suivie par une étape de croissance négligeable car les précurseurs ont été essentiellement consommés pendant l'étape de germination. A plus forte concentration en précurseurs, la croissance des nanocristaux est considérablement renforcée. Cette croissance par diffusion, agrégation auto-orientée et coalescence des particules primaires [167] conduit à la disparition progressive des agrégats et à la formation de nanocristaux individuels de grande taille et de haute qualité cristalline.

Cette étude a été réalisée dans un autoclave de petit volume pouvant contenir 0,5 mL de solution et donnant 10 mg par synthèse. Cet autoclave n'est donc pas adapté à la préparation de couches luminescentes pour l'éclairage, nécessitant des quantités de matière bien supérieures (de l'ordre du gramme) pour faire des études fondamentales sur les couches. Cependant, cette étude a servi de base pour développer une méthode de synthèse en autoclave grand volume. J'ai donc transposé ces résultats en utilisant un autoclave de 500 mL.

L'étude préliminaire à mes travaux de thèse sur la relation entre différents paramètres de synthèse (T, P, t, c) et la morphologie des nanoparticules/nanocristaux nous a permis de déterminer des conditions de synthèse par voie solvothermale pour favoriser la croissance de nanoparticules individuelles tout en respectant les caractéristiques propres à l'autoclave présenté par la suite en **Figure 2.7**.

III.2. Adaptation de la méthode solvothermale modifiée à un autoclave « grand volume »

III.2.a. Présentation de l'autoclave

L'autoclave utilisé est raccordé à une vanne permettant l'entrée contrôlée d'un gaz, généralement l'argon, et à une vanne de purge, ces deux vannes ayant été installées à l'Institut Néel par Rémy Bruyère du pôle X'Press (**Figure 2.7.a** et **.b**). L'autoclave est connecté à un manomètre électronique, ce qui permet de lire la pression dans l'autoclave pendant toute la synthèse (P_{max} = 250 bar). Le chauffage s'effectue grâce à une enceinte externe (T_{max} = 450°C).

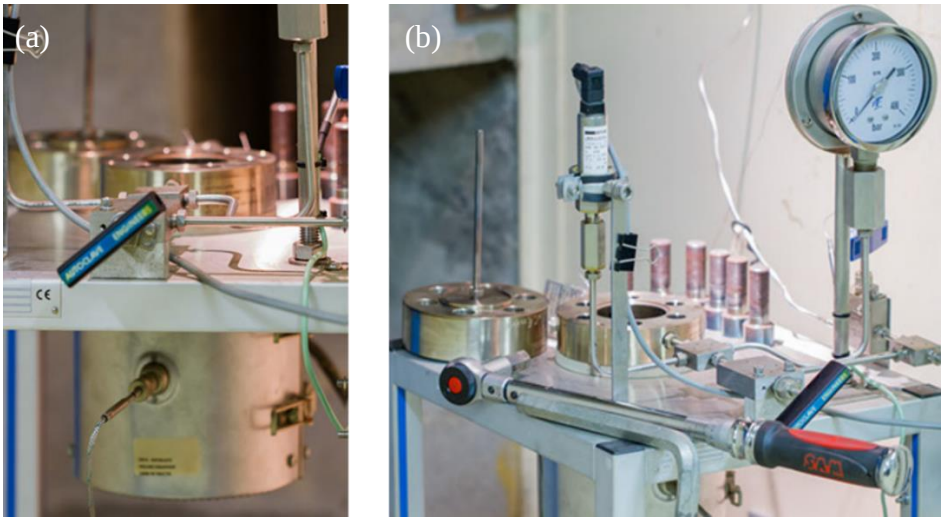


Figure 2.7 : Photo (a) de l'autoclave de 500 mL utilisé pour les synthèses sovothermales lors de ma thèse et (b) du système permettant le contrôle de la pression initiale.

Cet autoclave n'est pas aussi performant que l'autoclave « petit volume » présenté précédemment car la pression n'est ici pas fixe pendant la synthèse (il n'a pas de vanne de sortie contrôlée électroniquement). Cependant, il permet d'appliquer d'emblée une pression significative et de réaliser ensuite des synthèses à des pressions équivalentes à celles évaluées comme optimales lors de l'étude précédente (200 bar). Afin de réaliser des échantillons équivalents à ceux élaborés dans le petit autoclave précédent plus performant, nous définissons dans cet autoclave le temps de synthèse entre le moment où la température atteint 300 °C et le moment d'arrêt de la synthèse (plateau de température). Concrètement, en appliquant une

pression initiale de 60 bar et un coefficient de remplissage de 0,2, nous avons montré que la pression atteint ≈ 200 bar en fin de synthèse après 45 minutes de montée en température et 2h30 de temps de synthèse (**Figure 2.8**). De plus, il permet de produire de plus grandes quantités de nanocristaux de YAG:Ce. Ces grandes quantités (≈ 3 g dans nos conditions de synthèse) permettent de réaliser un plus grand nombre de caractérisations et d'envisager des mises en forme diverses pour la réalisation de diodes blanches.

III.2.b. Protocole de synthèse

Le protocole de la synthèse solvothermale modifiée de nanocristaux de YAG dopés à x mol.% en cérium : $Y_{3(1-x)}Ce_{3x}Al_5O_{12}$ est expliqué ci-dessous. 18 mmol d'isopropoxyde d'aluminium ($C_9H_{21}AlO_3$) sont mélangés dans les proportions stœchiométriques avec des acétates d'yttrium ($C_6H_9O_6Y$, $4H_2O$) et de cérium ($C_6H_9O_6Ce$, $2H_2O$) selon le taux de dopage en cérium compris entre 0,5 mol.% (*i.e.* $Y_{2,985}Ce_{0,015}Al_5O_{12}$) et 12 mol.% ($Y_{2,64}Ce_{0,36}Al_5O_{12}$). Les différents précurseurs sont mélangés dans 100 mL de 1,4-butanediol pendant 2 jours. Lorsque le mélange est homogène, cette solution initiale est transférée dans un autoclave de 500 mL. L'autoclave est purgé 3 fois à l'argon (introduit jusqu'à 50 bar) afin de limiter tout résidu d'oxygène et éviter l'oxydation du Ce^{3+} en Ce^{4+}. L'autoclave est ensuite rempli d'argon avec une pression initiale fixée à 60 bar et va progressivement augmenter avec le chauffage. L'autoclave est porté à environ 300°C. Les courbes typiques de montées en température et en pression sont présentées en **Figure 2.8**. Après avoir atteint la température de consigne de 300 °C en environ 45 minutes, le milieu réactionnel atteint progressivement 320 °C par inertie en 2h30. En 2h30, la pression augmente jusqu'à 190 bar. La pression autogénérée provient alors de la vaporisation et décomposition partielle du 1,4-butanediol en tétrahydrofurane et eau à partir de 250 °C et 180 bar pendant la synthèse [142,168]. De plus, la décomposition partielle des précurseurs organiques participe également à la génération de pression pendant la synthèse [169,170,171]. Après descente en température et pression, une suspension et un précipité jaune sont récupérés dans l'autoclave. L'ensemble est lavé 3 fois à l'éthanol par centrifugation (7830 tr/min pendant 15 min). Les nanopoudres ainsi obtenues peuvent être séchées pour des analyses (DRX, iQY, XANES) à 100 °C sous air dans une étuve pendant 1h ou conservées en solutions alcooliques pour des dépôts par voie liquide (Chapitre 4) ou fonctionnalisation ultérieures (Chapitre 5). Une partie de chaque poudre de nanoparticules a ensuite été recuite à 1000 °C sous air pendant 12 h pour des études complémentaires sur la structure des nanoparticules de YAG:Ce.

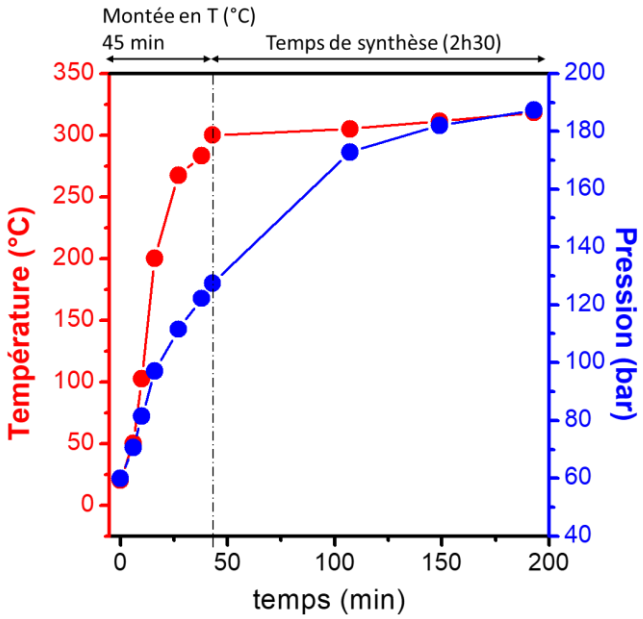


Figure 2.8 : Exemple d'une courbe de montée en température (rouge) et de montée en pression (bleu) lors de la synthèse solvothermale modifiée.

J'ai transféré le protocole solvothermal initialement étudié en autoclave petit volume à un autoclave de 500 mL dans l'objectif d'obtenir des quantités de YAG:Ce de l'ordre de plusieurs grammes. L'autoclave utilisé pour cette adaptation est moins performant puisqu'il ne permet pas le contrôle de la pression tout au long de la synthèse, mais il permet néanmoins de recréer en fin de synthèse des conditions similaires à la voie solvothermale optimisée établie dans notre étude précédente [96]. Dans la suite, les échantillons ont été synthétisés selon le protocole décrit ci-dessus, sauf si spécifié différemment.

En utilisant ce protocole, nous avons étudié l'effet du dopage en cérium, qui est présenté ci-dessous. L'étude détaillée du processus de nanocristallisation, par l'étude du solvant et d'un bullage gazeux, sera présentée dans le chapitre suivant.

IV) Optimisation du taux de dopage en cérium dans les nanocristaux de YAG

Dans cette partie, nous avons optimisé la luminescence des nanocristaux de YAG:Ce synthétisés par la voie solvothermale modifiée présentée ci-dessus. Pour cela, nous avons cherché un compromis entre l'intensité de la luminescence augmentée par la concentration en Ce^{3+} dans la matrice (augmentation du nombre de centres émetteurs) et le rendement interne, iQY. En effet, une trop grande concentration en Ce^{3+} mène à des désexcitations non radiatives par transferts d'énergie entre ions Ce^{3+}, entraînant une diminution de l'intensité de luminescence et une baisse d'iQY. Différents échantillons ont été synthétisés par voie solvothermale modifiée contenant différentes concentrations en Ce^{3+} ($0,5 \leq x \leq 12$ mol.%). Ils sont notés par la suite : YAG:x%Ce. L'étude de leur structure et morphologie est présentée ci-dessous, ainsi que leurs propriétés optiques.

IV.1. Taux d'insertion des ions cérium dans la matrice YAG

IV.1.a. Diffraction des rayons X

Les poudres de nanoparticules obtenues par voie solvothermale modifiée contenant différentes concentrations en Ce^{3+} ont été séchées afin d'enregistrer leurs diffractogrammes de RX (DRX). Ces DRX ont été enregistrés sur un diffractomètre Siemens D8 Advance à la longueur d'onde K_α du cuivre (1,54056 Å). Les DRX des échantillons avec différents taux de dopage sont présentés en **Figure 2.9.a**. Ils ont été enregistrés pour 2Θ compris entre 16 et 90 ° avec un pas de 0,005 ° et 1 s de temps d'acquisition. Les poudres sont tassées et aplanies (dans le plan de diffraction) sur un porte-échantillon en silicium évidé. Les paramètres de maille, les longueurs de cohérence et les contraintes ont été déterminées en utilisant la méthode d'affinement de *Le Bail* [172] des DRX à l'aide du logiciel *Fullprof* [173]. La méthode de Le Bail présente également l'avantage de vérifier la pureté de la phase. Pour cette méthode, la cellule unitaire (maille cristallographique) et le groupe spatial de l'échantillon doivent être prédéterminés car ils sont inclus dans la technique d'ajustement. L'algorithme consiste à affiner la cellule unitaire, les paramètres du profil de raies de diffraction et leurs intensités pour qu'ils correspondent au modèle de diffraction sur poudre mesuré.
Nous présentons ici un exemple d'affinement de Le Bail sur un échantillon de YAG:12%Ce (**Figure 2.9.b**), qui montre que cet échantillon contient exclusivement la phase YAG. Quel que soit le taux de dopage, les affinements de Le Bail nous donnent une phase pure de YAG sans impuretés cristallisées, dans la gamme de sensibilité de la technique de diffraction. Ainsi, contrairement au YAG monocristallin ou micronique obtenu par des techniques de synthèse à haute température dans lesquels la solubilité du cérium est limitée à 3 mol.%, les nanoparticules de YAG synthétisées par voie solvothermale peuvent incorporer une fraction de cérium plus importante (> 12 mol.%).

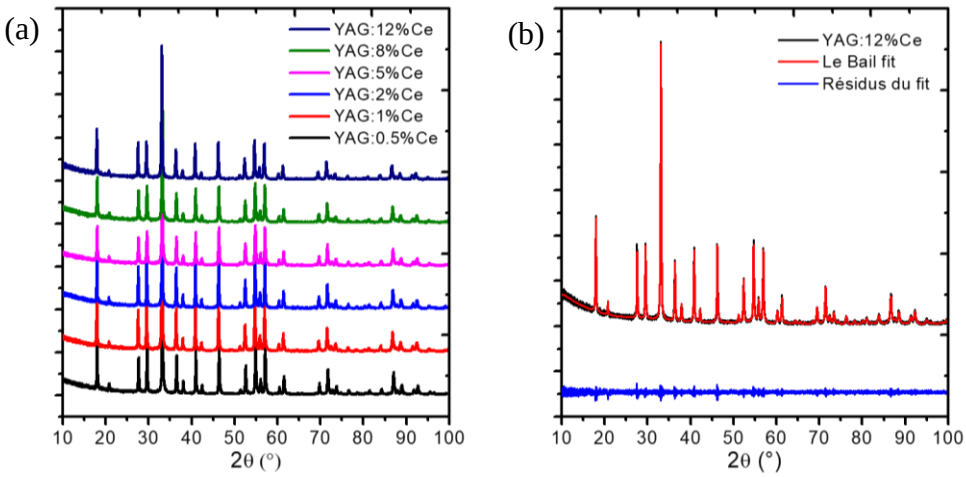


Figure 2.9 : (a) DRX d'échantillons synthétisés avec différents taux de dopage en cérium compris entre 0,5 % et 12 % ; (b) Exemple d'un affinement de Le Bail (rouge) du DRX correspondant à l'échantillon de YAG:12%Ce (noir) et le résidus de l'affinement (bleu).
Afin de mieux appréhender la structure de ces particules (présence de clusters de cérium, démixtion à petite échelle), nous avons effectué un recuit sous air à 1000°C pendant 12 heures et comparé la structure des particules juste après synthèse (non recuites) à celle des particules recuites.

Les paramètres de mailles déduits des affinements de Le Bail des échantillons non recuits et recuits sont présentés en **Figure 2.10.a**. Les paramètres de maille des échantillons non recuits

sont compris entre 12,050 et 12,097 Å, des valeurs bien plus grandes que le paramètre de maille des cristaux massifs de YAG:Ce qui est d'environ 12,012 Å [33]. Un paramètre de maille élevé pour des nanocristaux a déjà été observé dans la littérature, notamment pour la synthèse solvothermale [95,140,141]. Cette valeur élevée suggère la présence de contraintes internes résultant probablement de la coalescence de plusieurs grains formant des particules de plus grandes dimensions. Ces contraintes seraient alors dues au mécanisme de croissance solvothermale consistant en l'agrégation auto-orientée suivie de la coalescence de particules primaires (cf. Section II.2.c. du chapitre 1) [136]. Après recuit, le paramètre de maille diminue pour être compris entre 12,018 et 12,026 Å, valeurs qui se rapprochent du paramètre de maille de cristaux massifs de YAG:Ce (voir **Figure 2.10.a**). Cette diminution du paramètre de maille correspond au relâchement des contraintes à haute température. La diminution du paramètre de maille à haute température est cohérente avec ce qui est observé dans la littérature [141, 174]. Les affinements de Le Bail nous ont permis d'extraire les contraintes de chaque échantillon. Nous n'avons pas observé de tendances particulières en fonction de la concentration en cérium, probablement dû à l'incertitude sur la mesure (2-3 ‰). Nous avons cependant pu voir une évolution d'une contrainte de 7 $\pm$ 3 ‰ pour des échantillons non recuits à 3 $\pm$ 2 ‰ après recuit, cohérente avec l'évolution du paramètre de maille après recuit.

En étudiant les paramètres de maille des échantillons non recuits (**Figure 2.10.a)**, nous avons noté que le paramètre de maille augmente avec la concentration en cérium sur toute la gamme étudiée. L'évolution linéaire du paramètre de maille signifie qu'il suit la loi de Végard [175,176]. En effet, la loi de Végard correspond à une dépendance linéaire entre le paramètre de maille et les concentrations des constituants de la structure cristalline, dans le cas d'une solution solide. Si les paramètres de maille suivent la loi de Végard en fonction de la concentration en cérium, cela signifie que le cérium se substitue à l'yttrium dans la maille YAG. L'évolution des paramètres de maille en fonction de la concentration en cérium est donc un signe que les ions cérium s'incorporent de manière homogène dans la matrice cristalline de YAG (solution solide), quel que soit le taux de dopage. Ceci est cohérent avec l'absence de phase parasite d'oxyde de cérium observée sur les DRX des nanopoudres (**Figure 2.9.a**). L'expansion de la maille avec la concentration en Ce^{3+} est alors cohérente avec une augmentation de quantité de cérium dans la maille puisque les rayons ioniques du Ce^{3+} et de l'Y^{3+} sont respectivement 1,143 Å et 1,019 Å [177].

Comme évoqué précédemment, le recuit à haute température donne des paramètres de maille qui se rapprochent du paramètre de maille de cristaux massifs de YAG:Ce ou de poudres microniques. Les recuits à haute température sont utilisés afin de mieux cristalliser les cristaux contenant alors moins de défauts et donc moins de contraintes. Le recuit à haute température favorise également la diffusion des espèces et conduit généralement à une meilleure homogénéité chimique. Une évolution similaire du paramètre de maille est observée pour les échantillons recuits contenant entre 0,5 et 2 % de cérium et pour les échantillons non recuits (**Figure 2.10.a**). Cette évolution confirme donc que les échantillons contenants entre 0,5 et 2 % Ce suivent bien la loi de Végard. La majorité du Ce^{3+} est donc substituée à l'Y^{3+} dans cette gamme de concentration. Cependant, à partir de 2 % en Ce^{3+}, le paramètre de maille reste constant pour les échantillons recuits, autour de 12,029 Å. Ceci signifie donc que, après recuit, seuls 2 % de cérium sont effectivement incorporés dans la matrice YAG. Cette limite est cohérente avec les résultats obtenus sur les poudres microniques, synthétisées à haute température avec une limite à 3 % Ce pour des poudres de YAG:Ce microniques synthétisées par voie solide [33]. A partir de l'échantillon contenant 5 % Ce, les nanopoudres de YAG:Ce recuites montrent l'apparition de pics à 2Θ = 28,6 ° et 47,5 ° (**Figure 2.10.b**), correspondant aux pics du CeO_2 [104,178]. Sur la **Figure 2.10.b** présentant une partie des diagrammes DRX

avant et après recuit, les pics de diffraction du CeO_2 sont signalés par des pointillés noirs. L'apparition de ces pics après recuit signifie que le recuit induit bien une diffusion des espèces et conduit à la démixtion des ions cérium, formant ainsi la phase parasite CeO_2. Les recuits à haute température favorisent donc la ségrégation des ions cérium et leur oxydation. La formation d'oxyde de cérium CeO_2 pour des poudres de YAG à haute concentration en cérium a déjà été observée dans des poudres préparées par diverses méthodes de synthèse (combustion, pyrolyse par flamme, pyrolyse d'aérosol) [104,179,180], impliquant des hautes températures de synthèse ou des recuits.

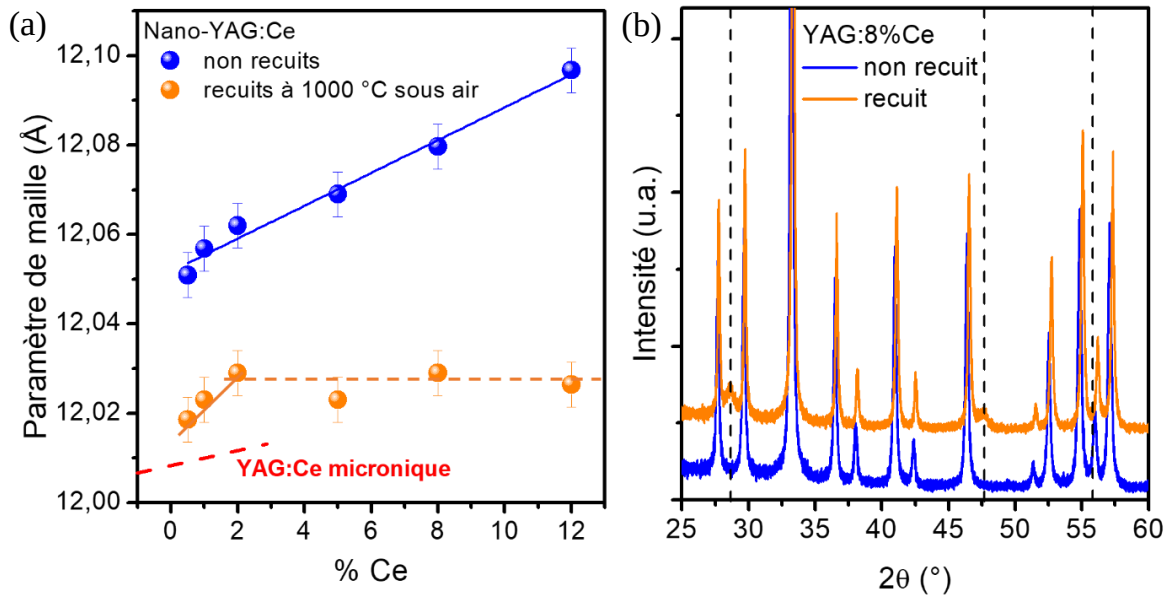


Figure 2.10 : (a) Paramètres de maille (erreurs estimées à +/- 0,005 Å) déduits des affinements de Le Bail des DRX et (b) Comparaison de DRX de YAG:8%Ce non recuit et recuit. Les raies de diffraction du CeO_2 sont signalés par des traits noirs à 2Θ = 28,5°, 47,5° et 56,6° : positions données dans la littérature [181]. Le dernier pic n'est pas visible sur les DRX du YAG:Ce car il se superpose avec les pics de DRX de la phase YAG.

Ainsi, la synthèse solvothermale modifiée du YAG permet d'incorporer des ions cérium en grande quantité dans la matrice YAG : au moins 12 mol.%, mais conduit à des particules comportant des contraintes internes. Par un recuit à haute température (1000°C pendant 12h), ces contraintes s'amenuisent. En parallèle, ce recuit conduit à la formation d'une phase riche en cérium CeO_2, et à un taux maximal de dispersion en cérium de 2%, limite de solution solide en cohérence avec la limite de solubilité habituellement obtenue pour des synthèses à haute température de poudres microniques [33].

IV.1.b. Analyse chimique élémentaire

Créalins, un laboratoire d'analyses chimiques, a effectué la quantification du cérium par rapport à l'yttrium sur nos échantillons, pour chaque taux de dopage en cérium. Ces analyses chimiques ont été réalisées par spectroscopie de masse à plasma à couplage inductif ou ICP-MS (*Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry)*. Les résultats obtenus sont présentés dans la **Table 2.1**.

Echantillon (composition théorique initialement introduite en solution)	% molaire de Ce par rapport à l'Y (±0,1%)	Coefficient de partage k (±0,1)
YAG:0,5%Ce	0,7 %	1,4
YAG:1%Ce	1,3 %	1,3
YAG:2%Ce	2,8%	1,4
YAG:5%Ce	7,5 %	1,5
YAG:8%Ce	11,7 %	1,5
YAG:12%Ce	17 %	1,4

Table 2.1 : Pourcentages molaires de cérium par rapport à l'yttrium dans chaque échantillon de YAG:Ce synthétisé par voie solvothermale modifiée et le coefficient de partage correspondant à la concentration en cérium expérimentale divisée par celle théorique.

Ces analyses confirment que les échantillons contiennent une large proportion d'ions cérium. Pour tous les échantillons, la proportion d'ions cérium est supérieure à la concentration théorique initialement introduite en solution. Ce résultat montre clairement que la synthèse solvothermale favorise l'insertion de cérium dans les nanocristaux de YAG. En effet, on obtient une solution solide sur une large domaine de composition, au-delà de 17 % molaire en cérium, avec un coefficient de partage, *k*, qui est le rapport du taux de cérium dans les nanocristaux divisé par le taux de cérium dans les solutions initiales. Ce coefficient de partage est relativement constant autour de 1,4 quelle que soit la concentration en cérium entre 0,6 et 17 mol.% (**Table 2.1**). L'insertion du cérium est donc favorisée par comparaison à d'autres méthodes de synthèse. Par exemple, pour la synthèse de cristaux massifs par Czochralski ou par gradient thermique, le coefficient de partage est d'environ 0,08 [182,183]. Ce coefficient de partage, différent de 1, est généralement observé dans le cas de dopages, et donc de solutions solides (dans notre cas $Y_{3(1-x)}Ce_{3x}Al_5O_{12}$) élaborées par cristallisation en solution. Le coefficient k peut être inférieur ou supérieur à 1 et dépend de différents paramètres tels que la cinétique de cristallisation, la séparation des ions en solution (spéciations des ions Y^{3+} et Ce^{3+}), les propriétés cristallochimiques des ions considérés (rayon et charge ionique), etc. [184]. La cinétique rapide de cristallisation par méthode solvothermale mais aussi une meilleure disponibilité et diffusion des ions Ce^{3+} par rapport aux ions Y^{3+} à l'interface nanocristal – solution doivent expliquer pourquoi l'insertion du cérium est ainsi favorisée dans les nanocristaux de YAG dans la méthode solvothermale. Par ailleurs, de manière générale, les rayons ioniques, charges et affinités chimiques similaires entre les ions Ce^{3+} et Y^{3+} favorisent la substitution des ions Y^{3+} par les ions Ce^{3+}.

Ces analyses élémentaires montrent que dans les particules issues de la synthèse solvothermale, tout le cérium introduit initialement dans la solution est incorporé aux particules. Grâce aux mesures par DRX et d'ICP-MS, nous avons montré que, dans les particules non recuites, ces ions cérium sont incorporés dans la matrice YAG, jusqu'à au moins 17 mol.%. Le coefficient de partage est de ≈1,4 impliquant qu'on insère significativement plus de Ce. Dans les échantillons recuits, il y a une ségrégation de ces ions avec la formation d'une phase parasite au-delà de 2,8 mol.%, ce qui est compatible avec les résultats obtenus sur des poudres issues d'un chauffage (900°C) [179,180]. A noter que les ions cérium sont introduits à l'état de valence 3+ dans le mélange réactionnel mais, comme nous le verrons par la suite, ces ions peuvent s'oxyder en Ce^{4+}, espèce non luminescente. Nous y reviendrons en détail au paragraphe IV.5. Lors de recuit sous air, l'oxydation partielle des ions Ce^{3+} en Ce^{4+} diminue la limite de solubilité puisque le rayon ionique des ions Ce^{4+} est supérieur à celui du Ce^{3+}. Ceci conduit à une

ségrégation chimique et à la cristallisation d'une phase parasite, le CeO_2, observé par mesure DRX. Dans la suite nous ne considérerons plus que les échantillons non recuits. Nous garderons les notations de compositions réelles des échantillons correspondant aux mesures d'ICP-MS. Par exemple, l'échantillon noté auparavant YAG:2%Ce, sera ensuite noté YAG:2,8%Ce.

IV.2. Morphologie des nanoparticules synthétisées par voie solvothermale modifiée

Les **Figures 2.11.a** et **b** présentent des images MET de nanoparticules de YAG:2,8%Ce non recuites, représentatives de la morphologie observée pour tous les taux de dopage étudiés. Les particules sont déposées sur des grilles en cuivre à membrane de carbone à partir d'une solution de nanocristaux dispersés dans l'éthanol (les échantillons n'ont pas été séchés au préalable). Les nanoparticules synthétisées par voie solvothermale modifiée font 28 nm $\pm$ 9 nm de diamètre, comme déterminé par l'histogramme des tailles obtenues par analyse d'une centaine de particules (**Figure 2.11.d**). Nous observons une légère agrégation des nanoparticules, qui peut être due, au moins partiellement, à la méthode de dépôt des particules sur la grille MET. Il est cependant principalement observé des particules individuelles avec une étroite distribution en taille. Nous n'observons pas de morphologie type « choux-fleurs », classiquement observée dans la littérature pour les nanoparticules de YAG:Ce synthétisées par voie solvothermale (cf. Chapitre 1 section II.2.a. et II.2.c.). Les nanoparticules ici synthétisées sont très bien cristallisées avec des plans cristallins visibles traversant certaines particules (**Figure 2.11.b**). En effet, en réalisant la transformée de Fourier sur la particule, zone entourée de rouge, nous observons le cliché de diffraction de la particule caractéristique d'une particule monocristalline. Nous observons même l'apparition de facettes sur certaines d'entre elles (**Figure 2.11.b**). Cette haute cristallinité des nanocristaux de YAG:Ce sans recuit a été confirmée par image MET à haute résolution présentée en **Figure 2.11.c** (image enregistrée sur un HR-MET, Titan, du CEA dans le cadre d'un proposal METSA[x]) avec visibilité des rangées d'atomes alignées de manière représentative des symétries de la maille cubique du YAG. Ces observations montrent que le processus de synthèse solvothermal modifié dans l'autoclave grand volume conduit à des nanocristaux de YAG:Ce de très bonne qualité cristalline.

Nous avons également calculé les longueurs de cohérence par les affinements de Le Bail des DRX sur poudre. Il n'y a pas d'évolution de la longueur de cohérence en fonction de la concentration en cérium. Les longueurs de cohérence moyennes obtenues sont de 42 $\pm$ 5 nm. La différence entre le diamètre ($\approx$ 28 nm) et la longueur de cohérence ($\approx$ 42 nm) est caractéristique du mécanisme de croissance des particules par voie solvothermale. L'agrégation et l'auto-orientation des particules primaires (qui favorise ensuite leur coalescence) donnent un domaine cristallin observable au DRX supérieur à la taille des particules individuelles observées au MET. Ce phénomène a été notamment clairement observé lors d'une courte synthèse de 15 minutes, avec des plans cristallins traversant un groupement de particules primaires, précédemment présentée en section III.1.b.

[x] Le METSA (Microscopie Electronique en Transmission et Sonde Atomique) est une plateforme de plusieurs MET mutualisés au niveau national fonctionnant par le biais de 2 appels à projets annuels.

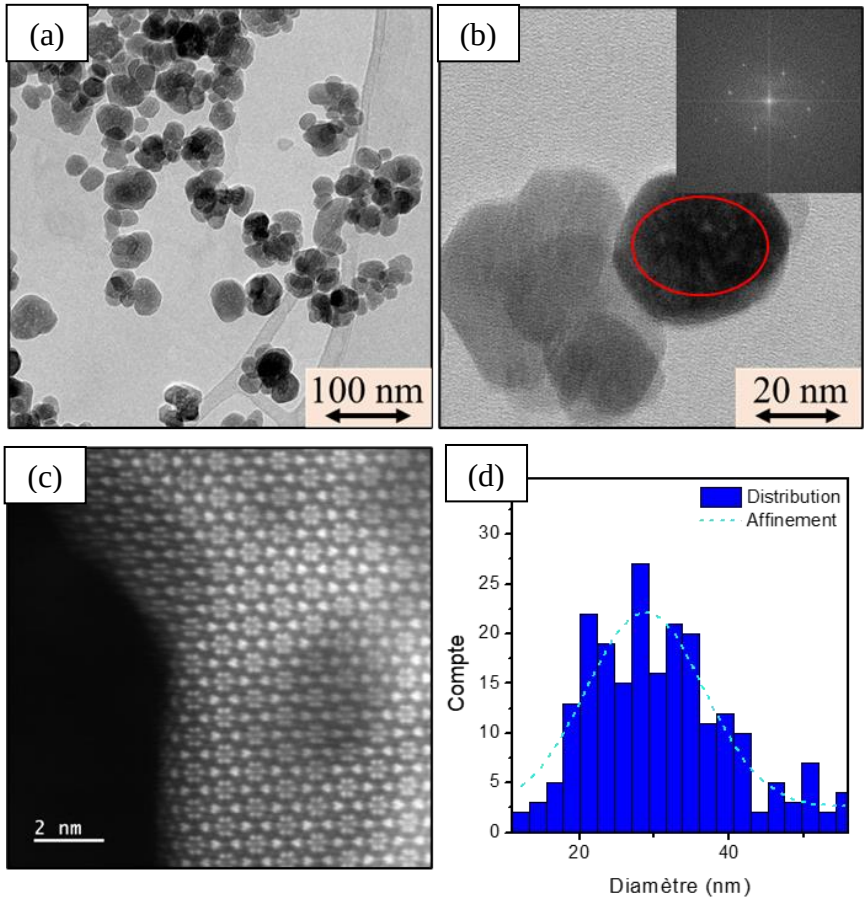


Figure 2.11 : (a) Image MET de nanoparticules de YAG:2,8%Ce synthétisées par voie solvothermale modifiée et (b) image à plus fort grossissement avec, en encart, la transformée de Fourier des plans cristallins observés dans la particule cerclée de rouge. (c) Image de MET haute résolution réalisée au CEA d'un échantillon non recuit de YAG:1,3%Ce ; (d) Distributions en taille des nanoparticules de YAG:2,8%Ce non recuites (bleu) avec sa distribution gaussienne.

On peut noter l'inhomogénéité de contraste au sein des nanoparticules. Ces contrastes peuvent être dus à des inhomogénéités de composition chimique ou d'épaisseur puisque nous travaillons en champ clair. Nous pensons qu'il s'agit ici d'une différence d'épaisseur indiquant la présence de pores. Cette morphologie peut alors être expliquée par le mécanisme de croissance consistant en la coalescence de petites particules primaires formant de plus larges nanocristaux résultant en la formation de cavités/pores résiduels [150]. Cette coalescence de particules initiales plus petites est favorisée par le mécanisme d'agrégation auto-orienté des particules primaires [136]. En effet, l'orientation cristallographique relative entre les grains agrégés est de première importance pour leur coalescence car l'énergie de surface associée aux limites des grains dépend de désorientation des grains [185]. Un faible degré de désorientation des grains est associé à une faible énergie aux limites des grains, ce qui favorise la coalescence. Cette hypothèse est étayée par l'image de microscopie électronique à balayage (MEB) présentée en **Figure 2.12** pour de la poudre de YAG:2,8%Ce. Quelques particules de morphologie choux-fleurs montrent en effet une coalescence avancée laissant présager l'encapsulation de pores internes.

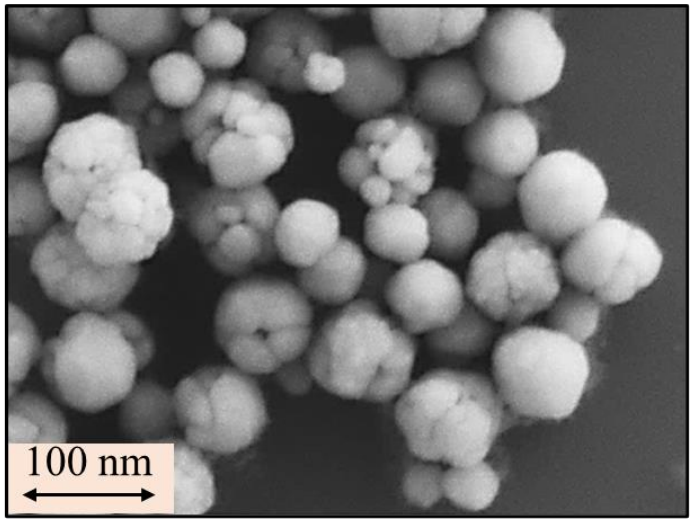


Figure 2.12 : Image MEB de nanoparticules de YAG:2,8%Ce synthétisées par voie solvothermale modifiée.

La méthode solvothermale modifiée avec application d'une pression initiale externe nous a permis d'élaborer des nanoparticules de YAG:Ce de bonne qualité cristalline sans nécessité de traitement thermique supplémentaire. Nous observons tout de même des contrastes dans les particules, qui pourraient être dus à la présence de pores suite au mécanisme de croissance par agrégation, auto-orientation et coalescence des particules primaires issues de l'étape de germination soudaine.

IV.3. Caractérisation de la surface des particules

Les propriétés de photoluminescence de nanoparticules sont fortement corrélées à la présence de groupes de surface organiques ou hydroxyle qui sont responsables de désexcitation non radiatives. Afin de caractériser la surface des nanoparticules de YAG:Ce, nous les avons caractérisées par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR, *Fourier Transform InfraRed*). Les mesures sont réalisées sur des pastilles composées de KBr et de 2 % en masse de poudre de YAG:Ce. Nous étudions le spectre FTIR normalisé d'un échantillon de YAG:1,3%Ce qui est représentatif de l'ensemble des échantillons de nanocristaux de YAG:Ce en **Figure 2.13**. En effet, nous n'avons observé aucune différence dans les spectres FTIR en fonction de la concentration en cérium. Ceci est cohérent avec le fait que la structure cristalline des nanoparticules est identique à celle du YAG quelle que soit la concentration en cérium.

Nous avons indexé les pics observés sur les spectres FTIR (**Table 2.2**). Les déterminations des différents pics FTIR sont basées sur les études antérieures suivantes : [48,128,140,186,187].

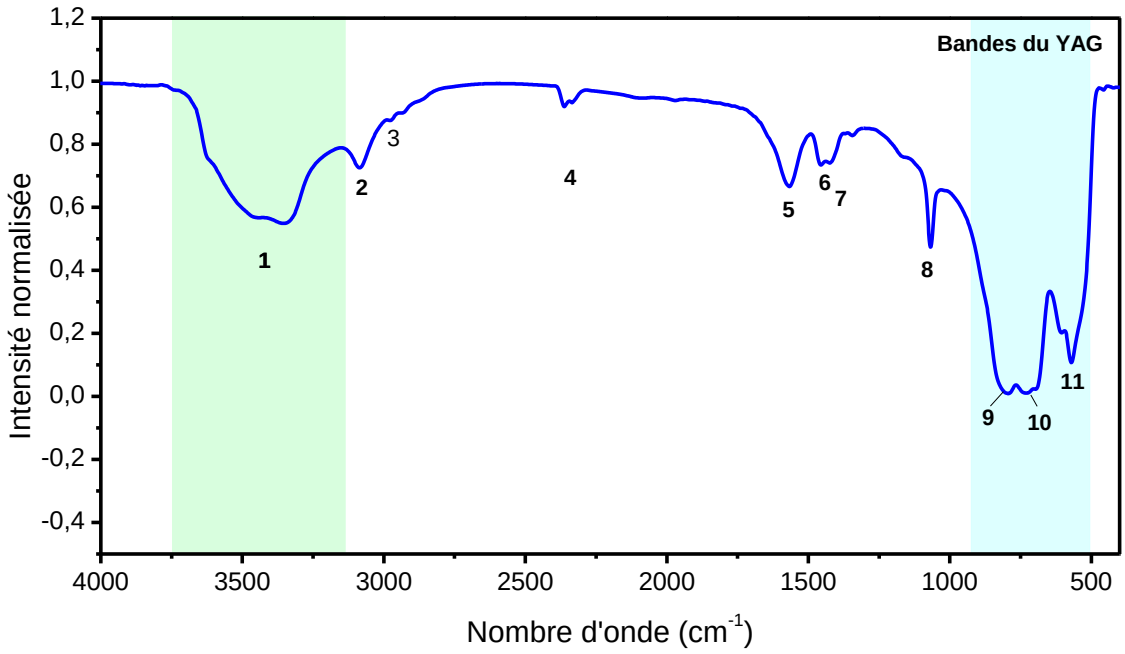


Figure 2.13 : spectres FTIR d'un échantillon de YAG:1,3%Ce non recuit (bleu) et recuit.

Numéro	Nombre d'onde (cm^{-1})	Espèces et type de vibration
1	3660 → 3210	OH : élongation
2	3085	CH : élongation
3	2975, 2930	CH : élongation
4	2340	CO_2 : élongation asymétrique (pic dû à la mesure)
5	1568	COO^- : élongation asymétrique
6	1456 1421	CH_2 : flexion symétrique COO^- : élongation symétrique
7	1383	CH2 : agitation hors du plan
8	1066	C-O : élongation
9	796	Al-O : élongation dans AlO_4
10	725 696	Y-O : élongation Al-O : élongation
11	570	Y-O : élongation

Table 2.2 : Indexation des spectres FTIR présentés en Figure 2.13

L'indexation des pics des spectres FTIR met en évidence la présence de fonctions hydroxyles OH à la surface des nanoparticules due au 1,4-butanediol utilisé lors de la synthèse (pic 1). D'autres pics peuvent être attribués à des liaisons des molécules de butanediol adsorbées à la surface des nanoparticules, tels que les pics 2 et 8 respectivement attribués à des C-H et C-O. Ces molécules provenant de la synthèse solvothermale dans le 1,4-butanediol sont classiquement observées dans la littérature [48,138]. Kasuya *et al.* [138] montrent que les molécules organiques adsorbées à la surface des nanoparticules de YAG seraient susceptibles

de passiver les défauts de surface. Vorsthove *et al*. [137] suggèrent que cette couche de 1,4-butanediol adsorbée à la surface des nanoparticules serait responsable de la forte agglomération des nanoparticules et donc de la morphologie de type choux-fleurs généralement observée lors de synthèse solvothermale classique.
D'autre part, les bandes d'absorption observées à 1568 cm^{-1} et 1421 cm^{-1} (pics 5 et 6) sont ici attribuées à des vibrations d'élongation des fonctions COO^- coordonnés avec des ions métalliques (Y^{3+} ou Ce^{3+}) [188]. Ces groupes sont liés à l'utilisation d'acétates lors de la synthèse solvothermale (cf. mécanismes de synthèse chapitre 1 section II.2.b.). Les bandes relativement larges observées entre 800 et 570 cm^{-1} correspondent aux vibrations des liens M-O (avec M= Y, Al ou Ce) [189].

Les spectres de FTIR mettent en évidence la présence de fonctions organiques provenant du 1,4-butanediol adsorbé à la surface des nanoparticules de YAG:Ce. Ces molécules en surface assurent la stabilité des nanocristaux dans l'éthanol et peuvent donc être considérés comme un avantage dans un premier temps pour disposer de dispersions colloïdales. Cependant, pour le développement de luminophores, les particules étant soumises à un chauffage (comme c'est le cas lors du fonctionnement des LED blanches qui, en fonctionnement à haute puissance, peuvent atteindre une température de 300°C [64]), cette couche organique devra être éliminée pour éviter toute dégradation à long terme. Nous avons d'ailleurs vérifié en **Annexe B** que cette dégradation, avec la formation de sous-produits carbonés, est néfaste pour les propriétés optiques des particules.

IV.4. Etude des propriétés optiques

IV.4.a. Spectres de photoluminescence (PL) et iQY

En chapitre 1 (Section I.3.b.) nous avons présenté le spectre de luminescence d'une poudre micronique de YAG:Ce. Tout comme les particules microniques de YAG:Ce, les nanocristaux peuvent être excités dans le bleu et réémettre dans le jaune. Les spectres de luminescence d'excitation (pour λ_{em} = 550 nm) et d'émission (pour λ_{ex} = 457 nm) des nanoparticules de YAG:Ce dispersées dans de l'éthanol avec différentes concentrations en cérium sont présentés en **Figure 2.14.a**. Pour plus de clarté, en **Figure 2.14.b** sont reportés les longueurs d'onde correspondant au maximum d'émission ainsi que les maxima d'intensité pour chaque taux de dopage en cérium[xi].

Comme vu au chapitre 1 (**Figure 1.7**) pour les spectres de PL du YAG:Ce, la bande d'excitation correspondant à la transition électronique entre l'état fondamental des ions Ce^{3+} et l'état excité $5d(^2A_1g)$ est centrée autour de 457 nm. La bande d'émission correspondante est centrée autour de 550 nm. A noter que, comme les spectres sont enregistrés sur des solutions de nanoparticules diluées dans l'éthanol (c = 1 mg/mL), les intensités mesurées pour tous les échantillons sont relativement faibles. Ainsi, seules les transitions principales sont visibles.

[xi] La comparaison des intensités de luminescence de poudres est très délicate car l'intensité récupérée sur le détecteur dépend de la quantité de poudre analysée et de la taille des grains. C'est pourquoi, les mesures d'intensité de luminescence sur des solutions diluées de nanoparticules dispersées colloïdalement sont bien plus pertinentes (**Figure 2.14**). En parallèle nous avons tout de même réalisé des mesures sur poudre en fonction de la concentration en cérium (**Figure 2.15**) en faisant attention à la mise en forme : poudre tassée de manière identique, et particules de même taille. Des évolutions similaires ont été observées dans les deux cas.

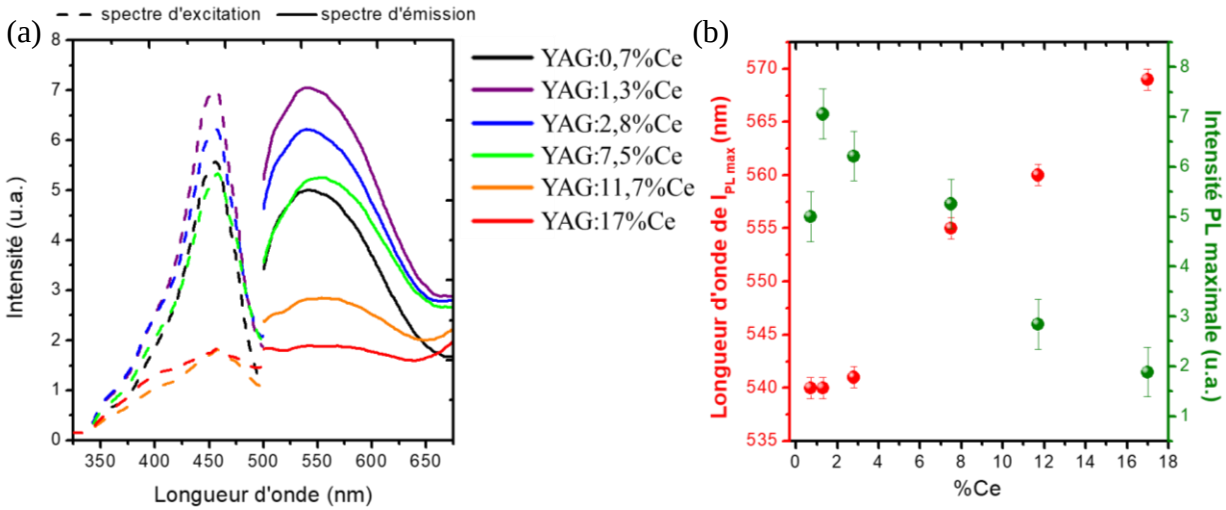


Figure 2.14 : (a) Spectres de photoluminescence d'excitation (λ_{em} = 550 nm) et d'émission (λ_{ex} = 457 nm) de suspension dans l'éthanol de nanoparticules synthétisées par voie solvothermale modifiée avec des taux de dopage en cérium compris entre 0,6% et 17% ; (b) Longueurs d'onde correspondant au maximum d'intensité de photoluminescence et intensités maximales d'émission en fonction du taux en cérium des différents échantillons étudiés.

En réalisant ces mêmes mesures sur poudres séchées, les deux larges bandes d'excitation (centrées à 457 nm et 386 nm) apparaissent et correspondent alors à la transition électronique entre l'état fondamental des ions Ce^{3+} et les différentes composantes de l'état excité résultantes de la division du champ cristallin. Un exemple d'un tel spectre est présenté en **Figure 2.15** pour une poudre de nanoparticules de YAG:1,3%Ce. Nous ne présentons pas tous les spectres de photoluminescence sur poudre car nous avons trouvé exactement la même tendance d'évolution des spectres qu'en solution.

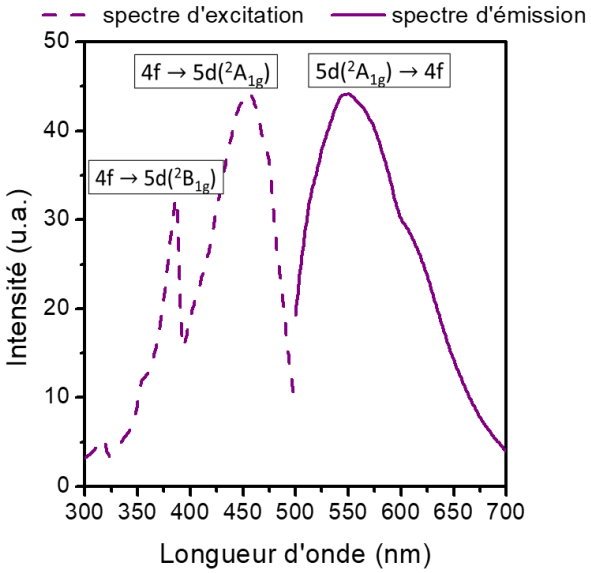


Figure 2.15 : Spectre de photoluminescence d'excitation (λ_{em} = 550 nm) et d'émission (λ_{ex} = 457 nm) d'une poudre de nanoparticules de YAG:1,3%Ce synthétisées par voie solvothermale modifiée.

D'après la **Figure 2.14**, plus la concentration en cérium augmente et plus la longueur d'onde correspondant au pic d'émission des nanoparticules se décale vers le rouge. La longueur d'onde est de 540 nm pour 0,7 % en cérium et augmente jusqu'à 569 nm pour un échantillon contenant 17 % en cérium. Le décalage dans le rouge en augmentant la concentration en cérium a déjà été

observé dans la littérature [188,190]. Il est classiquement attribué à un effet du champ cristallin lié à une augmentation de la concentration en cérium due à la différence des rayons ioniques des ions Ce^{3+} et Y^{3+} [191]. En effet, l'émission 5d – 4f de l'ion Ce^{3+} dépend grandement du champ cristallin [37] et une augmentation de la concentration en cérium provoque un décalage de l'émission des ions Ce^{3+} vers le rouge. Cette évolution quasi-linéaire est en bon accord avec l'incorporation de cérium dans la matrice YAG jusqu'à au moins 17 mol.%. Nous observons également un décalage mineur de la bande d'excitation centrée à 457 nm entre 456 nm pour l'échantillon YAG:0,7%Ce et 459 nm lorsque la concentration en Ce^{3+} augmente à 12 %. Ces résultats confirment que les niveaux d'énergie de l'ion Ce^{3+} sont impactés par le champ cristallin environnant, car cet effet se retrouve à la fois sur la transition électronique d'excitation et d'émission.

D'autre part, l'intensité de photoluminescence augmente entre 0,7 %Ce et 1,3 %Ce pour ensuite décroître fortement jusqu'à 12 %Ce. L'augmentation de l'intensité à faible concentration en cérium correspond à une augmentation de la brillance de l'échantillon : plus il y a d'ions Ce^{3+} (centres émetteurs), plus l'absorption du rayonnement incident est grande et, si le rendement quantique ne varie pas, plus l'intensité émise augmente. Au-delà de 1,3 % Ce, on observe une diminution de la PL, ce qui témoigne d'une extinction partielle de la PL par la concentration (*concentration quenching*) : plus il y a d'ions Ce^{3+}, plus les transferts d'énergie entre Ce^{3+} sont favorisés. Ce phénomène a largement été observé dans la littérature dans le cas du YAG:Ce [190,192,193]. Lorsque la concentration en ions Ce^{3+} dépasse un certain seuil (déterminé pour une répartition homogène en cérium), la distance Ce^{3+} - Ce^{3+} diminue, favorisant les transferts d'énergie non radiatifs par le biais d'interactions dipôle-dipôle entre les ions Ce^{3+} voisins. On parle dans la littérature de désexcitations non radiatives par relaxations croisées (*cross-relaxation* ou *luminescence quenching*). Ceci a lieu entre deux ions Ce^{3+} lorsque l'un est dans l'état excité et transfère son excès d'énergie à l'autre ion Ce^{3+} qui est dans l'état fondamental. Ce mécanisme passe simultanément les deux ions Ce^{3+} à des états excités intermédiaires en énergie entre les deux états initiaux conduisant à des désexcitations non radiatives. Ces transferts d'énergie entre Ce^{3+} entrent en compétition avec les désexcitations radiatives et diminuent par conséquent l'intensité de PL.

En parallèle aux mesures quantitatives d'intensité de PL, nous avons étudié l'évolution du rendement interne pour les différents échantillons (**Figure 2.16**). Le rendement interne des poudres augmente entre 26% pour l'échantillon de YAG:0,7%Ce et 38% pour le YAG:1,3%Ce, puis diminue jusqu'à atteindre une valeur proche de 0% pour YAG:17%Ce. Nous obtenons donc une valeur maximale d'iQY pour l'échantillon de YAG:1,3%Ce avec 38 %. Cette valeur est d'emblée parmi les meilleurs iQY de la littérature pour des nanoparticules de YAG:Ce synthétisées par voie solvothermale sans aucun traitement thermique supplémentaire. Cette valeur d'iQY est cohérente avec une cristallinité améliorée en comparaison à la morphologie classique de type chou-fleur (iQY autour de 20-30%). En effet, l'amélioration de la cristallinité diminue la surface spécifique des nanocristaux ce qui implique une diminution de l'effet néfaste des pièges de surface, responsables de désexcitations non radiatives. Il reste cependant une grande marge d'amélioration du rendement interne car cette valeur reste encore bien inférieure à l'iQY des poudres microniques (environ 87%). Nous pouvons, à ce niveau, émettre l'hypothèse que les pores observés en section IV.2 (**Figure 2.11**) sont de potentiels pièges de surface (interface) néfastes pour la luminescence, responsables de transitions non-radiatives, et peuvent partiellement expliquer les valeurs d'iQY inférieures à celles des YAG:Ce microniques. Nous reviendrons sur ce point en fin de ce chapitre et dans le suivant.

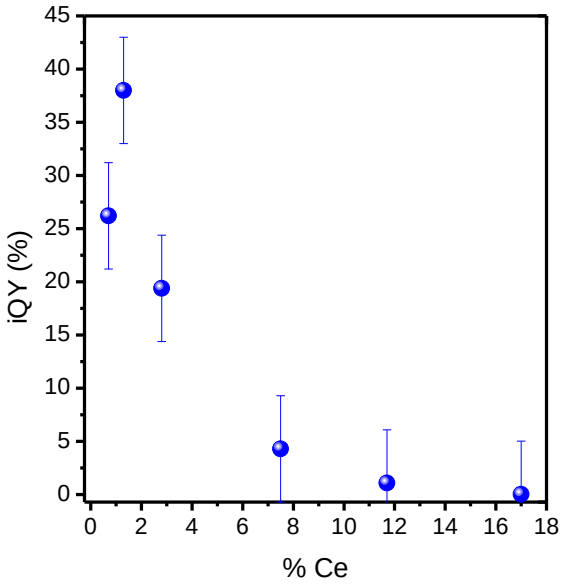


Figure 2.16 : Valeurs d'iQY mesurées sur les poudres de nanocristaux contenant différentes concentrations en cérium.

L'évolution de l'iQY en fonction du taux de dopage en cérium met en évidence une extinction partielle de luminescence par la concentration. Le seuil de concentration d'extinction dépend des conditions expérimentales de synthèse. Par exemple, Haranath *et al*. rapportent un maximum d'émission de photoluminescence à un taux de dopage en Ce^{3+} d'environ 6 % [104]. Une concentration optimale à 6 % a aussi été observée par Pan *et al*. [194]. Cette limite plus haute que la nôtre s'explique par des voies de synthèse différentes, combustion à 600 °C et par voie solide à 1500 °C respectivement. Ainsi, ces voies à plus haute température doivent favoriser une distribution homogène des ions Ce^{3+} au sein du réseau cristallin [33,195]. Dans le cas des nanocristaux de YAG:Ce synthétisés par voie solvothermale modifiée, il est possible que la distribution des ions Ce^{3+} soit moins uniforme, rendant plus probable les transferts d'énergie entre ions cérium. Cependant, bien que l'augmentation de l'iQY à basse concentration (entre environ 0,5 mol.% et 1 mol.% de cérium) ait déjà été observée dans la littérature notamment dans le cas de nanoparticules de YAG:Ce synthétisées par voie solvothermale [48], il n'y a pas à notre connaissance d'explication claire sur les raisons. En effet, l'augmentation de la PL à ces concentrations, si elle est effectivement due à un meilleur coefficient d'absorption non affectée par des phénomènes de *cross-relaxation*, ne devrait pas affecter l'iQY puisqu'il correspond au nombre de photons émis sur le nombre de photons absorbés.

La synthèse solvothermale modifiée permet, sans aucun traitement supplémentaire, d'obtenir des particules de YAG:Ce présentant un iQY de 38 % ± 5%. Les propriétés optiques de photoluminescence et rendement interne iQY sont optimisées pour une concentration en cérium autour de 1,3% par rapport à l'yttrium ($Y_{2,96}Ce_{0,04}Al_5O_{12}$). Au-delà de cette concentration, des phénomènes d'extinction de luminescence par transferts d'énergie entre ions Ce^{3+} voisins ont lieu. Nous le confirmons par la suite par les mesures de durée de vie de l'état excité.

IV.4.b. Confirmation du seuil d'extinction de luminescence par la mesure du temps de vie

Les courbes de déclin de photoluminescence ont été mesurées sur les nanocristaux de YAG:Ce à différentes concentrations en cérium ainsi que sur un cristal massif de YAG:Ce (**Figure 2.17.a**), en collaboration avec Estelle Homeyer et Christophe Dujardin de l'Institut Lumière Matière de Lyon. Les courbes ont été enregistrées en utilisant un laser pulsé à 444 nm. L'émission a été sélectionnée à partir de 500 nm en utilisant un filtre passe-bas et ensuite collectée et amplifiée par un photomultiplicateur. Le signal a ensuite été « histogrammé » à l'aide d'un compteur multi-canaux avec une résolution de 800 ps. Ces courbes de déclin permettent de déduire le temps de vie du luminophore qui correspond à la durée de vie l'état excité de l'espèce luminescente Ce^{3+} (**Figure 2.17.b**).

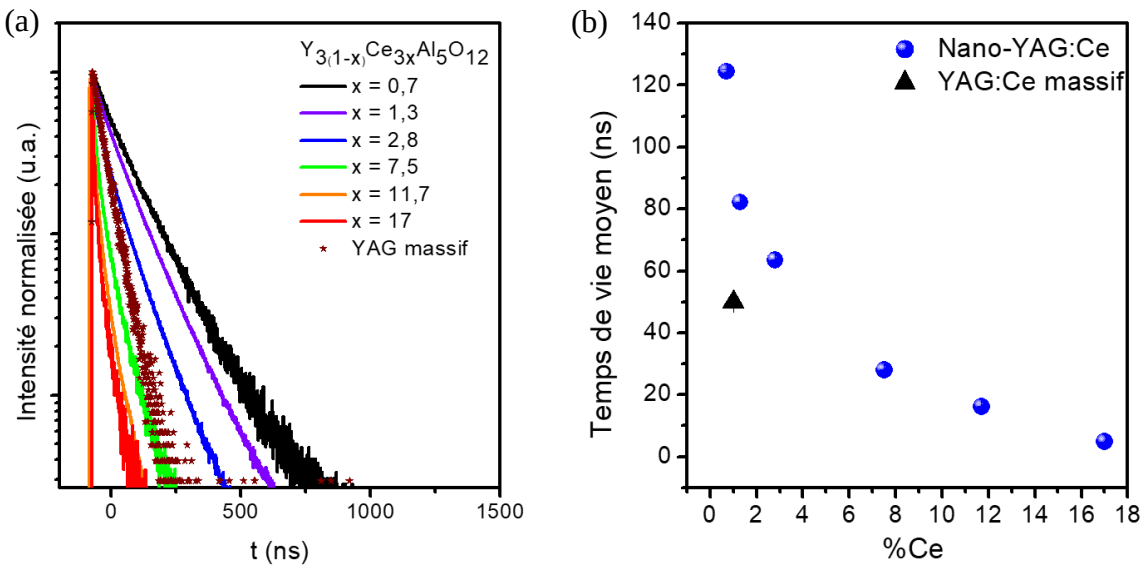


Figure 2.17 : (a) Courbes de déclins de photoluminescence pour les différentes compositions de YAG:Ce et (b) leurs temps de vie associés donnés à ± 0,1 ns.

Ces courbes de déclin de photoluminescence peuvent être affinées avec des bi-exponentielles d'**équation 2.1** [196,197], nous donnant deux temps de vie caractéristiques : τ_1 le temps court et τ_2 le temps long. Le temps de vie τ_1 est probablement dû à l'extinction de luminescence par les défauts de surfaces des nanoparticules, tandis que le temps de vie τ_2, plus long, peut être attribué aux ions Ce^{3+} au cœur de la structure cristalline des nanocristaux[xii] [196,198,199].

$$I = A_1.\exp(-\frac{t}{\tau_1}) + A_2.\exp(-\frac{t}{\tau_2}) + I_0 \qquad (2.1)$$

Avec A_1 et A_2 les facteurs pré-exponentiels associés aux temps de vie et I_0 une intensité de fond indépendante du temps. Il n'y a pas de facteur pré-exponentiel négligeable, l'un par rapport à l'autre et les temps de vie τ_1 et τ_2 ont des évolutions similaires. Ceci implique que les nanoparticules ne sont pas parfaitement cristallines. Les défauts de surface et les défauts locaux

[xii] En effet, selon les travaux antérieurs, la durée de vie de l'état excité est diminuée entre autres par les défauts de surface. Le temps le plus court τ_1 est donc attribué aux ions cérium de surface, car la taille nanométrique des cristaux de YAG:Ce implique un rapport surface/volume grandement augmenté par rapport aux particules microniques et donc implique une plus grande influence des défauts de surface sur le temps de vie. Le temps de vie τ_2 est alors attribué aux ions cérium au cœur de la structure cristalline.

internes aux nanoparticules ont la même importance. Par conséquent, nous avons pu tracer un temps de vie moyen τ en fonction de la concentration en cérium en **Figure 2.17 (b)**.

Pour tous les nanocristaux de YAG:Ce dont la concentration est inférieure à 2,8%, les temps de vie sont plus longs que pour les cristaux massifs[xiii]. Ce phénomène est classiquement observé dans les nanomatériaux (rapport surface/volume élevé), le temps de vie radiatif étant impacté par leur environnement diélectrique, et donc également par l'indice de réfraction du milieu environnant [200,201]. La réduction de la taille des cristaux conduit en effet à une modification de la « perception » de l'environnement diélectrique par le centre émetteur. L'émetteur est affecté alors par un environnement diélectrique moyen dont l'indice de réfraction n_{moy} se définit comme décrit dans l'**équation 2.2** [201] :

$$n_{moy} = n_{YAG} \,.\, x + (1-x).n_{env} \qquad (2.2)$$

Avec n_{YAG} l'indice de réfraction de la matrice YAG (≈ 1,8), n_{env} celui du milieu environnant les nanoparticules (l'air dans notre cas) et x le taux de remplissage donnant la fraction de l'espace occupé par les nanoparticules de YAG comparé au milieu dans lequel elles sont disposées. Cet indice de réfraction modifié entraîne des modifications du temps de vie du luminophore et donc de son rendement interne, iQY, par rapport à celui du YAG:Ce micronique ou massif.

Il faut également rappeler que les temps de vie sont définis par l'équation suivante (cf. Chapitre 1 Section I.2.) :

$$\tau_{mesuré} = \frac{1}{k_r + k_{nr}} = \frac{1}{\frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr}}} \qquad (2.3)$$

Où τ_r et τ_{nr} sont les temps de vie de recombinaisons radiatives et non radiatives respectivement. Il n'est donc pas trivial d'analyser les temps de vie des luminophores puisque les temps de vie radiatifs et non radiatifs évoluent de manière antagoniste. L'augmentation de la surface des nanoparticules, due à la fois à la réduction de taille par rapport au cristal massif « idéal », mais aussi à la porosité observée en microscopie électronique (MET et MEB, **Figures 2.11** et **2.12**), implique une réduction du temps de vie non radiatif et une augmentation du temps de vie radiatif par rapport au temps de vie de photoluminescence du cristal idéal de YAG [197,198]. On voit donc ici la difficulté de l'analyse des durées de vie mesurées.
Cependant, dans notre étude de concentration en cérium de nanocristaux de YAG:Ce, les morphologies et les tailles de particules ont été trouvées similaires quelle que soit la concentration en cérium. Nous pouvons donc faire l'hypothèse que le temps de vie radiatif τ_r est le même pour tous les échantillons et que seul le temps de vie non radiatif varie. Ainsi, d'après la **Figure 2.17.b,** la diminution du temps de vie avec l'augmentation de la concentration en cérium indique l'augmentation des désexcitations non radiatives, due aux transferts d'énergie entre ions Ce^{3+}, en cohérence avec les mesures de PL présentées précédemment. La seule différence entre l'évolution des temps de vie (**Figure 2.17.b**) et du rendement interne (**Figure 2.16**) est une augmentation des rendements internes pour une augmentation en cérium de 0,7 à 1,3% alors que le temps de vie diminue. Ceci signifie une nette augmentation du taux de recombinaison radiative puisque le temps de vie du luminophore correspond à l'iQY multiplié par l'inverse du taux de recombinaison radiative (cf. chapitre 1, section I.2) :

[xiii] La durée de vie caractéristique est de 50 ns pour le monocristal massif de YAG:1%Ce (seul échantillon étudié ici) représenté en étoiles rouges (**Figure 2.17.a**).

$$\tau = \frac{1}{k_r + k_{nr}} = \frac{1}{k_r} . iQY \qquad (2.4)$$

D'après la **Figure 2.16**, la concentration de 1,3%Ce est l'optimum en intensité d'émission et de rendement interne. L'extinction de luminescence dans les cristaux de YAG:Ce lors de l'augmentation de la concentration en cérium peut s'expliquer par des transferts d'énergie entre ions Ce^{3+}. L'extinction a alors lieu lorsque la distance séparant les ions Ce^{3+} devient plus petite qu'une longueur critique due à une augmentation de concentration. Ces transferts d'énergie par relaxations croisées augmentent la probabilité de rencontrer des pièges donnant lieu à des recombinaisons non radiatives et donc d'une diminution du temps de vie de l'ion Ce^{3+} et de son rendement interne. Ces recombinaisons non radiatives mènent alors à une baisse du rendement interne puisque l'énergie apportée est partiellement absorbée et non convertie en énergie lumineuse lors de ces recombinaisons.

Pour l'application de l'éclairage, rappelons que le paramètre important est la brillance, *i.e.* l'émission totale émise par les particules de luminophores. Comme nous avons vu précédemment, l'émission de photoluminescence est difficile à quantifier par spectroscopie de luminescence. L'émission totale correspond au produit de l'absorption par le rendement quantique interne. En 1ère approximation, l'absorption est proportionnelle au dopage en Ce^{3+}. L'iQY ayant été mesuré et le nombre d'ions cérium étudié par analyse chimique, il reste à déterminer l'état de valence de ces ions pour vérifier l'évolution de la brillance selon le taux de dopage en cérium.

IV.5. Détermination du taux d'oxydation du cérium par XANES

Il est important de quantifier la proportion d'ions cérium selon leur valence dans les nanocristaux étudiées ici. Pour cela, nous avons réalisé des mesures de spectroscopie d'absorption des RX près du seuil L_3 du cérium, XANES (*X-ray Absorption Near Edge Structure*). Les mesures ont été réalisées au synchrotron de Grenoble (ESRF, *European Synchrotron Radiation Facility*), en collaboration avec Denis Testemale et Jean-Louis Hazemann sur la ligne FAME-UHD. Afin de déterminer l'état de valence des ions cérium dans les échantillons à différentes concentrations de cérium, les mesures XANES ont été réalisées dans le mode de détection de fluorescence X à haute résolution énergétique au seuil L_3 du cérium. Les spectres XANES des différents échantillons (**Figure 2.18.a**), ont été mesurés en balayant de 5,68 keV à 5,85 keV en utilisant un double cristal monochromateur de Si (220). Le signal de fluorescence de rayons X a été enregistré avec 5 cristaux analyseurs de Ge (331) et un détecteur Vortex-Ex. Afin d'analyser ces spectres et de déterminer la valence des ions cérium, nous avons réalisé des combinaisons linéaires à partir de deux spectres XANES de référence qui sont présentés en **Figure 2.18.b**. Ainsi, dans cette étude, le spectre de référence du Ce^{4+} correspond au spectre d'une nanopoudre de CeO_2, qui présente deux bandes d'absorption caractéristiques, situées juste après le seuil d'absorption L_3 du cérium, centrées à 5,73 keV et 5,74 keV. Le spectre de référence des ions Ce^{3+} est celui d'un monocristal de YAG:Ce^{3+} caractérisé par une raie blanche intense à 5,725 keV.

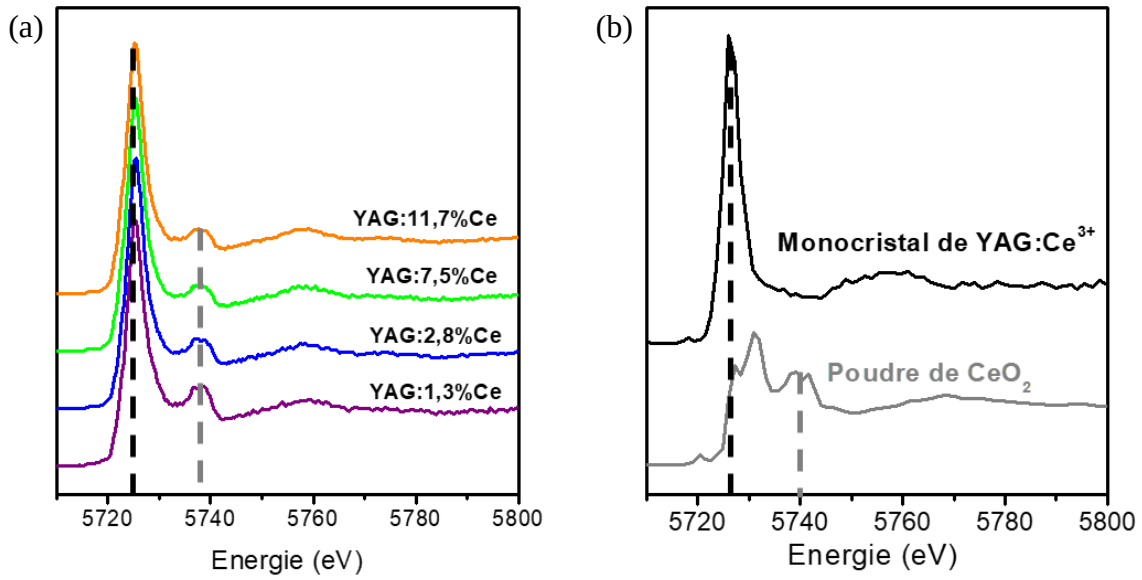


Figure 2.18 : (a) Spectres XANES des différentes poudres de nanoparticules de YAG:Ce ; (b) Spectres de références pour l'affinement linéaire des spectres XANES

Les combinaisons linéaires des spectres XANES des différents échantillons de YAG:Ce ont permis de déterminer les proportions d'ions Ce^{3+} : Ce^{4+} qui sont présentées dans la T**able 2.3**.

%Ce	Ce^{3+} : Ce^{4+} (± 2)	Ce^{3+}/Ce^{4+}
YAG:0,7%Ce	55 : 45	1,2
YAG:1,3%Ce	70 : 30	2,3
YAG:2,8%Ce	75 : 25	3
YAG:7,5%Ce	77 : 23	3,3
YAG:11,7%Ce	79 : 21	3,7
YAG:17%Ce	80 : 20	4

Table 2.3 : Proportions Ce^{3+} : Ce^{4+} et rapports des ions Ce^{3+}/ Ce^{4+} déterminés à partir des spectres XANES

Nous donnons également dans cette table les rapports des proportions Ce^{3+}/Ce^{4+} afin de pouvoir tracer cette évolution en fonction de la concentration en cérium en **Figure 2.19**.
Sur chacun des spectres XANES présentés (**Figure 2.18.a**), la proportion Ce^{3+} : Ce^{4+} est directement observable grâce aux évolutions relatives des intensités des bandes d'absorption caractéristiques du Ce^{3+} à 5,725 keV et du Ce^{4+} à 5,74 keV. D'après la **Figure 2.19**, plus la concentration en cérium augmente, plus le rapport Ce^{3+}/Ce^{4+} augmente. Le pourcentage d'ions Ce^{4+} diminue avec l'augmentation de la concentration en cérium. Une telle tendance a déjà été observée dans la littérature [202]. Comme les tailles de particules sont identiques pour tous les taux de dopage, plus on met d'ions cérium, plus il y a proportionnellement d'ions cérium en volume. Le résultat de notre étude XANES suggère que l'oxydation a donc lieu majoritairement en surface des particules, lors de leur formation ou a postériori. La présence d'un grand nombre d'ions Ce^{3+} à grande concentration renforce bien l'hypothèse de désexcitations non radiatives par des transferts d'énergie par *cross-relaxation* entre ions Ce^{3+} dans ces échantillons (section IV.4.b).

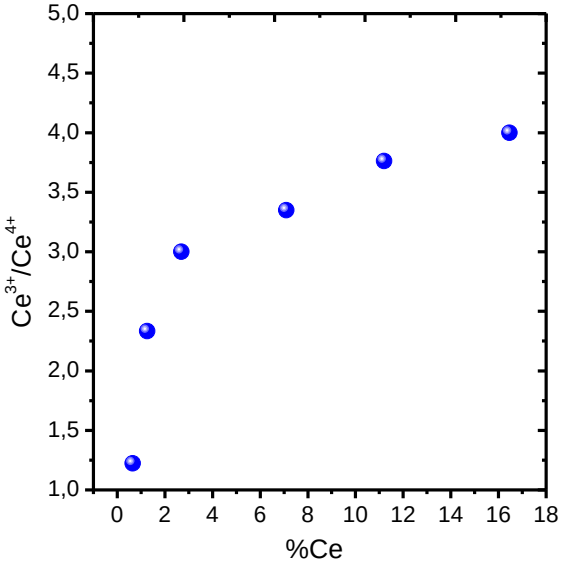


Figure 2.19 : Graphique des rapports Ce^{3+} /Ce^{4+} selon la quantité de cérium dans les échantillons de YAG:Ce.

Les spectres XANES et leur combinaison linéaire (**Table 2.5**) mettent en évidence que, quel que soit le pourcentage de cérium dans les échantillons, des ions Ce^{4+} sont présents[xiv] en quantité importante. L'oxydation des ions Ce^{3+} lors de la synthèse solvothermale peut s'expliquer par :

- la présence de l'oxygène dissous dans le 1,4-butanediol [203] pouvant contribuer à l'oxydation des ions Ce^{3+} en Ce^{4+}.
- la dégradation par cyclisation du 1,4-butanediol en tétrahydrofurane et formation d'eau dans les conditions de synthèse solvothermale [168,169]. La dégradation du 1,4-butanediol en tétrahydrofurane a également été prouvée par spectroscopie Raman de manière préliminaire à ma thèse (**Annexe C**). L'eau ainsi formée favoriserait l'oxydation des ions Ce^{3+} à haute température.

A la concentration en cérium optimisée en iQY de 1,3 %, le taux d'ions Ce^{4+} est de 30 %. Ce taux d'ions Ce^{4+} peut expliquer une limite de rendement interne (38%) dans les nanoparticules synthétisées par voie solvothermale. Nous reviendrons dans le chapitre suivant sur la stratégie que nous avons proposée pour remédier à l'oxydation des ions Ce^{3+} pendant la synthèse.

Quelle que soit la concentration en cérium dans les nanoparticules de YAG:Ce, les mesures de spectroscopie XANES nous ont permis de confirmer la présence d'ions Ce^{4+} en quantité significative. Lors de cette étude, les nanocristaux ont une taille identique, soit un rapport surface / volume constant quel que soit le taux de cérium. Or, plus la concentration en cérium augmente, plus la proportion des ions Ce^{4+} diminue par rapport aux ions Ce^{3+}. Ce résultat indique que l'oxydation des ions Ce^{3+} a plutôt lieu en surface des particules.

Dans le cadre d'optimisation de nanoparticules pour l'éclairage blanc par LED, il sera donc important d'éviter l'oxydation des ions Ce^{3+} en surface des nanocristaux. Les ions Ce^{4+} sont en

[xiv] Les mesures XANES étant réalisées sur des poudres séchées de nano-YAG:Ce, au premier abord nous nous sommes demandés si des ions Ce^{4+} n'étaient pas formés pendant ce séchage à l'air. Cependant, nous avons vérifié que ce n'était pas le cas en séchant une des solutions sous vide à 100 °C. Cet échantillon donne un rapport Ce^{3+} : Ce^{4+} identique à celui de l'échantillon séché sous air. Les ions Ce^{4+} sont donc présents à cause de la synthèse et non du séchage.

effet optiquement silencieux et potentiellement néfastes pour la luminescence des ions Ce^{3+}. Les synthèses de cristaux massifs ou poudres microniques de YAG:Ce utilisent des traitements thermiques sous atmosphère réductrice, typiquement Ar/H_2, pour forcer les ions cérium dans leur valence 3+ [33]. Dans le cas de la synthèse de nanocristaux, il faut cependant éviter un recuit thermique afin d'éviter une coalescence non contrôlée des nanocristaux. Nous reviendrons dans le chapitre suivant sur la stratégie adoptée pour limiter l'oxydation des ions Ce^{3+} (ajout d'un gaz réducteur dans la solution de précurseurs, utilisation de solvants différents)

IV.6. Brillance des nanoparticules de YAG:Ce

Comme discuté dans l'introduction, la brillance ou intensité lumineuse émise par les nanocristaux de YAG:Ce est le paramètre-clé pour l'application visée. En approximation[xv], la brillance est proportionnelle au rendement interne des luminophores multiplié par le nombre d'ions Ce^{3+}. La quantification de la proportion des ions Ce^{3+} par spectroscopie XANES associée à la détermination de la quantité d'ions cérium incorporés dans le YAG par analyse chimique ICP-MS nous permet de tracer l'évolution de la brillance des luminophores (**Figure 2.20).** En parallèle, cette brillance a été évaluée directement par la mesure de l'intensité de PL de solutions de YAG:Ce en fonction de la concentration en cérium. Il est intéressant d'utiliser ces deux stratégies car, nous l'avons déjà dit, la mesure quantitative de l'intensité de PL est délicate (problème de diffusion par les particules, difficulté de mesure précise de la quantité de matière sondée).

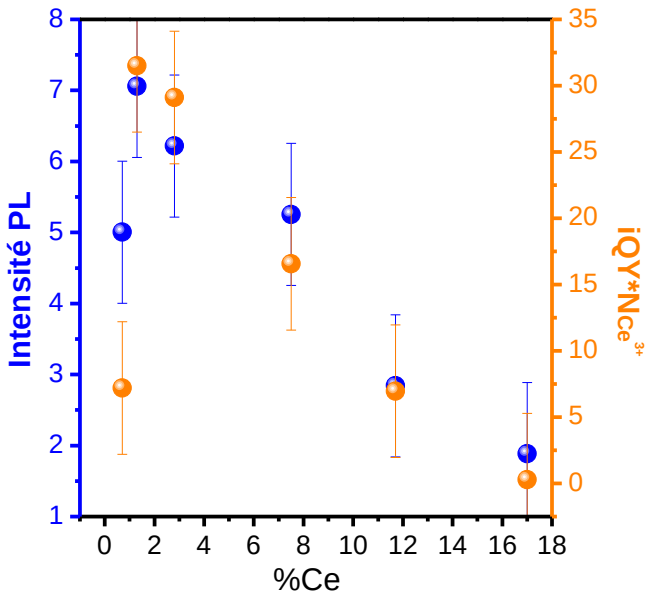


Figure 2.20 : Evolution de la brillance des nanocristaux de YAG:Ce en fonction de la concentration en cérium, obtenue par la mesure directe de l' intensité de photoluminescence à 550 nm des nanoparticules de YAG :Ce (points bleus) et par le produit $iQY*N_{Ce^{3+}}$ (points oranges)

Nous observons la même évolution pour les intensités de photoluminescence à 550 nm que pour la brillance approximative des nanocristaux de YAG:Ce en fonction de la concentration en cérium. Cette étude confirme donc bien l'optimisation de la brillance pour l'échantillon de YAG:1,3%Ce.

[xv] Nous ne tenons pas compte ici de l'extraction de lumière

La concentration en cérium est optimisée en brillance à 1,3 mol.% pour les nanocristaux de YAG:Ce synthétisés par voie solvothermale modifiée. Au-delà de 1,3 mol.%, la brillance décroît à cause des processus de désexcitations non-radiatives entre ions Ce^{3+} voisins par relaxations croisées.

V) Conclusion

A l'aide d'un autoclave permettant l'application d'une pression externe initiale de 60 bar, nous avons développé une voie solvothermale modifiée pour la synthèse de nanocristaux de YAG:Ce. La voie solvothermale modifiée permet une montée plus rapide en pression et en température conduisant à une étape de germination confinée dans le temps : « germination soudaine » (*burst of nucleation*). Le déclenchement de l'étape de germination plus précoce favorise l'étape de croissance par mécanisme d'agrégation auto-orientée et de coalescence menant à la formation de nanocristaux individuels de bonne qualité cristalline. Nous avons synthétisé des échantillons comportant des concentrations en cérium comprises entre 0,7 % et 17 %. Un taux d'incorporation élevé en Ce^{3+} (> 17 mol.%) dans la matrice YAG par substitution avec l'Y^{3+} pour une synthèse solvothermale a été démontré. Jusqu'à au moins 17 mol.%, nous avons en effet obtenu un coefficient de partage (concentration dans la solution / concentration dans les nanocristaux) d'environ 1,4. Pour des dopages > 2,8 mol.%, l'étude des déclins de photoluminescence et d'iQY, complétée par des mesures XANES, nous ont permis de mettre en évidence une extinction de luminescence par relaxations croisées entre paires d'ions Ce^{3+} - Ce^{3+}. La concentration en cérium a été optimisée à 1,3 % avec un iQY de 38 %. Cependant, l'iQY de 38 % reste bien inférieur à l'iQY optimisé des poudres microniques de 87 % [33]. Cette étude nous a également permis de mettre en évidence les raisons qui pourraient expliquer cette différence de rendement interne :

- La forte incorporation en cérium (> 17 mol.%) dans les nanoparticules de YAG:Ce synthétisées par voie solvothermale modifiée (contre 3 mol.% maximum dans des poudres microniques synthétisées à haute température) met en évidence une probable **inhomogénéité de répartition des ions Ce^{3+}** dans la maille YAG (formation de clusters, même si ceux-ci n'ont pas été mis en évidence[xvi]). L'inhomogénéité de répartition des ions Ce^{3+} est certainement due à la faible température nécessaire pour la cristallisation de phase pure de YAG par cette voie de synthèse. En effet, la synthèse de cristaux massifs de YAG, de poudres microniques et la plupart des synthèses de nanoparticules (sol-gel, combution, coprécipitation, etc) mettent en jeu un traitement thermique à haute température qui favorise la diffusion atomique et ainsi l'homogénéisation chimique des cristaux ou nanocristaux. Dans le cas de la synthèse solvothermale, la cinétique très rapide des mécanismes de cristallisation, particulièrement au niveau de l'étape de germination confinée dans le temps mais aussi au niveau de la croissance par coalescence des nanocristaux, est susceptible de mener à des inhomogénéités dans la répartition des ions Ce^{3+}. Ces inhomogénéités mènent à la formation d'amas d'ions cérium favorisant alors les désexcitations non radiatives par relaxations croisées et diminue l'iQY des nanoparticules. Ces phénomènes sont de plus renforcés pour des taux de dopage en cérium plus élevés.

[xvi] Nous avons tenté de voir des colonnes atomiques pour identifier la présence de clusters par imagerie MET à haute résolution (au cours de la session accordée par la plateforme METSA précédemment évoquée). Il est cependant difficile de tirer des conclusions sur la présence ou non de clusters dans des nanoparticules par cette technique car l'épaisseur analysée varie au sein même de la particule.

- Bien que les nanoparticules synthétisées par voie solvothermale modifiée présente une cristallinité améliorée par rapport aux synthèses solvothermales classiques, la présence de pores est source de défauts. Si la **cristallinité** des nanocristaux de YAG:Ce n'est pas parfaite, l'environnement des ions cérium est distordu. Ceci mène alors à de nombreux défauts source de recombinaisons non radiatives diminuant le rendement interne du matériau. La présence vérifiée par FTIR de groupes hydroxyles et d'autre fonctions organiques (acétates, molécules de 1,-butanediol) peut aussi être source de pièges de luminescence de surface.
- La réduction de la taille des cristaux mène également à un **rapport surface / volume amplifié**, favorisant une oxydation accrue des ions Ce^{3+} de surface en Ce^{4+}. A cause des mécanismes de croissance des cristaux par synthèse solvothermale, la présence de pores dans les nanoparticules augmente d'autant plus ce rapport surface / volume. De plus, le 1,4-butanediol se dégradant par cyclisation en THF et formation d'eau favorise une oxydation des ions Ce^{3+} quelle que soit la concentration en cérium. Or, l'oxydation des ions Ce^{3+} implique une diminution d'absorption puisque cela correspond à une diminution de centres émetteurs et donc une diminution de l'intensité de photoluminescence. Le rendement interne iQY étant défini comme le nombre de photons émis sur le nombre de photons absorbés, une oxydation des ions Ce^{3+} ne devrait par contre pas mener en soit à une diminution de l'iQY par rapport aux particules microniques. Cependant, les ions Ce^{4+} sont de potentiels pièges de la luminescence des ions Ce^{3+} non oxydés comme démontrés dans plusieurs études [54,55]. La présence d'ions Ce^{4+}, vérifiée par spectroscopie XANES, mènerait alors à une chute du rendement interne.

Chapitre 3 : Optimisation de la nanocristallisation de YAG:Ce pour l'éclairage blanc

I) Effet du diol utilisé pour la synthèse de nanocristaux de YAG:Ce 78
I.1. Présentation des échantillons 78
I.2. Etude de la longueur de la chaîne carbonée des diols 79
I.2.a. Etude de la pureté des nanocristaux de YAG:Ce synthétisés par voie solvothermale modifiée dans différents diols linéaires 79
I.2.b. Etude de l'influence du solvant sur la morphologie des nanocristaux de YAG:Ce 80
I.2.c. Influence de la longueur de chaine carbonée du diol linéaire sur les mécanismes de nanocristallisation 84
I.2.d. Synthèse dans du 1,2-pentanediol 87
I.3. Valence des ions cérium selon le diol de synthèse 88
II) Bullage de gaz réducteur dans les solutions initiales 91
II.1 Protocole de bullage 91
II.2 Contrôle des proportions d'ions cérium Ce^{3+} : Ce^{4+} par bullage d'un gaz 91
III) Influence du bullage de gaz dans les solutions initiales sur la cristallinité et la morphologie des nanocristaux 93
III.1. Présentation des échantillons et effet du temps de bullage 93
III.2. Effet du bullage sur la structure des nanocristaux de YAG:Ce 94
III.3. Modification de la taille et de la cristallinité des nanocristaux de YAG:Ce par le protocole de bullage 95
III.3.a. Etude de la nature du gaz sur la morphologie des nanocristaux 95
III.3.b. Etude du bullage sur la morphologie des nanocristaux selon le diol utilisé pour la synthèse 97
III.4. Lien entre modification de la taille des particules par bullage et rendement interne 100
III.5. Hypothèse sur l'impact du bullage sur les mécanismes de germination et croissance 101
III.6. Preuve de l'existence de nanobulles sous haute pression 102
IV) Conclusion 106
V) Perspectives 108

Dans le chapitre précédent, nous avons vu comment optimiser la concentration en centres émetteurs (Ce^{3+}) des nanocristaux de YAG:Ce élaborés par voie solvothermale modifiée. L'objectif initial était la maximisation d'absorption pour augmenter la brillance des luminophores. Nous avons optimisé la concentration molaire en cérium à 1,3 %. Cette étude nous a par ailleurs permis de mettre en évidence quelques pistes pour l'optimisation de la brillance des nanoluminophores à travers l'augmentation de leur iQY : comme éviter l'oxydation des ions Ce^{3+} en Ce^{4+}, oxydation qui a lieu pendant la synthèse solvothermale [96]. Nous avons en effet montré qu'une quantité non négligeable d'ions Ce^{4+} est présente dans les nanocristaux de YAG:Ce quel que soit le taux de dopage en cérium. Nous nous focalisons dans ce chapitre 3 sur la mise en place de deux stratégies pour limiter l'oxydation des ions émetteurs Ce^{3+} en ions Ce^{4+}.

(1) Nous avons recherché un solvant plus stable que le 1,4-butanediol. Nous souhaitions effectivement éviter la cyclisation du solvant et donc éviter la formation d'eau pendant la synthèse, l'eau étant probablement responsable de l'oxydation des ions Ce^{3+} de surface. Les diols ont l'avantage de permettre une grande solubilité des précurseurs grâce à leurs propriétés chélatantes. Nous avons donc étudié la synthèse de nanocristaux de YAG:Ce dans différents diols.

(2) La deuxième stratégie a consisté à buller un gaz réducteur dans la solution de précurseurs avant synthèse.

I) Effet du diol utilisé pour la synthèse de nanocristaux de YAG:Ce

I.1. Présentation des échantillons

Le choix des solvants pour cette étude a été réalisé de la manière suivante :

- Etude de la longueur de la chaîne carbonée avec les diols primaires : 1,3-propanediol, 1,4-butanediol, 1,5-pentanediol et 1,6-hexanediol
- Pour une même longueur de chaîne carbonée, étude de la facilité de cyclisation avec le 1,2-pentanediol. Ce dernier a la même longueur de chaîne carbonée que le 1,5-pentanediol mais les deux groupes hydroxyles sont très proches changeant les propriétés de chélation.

En **Table 3.1**, sont données les formules chimiques, les températures d'ébullition $T_{ébullition}$, les viscosités μ de chacun des solvants étudiés à 25 °C et 86 °C [204,205], et leur point critique en température et pression [206].

Nous avons utilisé le protocole de synthèse solvothermale modifiée établi au chapitre 2 pour synthétiser des nanocristaux de YAG:Ce dans les différents diols mentionnés ci-dessus. La concentration en cérium ayant été optimisée à 1,3 % dans ce même chapitre, nous avons synthétisé des nanocristaux de YAG:1,3%Ce à 320 °C et 200 bar (paramètres atteints en cours de synthèse) avec une concentration en isopropoxyde d'aluminium fixée à 0,018 mol/L.

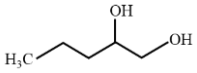
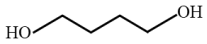
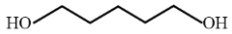
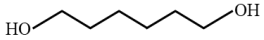
Solvant	Formule	$T_{ébullition}$ (°C)	μ à 25 °C (mPa.s)	μ à 86 °C (mPa.s)	Point critique
1,2-pentanediol	$C_5H_{12}O_2$: 	207 °C	45,85	1,90	385 °C 44 bar
1,3-propanediol	$C_3H_8O_2$:	213 °C	39,41	5,15	338 °C 57 bar
1,4-butanediol	$C_4H_{10}O_2$: 	230 °C	67,03	7,26	454 °C 62 bar
1,5-pentanediol	$C_5H_{12}O_2$: 	242 °C	96,32	8,89	383 °C 44 bar
1,6-hexanediol	$C_6H_{14}O_2$: 	252 °C	Solide	10,41	427 °C 30 bar

Table 3.1 : Paramètres caractéristiques des différents diols étudiés pour la synthèse solvothermale de nanocristaux de YAG:Ce.

Dans un premier temps, nous avons étudié l'influence de la longueur de la chaîne carbonée des diols linéaires sur la morphologie des nanocristaux de YAG obtenus. Dans un deuxième temps, nous exposerons les résultats obtenus pour une synthèse dans le 1,2-pentanediol.

I.2. Etude de la longueur de la chaîne carbonée des diols

I.2.a. Etude de la pureté des nanocristaux de YAG:Ce synthétisés par voie solvothermale modifiée dans différents diols linéaires

Les diffractogrammes de DRX sur poudre des échantillons synthétisés dans les différents diols linéaires sont présentés en **Figure 3.1.a**. En **Figure 3.1.b** les paramètres de maille et les contraintes maximales déduits des affinements de Le Bail sont reportés en fonction de la longueur de la chaîne carbonée.

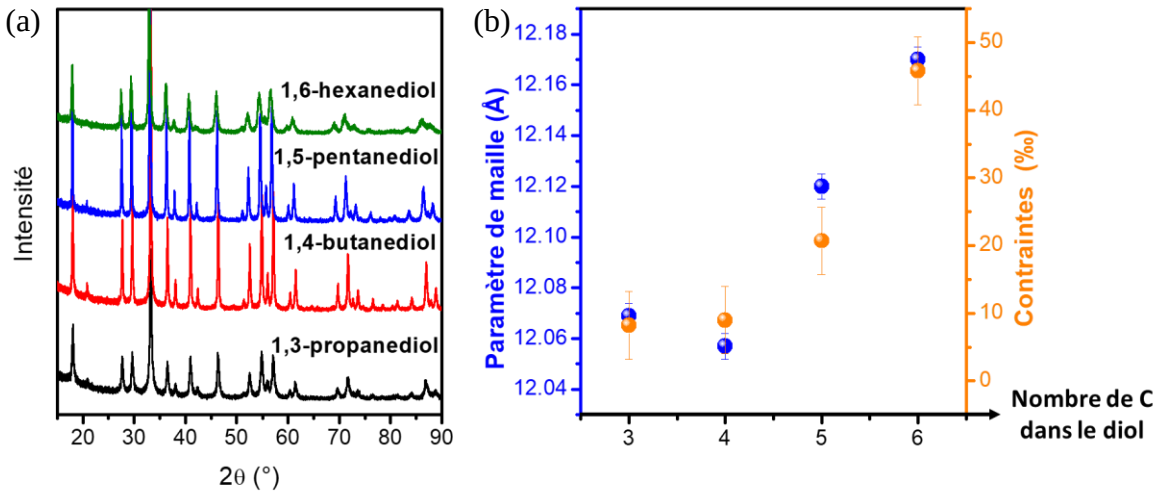


Figure 3.1 : (a) DRX sur poudre des nanocristaux synthétisés dans les différents solvants par voie solvothermale modifiée ; (b) Paramètres de maille et contraintes des différents échantillons déterminés par affinements de Le Bail des DRX en fonction du nombre de carbones du diol linéaire de synthèse.

Les affinements de Le Bail sur les diagrammes de DRX indiquent une phase pure de YAG, sans impureté cristallisée, quelle que soit la nature du diol linéaire de synthèse. Due à la sensibilité de la technique de diffraction, ces analyses n'excluent cependant pas la présence de petites quantités d'impuretés inférieures à 2-3 %, ou d'impureté mal (ou pas) cristallisée. La pureté de ces échantillons est cohérente avec les études d'Inoue *et al*. [94,171] qui ont trouvé des phases pures de YAG pour des synthèses dans du 1,3-propanediol, 1,4-butanediol et 1,6-hexanediol. Ils trouvaient cependant une phase amorphe dans du 1,2-ethanediol, c'est pourquoi nous avons évité ce solvant. Ils ne rapportent pas de synthèse dans du 1,5-pentanediol ni 1,2-pentanediol. Nyman *et al*. ont quant à eux rapporté une synthèse dans du 1,5-pentanediol qui a résulté en une phase amorphe contrairement à nos résultats [95]. Ce résultat est probablement dû à leurs conditions de synthèse solvothermale différentes des nôtres (225 °C sur plusieurs jours). Cette température n'est donc pas suffisante pour générer la cristallisation du YAG dans le 1,5-pentanediol.

L'évolution des paramètres de maille est cohérente avec celle des contraintes obtenues par affinements de Le Bail. Les valeurs de paramètre de maille sont plus larges que celles reportées dans la littérature pour les cristaux massifs de YAG qui est de 12,012 Å [33]. Comme observé dans le chapitre 2 dans le cas du 1,4-butanediol, cette observation a déjà été faite dans la littérature et les valeurs diminuent avec un traitement thermique [141,150,196]. Ces valeurs élevées de paramètre de maille peuvent être corrélées aux contraintes internes des nanocristaux. En effet, les paramètres de maille des particules de YAG:Ce obtenues, ainsi que les contraintes internes aux nanocristaux, sont de plus en plus importantes lorsque la viscosité du solvant augmente (ou la longueur de la chaîne carbonée). On peut noter un très haut paramètre de maille, associé à des contraintes élevées au sein de particules, pour les cristaux synthétisés dans du 1,6-hexanediol, attestant d'un désordre local important.

I.2.b. Etude de l'influence du solvant sur la morphologie des nanocristaux de YAG:Ce

Pour comprendre l'effet du solvant sur les mécanismes de réaction et de nanocristallisation du YAG:Ce, nous avons étudié la morphologie des nanocristaux. Une image MET caractéristique de chaque échantillon est présentée en **Figure 3.2** accompagnée d'une image MET à plus fort grandissement et de la distribution en taille pour chaque diol. Les distributions en taille ont été réalisées par la mesure du diamètre d'une centaine de nanocristaux pour chaque échantillon. Sur chacune de ces figures, les traits en pointillés dessinés illustrent le diamètre mesuré et utilisé pour tracer les distributions en taille.

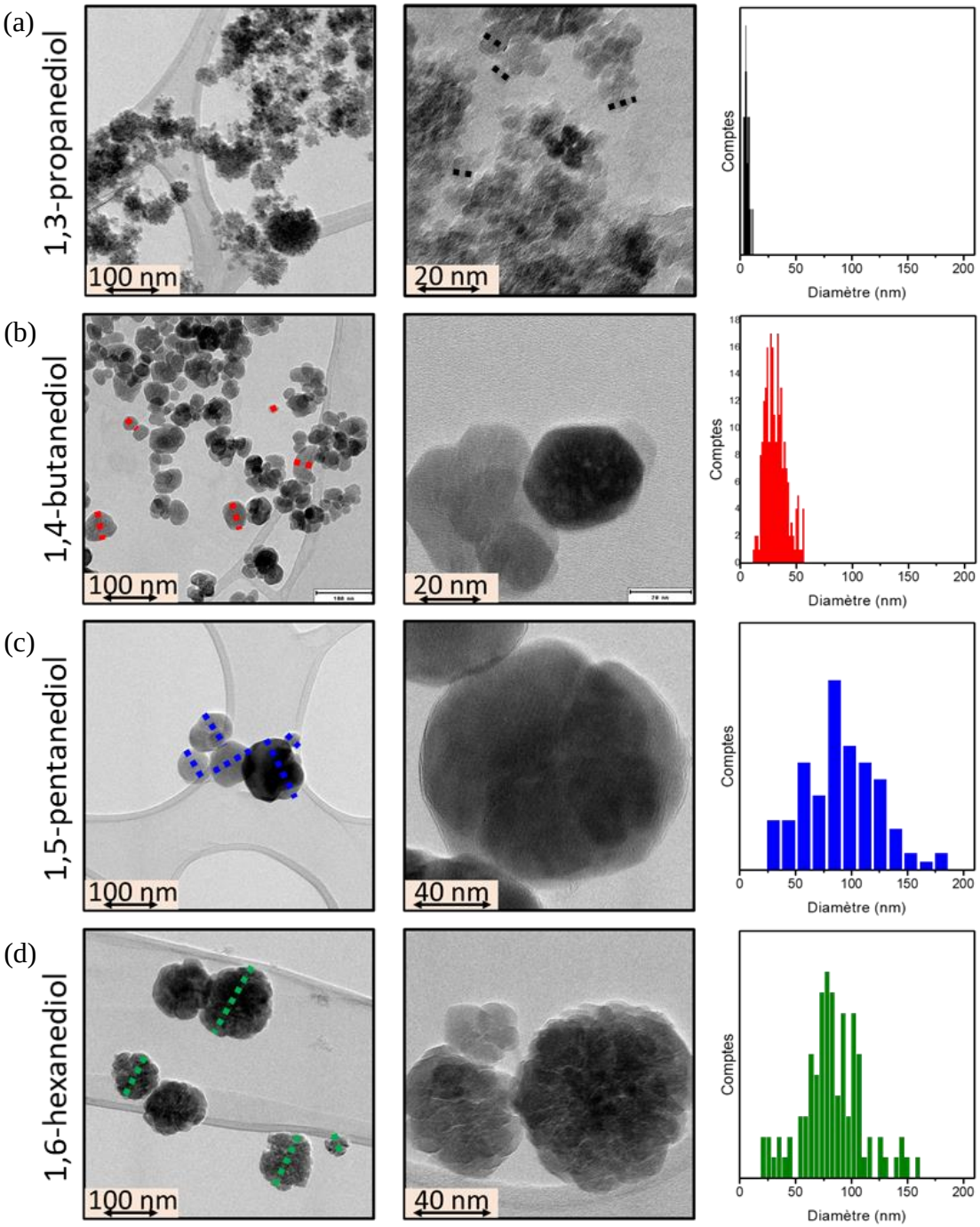


Figure 3.2 : Images MET et distribution en taille associée pour des mesures de diamètres sur une centaine de particules synthétisées dans du (a) 1,3-propanediol, (b) 1,4-butanediol, (c) 1,5-pentanediol et (d) 1,6-hexanediol. Les traits en pointillés désignent en exemple les diamètres typiquement considérés pour établir les distributions en taille.

Dans un premier temps nous décrivons la morphologie et taille de chaque échantillon séparément :

1,3-propanediol : ***(Figure 3.2.a)***
Les particules obtenues dans le 1,3-propanediol sont très petites. Les particules primaires sont de 5 $\pm$ 2 nm et forment parfois des agrégats allant jusqu'à la centaine de nanomètres. Les particules sont très agrégées et tendent à ressembler à la morphologie choux-fleurs observée

dans la littérature pour la synthèse solvothermale classique dans du 1,4-butanediol. La morphologie de cet échantillon est similaire à celle de la courte synthèse de 15 minutes effectuée dans du 1,4-butanediol présentée en section III.1.b. du chapitre 2. Ceci suggère donc que la germination se fait tardivement dans le 1,3-propanediol, ne laissant que peu de temps pour la croissance des particules. Nous y reviendrons par la suite.

*1,4-butanediol : (**Figure 3.2.b**)*
Les cristaux de YAG:Ce synthétisés dans du 1,4-butanediol sont bien cristallisés, avec l'apparition de facettes sur certains cristaux. Leur taille est de 28 ± 10 nm. Les mécanismes de germination et de croissance ont déjà été discutés pour ce solvant de synthèse. Il fait office de référence dans cette étude. La taille de cristaux est supérieure à ceux dans le 1,3-propanediol, suggérant que les réactions de germination et de croissance sont bien plus avancées que dans le 1,3-propanediol.

*1,5-pentanediol : (**Figure 3.2.c**)*
Les nanocristaux synthétisés dans du 1,5-pentanediol ont le plus grand diamètre de 83 ± 35 nm. La morphologie générale des cristaux, bien cristallisés, semble similaire à ceux de l'échantillon synthétisé dans du 1,4-butanediol. Ceci suggère un mécanisme de croissance plus avancé, soit une étape de germination plus précoce par rapport au 1,4-butanediol.

*1,6-hexanediol : (**Figure 3.2.d**)*
Le diamètre moyen des cristaux de YAG:Ce synthétisés dans le 1,6-hexanediol est de 82 ± 20 nm, similaire à celui mesuré pour le 1,5-pentanediol. La morphologie de cet échantillon est cependant de type « choux-fleurs », suggérant un mécanisme de germination/croissance légèrement plus tardif que dans le cas du 1,5-pentanediol.

Afin d'avoir plus d'informations sur la cristallinité des échantillons synthétisés dans les différents diols, nous avons représenté les diamètres moyens en parallèle des longueurs de cohérence déterminées à partir des affinements des DRX par la méthode de Le Bail (**Figure 3.3**).

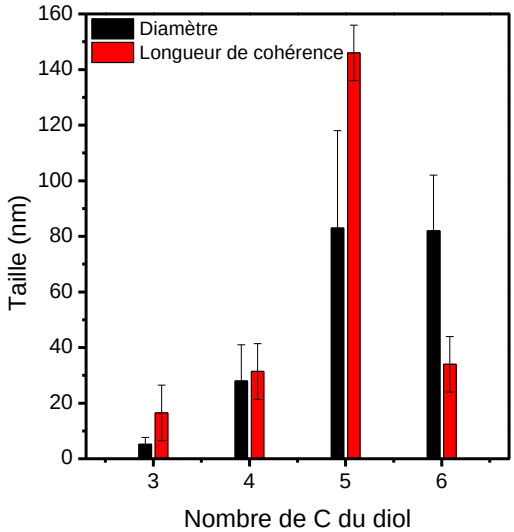


Figure 3.3 : Histogramme des diamètres moyens (noir) et des longueurs de cohérence (rouge) des nanocristaux de YAG:Ce synthétisés dans différents diols par voie solvothermale modifiée du nombre de carbone du diol linéaire.

Les longueurs de cohérence confirment la mauvaise cristallinité de l'échantillon synthétisé dans du 1,6-hexanediol avec des valeurs de longueur de cohérence et de diamètre moyen très éloignés : environ 34 nm et 82 nm respectivement. La longueur de cohérence très inférieure au diamètre moyen indique que les particules observées au MET ne sont pas monocristallines, ce qui est cohérent avec la morphologie « choux-fleurs » observée. Pour tous les autres échantillons, les longueurs de cohérence sont supérieures aux diamètres moyens mesurés, signe du mécanisme de croissance par agrégation auto-orientée et coalescence, typique de la voie de synthèse solvothermale du YAG. De plus, la longueur de cohérence augmente avec l'allongement de la chaîne carbonée des diols.

Revenons à l'étude d'Inoue *et al.* [94]. Ils ont également synthétisé du YAG par voie solvothermale classique notamment dans du 1,3-propanediol, 1,4-butanediol et 1,6-hexanediol. Ils comparent les tailles des cristallites, à l'aide des longueurs de cohérence, et observent une évolution de taille de la manière suivante : 1,3-propanediol < 1,6-hexanediol < 1,4-butanediol. Cette évolution est similaire à ce que nous trouvons avec cependant une taille de cristallite équivalente pour les échantillons synthétisés dans du 1,4-butanediol et 1,6-hexanediol. Les conditions solvothermales n'étant pas les mêmes que dans leur étude, il est possible d'expliquer ces différences.
Inoue *et al*., interprètent ce résultat en terme de clivage hétérolytique[xvii] du lien C-O de HO-$(CH_2)_n$-O-Al-$(OR)_2$ formé par la réaction d'échange avec le précurseur, isopropoxyde d'aluminium (cf. II.2.b. du chapitre 1 - mécanismes de synthèse). Le clivage de la liaison C – O pour les diols à n carbones est représenté en **Figure 3.4**. D'après cette théorie, le clivage de cette liaison se fait plus facilement dans le 1,4-butanediol [207]. La formation des ions aluminates, précurseurs des cristaux de YAG, est donc rapide. En revanche, la présence d'un groupe hydroxyle proche de la liaison C – O, comme dans le cas du 1,3-propanediol, gêne le clivage de la liaison C – O, retardant la formation des ions aluminate.

Nous proposons de corréler cette hypothèse avec la facilité de cyclisation du glycoxyde intermédiaire. Comme schématisé en **Figure 3.4**, le clivage de la liaison C – O du glycoxyde intermédiaire conduit à la formation d'ions aluminates et d'un cycle à n+1 (avec n le nombre de carbones du diol)[xviii]. Ainsi, la facilité de cyclisation est facilitée et énergétiquement favorisée par la formation d'un cycle à 5 pour le 1,4-butanediol et d'autant plus par la formation d'un cycle à 6 pour le 1,5-pentanediol. Cette facilité de cyclisation déplace donc l'équilibre réactionnel (**Figure 3.4)**, favorisant la formation d'ions aluminates et donc d'entités cristallisantes qui sont par la suite à l'origine de la formation d'embryons lors de l'étape de germination. Ainsi, plus la cyclisation du diol sera aisée et plus l'étape de germination sera précoce dans le procédé de nanocristallisation. Ceci laissera ainsi plus de temps à l'avancement de l'étape de croissance, notamment par auto-orientation et coalescence des particules primaires. Nous reviendrons sur le mécanisme de nanocristallisation au paragraphe I.2.c.

[xvii] Rupture d'une liaison covalente dans une molécule neutre générant un anion et un cation
[xviii] Ce clivage peut également conduire à la formation à un carbocation plutôt qu'un cycle. Le carbocation formé est cependant peu stable et moins stable que le cycle qu'il va avoir tendance à former par attaque nucléophile d'un doublet non liant de l'oxygène sur la charge « + » du carbocation

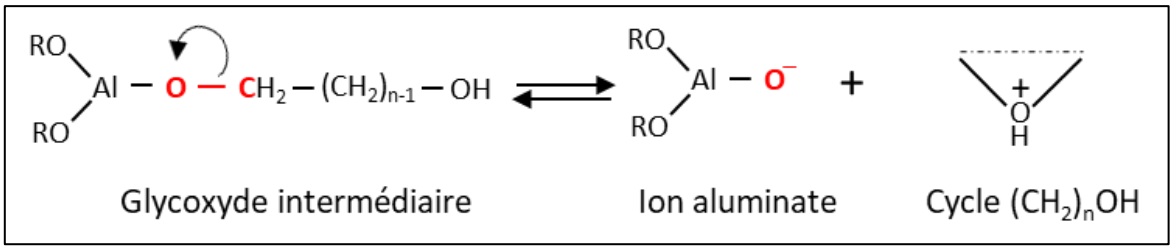


Figure 3.4 : Schéma du clivage hétérolytique de la liaison C-O du glycoxyde intermédiaire menant à l'éventuel formation de cycle pour les diols linéaires. R correspond à un groupe alkyle C_3H_7.

En outre, l'étude Raman du 1,4-butanediol (présentée en **Annexe C**) montre que, en l'absence de réactifs, le solvant se cyclise, conduisant à la formation de tétrahydrofurane (THF,) et d'eau pour le 1,4-butanediol (**Figure 3.5**). Dans ces conditions de réaction (320 °C, 200 bar), le THF dont le point critique se trouve à 268 °C et 52 bar serait à l'état supercritique s'il se trouvait seul. Or, à ces conditions de réaction, la solution se trouve composée d'un mélange de plusieurs constituants (1,4-butanediol et THF entre autres) dont la proportion varie au cours du temps, ce qui rend très délicat la détermination du point critique du mélange. Le point critique du mélange est inconnu. Cependant, la transformation du solvant change les paramètres thermodynamiques du mélange. Nous avons visualisé par caméra lors d'une étude *in situ* avec l'autoclave « petit volume » un passage brutal autour de 250 °C et 200 bar d'un mélange biphasique à un mélange monophasique. Ce changement brutal des paramètres thermodynamiques du mélange (dû soit à un passage supercritique soit à l'obtention d'une monophase liquide) pourrait entraîner une germination soudaine. Cette germination soudaine (confinement dans le temps) serait très favorable pour l'obtention de nanocristaux de taille homogène (voir chapitre 1 section II.2.c).

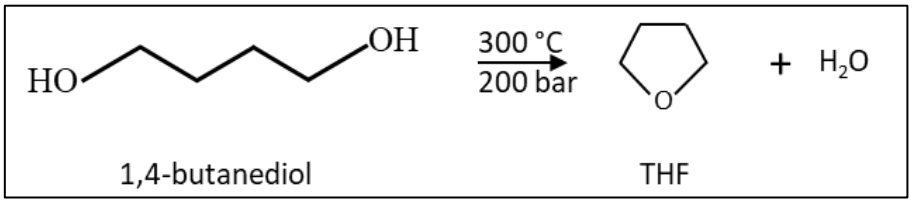


Figure 3.5 : Exemple de cyclisation du 1,4-butanediol dans les conditions de synthèse par voie solvothermale modifiée.

Sur la base de ces mécanismes, nous allons comparer et expliquer dans la partie suivante les résultats de nanocristallisation obtenus pour chaque solvant.

Nous proposons dans la suite un schéma expliquant les mécanismes de nanocristallisation dans les différents diols étudiés pour la synthèse de nanocristaux de YAG:Ce par voie solvothermale modifiée.

I.2.c. Influence de la longueur de chaine carbonée du diol linéaire sur les mécanismes de nanocristallisation

Dans un premier temps, regardons les nanocristaux uniquement synthétisés dans du 1,3-propanediol, 1,4-butanediol, et 1,5-pentanediol. Les différentes images MET, (**Figure 3.2**), suggèrent que les mêmes mécanismes de germination/croissance ont lieu, mais avec des stades d'avancement différent. On peut ainsi conclure que, plus la longueur de la chaîne carbonée du diol est longue, plus la réaction est avancée car plus le clivage de la liaison C-O du glyoxcyde intermédiaire est favorisé. Ceci s'explique en considérant la **facilité de cyclisation** du solvant et

donc du glycoxyde intermédiaire : en considérant des cycloalcanes[xix], voici l'ordre du cycle le moins stable au plus stable : 4 < 5 ≈ 7 < 6 [208]. Les cycles à 4 étant très peu stables, car possédant de grandes contraintes dues aux angles à 90 °, le glycoxyde intermédiaire résultant de la synthèse dans le 1,3-propanediol est peu propice à se cycliser. Cela ralentit la formation d'entités cristallisantes, et donc de la germination, laissant peu de temps à la croissance par coalescence des particules primaires. On obtient ainsi des nanoparticules primaires de quelques nanomètres agrégées mais pour lesquelles l'étape de coalescence n'a pas véritablement eu le temps de se réaliser.
Les cycles à 5 étant plus stables que ceux à 4, le clivage de la liaison C – O est facilité dans le cas de la synthèse dans du 1,4-butanediol en comparaison à celle dans du 1,3-propanediol. Ceci explique alors les nanocristaux mieux formés dans le 1,4-butanediol, visibles avec l'obtention de nanocristaux individuels hautement cristallins. La germination est plus précoce dans le 1,4-butanediol laissant plus de temps, après germination, aux mécanismes de croissance par coalescence des particules primaires agrégées auto-orientées. Dans la même idée, les cycles à 6 étant supposés d'autant plus stables, la synthèse dans le 1,5-pentanediol permet une germination encore plus précoce. Les nanocristaux synthétisés dans le 1,5-pentanediol sont donc de plus grande taille et de cristallinité comparable à ceux synthétisés dans le 1,4-butanediol. La morphologie de certains nanocristaux synthétisés dans le 1,5-pentanediol laisse supposer un mécanisme de croissance par des étapes répétitives d'agrégation auto-orientée et de coalescence. En effet, sur quelques rares particules synthétisées dans le 1,5-pentanediol, nous avons pu observer une morphologie chou-fleur. La mesure des particules primaires partiellement coalescées composant ce « chou-fleur » ont une taille caractéristique équivalente au diamètre moyen des nanocristaux synthétisés dans du 1,4-butanediol. Pour rappel, le diamètre moyen des nanocristaux obtenus dans du 1,4-butanediol est de 28 nm. Nous montrons une image MET pour mettre en valeur ce processus en **Figure 3.6**.

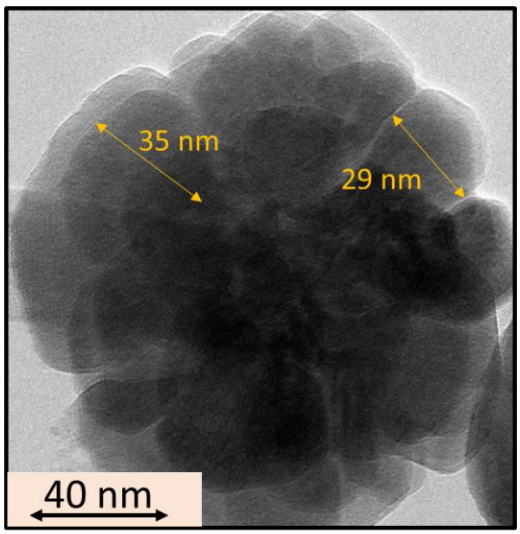


Figure 3.6 : Image MET de nanoparticules de YAG:Ce synthétisées dans du 1,5-pentanediol par voie solvothermale modifiée. Les flèches jaunes désignent des particules intermédiaires monocristallines qui ont partiellement coalescée.

Suite à nos hypothèses précédentes, nous proposons la figure suivante schématisant les différentes avancées de nanocristallisation selon le diol utilisé en **Figure 3.7**.

[xix] Cycles uniquement composés de C et H, à la différence des cycles que nous considérons ici constitués également d'un atome d'oxygène

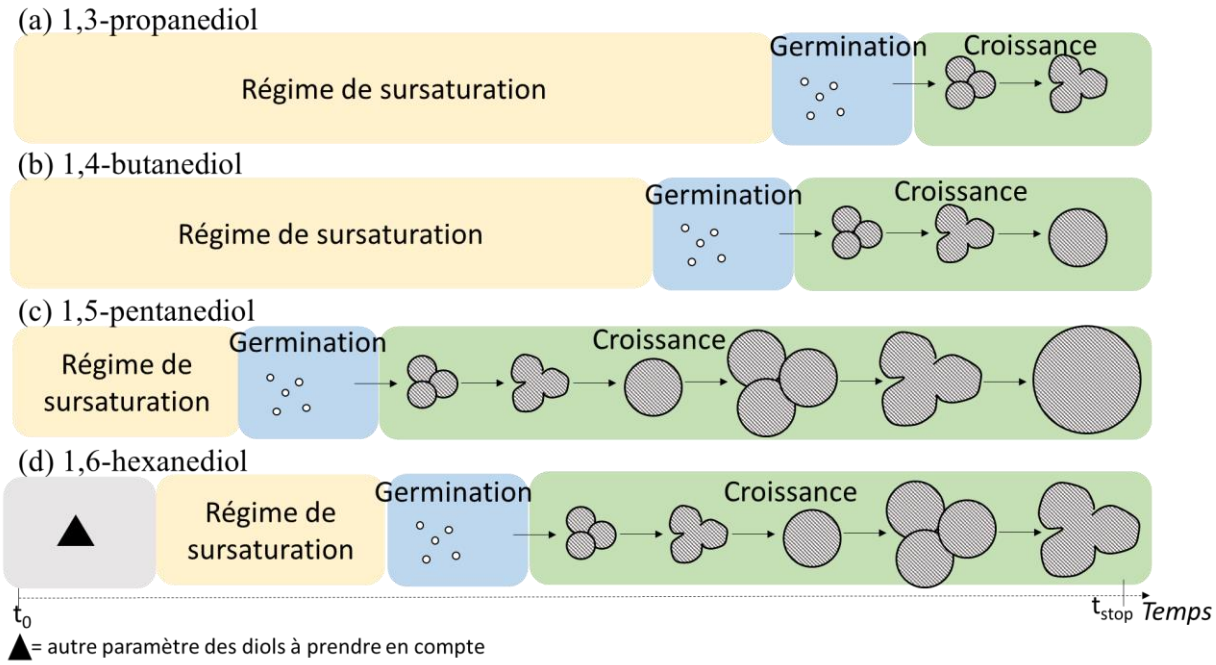


Figure 3.7 : Schéma d'avancement en fonction du temps des étapes de germination et de croissance par agrégation auto-orientation et coalescence de particules selon la longueur de la chaine carbonée des différents diols linéaires : (a) 1,3-propanediol, (b) 1,4-butanediol, (c) 1,5-pentanediol et (d) 1,6-hexanediol.

Cette tendance de germination précoce, favorisée avec l'allongement de la chaine carbonée ne semble pas se poursuivre dans le cas du 1,6-hexanediol. En effet, la morphologie des nanocristaux synthétisés dans ce solvant est intermédiaire[xx] à ceux obtenus dans le 1,4-butanediol et le 1,5-pentanediol : ils sont de taille équivalente à ceux du 1,5-pentanediol (≈ 80 nm) mais dans lesquels on distingue nettement des grains monocristallins individuels (25-30 nm) qui n'ont pas eu le temps de pleinement coalescer et qui correspondent à la taille des nanocristaux obtenus dans le 1,4-butanediol (autour de 28 nm). Ces observations, en plein accord avec les résultats obtenus par DRX (diamètre / longueur de cohérence, **Figure 3.8**), peuvent être expliquées par la stabilité du cycle à 7 qui est intermédiaire à celle des cycles à 5 et 6 [208]. Ainsi, l'étape d'avancement de la croissance par succession de plusieurs phases d'agrégation auto-orientée de particules primaires et de leur coalescence n'a pas eu assez de temps pour atteindre le stade obtenu avec le 1,5-pentanediol. Dans le schéma **Figure 3.7**, nous avons donc placé qualitativement le cas de 1,6-hexanediol entre ceux du le 1,4-butanediol et 1,5-pentanediol dans le schéma d'avancement des étapes de germination et de croissance.

[xx] En comparant aux cycloalcanes, le cycle à 7 est équivalent au cycle à 5 en termes de stabilité. Par contre, selon Inoue *et al.*, le clivage de la liaison C – O est plus difficile dans le 1,6-hexanediol que dans le 1,4-butanediol. Nous expliquons la plus grande avancée de germination / croissance dans le cas du 1,6-hexanediol à cause du chauffage avant synthèse pour le mélange des précurseurs. En effet, dans notre protocole de voie solvothermale modifiée ce mélange se fait à température ambiante. Cependant, le 1,6-hexanediol étant solide à température ambiante, il a fallu chauffer le mélange de précurseurs à environ 50 °C.

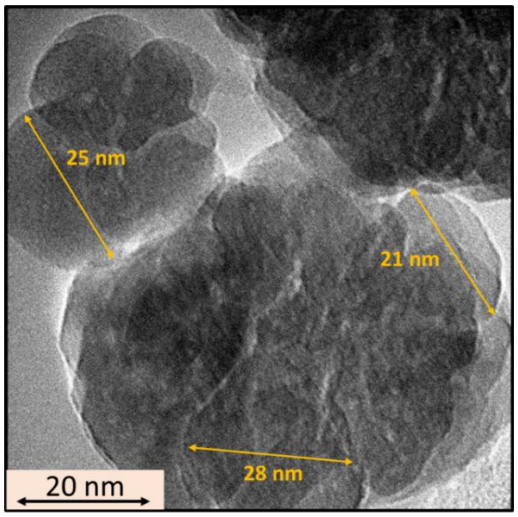


Figure 3.8 : Image MET de nanoparticules de YAG:Ce synthétisées dans du 1,6-hexanediol par voie solvothermale modifiée. Les flèches jaunes désignent des particules intermédiaires monocristallines (correspondant à la longueur de cohérence en DRX) qui ont partiellement coalescées.

I.2.d. Synthèse dans du 1,2-pentanediol

Afin de vérifier ces hypothèses, nous avons synthétisé du YAG:Ce dans du 1,2-pentanediol, à l'aide du même protocole de synthèse solvothermale modifiée, et nous avons comparé les particules ainsi obtenues avec celles obtenues dans le 1,5-pentanediol. En effet, le 1,2-pentanediol a la même longueur de chaîne carbonée mais ses deux groupes hydroxyles sont voisins (cf. **Table 3.1**). A notre connaissance, il n'est pas encore reporté de synthèse de YAG pure dans le 1,2-pentanediol par voie solvothermale dans la littérature.

La synthèse dans le 1,2-pentanediol donne une phase pure de YAG avec un paramètre de maille inférieur à celui du 1,5-pentanediol (≈ 12.051 Å contre ≈ 12,12 Å) en cohérence avec des contraintes également inférieures (≈ 9 ‰ contre ≈ 21 ‰). Ceci indique un plus grand désordre local pour les cristaux synthétisés dans le 1,5-pentanediol. En **Figure 3.9.a** et **b**, nous présentons une image MET des nanocristaux de YAG:Ce synthétisés dans du 1,2-pentanediol à comparer avec celles du 1,5-pentanediol présentées en **Figure 3.2.c**.

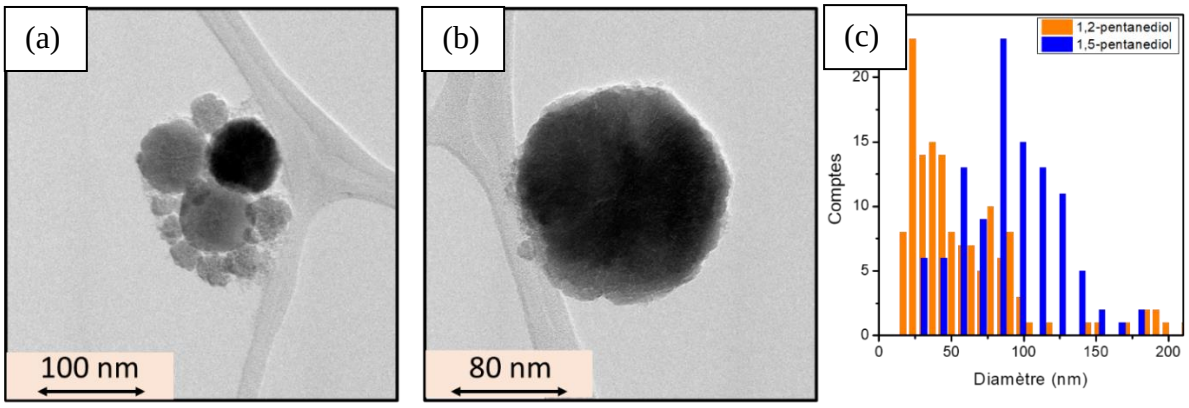


Figure 3.9 : (a) et (b) Images MET de nanocristaux de YAG:Ce synthétisés dans du 1,2-pentanediol par voie solvothermale modifiée ; (c) distributions en taille des nanocristaux de YAG:Ce synthétisés dans du 1,2-pentanediol en comparaison avec ceux synthétisés dans du 1,5-pentanediol.

La synthèse dans du 1,2-pentanediol donne des nanocristaux avec une très large distribution en taille entre 17 et 200 nm (**Figure 3.9.c**). Cette distribution n'est absolument pas centrée autour d'une taille. De plus, ces nanocristaux, qui ne sont pas facettés, semblent bien moins denses que ceux obtenus dans du 1,5-pentanediol et donc de moins bonne qualité cristalline. Ceci est en accord avec une longueur de cohérence obtenue par affinement de Le Bail de 67 $\pm$ 10 nm, nettement inférieure à celle obtenue pour le 1,5-pentanediol (146 $\pm$ 10 nm, **Figure 3.3.c**). On peut expliquer ces résultats par les propriétés de chélation des solvants. Le 1,2-pentanediol est un solvant probablement mieux chélatant que le 1,5-pentanediol pour l'aluminium. La formation des ions aluminates n'est pas empêchée. Par contre, le 1,2-pentanediol est moins chélatant pour l'yttrium que le 1,5-pentanediol pouvant mener à une génération d'entités cristallisantes qui n'est pas aisée. Ces entités cristallisantes sont générées très graduellement dans la solution, ce qui conduit très certainement à une étape de germination étalée dans le temps et donc à des particules présentant des avancements de croissance par coalescence très différents et une distribution de tailles très étendue.

Afin d'expliquer les morphologies en **Figure 3.2** des nanocristaux synthétisés dans les différents diols nous nous appuyons sur deux hypothèses :

- La **stabilité du cycle** pouvant être formé à partir du glycoxyde intermédiaire nous renseigne sur la facilité de clivage de la liaison C – O de ce glycoxyde intermédiaire. Ainsi, plus le glycoxyde intermédiaire est apte à se cycliser, plus l'étape de germination est précoce laissant plus de temps à la croissance par agrégation auto-orientée et coalescence
- La **transformation du solvant** menant à un changement brutal des paramètres thermodynamiques du mélange conduisant à une germination « soudaine ».

Ces deux hypothèses permettent d'expliquer les différents avancements dans les mécanismes de germination /croissance par agrégation auto-orientée et coalescence qui sont résumés en **Figure 3.7**.

Afin de mieux comprendre la dégradation du solvant au cours de la réaction de formation du YAG, nous avons commencé une étude RMN des solvants de synthèse et des surnageants récupérés après synthèse (**Annexe D**.) L'analyse est pour le moment incomplète mais elle met en évidence la dégradation des solvants et la formation d'éthers cycliques ou d'alcools linéaires, dans des proportions importantes[xxi]. Un couplage de la RMN avec la chromatographie gazeuse permettrait de séparer et de mieux identifier les différentes espèces produites.

L'objectif initial étant d'éviter l'oxydation des ions Ce^{3+} pendant la synthèse solvothermale modifiée, nous étudions dans la suite la valence des ions cérium pour ces différents échantillons.

I.3. Valence des ions cérium selon le diol de synthèse

L'objectif initial étant de changer le solvant de synthèse pour éviter la cyclisation de ce dernier et la formation d'eau par la même occasion, nous avons étudié la valence des ions cérium dans les nanocristaux de YAG:Ce synthétisés dans les différents diols. Comme pour le chapitre précédent, nous avons quantifié la proportion des ions cérium dans leur valence 3+ et 4+ sur la ligne FAME-UHD de l'ESRF par spectroscopie XANES au seuil L_{III} de Ce. Nous présentons en **Figure 3.10.a** les spectres XANES des nanocristaux de YAG:Ce obtenus dans les différents

[xxi] Xavier Cattoën (équipe OPTIMA, Insitut Néel) a pu commencer l'analyse des spectres RMN. Il a trouvé, dans le cas du 1,4-butanediol après synthèse, des proportions molaires 1,4-butanediol / tétrahydrofurane 24 / 76. Dans le cas du 1,3-propanediol après synthèse, du 1,3-propanediol et du propan-1-ol ont été trouvé dans les proportions 50 : 50, confirmant la plus grande difficulté du clivage de la liaison C-O du glycoxyde intermédiaire pour ce solvant comparé au 1,4-butanediol.

solvants et en **Figure 3.10.b** ceux des échantillons de référence permettant de modéliser les spectres des échantillons en réalisant des combinaisons linéaires des spectres des références et déterminer les proportions de valences du cérium. Les échantillons de référence sont comme précédemment un monocristal de YAG:Ce^{3+} et une poudre de CeO_2 pour avoir la signature spectrale des ions Ce^{3+} et Ce^{4+}, respectivement.

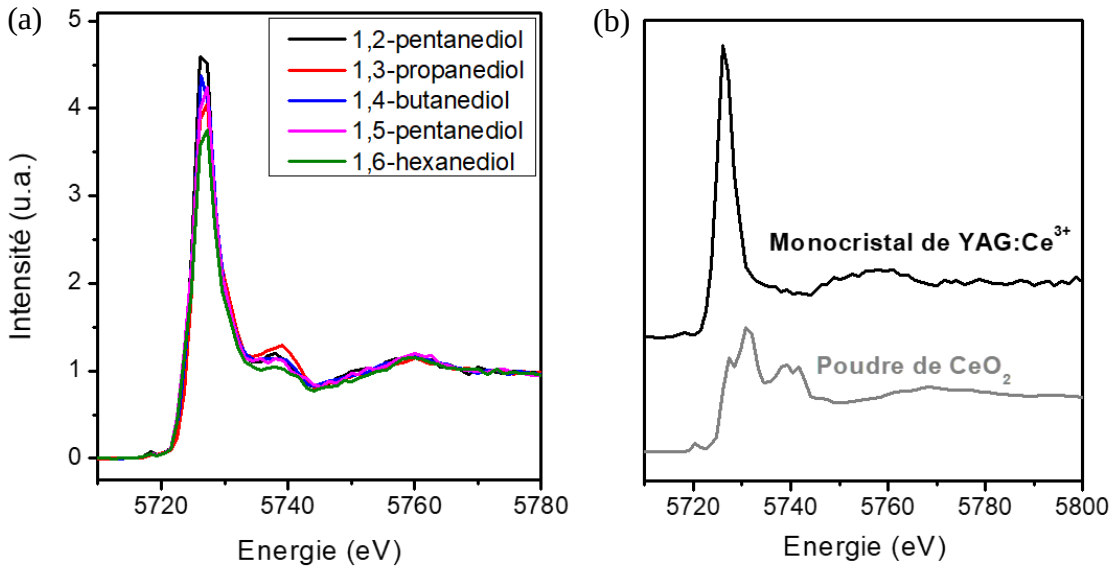


Figure 3.10 : (a) Spectres XANES au seuil L_{III} de Ce des échantillons synthétisés dans les différents diols par voie solvothermale modifiée. (b) Spectres XANES des échantillons de référence.

Les proportions d'ions Ce^{3+} : Ce^{4+}, ainsi que le rapport molaire Ce^{3+}/Ce^{4+}, sont donnés dans la **Table 3.2**[xxii].

Solvant utilisé lors de la synthèse	Ce^{3+} : Ce^{4+} ($\pm$ 2)	Rapport Ce^{3+} / Ce^{4+}	iQY ($\pm$ 2 %)
1,2-pentanediol	84 : 28	3	/
1,3-propanediol	69 : 46	1,5	/
1,4-butanediol	75 : 27	2,8	38 %
1,5-pentanediol	73 : 25	2,9	50 %
1,6-hexanediol	64 : 25	2,6	/

Table 3.2 : Proportions des ions Ce^{3+} : Ce^{4+} et leurs rapports obtenus par combinaison linéaire des spectres XANES des cristaux de YAG:Ce synthétisés dans les différents diols. A droite figurent les valeurs d'iQY pour quelques échantillons.

[xxii] Les combinaisons linéaires ont cette fois-ci étaient réalisées sans forcer la somme des ratios à 100 %. En effet, en prenant l'exemple du 1,3-propanediol, nous avons déduit 69 % d'ions Ce^{3+} et 46 % d'ions Ce^{4+}.

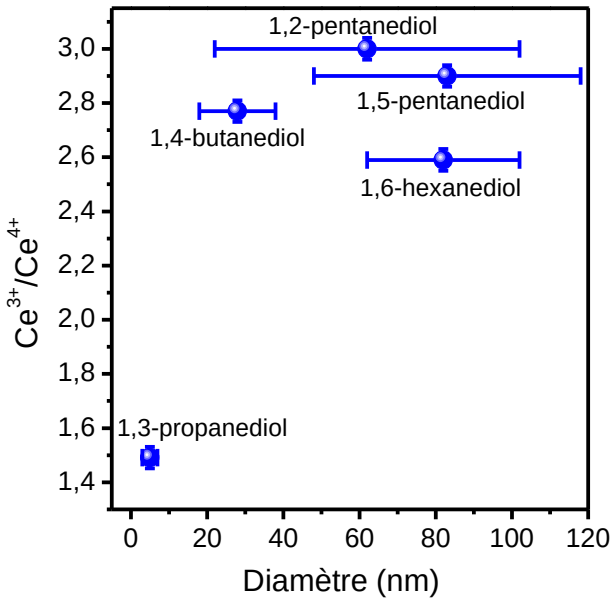


Figure 3.11 : Rapports Ce^{3+}/Ce^{4+} en fonction du diamètre des nanocristaux de YAG:Ce synthétisés dans les différents diols.

De plus, nous avons tracé les rapports molaires Ce^{3+} et Ce^{4+} en fonction du diamètre des cristaux de YAG:Ce obtenu par la mesure sur images MET en **Figure 3.11**.

On observe tout d'abord dans la **Table 3.2** que la proportion en ions Ce^{3+} ne semble pas suivre la stabilité du cycle pouvant être formé dans les différents solvants. Ainsi, dans le cas du 1,3-propanediol on observe la plus faible proportion de Ce^{3+} bien qu'étant peu propice à se cycliser et donc à former de l'eau, pouvant oxyder les ions Ce^{3+}. Un facteur pouvant expliquer l'évolution Ce^{3+} : Ce^{4+} (**Figure 3.11**) est l'accessibilité des ions cérium. Si on considère que l'oxydation ne se fait qu'en surface des particules, alors elle est favorisée pour des particules de petite taille (ou à grande surface spécifique). Ainsi, la très petite taille des nanocristaux issus de la synthèse dasn le 1,3-propanediol rendrait accessible les « nombreux » Ce^{3+} de surface, qui pourraient ainsi s'oxyder facilement.

Pour les solvants 1,4-butanediol et 1,5-pentanediol, on obtient des proportions d'ions Ce^{3+} : Ce^{4+} proches des valeurs du 1,2-pentanediol. Cependnat, les particules synthétisées dans le 1,5-pentanediol sont plus grosses que celles formées dans le 1,2-pentanediol (rendant les ions Ce^{3+} moins accessibles et donc limitant l'oxydation). Il faudrait faire une analyse poussée des composés formés durant la réaction solvothermale dans les différents solvants pouvant expliquer l'oxydation ou la réduction des ions Ce^{3+}.
Dans le cas du 1,6-hexanediol, l'oxydation un peu plus élevée peut être associée à une plus forte porosité des particules par rapport au 1,4-butanediol et au 1,5-pentanediol.
Une surface spécifique élevée semble être un paramètre déterminant qui favorise l'oxydation du cérium.

Dans la **Table 3.2** sont également données les deux valeurs d'iQY mesurées pour les nanocristaux synthétisés dans du 1,4-butanediol et dans du 1,5-pentanediol qui présentaient la plus haute qualité cristalline cristallinité et une proportion Ce^{3+} : Ce^{4+} élevée. Le changement

de solvant permet de passer d'un iQY de 38 % ± 5 % pour la synthèse dans le butanediol à un iQY de 50 % ± 5 %, pour les nanocristaux synthétisés dans du 1,5-pentanediol.

Dans cette étude, nous avons montré que la génération d'eau, par cyclisation du solvant, et le rapport surface / volume sont deux paramètres qui favorisent l'oxydation du Ce^{3+} en Ce^{4+}. Ainsi, les synthèses qui ont permis d'obtenir les meilleures combinaisons bonne qualité cristalline et oxydation limitée du cérium ont été réalisée dans le 1,5-pentanediol, ce qui a conduit à la plus haute valeur de rendement interne : iQY = 50 % ± 5 %.
Cependant, dans tous les composés obtenus, la proportion d'ions Ce^{4+} est non négligeable. Nous avons donc mis en place une autre stratégie en faisant buller un gaz réducteur dans les solutions initiales dans l'objectif d'éviter l'oxydation des ions Ce^{3+}. Nous nous sommes focalisés sur les échantillons synthétisés dans du 1,4-butanediol et dans du 1,5-pentanediol qui présentent les meilleures qualités cristallines et morphologies.

II) Bullage de gaz réducteur dans les solutions initiales

Comme expliqué précédemment, nous ne souhaitons pas avoir recours à un traitement thermique de nanoparticules de YAG:Ce après synthèse pour éviter leur agglomération et le grossissement des particules. Dans le but de préserver les ions cérium dans leur état d'oxydation 3+, nous avons ensuite choisi de faire buller un gaz réducteur dans les solutions de précurseurs avant synthèse. L'idée était « d'imiter » les synthèses de YAG:Ce par voie solide, pour lesquelles le traitement thermique est généralement effectué sous Ar/H_2, gaz réducteur. Les résultats présentés ci-après ont fait l'objet d'une publication [209]. Dans un premier temps, afin de regarder l'effet du bullage sur la valence du cérium, nous nous sommes intéressés au cas du 1,4-butanediol qui constitue le solvant de référence de cette thèse, mais aussi celui de la très grande majorité des travaux de la littérature sur les nanocristaux de YAG.

II.1 Protocole de bullage

Nous avons fait buller un gaz réducteur ($Ar:H_2$, 95 : 5 vol.%) dans la solution de précurseurs et de 1,4-butanediol pendant deux heures avant la synthèse solvothermale. Le gaz est injecté via un tube de verre effilé (diamètre de 1 mm en sortie) dans les solutions avec un débit volumique estimé à 2,5 cm^3/min ± 0,5 cm^3/min. Pour comparaison, un autre échantillon de YAG:1,3%Ce a été synthétisé après bullage d'un gaz oxydant (O_2) dans la solution initiale selon les mêmes conditions. Enfin, un troisième échantillon a été préparé sans bullage de gaz et correspond donc à l'échantillon de YAG:1,3%Ce de l'étude du chapitre précédent. En effet, mis à part les bullages, les nanocristaux ont été synthétisés dans les mêmes conditions que la synthèse solvothermale optimisée dans le chapitre précédent : à 320 °C, 2h30 de réaction, 200 bar en fin de réaction et 0,18 mol/L en précurseur aluminium.

II.2 Contrôle des proportions d'ions cérium Ce^{3+} : Ce^{4+} par bullage d'un gaz

Les spectres XANES enregistrés au seuil L_{III} du Ce des deux échantillons avec bullage décrits ci-dessus sont présentés en **Figure 3.12.** Pour cette étude XANES, les spectres de référence sont à nouveau un monocristal de YAG:Ce^{3+} pour les ions Ce^{3+} et une nanopoudre de CeO_2

pour les ions Ce^{4+}. Nous ne présentons pas le spectre XANES de l'échantillon de référence sans bullage pour des raisons de clarté, déjà présenté en **Figure 3.10.a**. Les proportions d'ions Ce^{3+} : Ce^{4+} déduits des affinements par combinaison linéaire des spectres de références sont données dans la **Table 3.3** pour les trois échantillons étudiés dans cette partie.
Quel que soit le bullage, les poudres des nanoparticules de YAG:Ce contiennent des ions Ce^{4+}, comme en témoigne la présence du pic à 5,74 keV [210,211]. Cependant, la proportion d'ions Ce^{4+} est sensiblement plus grande dans l'échantillon avec bullage O_2 (Ce^{3+}:Ce^{4+} = 64:36 ± 2) que dans l'échantillon avec bullage Ar/H_2 (Ce^{3+}:Ce^{4+} = 72:28 ± 2). Cette plus grande part d'ions Ce^{4+} est visible en particulier avec le pic caractéristique du Ce^{4+} plus prononcé pour l'échantillon avec bullage d'O_2 (**Figure 3.12 – courbe rouge**). Cette tendance est cohérente avec le caractère réducteur du gaz Ar/H_2 et le caractère oxydant du gaz O_2. Cependant, au contraire des réactions solide–gaz ayant lieu dans les synthèses par voie solide de YAG:Ce, la présence de H_2 dissous dans le solvant ne permet pas d'éliminer totalement l'oxydation $Ce^{3+} \rightarrow Ce^{4+}$.

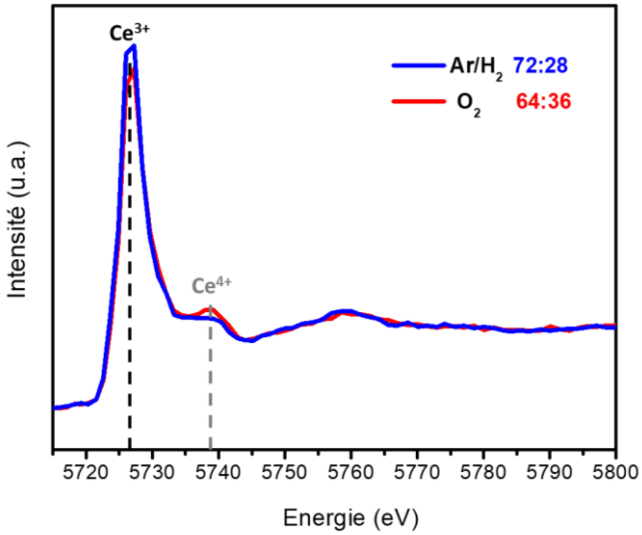


Figure 3.12 : Spectres XANES au seuil L_{III} du Ce des échantillons de YAG:Ce synthétisés par voie solvothermale modifiée avec bullage d'un gaz réducteur (Ar/H_2) et oxydant O_2 dans la solution de précurseurs

Echantillon	Ce^{3+} : Ce^{4+} (± 2)	iQY (± 5%)
Bullage O_2	64 : 36	46%
Bullage Ar/H_2	72 : 28	45%
Sans bullage	68 : 32	38%

Table 3.3 : Proportions Ce^{3+} : Ce^{4+} des nanocristaux de YAG:Ce obtenus après bullage O_2 ou Ar/H_2 dans la solution de précurseurs avec ou sans bullage. Les iQY associés à ces échantillons sont également rapportés.

Les deux échantillons obtenus après bullage de Ar/H_2 et O_2, bien qu'ayant des proportions Ce^{3+} : Ce^{4+} légèrement différentes, présentent des iQY similaires avec une valeur autour de 45 % (**Table 3.3**). Ceci suggérerait que les ions Ce^{4+} n'agissent pas comme pièges pour la luminescence des ions Ce^{3+} puisque, malgré des taux de Ce^{4+} différents, l'iQY est identique. En revanche, les nanocristaux de YAG:Ce obtenus sans bullage présentent un iQY nettement inférieur avec une valeur de 38 % tout en présentant une proportion de Ce^{3+}:Ce^{4+} intermédiaire à ceux des deux échantillons avec bullage (Ce^{3+}:Ce^{4+} = 68:32 ± 2) (**Table 3.3**). Il semble donc qu'un autre paramètre intervienne dans les solutions avec bullage de gaz qui favorise une augmentation importante de iQY.

La présence de bulles de gaz dans la solution de précurseurs impacte la proportion des ions Ce^{3+} : Ce^{4+} avec une augmentation de la fraction d'ions Ce^{3+} après un bullage Ar/H_2. Cependant, l'oxydation des ions cérium n'est pas totalement évitée avec le procédé de bullage de gaz.
De plus, nous avons noté que les rendements internes des nanocristaux de YAG:Ce augmentent quel que soit le gaz bullé (réducteur ou oxydant). Un iQY de 38 % a en effet été obtenu pour des nanocristaux de YAG:Ce sans bullage, tandis qu'il s'élève à 45 % pour les deux échantillons de nanocristaux élaborés avec bullage d'un gaz dans les solutions initiales.

Afin de clarifier l'influence du bullage de gaz dans les solutions initiales sur les nanocristaux de YAG:Ce, nous présentons dans la suite l'étude structurale, morphologique et des propriétés optiques de nanocristaux de YAG:Ce obtenus avec bullage de O_2, Ar ou Ar/H_2 dans la solution de précurseurs dans du 1,4-butanediol mais aussi dans le 1,5-pentanediol.

III) Influence du bullage de gaz dans les solutions initiales sur la cristallinité et la morphologie des nanocristaux

III.1. Présentation des échantillons et effet du temps de bullage

Après avoir observé un impact positif du bullage d'un gaz oxydant ou réducteur sur le rendement interne des nanocristaux de YAG:Ce, nous nous sommes concentrés sur les effets d'un tel bullage sur leurs cristallinité, morphologie et propriétés optiques. Nous avons synthétisé des nanocristaux de YAG:1,3%Ce avec et sans bullage dans du 1,4-butanediol et du 1,5-pentanediol qui sont les deux solvants les plus prometteurs pour la synthèse de nanocristaux de YAG:Ce. De plus, l'utilisation du 1,5-pentanediol, plus vissqueux, permet un bullage efficace (cf. **Table 3.1**) et donc, potentiellement un meilleur piégeage des bulles dans la solution. Pour ces deux solvants, en plus des échantillons sans bullage, les gaz Ar/H_2 (réducteur), Ar (neutre) et O_2 (oxydant) ont été bullés dans la solution de précurseurs afin d'étudier l'impact du bullage sur les nanocristaux de YAG:Ce tout en vérifiant une influence potentielle de la nature du gaz ou de sa solubilité dans les solvants[xxiii].

Différents temps de bullage du gaz Ar/H_2 ont été étudiés (20 min, 2 h, 4 h et 24 h) dans des conditions de synthèse solvothermale identiques dans du 1,4-butanediol. En étudiant l'évolution des longueurs de cohérence, obtenues par affinements de Le Bail des DRX sur poudres des différents composés, nous avons remarqué une augmentation importante de cette longueur de cohérence avec le temps de bullage entre t = 0 et 4 h (**Figure 3.13**). Au-delà de cette durée, la longueur de cohérence n'évolue plus, ce qui nous a conduits à fixer la durée du bullage à 4 h[xxiv].

[xxiii] Nous ne connaissons pas les solubilités de l'Ar/H_2, O_2 ou Ar dans le 1,4-butanediol ou 1,5-pentanediol, mais l'étude du bullage de plusieurs gaz devrait permettre de noter si ce paramètre a un effet.
[xxiv] Nous n'avons réalisé ces mesures que dans le 1,4-butanediol. Cependant, nous avons également fixé la durée de bullage à 4 h dans les autres solvants.

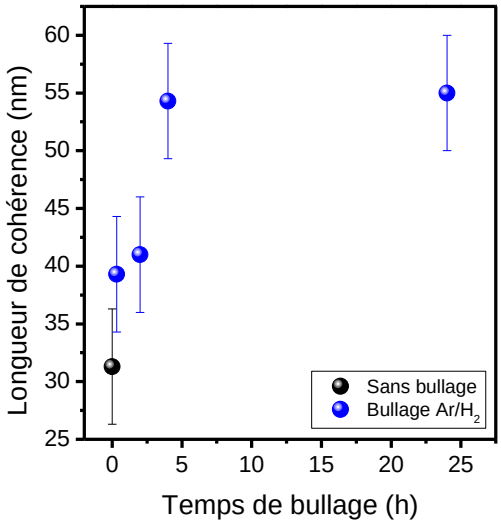


Figure 3.13 : Longueurs de cohérence de nanocristaux avec différents temps de bullage d'Ar/H_2 dans la solution de précurseur dans du 1,4-butanediol. Les échantillons sont comparés à un échantillon sans bullage comme référence.

III.2. Effet du bullage sur la structure des nanocristaux de YAG:Ce

Nous présentons uniquement les diagrammes de DRX des échantillons synthétisés dans du 1,4-butanediol selon les différents types de gaz utilisés pour le bullage en **Figure 3.14.a**. Pour tous les échantillons, une phase pure de YAG a été synthétisée. Un affinement de Le Bail sur l'échantillon obtenu avec un bullage de 4 h de Ar/H_2 est montré en exemple, **Figure 3.14.b**. Les affinements de Le Bail nous ont permis d'extraire des DRX les paramètres de maille, les longueurs de cohérence et les contraintes maximales des différents échantillons. Les DRX et les affinements de Le Bail ont également été effectués sur les échantillons synthétisés dans du 1,5-pentanediol et ont confirmé l'absence d'impuretés cristallisées pour ceux-ci.

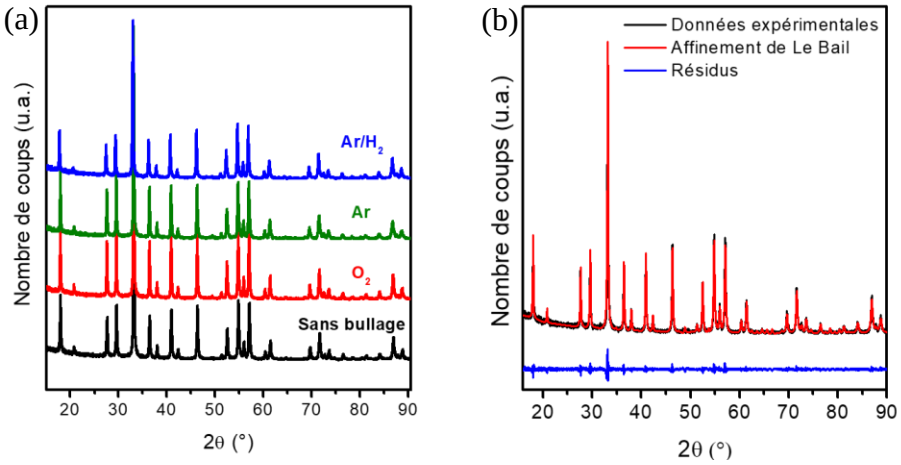


Figure 3.14 : (a) DRX des poudres de nanocristaux de YAG:Ce synthétisés par voie solvothermale modifiée dans du 1,4-butanediol avec bullage de 4 h de différents gaz (Ar/H_2, Ar et O_2) ainsi qu'un échantillon sans bullage et (b) Affinement de Le Bail de l'échantillon avec bullage d'Ar/H_2.

Les paramètres de maille obtenus par affinement de Le Bail n'ont pas montré de différence selon la nature du gaz et sont de 12,066 ± 0,013 Å pour tous les échantillons synthétisés dans du 1,4-butanediol, y compris sans bullage. Les échantillons dans du 1,5-pentanediol ont quant

à eux un paramètre de maille constant de 12,090 ± 0,025 Å quelles que soit les conditions et nature du bullage. Le bullage n'a donc pas d'impact sur les paramètres de maille. Les contraintes maximales ε dans les échantillons ont été déterminées à partir des affinements de Le Bail et donnent en moyenne ε = 12 ± 5 ‰ pour tous les nanocristaux synthétisés dans du 1,4-butanediol et ε = 26 ± 6 ‰ pour tous les échantillons synthétisés dans du 1,5-pentanediol avec ou sans bullage. La nature du gaz et le fait de faire buller un gaz dans les solutions initiales n'ont pas impacté les contraintes internes des nanocristaux.

III.3. Modification de la taille et de la cristallinité des nanocristaux de YAG:Ce par le protocole de bullage

III.3.a. Etude de la nature du gaz sur la morphologie des nanocristaux

Dans cette partie, nous avons poursuivi l'étude sur les nanocristaux de YAG:Ce synthétisés dans du 1,4-butanediol et 1,5-pentanediol. Les longueurs de cohérences, ainsi que les diamètres moyens des nanocristaux de YAG:Ce, synthétisés dans du 1,4-butanediol et du 1,5-pentanediol sont présentés en **Figure 3.15**. Dans les deux séries d'échantillons, dans le 1,4-butanediol et 1,5-pentanediol, la longueur de cohérence et le diamètre moyen augmentent lorsqu'un bullage est effectué dans la solution de précurseurs quelle que soit la nature du gaz. Ainsi, la longueur de cohérence augmente de 31 nm à 62 nm ± 8 nm lors du bullage d'un gaz dans le 1,4-butanediol tandis que le diamètre augmente de 28 nm à 54 nm ± 3 nm. Dans le 1,5-pentanediol, la longueur de cohérence augmente avec le bullage de 146 nm à 192 nm ± 23 nm et le diamètre de 83 nm à 207 nm ± 24 nm. Les synthèses dans le 1,5-pentanediol conduisent également à une augmentation à la fois de la longueur de cohérence et du diamètre des nanocristaux par rapport aux échantillons synthétisés dans le 1,4-butanediol. L'augmentation de la longueur de cohérence observée lors du bullage d'un gaz peut être associée à l'augmentation des diamètres des nanocristaux, mais également à une amélioration de la cristallinité des nanocristaux. De plus, principalement dans les nanocristaux synthétisés dans du 1,5-pentanediol, le bullage permet un rapprochement des longueurs de cohérence et des diamètres, signe de la formation de nanocristaux individuels de haute qualité cristalline. Le bullage de gaz dans les solutions de précurseurs permet donc la préparation de nanocristaux de YAG:Ce avec une taille de cristal augmentée mais également une cristallinité améliorée, quelle que soit la nature du gaz utilisé.

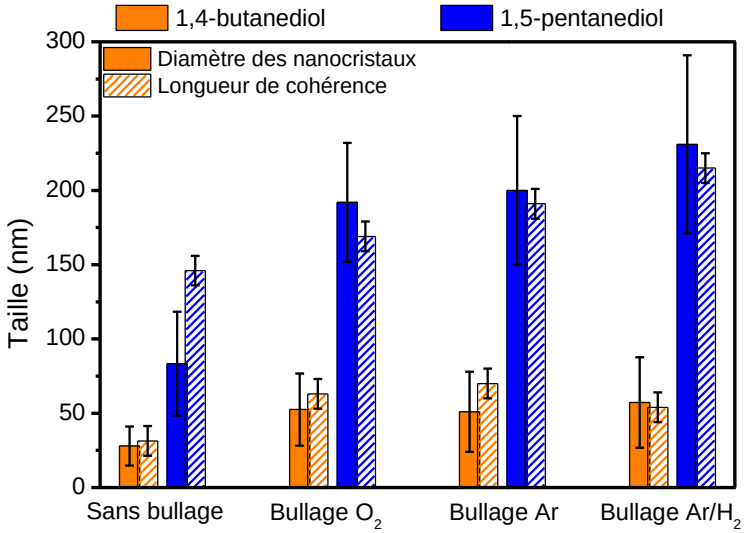


Figure 3.15 : Diamètre (rempli) et longueur de cohérence (rayé) des nanocristaux de YAG:Ce synthétisés dans du 1,4-butanediol (orange) ou du 1,5-pentanediol (bleu), sans bullage et avec 4 h de bullage d'O_2, Ar et Ar/H_2.

Sur la **Figure 3.16**, nous présentons les images MET de nanocristaux de YAG:Ce obtenus sans et avec bullage de 4 h de Ar/H_2 synthétisés dans du 1,4-butanediol (**Figure 3.16.a et b respectivement**) et dans du 1,5-pentanediol (**Figure 3.16.c et d respectivement**). Ces images MET montrent que, pour tous ces échantillons, la cristallinité est nettement améliorée par rapport aux nanocristaux à la morphologie « chou-fleur » synthétisés par voie classique solvothermale dans la littérature [95,137,138]. Nous observons notamment des plans atomiques traversant les monocristaux sur les images des **Figures 3.16.a et b**, sur lesquelles, en encart, est présentée la transformée de Fourier des zones cerclées de rouge. Plus particulièrement, en utilisant le protocole de bullage, les images MET montrent une augmentation de la taille des cristaux (**Figure 3.16.b et d**) ainsi qu'une nette amélioration de la cristallinité en accord avec les longueurs de cohérence déduites des DRX sur poudre. Les nanocristaux synthétisés en utilisant le protocole de bullage présentent de plus une morphologie plus facettée qui confirme la haute qualité cristalline des nanocristaux.

La nature du gaz que l'on fait buller n'a donc pas d'influence sur la morphologie des nanocristaux de YAG:Ce. Par contre, le bullage permet systématiquement une augmentation de la taille des nanocristaux et l'amélioration de leur cristallinité.

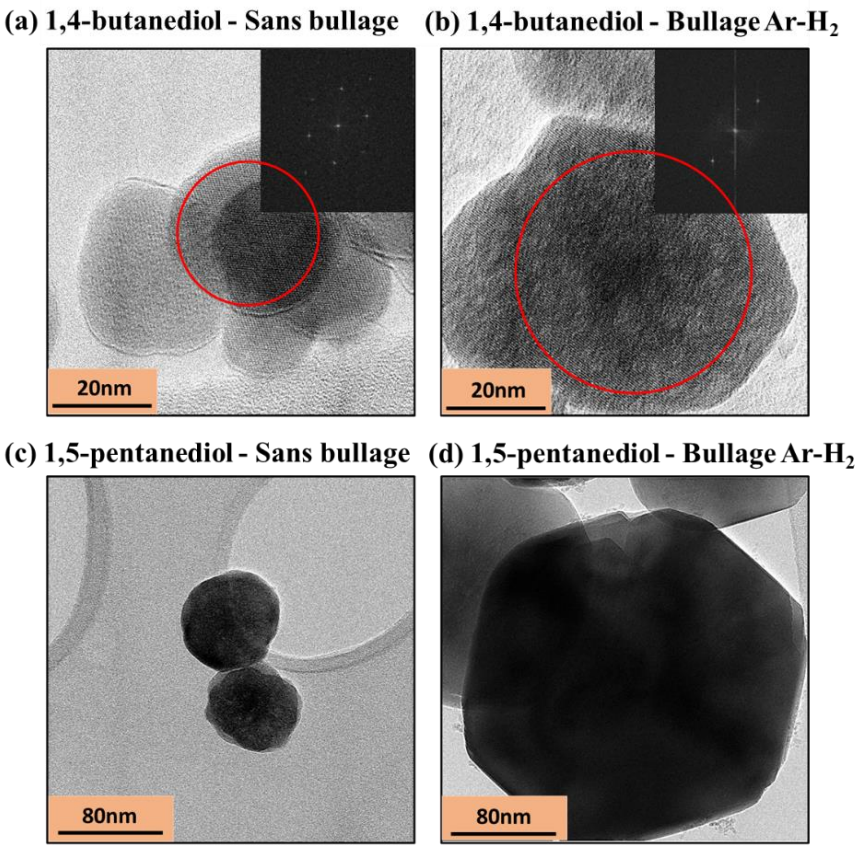


Figure 3.16 : Images TEM des nanocristaux de YAG:Ce pour les échantillons synthétisés dans du 1,4-butanediol (a) sans bullage et (b) avec 4h de bullage d'Ar/H_2 et pour les échantillons synthétisés dans du 1,5-pentanediol (c) sans bullage et (d) avec 4h de bullage d'Ar/H_2. Dans les encarts des images (a) et (b) sont montrées les transformées de Fourier correspondantes aux aires cerclées de rouge prouvant le caractère monocristallin des nanocristaux.

III.3.b. Etude du bullage sur la morphologie des nanocristaux selon le diol utilisé pour la synthèse

Pour vérifier ce mécanisme de croissance de la taille des nanocristaux avec bullage, nous avons effectué des synthèses avec bullage de 4 h d'Ar/H_2 dans les différents diols étudiés en section I de ce chapitre. Pour chaque échantillon synthétisé dans les différents diols avec bullage préliminaire, une image MET est présentée en **Figure 3.17** associée à leur distribution en taille et à une image MET d'une synthèse dans le même diol mais sans bullage. En comparant les images MET sans et avec bullage (**Figure 3.17** gauche et milieu respectivement) nous voyons que le protocole de bullage conduit au grossissement de la taille des particules de manière significative, excepté dans le 1,3-propanediol dans lequel l'étape de germination n'est pas favorisée et absolument pas confinée dans le temps (voir section I.2.c). De plus, les cristaux présentent un contraste uniforme en MET, signe d'une cristallinité sensiblement améliorée.

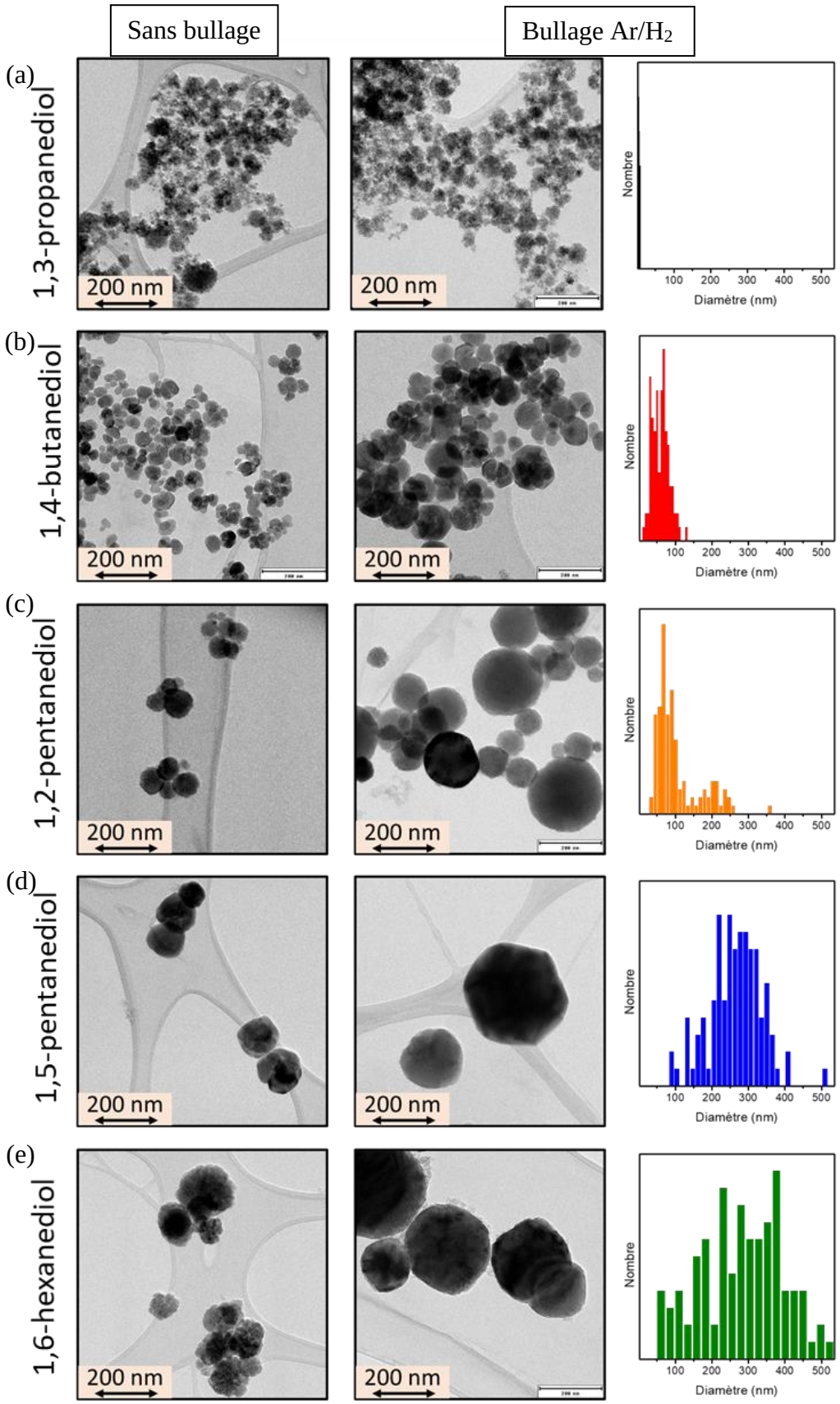


Figure 3.17 : Image MET des nanocristaux synthétisés par voie solvothermale modifiée sans bullage (gauche) et avec 4 h de bullage d'Ar/H_2 préliminaire (milieu) ainsi que la distribution en taille associée à cette dernière (droite) dans du (a) 1,3-propanediol, (b) 1,4-butanediol, (c) 1,2-pentanediol, (d) 1,5-pentanediol et (e) 1,6-hexanediol.

L'amélioration de la cristallinité avec bullage est vérifiée par les longueurs de cohérence des différents échantillons tracées en parallèle des diamètres moyens en **Figure 3.18**. En effet, les longueurs de cohérence sont significativement plus proches des diamètres moyens que pour les nanocristaux obtenus sans bullage, **Figure 3.3**. Cet accord remarquable, presque identique entre longueur de cohérence et diamètre moyen, confirme la haute qualité cristalline des nanocristaux monocristallins obtenus grâce au bullage.

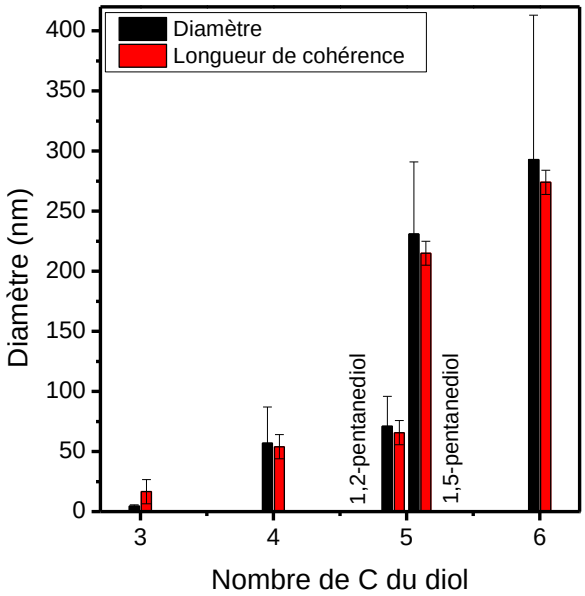


Figure 3.18 : Histogrammes des diamètres moyens (noir) et des longueurs de cohérence (rouge) des nanocristaux de YAG:Ce synthétisés par voie solvothermale modifiée avec bullage préalable des solutions des différents diols en fonction du nombre de C de leur chaine.

De plus, après bullage dans les différent les diols linéaires, le diamètre et la longueur de cohérence augmentent avec la longueur de chaine carbonée (**Figure 3.18**). Ceci est dû à l'aptitude à cycliser des solvants et donc à générer rapidement des ions aluminates, entités cristallisantes des nanocristaux, comme introduit plus haut, partie I.2.b (**Figure 3.4**). Ceci favorise une germination précoce lors des synthèses solvothermales (**Figure 3.6)**, d'où une croissance plus longue durant ces synthèses et des tailles de nanocristaux plus importantes. A l'inverse, pour les solvants 1,3-propanediol et 1,2-pentanediol, moins prompts à la cyclisation, les diamètres et longueurs de cohérence des nanocristaux sont faibles à cause d'une étape de germination plus tardive lors des synthèses. Ceci est bien illustré si l'on compare les tailles et longueurs de cohérence des deux pentanediols (**Figure 3.18**) : autour de 70 nm pour le 1,2-pentanediol (moins chélatant pour l'yttrium, germination retardée) et autour de 210 nm pour le 1,5-pentanediol (cyclisation et germination précoce favorisées).

La synthèse solvothermale dans les différents diols donne directement des phases pures de YAG avec une qualité cristalline significativement optimisée par le processus de bullage de gaz dans les solutions initiales, quelle que soit sa nature. Ceci est remarquablement illustré par des valeurs identiques entre diamètre et longueur de cohérence des nanocristaux (**Figure 3.18**). De plus, ces valeurs de taille sont directement liées à l'aptitude du solvant à cycliser. Ce résultat, en plein accord avec les tendances observées lors des synthèses sans bullage, partie I.2 et schémas **Figure 3.6,** confirme nos hypothèses sur le lien direct entre cyclisation du solvant et germination.

Cependant, il y a manifestement un très fort impact du processus bullage sur les mécanismes de nanocristallisation pendant la synthèse solvothermale, car il conduit systématiquement à la synthèse de cristaux de YAG:Ce hautement cristallins dans les cinq diols étudiés ici. Suite à la caractérisation de la qualité cristalline, nous avons ensuite étudié l'influence du bullage sur le rendement interne des échantillons de YAG:Ce.

III.4. Lien entre modification de la taille des particules par bullage et rendement interne

En **Figure 3.19** sont présentés les iQY pour les échantillons synthétisés dans du 1,4-butanediol et dans du 1,5-pentanediol sans et avec les différents bullages. Ainsi, dans le 1,4-butanediol, les nanocristaux présentent un iQY de 38 % sans bullage mais celui-ci augmente entre 42 % et 52 % avec bullage. On observe la même évolution dans le cas du 1,5-pentanediol : les nanocristaux ont un iQY de 50 % sans bullage qui augmente entre 57 % et 66 % avec bullage. L'iQY ne semble pas être impacté par la nature du gaz bullé (Ar, Ar/H_2,O_2).

Une conséquence des changements de la morphologie des nanocristaux par le protocole de bullage est l'amélioration de leur iQY (**Figure 3.19**). En effet, une augmentation de taille de nanocristaux induit une réduction de la surface spécifique de ceux-ci, entraînant une diminution des pièges de surface responsables de désexcitations non radiatives. De manière similaire, la synthèse de YAG:Ce dans du 1,5-pentanediol entraînant une hausse du diamètre des nanocristaux par rapport au 1,4-butanediol, de plus grandes valeurs d'iQY sont observées.

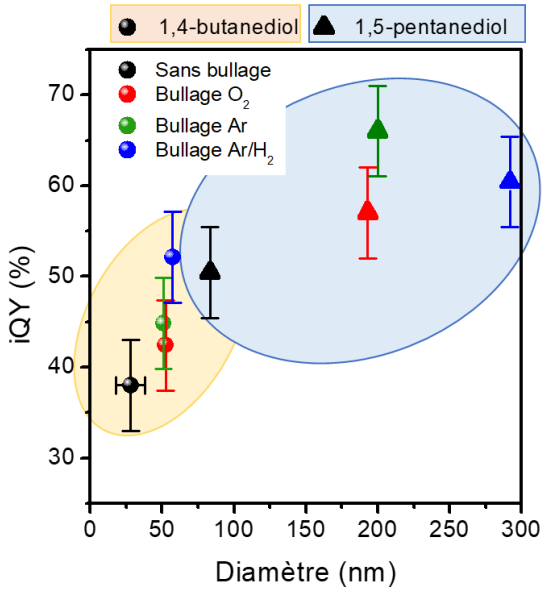


Figure 3.19 : Valeurs d'iQY données pour les différents échantillons synthétisés dans du 1,4-butanediol (cercles) et dans du 1,5-pentanediol (triangles).

Nous avons observé pour les nanocristaux synthétisés avec bullage dans du 1,3-propanediol un rendement très faible (iQY ≈ 4%) et une valeur très limitée pour le 1,6-hexanediol (iQY ≈ 22 %). La très faible valeur pour le 1,3-propanediol est probablement dues au très petit diamètre et une moins bonne cristallinité. C'est d'ailleurs le cas pour lequel on observe la plus forte différence entre diamètre et longueur de cohérence (**Figure 3.18**). On peut émettre la même hypothèse dans le cas du 1,6-hexanediol dont les nanocristaux présentent une très large

distribution de taille (**Figure 3.17)**. Plus de défauts cristallins augmentent la part de désexcitations non radiatives au détriment de la luminescence des ions Ce^{3+}.

En conclusion, un iQY très élevé de 66 % est obtenu pour des nanocristaux de 200 nm synthétisés dans du 1,5-pentanediol avec un bullage de 4 h d'Ar. De même, une valeur élevée d'iQY de 52 % est obtenue pour des nanocristaux de 60 nm synthétisés dans du 1,4-butanediol. Au regard des résultats publiés dans la littérature, ces résultats peuvent être considérés comme les meilleurs pour des nanocristaux non agrégés. Les particules de 60 nm sont particulièrement adaptées à notre cahier des charges pour l'application dans les LED blanches. Elles seront utilisées par la suite pour le couplage avec les diodes bleues, travail détaillé dans le chapitre 4.

Le bullage d'un gaz dans la solution de précurseurs avant synthèse solvothermale conduit à des particules de plus grands diamètres, mieux cristallisées et présentant par conséquent un iQY plus élevé. Nous avons ainsi réussi à produire des nanoparticules de 60 nm présentant un iQY de 52 % dans le 1,4-butanediol et des nanocristaux de 200 nm présentant un iQY record de 66%. Pour expliquer ces résultats, nous allons nous intéresser au mécanisme de germination/croissance des particules de YAG:Ce.

III.5. Hypothèse sur l'impact du bullage sur les mécanismes de germination et croissance

En l'absence de bulles, le mécanisme, que nous avons déjà présenté en **Figure 3.6** est ici résumé en **Figure 3.20.a** pour n'importe quel diol linéaire. En présence de bulles, l'hypothèse que nous proposons est que la germination devient hétérogène, c'est-dire qu'elle est favorisée en surface des bulles, soit à l'interface gaz-solution, ce qui abaisse la barrière d'énergie de germination. Elle intervient donc plus précocement dans le procédé de synthèse des nanocristaux, ce qui laisse plus de temps à la croissance des nanocristaux (**Figure 3.20.b**) grâce aux mécanismes d'agrégation, d'auto-orientation et de coalescence des particules primaires, mécanismes typiquement observés dans le procédé solvothermal [136,212]. Tout ceci explique ainsi la nette amélioration de cristallinité observée à la fois dans l'analyse des diffractogrammes de DRX et des images MET : augmentation de la longueur de cohérence (**Figure 3.15**) et apparition de facettes sur les nanocristaux (**Figure 3.16**).

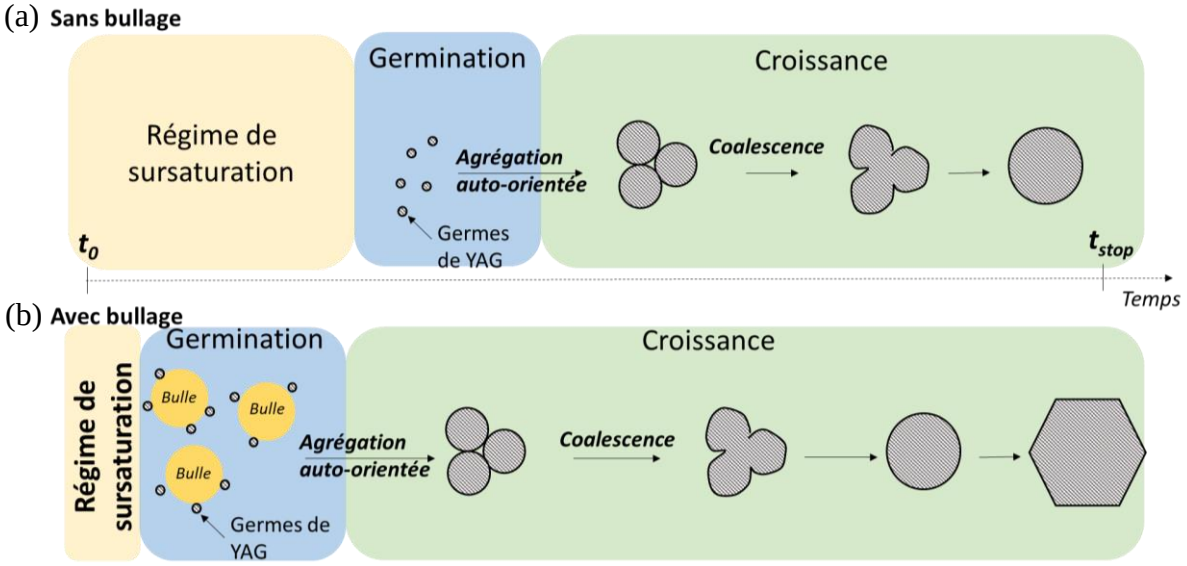


Figure 3.20 : Schéma de l'explication proposée pour l'augmentation de la croissance et de la cristallinité à partir (a) d'une synthèse solvothermale sans traitement supplémentaire à (b) une même synthèse avec bullage d'un gaz dans la solution de précurseurs.

III.6. Preuve de l'existence de nanobulles sous haute pression

Afin de confirmer l'hypothèse de germination hétérogène favorisée à l'interface bulle – solution, il faut pouvoir montrer la présence de bulles dans la solution sous pression. Cependant, la présence ou non de bulles sous pression est un sujet délicat et peu documenté. Nous avons suivi l'évolution de la présence de bulles dans du 1,5-pentanediol sans précurseurs en utilisant le petit autoclave précédemment présenté (cf. chapitre 2 paragraphe III.1.) qui possède des fenêtres optiques et qui va donc permettre l'observation des bulles [165]. La cellule contenant la solution de précurseurs dans cet autoclave, permettant la mise sous pression contrôlée est illustrée en **Figure 3.21**. L'expérience a été effectuée après un bullage de gaz Ar/H_2 durant 4 h. Les précurseurs n'ont pas été incorporés car ils gênent l'observation des bulles. Les bulles ont été directement observées dans l'autoclave à l'aide d'une caméra[xxv] CCD avec une taille de pixel 4x4 μm^2 puis sont par la suite mesurées par Diffusion Dynamique de la Lumière (DLS, *Dynamic Light Scattering*)[xxvi]. Ces expériences ont été réalisées en collaboration avec Denis Testemale (équipe MRS, Institut Néel), tandis que les affinements pour les mesures de DLS ont été réalisés avec Aude Barbara de notre équipe OPTIMA.

[xxv] Caméra 2 MPixel Basler acA1600-20uc avec un détecteur CCD Sony.
[xxvi] Cordouan particle size analyser (VASCO Kin).

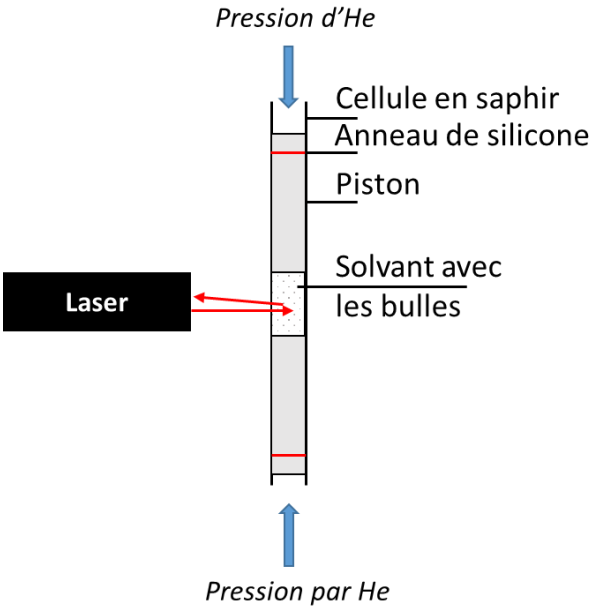


Figure 3.21 : Schéma de la cellule utilisée dans l'autoclave développée au laboratoire permettant la visualisation de bulles *in situ.*

A pression ambiante, nous observons la rapide remontée des plus grosses bulles de diamètre supérieur à la centaine de µm. On observe sur la **Figure 3.22.a**, à pression ambiante, des bulles cerclées de rouge qui ont un diamètre moyen de 40 µm. La pression a ensuite été progressivement augmentée jusqu'à 100 bar. L'augmentation de la pression induit une diminution logique de la taille des bulles. L'augmentation de la pression à 5 bar mène à un diamètre d'environ 10 µm (**Figure 3.22.b**). Cette diminution de taille est due à la compression des bulles et à l'augmentation de la solubilité du gaz dans le solvant lors de l'augmentation de la pression [213]. A 100 bar, nous ne voyons plus de bulle, indiquant soit la dissolution du gaz dans le solvant, soit que la taille des bulles est trop petite pour permettre une observation directe par la caméra.

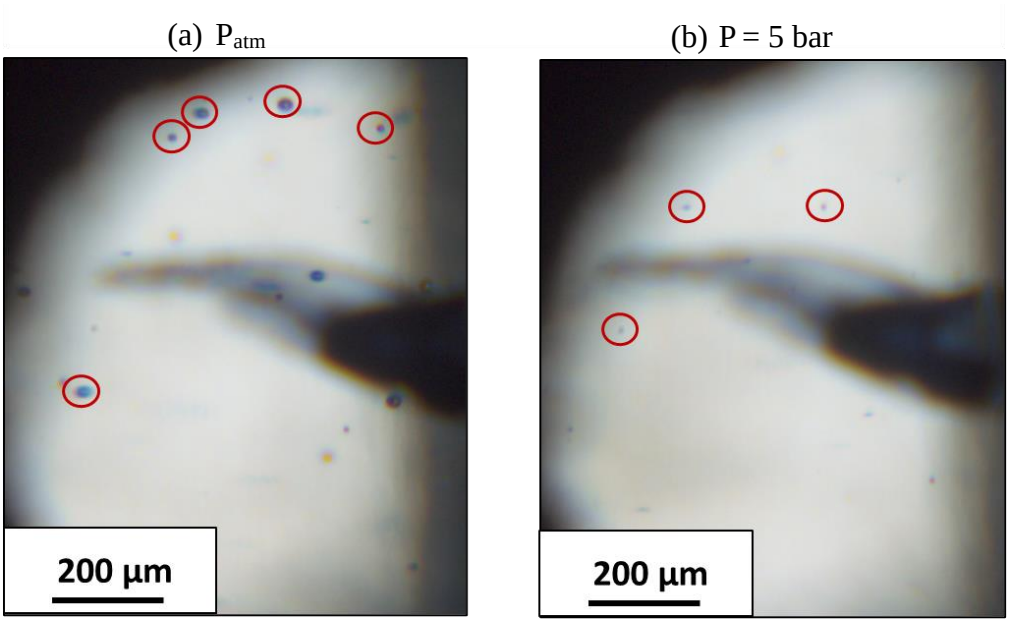


Figure 3.22 : Images prises avec une caméra CCD d'une solution de 1,5-pentanediol, dans laquelle a été bullé pendant 4 h le gaz Ar/H_2, placée dans un autoclave avec fenêtres optiques (a) à pression atmosphérique P_{atm} et (b) à 5 bar.

Nous avons alors, à 100 bar, effectué des expériences de DLS, permettant la mesure de taille de particules (et de bulles) jusqu'à quelques nm. A de telles tailles (nanométriques), la flottabilité des bulles est très faible et leur mouvement est par conséquent dominé par le mouvement thermique brownien. Cette condition permet d'effectuer les expériences DLS *in situ* pour mettre en évidence la potentielle existence de nanobulles. En effet, pour les mesures de DLS sur des solutions colloïdales où les particules sont animées d'un mouvement brownien, le mouvement des bulles va induire des fluctuations temporelles dans les intensités de la lumière qu'elles diffusent. Ces fluctuations peuvent être analysées en dérivant les fonctions d'autocorrélations normalisées des intensités mesurées. En l'absence de bulles, cette intensité est censée être plate et égale à 1 pendant toute la durée d'acquisition. Au contraire, en présence de bulles diffusantes, cette intensité devrait présenter une décroissance exponentielle en fonction du temps avec un temps caractéristique lié à la taille des nanobulles [214,215]. Les expériences de DLS ont été réalisées en éclairant la solution à travers la fenêtre optique par un laser He-Ne et en recueillant la lumière diffusée à 170° du faisceau incident à travers la même fenêtre. La fonction d'autocorrélation normalisée mesurée sous 100 bar pour une solution de 1,5-pentanediol dans laquelle a été bullée de l'Ar/H_2 est présentée en **Figure 3.23**. Elle montre clairement la décroissance exponentielle attendue indiquant clairement la présence de bulles. Cependant, en raison des faibles intensités diffusées, dues à la petite taille des bulles et à la difficulté de la mesure, l'amplitude de la fonction d'autocorrélation est faible et un important signal bruit de fond est observé. Un affinement de la fonction d'autocorrélation a été effectué selon la méthode des cumulants afin de déterminer les valeurs moyennes du temps de déclin τ_c et de l'indice de polydispersité (IPD) qui est relié à la largeur de la distribution en taille des diamètres. Le diamètre des bulles est déterminé à partir de l'**équation 3.1** :

$$d = \frac{k_B.T.\tau_C.q^2}{3.\pi.\eta} \qquad (3.1)$$

Cette équation est établie grâce au temps caractéristique qui correspond à $\tau_C = \frac{1}{q^2.D}$ sachant que :

- $|q| = \frac{4.\pi.n.\sin\left(\frac{\theta}{2}\right)}{\lambda}$ est la norme du vecteur de diffusion avec n l'indice de réfraction du solvant, Θ l'angle de diffusion et λ la longueur d'onde du laser
- $D = \frac{k_B.T}{3.\pi.\eta.d}$ est le coefficient de diffusion translationnelle des bulles avec k_B la constante de Boltzmann, T et η la température et la viscosité du solvant respectivement, et d le diamètre hydrodynamique des bulles.

Les valeurs utilisées pour l'affinement optimal de la fonction d'autocorrélation sont données en **Table 3.4** et l'affinement est tracé en **Figure 3.23**.

Paramètres	Valeur
τ_C	2,2 ± 0,3 ms
λ	635 nm
T	20 °C
n (20°C, 635 nm)	1,44
Θ	170°
η (20°C)	128 mPa.s

Table 3.4 : Regroupement des valeurs utilisées pour le calcul des diamètres de bulles d'Ar/H_2 après bullage pendant 4 h dans du 1,5-pentanediol par affinement des fonctions d'autocorrélation de DLS.

Le temps caractéristique affiné à 2,2 ± 0,3 ms à partir de la fonction d'autocorrélation de la **Figure 3.23** conduit à un diamètre moyen de bulle de 6 ± 1 nm. L'encart de la **Figure 3.23** représente la distribution en diamètre obtenue en considérant une distribution normale et une déviation standard de 45% fournie par l'indice de polydispersité. A noter que les expériences DLS *in situ* faites sur de petites bulles peuvent mener à un décalage partiel des mesures résultant de la lumière parasite et de la diffusion du solvant. La présence de tels phénomènes n'est pas ici exclue. En effet, cela conduirait à la sous-estimation de la taille des bulles de plusieurs dizaines de pourcents mais ne remettrait pas en cause leur existence.

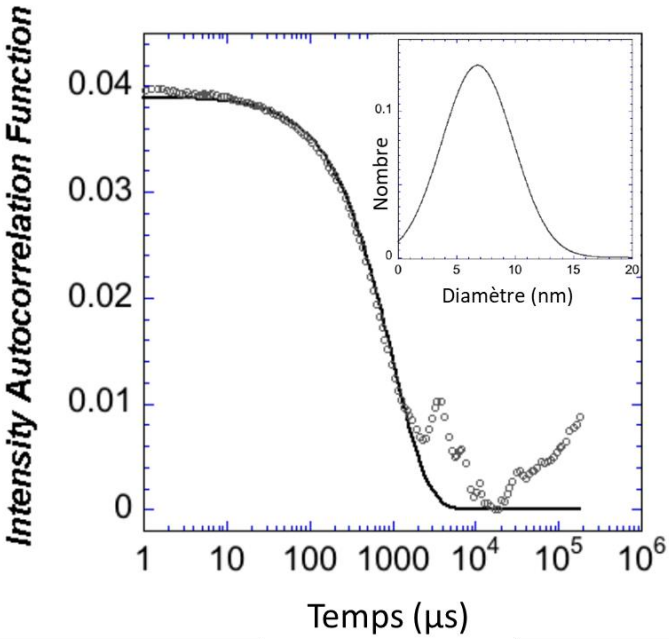


Figure 3.23 : Fonction d'autocorrélation expérimentale (cercles creux) et calculé (ligne) mesurée dans du 1,5-pentanediol après le bullage d'Ar/H_2 sous 100 bar. En encart est présentée la distribution en diamètre des bulles obtenue à partir des paramètres de l'affinement de la fonction d'autocorrélation.

Les mesures de DLS nous ont donc permis de prouver l'existence de bulle à l'échelle nanométrique sous pression de 100 bar dans du 1,5-pentanediol. Bien que ce dernier soit plus visqueux que le 1,4-butanediol, il est raisonnable de penser qu'on obtiendrait des résultats similaires dans du 1,4-butanediol. De plus, lors d'une synthèse, l'ajout des précurseurs augmente fortement la viscosité du milieu (par hydrolyse partielle de l'isopropoxyde d'aluminium), ce qui favorise d'autant plus le piégeage des bulles.

Les expériences de DLS *in situ* nous ont donc permis de prouver l'existence de bulles sous pression (jusqu'à 100 bar). Ceci confirme notre hypothèse sur la présence de bulles en début de synthèse déclenchant une étape de germination hétérogène précoce.
Le processus de germination assistée par bulles a déjà été démontré dans la littérature pour des réactions de coprécipitation se produisant à des températures douces et pression ambiante [216,217], mais aussi pour les processus de sonocristallisation [218,219]. Dans le cadre de cette étude, nous avons démontré pour la première fois que, dans des conditions solvothermales, les bulles modifient également le mécanisme de nanocristallisation par une germination hétérogène avec une réduction significative de la barrière énergétique de la germination par rapport à la germination homogène. Cela a favorisé l'apparition d'un fort confinement dans le temps de l'étape de germination au début du procédé solvothermal (**Figure 3.20**) donnant alors le temps aux particules primaires de YAG:Ce de croître par agrégation, auto-orientation et coalescence [136]. Ceci conduit à des nanocristaux de plus grande taille et de très haute qualité cristalline

(cf. **Figure 3.16**) associée à une augmentation importante du rendement quantique interne pour les solvants 1,4-butanediol et 1,5-pentanediol.

IV) Conclusion

Afin de limiter l'oxydation des ions Ce^{3+}, nous avons proposé deux stratégies :

(1) Changer de solvant a été une stratégie proposée afin d'éviter la production d'eau, probablement responsable de l'oxydation des ions Ce^{3+} au cours de la synthèse dans le 1,4-butanediol. Les diols ont l'avantage de permettre une grande solubilité des précurseurs grâce à leurs propriétés chélatantes. Nous avons donc synthétisé des nanocristaux de YAG:Ce dans cinq différents diols. Chacune de ces synthèses a conduit à l'élaboration d'une phase pure de YAG. L'augmentation de la chaîne carbonée pour les diols linéaires a permis d'augmenter la taille des cristaux synthétisés et parallèlement d'augmenter le rapport Ce^{3+}/Ce^{4+}. Les meilleurs résultats en terme d'iQY ont été obtenus avec le 1,4-butanediol et 1,5-pentanediol.

(2) Buller un gaz réducteur dans les solutions initiales a été le deuxième axe choisi. Ceci a permis d'augmenter la proportion d'ions Ce^{3+} mais aussi de favoriser le grossissement des nanocristaux ainsi que leur haute qualité cristalline, quelle que soit la nature du gaz et du solvant. Nous expliquons ce meilleur contrôle de la taille et de la cristallinité des nanocristaux par un mécanisme de germination hétérogène à la surface de bulles nanométriques piégées dans la solution. Ceci favorise une germination plus précoce donnant plus de temps à l'étape de croissance (cf. schéma d'explications **Figure 3.20**). L'amélioration de la qualité cristalline conduit ainsi à un gain important de l'efficacité d'émission de photoluminescence (iQY).

Ainsi, le piégeage de gaz, démontré pour la première fois en milieu solvothermal, associé à la synthèse dans différents diols nous a permis d'obtenir des nanocristaux de YAG:Ce de 200 nm dans le 1,5-pentanediol avec un iQY de 66 %. Le bullage dans du 1,4-butanediol a mené à des cristaux de 60 nm d'un iQY de 52 %. Ces hautes valeurs sont reportées sur les figures d'état des iQY trouvés dans la littérature en fonction du diamètre **Figure 3.24.a.** et en fonction de la température maximale requise pendant la synthèse **Figure 3.24.b**. Ces valeurs sont donc à notre connaissance, les plus hautes valeurs de iQY obtenues aux plus basses températures par rapport aux travaux antérieurs de la littérature ; ceci pour des nanocristaux de YAG:Ce < 100 nm, et les plus hautes en ne considérant pas les nanocristaux contenant des impuretés[xxvii].

[xxvii] Pour rappel, les phases d'impuretés cristallines ne sont pas nécessairement néfastes pour l'iQY des cristaux mais le sont certainement pour la brillance des échantillons.

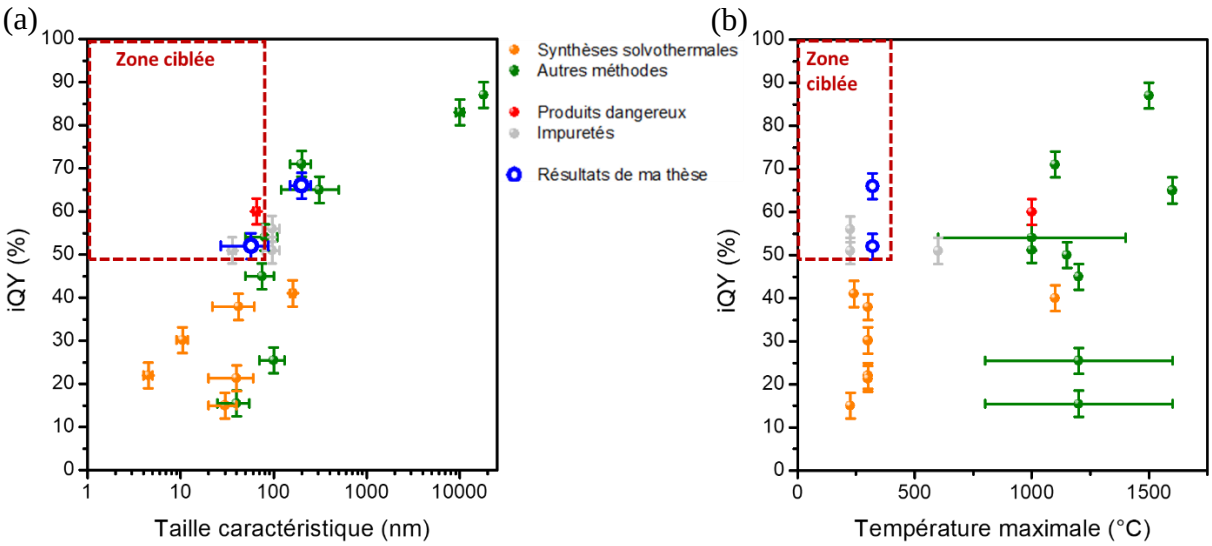


Figure 3.24 : Figures d'état de l'iQY (a) en fonction du diamètre des cristaux et (b) en fonction de la température maximale requise au cours de la synthèse ou d'un éventuel traitement thermique. Il s'agit des figures présentées dans le chapitre 1 en conclusion composées de résultats de la littérature complétée avec les résultats obtenus dans ce chapitre.

Avec l'objectif du contrôle de la diffusion de la couche de luminophore et du coefficient d'extraction de la lumière, nous avions convenu dans le cahier des charges établi au chapitre 1 que le diamètre optimal des nanocristaux devrait être compris entre 50 nm et 100 nm. Cet objectif est obtenu puisque nous avons pu produire des nanocristaux de YAG:Ce de 60 nm de diamètre, présentant un rendement interne de 52 % . Ce sont ces particules qui seront utilisées pour élaborer des couches de luminophores brillantes très efficaces.
En plus, de leur haut rendement ces nanocristaux semblent adéquats pour l'application de LED blanches. Des mesures d'iQY en fonction de la température ont en effet été effectuées sur cet échantillon sous forme de poudre Ion Stoll (OSRAM GmbH Regensburg, Allemagne) (**Figure 3.25)**. A 100 °C, l'iQY a subi une perte de seulement 15 % en passant de ≈ 47 % à 25 °C et ≈ 40 % à 100 °C.

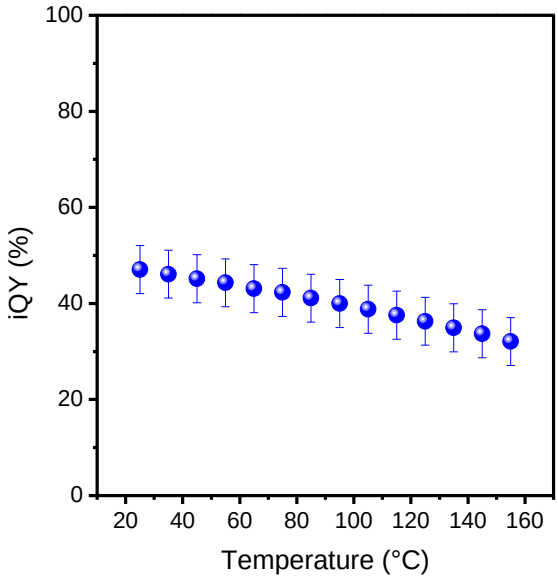


Figure 3.25 : iQY en fonction de la température des nanocristaux de YAG:Ce synthétisés dans du 1,4-butanediol avec un bullage de 4 h d'Ar/H_2.

V) Perspectives

Le changement de solvant et le bullage n'ayant permis que de réduire partiellement l'oxydation des ions Ce^{3+}, nous avons également effectué d'autres traitements (hydrazine, précurseurs nitrates, synthèse sous Ar/H_2). Cependant, ces résultats n'ont pas été plus concluants et ne seront pas détaillés ici. Les spectres XANES sont donnés en **Annexe B**.
D'autres pistes d'amélioration subsistent néanmoins. D'après la littérature, il est possible de réaliser une couche de passivation autour des particules de YAG:Ce afin de protéger les ions Ce^{3+} de surface et de limiter leur oxydation. Par exemple, Kamiyama *et al*. ont formé une couche de YAG non dopé autour des nanoparticules de YAG:Ce, mais ce processus nécessite un traitement supplémentaire en autoclave, qui n'est pas évident à contrôler [135]. Une autre voie permettant d'éviter tout traitement thermique supplémentaire consisterait à co-doper le YAG:Ce par des ions tétravalents afin de contraindre les ions cérium à ne pas s'oxyder. Cette méthode a déjà été appliquée à d'autres matériaux dans la littérature avec par exemple l'effet du co-dopage d'ions Sb du matériau TiO_2:Rh pour le contrôle de la valence des ions Rh [220] ou dans le cas de scintillateurs dopés cérium [221].

Chapitre 4 : Mises en forme des nanocristaux de YAG:Ce pour l'éclairage blanc par LED

I) Etat de l'art des mises en forme de luminophores 110
I.1. Mises en forme « classiques » : avec liants 110
I.2. Mises en forme sans liant 110
II) Les paramètres importants à optimiser 111
II.1. Absorption : épaisseur des films 112
II.2. Extraction de lumière 113
III) Stratégie 114
IV) Dispersion colloïdale de nanocristaux de YAG:Ce 116
V) Banc de mesure des profils angulaires 117
VI) Films de cristaux de YAG:Ce dispersés dans du PDMS en dôme 119
VI.1. Elaboration de dômes de nanoYAG:Ce dispersés dans du PDMS 119
VI.2. Caractérisation angulaire des dômes de PDMS – YAG:Ce 121
VI.2.a. Emission des luminophores dispersés dans du PDMS 121
VI.2.b. Profils angulaires de diffusion du faisceau laser 122
VI.2.c. Profils angulaires d'émission des cristaux de YAG:Ce 123
VII) Films de nano et microYAG purs 124
VII.1. Méthode de dépôt de films denses de nanoYAG 125
VII.2. Elaboration de films épais de cristaux de YAG sans liants 125
VII.3. Optimisation de l'épaisseur 127
VII.4. Mesures angulaires des films sans liant 128
VII.4.a. Echantillons 128
VII.4.b. Spectre de PL et définitions des bornes d'intégration 129
VII.4.c. Diffusion du faisceau incident et émission des luminophores 130
VII.4.d. Homogénéité et reproductibilité 131
VIII) Films de nano et microYAG purs 133
VIII.1. Les LED nanostructurées et leur directionnalité d'émission 133
VIII.1.a Les LED nanopiliers préparées à UCSB 133
VIII.1.b. Directionnalité des LED à nanopiliers 135
VIII.2. Couplage de LED-690 et de films de nanoYAG purs 136
VIII.2.a. Dépôt des luminophores sur les LED nanostructurées à nanopiliers 136
VIII.2.b. Profils angulaires d'émission des diodes bleues et YAG couplés 138
IX) Conclusion 140
X) Perspectives 140

L'obtention de nanocristaux de YAG:Ce à haut rendement interne présentée dans le chapitre précédent nous a permis de démarrer la mise en forme des nanocristaux de YAG:Ce répondant au cahier des charges établi au chapitre 1 et leur couplage avec des diodes bleues nanostructurées, élaborées à l'Univ. de Californie, Santa Barbara, dans le cadre d'une collaboration avec le professeur Mike Gordon. Dans un premier temps nous reviendrons sur les mises en forme étudiées dans la littérature afin d'établir les paramètres à optimiser. Puis, nous présenterons l'élaboration des mises en forme choisies, le couplage avec les diodes bleues et leurs caractérisations optiques.

I) Etat de l'art des mises en forme de luminophores

I.1. Mises en forme « classiques » : avec liants

Actuellement, dans les LED blanches commerciales, la poudre sèche de luminophores microniques de YAG:Ce est dispersée dans une résine (époxy ou silicone) et l'ensemble est ensuite déposé sur ou autour de la LED bleue qui va donc exciter les luminophores [222]. Pour rappel, le YAG micronique ainsi dispersé dans une résine est généralement déposé soit en forme de couches planes, notamment dans la technologie de *remote phosphor*, soit en forme de dôme et superposé à la diode bleue. La forme de dôme favorise l'extraction de la lumière en réduisant les phénomènes de réflexion totale interne inhérents aux systèmes planaires. La forme planaire de type *remote phosphor* permet de séparer la couche de luminophores de la diode bleue pour éviter le chauffage de la couche de luminophore par la diode en fonctionnement. De plus, cette dernière mise en forme permet éventuellement d'intercaler d'autres couches de luminophores pour modifier le rendu de couleur de la LED blanche. Dans la littérature, l'épaisseur des couches de YAG:Ce micronique dans la résine est généralement choisie entre 80 µm dans le cas de couche plane, jusqu'à l'ordre du mm dans le cas de dôme [223,224,225,226].

Comment nous l'avons déjà mentionné, l'utilisation de microparticules induit de la diffusion non contrôlée et notamment de la rétrodiffusion vers la diode bleue qui dégradent la brillance à environ 65 % (cf. Chapitre 1). De plus, la rétrodiffusion donne lieu à des phénomènes de réabsorption qui, en plus de dégrader l'efficacité d'extraction, convertissent la lumière en chaleur induisant l'extinction thermique des luminophores [13,227]. Comme nous l'avons décrit au chapitre 1 – section I.4, l'utilisation de nanocristaux d'une taille comprise entre 50 et 100 nm permettrait de minimiser la rétrodiffusion. Cette taille de nanocristaux permettrait également une bonne diffusion du faisceau bleu incident, qui est nécessaire pour améliorer l'absorption de la couche, ainsi qu'une bonne diffusion du faisceau jaune émis nécessaire pour l'extraction de la lumière de la couche.

I.2. Mises en forme sans liant

Concernant les particules microniques, de nombreuses études cherchent à diminuer ou supprimer le liant organique utilisé. Le remplacement du liant organique permet de s'affranchir du vieillissement prématuré des liants organiques au cours du temps. Par exemple, il est possible d'élaborer des luminophores dans du verre, couramment appelé *PiG* dans la littérature pour

Phosphor in Glass dans l'objectif de remplacer les couches actuellement utilisées dans la technologie de *remote phosphor* [228,229,230]. Cette mise en forme est généralement obtenue lors du frittage du mélange de YAG:Ce micronique avec un verre inorganique à bas point de fusion permettant de fondre le verre tout en laissant les particules de YAG intactes. Ce type de méthode permet à la fois d'encapsuler la LED et de lier les particules microniques de YAG, mais il n'est pas adapté à un couplage avec les nouvelles générations de LED blanches à base de diodes bleues nanostructurées telles que les diodes bleues à base de nano-fils (ou nanopiliers) [231,232,233].

Concernant l'utilisation de particules nanométriques, leur utilisation est répandue dans la littérature pour l'élaboration de films minces transparents ou translucides que les nanoparticules soient dispersées dans une matrice, pures ou sous forme de céramiques [234,235]. Les céramiques ainsi obtenues sont performantes mais ne sont pas adaptées au couplage avec des LED nanostructurées en raison de leur manque de maniabilité et de versatilité de dépôt.

L'élaboration de films denses de nanoparticules sans liant, permettant un couplage avec des nano-fils, n'est que peu rapportée dans la littérature [151,236]. Les quelques études de la littérature concernent des films élaborés par spray-coating d'une épaisseur inférieure à 10 µm. Ces derniers ne sont pas couplés avec des diodes bleues et aucune information n'est généralement donnée sur l'intensité d'émission ou le rendu de couleur.
Nous nous sommes intéressés à l'élaboration de films de nanoparticules de YAG:Ce sans liant. Dans le paragraphe suivant, nous nous intéressons aux paramètres à optimiser pour de tels films, et notamment leur épaisseur afin d'obtenir un bon rendu de couleur par couplage avec une diode bleue.

II) Les paramètres importants à optimiser

Que l'on considère des films avec ou sans liant, il est nécessaire d'optimiser la brillance des couches de luminophores pour les applications d'éclairage. Pour rappel, nous avons défini la brillance comme le nombre de photons utiles pour l'utilisateur N_{utiles} après conversion (Chapitre 1 section I.2), approximé par l'équation suivante :

$$N_{utiles} \propto N_{Ce^{3+}/cm^3} . iQY . e . \eta \qquad (4.1)$$

Dans les chapitres 2 et 3, les luminophores n'étant pas encore mis en forme, nous avons étudié l'intensité d'émission en maximisant le rendement interne iQY et la concentration en ions Ce^{3+} par cm^3 des nanocristaux de YAG:Ce. Ceci est vrai dans un milieu dilué où tous les photons seraient extraits. Cependant, en considérant les luminophores mis en forme en couche avec ou sans liant, il faut considérer le coefficient d'extraction η et l'épaisseur de la couche e. Le coefficient d'extraction de la lumière de la couche est intrinsèquement lié à la diffusion au sein de cette couche tandis que l'épaisseur est grandement liée à l'absorption de la couche de luminophores.

II.1. Absorption : épaisseur des films

L'augmentation de l'émission de luminescence est liée à l'augmentation d'absorption de la couche de conversion. L'absorption des luminophores est donc liée au nombre de centres émetteurs (concentration en Ce^{3+}) et également à l'épaisseur de la couche. Ces deux paramètres jouent donc un rôle non négligeable dans le rendu de couleur et l'intensité d'émission et donc dans la brillance de la couche. Il est nécessaire de convertir davantage de lumière bleue pour générer une lumière blanche moins froide. Dans les chapitres 2 et 3 nous avons maximisé l'intensité d'émission des nanoparticules de YAG:Ce en maximisant le rendement interne à l'aide du protocole de bullage et en optimisant le taux de dopage en Ce^{3+} à 1,3 %. Ce taux en cérium correspond au compromis entre l'augmentation d'absorption liée à l'augmentation du nombre de centres émetteurs et l'augmentation de recombinaisons non radiatives dues aux relaxations croisées entre ions Ce^{3+} lors de l'augmentation de la concentration en cérium. L'épaisseur est donc un paramètre important à optimiser. A faible épaisseur, l'augmentation d'épaisseur conduit à une augmentation linéaire de l'intensité d'émission de la couche de luminophore, tandis qu'à partir d'une trop grande épaisseur, l'intensité émise devient constante (loi de Beer-Lambert).

Les données publiées dans la littérature rapportent que l'épaisseur et la concentration des films sont des facteurs cruciaux dans l'émission et la brillance des LED blanches, mais montrent que leur optimisation n'est pas triviale. Les données ne sont effectivement pas comparables entre chaque étude et semblent grandement dépendre des propriétés intrinsèques à la morphologie et taille des particules considérées [163,237,238,239]. Entre autres, la présence de pores dans les films induit de la diffusion et donc affecte les longueurs de chemin optique. Une étude de Burgin *et al*. montre que la luminescence de film de luminophores atteint une saturation à partir de quelques dizaines de µm (entre 40 et 130 µm selon la concentration en Ce^{3+} du luminophore) et déterminent une intensité d'émission optimisée pour environ 60 µm [240]. Par ailleurs, Tan *et al*. trouvent une épaisseur optimale en termes d'intensité d'émission à 30 µm pour un film de YAG:Ce [73].

Nous nous intéressons à l'étude de l'épaisseur des films de luminophores afin d'optimiser leur absorption. Nous cherchons donc à établir la relation entre l'épaisseur de couches de particules sans liant et l'absorption. L'absorption de la couche *A* peut s'exprimer en fonction de l'intensité incidente I_{inc} et de l'intensité qui ressort du film I_s de la manière suivante (**équation 4.2**) :

$$\mathrm{A} = \frac{I_{inc} - I_s}{I_{inc}} = 1 - \frac{I_s}{I_{inc}} \qquad (4.2)$$

Appliquée à l'équation ci-dessus, la loi de Beer-Lambert permet de trouver l'**équation 4.3** avec α le coefficient d'absorption du matériau et *e* l'épaisseur traversée, plus précisément, la longueur du trajet optique de la lumière d'excitation dans le film. Nous considérons qu'il n'y a pas de phénomène de diffusion qui dévierait le chemin de la lumière, c'est pourquoi on approxime *e* à l'épaisseur de la couche. En effet, la loi de Beer-Lambert décrit l'atténuation exponentielle d'une lumière incidente au travers d'un matériau absorbant en fonction de l'épaisseur traversée.

$$A = 1 - \exp(-\alpha.e) \quad (4.3)$$

Ces valeurs d'épaisseurs ne prennent en compte que l'absorption et non le rendu de couleur ni le rendement interne iQY ou la diffusion par les particules. En effet, les épaisseurs ici calculées correspondent au chemin optique parcouru par le faisceau incident dans un film transparent (i.e. sans diffusion). En cas de diffusion, le chemin optique est allongé au sein du film et la longueur calculée ici ne correspond plus à l'épaisseur. Les épaisseurs sont donc légèrement surestimées ici.

Partons du principe que nous voulons que 50 % de la lumière bleue soit absorbée par les particules de YAG:Ce, nous pouvons alors calculer l'épaisseur théorique requise à l'aide des **équations 4.2** et **4.3**. Le coefficient d'absorption correspond à la section efficace multipliée par le nombre de centres absorbeurs (Ce^{3+}) par cm^3. La section efficace du Ce^{3+} dans le YAG a été déterminée à 6.10^{-19} cm^2 dans le cadre de la thèse d'A. Revaux [81]. Ces mesures sont données pour un monocristal de YAG:Ce, nous considérons ici qu'elle reste valable pour des nanoparticules de YAG:Ce. En considérant des particules de YAG:Ce dopées à 1,3 % en cérium de paramètre de maille[xxviii] de 12,06 Å qui correspond à celui trouvé dans notre étude du chapitre 2, nous obtenons alors un coefficient d'absorption d'environ 106 cm^{-1}. Ainsi, si l'on souhaite que 50 % de la lumière bleue soit absorbée, la lumière doit alors parcourir 65 µm dans le film de YAG:Ce. Un tableau donnant quelques valeurs d'épaisseur correspondant à différentes proportions de lumière bleue absorbée est présenté ci-dessous (**Table 4.1**). A noter que pour le cas de films minces 1 µm et 100 nm d'épaisseur, seulement 1 % et 0,1 % respectivement de la lumière bleue est absorbée.

Absorption de lumière bleue (%)	Epaisseur
0,1	0,1 µm
1	1 µm
10	10 µm
30	34 µm
50	65 µm
70	114 µm
90	217 µm

Table 4.1 : Estimation d'épaisseur de film nécessaire théorique pour différents taux d'absorption de lumière bleue pour des films transparents de YAG:Ce.

II.2. Extraction de lumière

Nous considérons ici l'optimisation de l'extraction de la lumière de la couche. L'efficacité d'émission des films minces transparents de luminophores est généralement reportée comme

[xxviii] La maille du YAG est cubique et son paramètre de maille est de 12,06 Å. Or le dopage ici considéré est de 1,3 % de Ce^{3+} qui se substitue à l'Y^{3+}. Or, dans une maille il y a 24 Y^{3+} et dans 1 cm^3 il y a $5,7.10^{20}$ mailles. Nous en déduisons que dans 1 cm^3 il y a $1,78.10^{20}$ ions Ce^{3+} par cm^3.

très faible comparée aux systèmes classiques de couches de luminophores microniques ou même comparée aux mêmes nanoluminophores sous forme de poudres [241]. Ceci s'explique par une grande quantité de lumière piégée à l'intérieur du film luminescent, ce qui entraîne une faible efficacité externe. Ces problèmes inhérents aux films minces ont donné lieu à de nombreuses études afin d'augmenter l'intensité d'émission en extrayant une plus grande proportion de lumière convertie de la couche [227,242,243].

Les solutions proposées concernent :

- La structuration de surface (aléatoire ou périodique – cristal photonique) [244,245].
- La variation d'indices de réfraction. Insérer une matrice (encapsulant les luminophores, ou intercaler des couches) dont l'indice est intermédiaire entre celui du luminophore et de la diode favorise l'extraction de la lumière bleue hors de la diode bleue et son injection dans la couche de luminophore puisque la différence d'indice entre la couche de luminophore et le semiconducteur constituant la jonction (autour de 2,3 pour le GaN) est elle aussi réduite [246].
- Le couplage de plasmon de surface [242,247,248]. Les résonances de plasmon de surface de fines couches métallique peuvent être exploitées pour augmenter l'efficacité d'une source de lumière à l'état solide. Par exemple, Hussein *et al*., reportent la fixation de nanoparticules d'Au sur les particules de luminophore YAG:Ce donnant lieu à une conversion plus efficace pouvant être attribuée au champ électromagnétique local de surface fortement accru des nanoparticules d'Au sur la surface des particules de luminophores [247].

III) Stratégie

Au cours de cette thèse, nous avons commencé à coupler des LED nanostructurées avec des couches de nanoluminophores, avec liant (1er paragraphe), puis sans liant. Nous avons donc réalisé une étude de mise en forme et de couplage avec des LED à nanopiliers. Cette étude a été faite à l'Université de Californie, Santa Barbara (UCSB) dans le département de génie chimique, dans lequel j'ai effectué deux séjours de 6 semaines (2019) et 4 semaines (en 2020), financés par le contrat ANR (NanophosforLED) et une bourse Thomas Jefferson. Ce groupe élabore des LED à nanopiliers que nous décrirons par la suite.

Dans ce contexte d'optimisation des couches de luminophores nous nous sommes intéressés à l'étude de différentes mises en forme dont le but est de diminuer (et non de supprimer) la diffusion des luminophores. Dans un 1er temps, nous sommes partis sur une géométrie bien connue : l'incorporation de nanoparticules de YAG:Ce de diamètre compris entre 50 et 100 nm dispersées dans une matrice (**Figure 4.1.a**). Dans un 2ème temps, nous nous sommes intéressés à des films de nanoparticules sans liant, qui est l'objectif que nous nous sommes fixés dans cette thèse (**Figure 4.1.b**) et qui permet de s'affranchir du liant responsable du vieillissement prématuré des diodes.

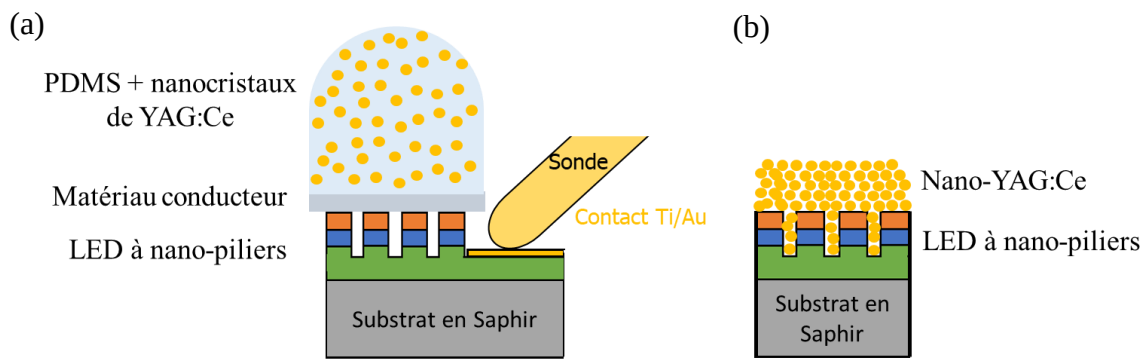


Figure 4.1 : (a) Géométrie envisagée pour les diodes blanches avec les nanoparticules dispersées dans une film de PDMS, (b) Géométrie envisagée pour les diodes blanches avec les nanoparticules de YAG:Ce déposées directement sans liant.

Pour la configuration (a), nous choisissons le polydiméthylsiloxane (PDMS) comme matrice de dispersion des nanoparticules. La partie importante que nous souhaitons mettre en place pour cette mise en forme est la dispersion des nanoparticules de YAG:Ce à partir de suspensions liquides dans le PDMS afin d'éviter l'agrégation des nanoparticules dans le film et donc d'avoir beaucoup de diffusion.
Pour la configuration (b), configuration notée « films de nanoYAG purs », il faut réussir à réaliser des couches qui « s'entremêlent » avec la structure nanostructurée à la fois pour avoir une meilleure adhésion et surtout pour avoir des films qui s'adaptent à la forme de la nanostructure (**Figure 4.1.b**).

Dans cette étude, nous avons utilisé pour les mises en forme les nanocristaux de YAG:1,3%Ce de diamètre moyen d'environ 50 nm obtenus par voie solvothermale modifiée avec un bullage de 4 h d'Ar/H_2 dans la solution de précurseurs. Leur rendement interne est d'environ 50 %. Pour comparaison, une poudre commerciale de microcristaux de 18 µm de YAG:Ce a également été dispersée dans un dôme de PDMS et mise en forme en films sans liant (microYAG purs). La taille des cristaux microniques commerciaux est généralement comprise entre quelques µm et 20 µm. Les spectres d'excitation de photoluminescence des nanocristaux et des microcristaux commerciaux de YAG:Ce sont présentés en **Figure 4.2**.

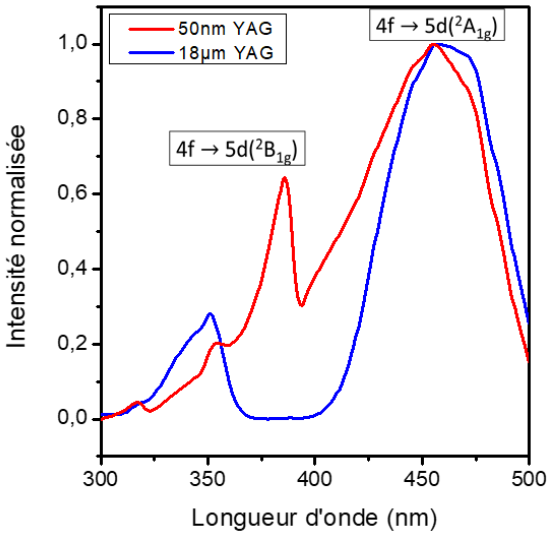


Figure 4.2 : Spectres d'excitation pour une émission de 540 nm des nano et microparticules de YAG:Ce.

Les spectres d'excitation de photoluminescence présentent un pic large centré à 457 nm quelle que soit la taille des cristaux de YAG:Ce. Cependant, le spectre des nanoparticules présente un épaulement à 380 nm qui, d'après la littérature [137], pourrait être dû à des ions Ce^{3+} de surface.

Nous étudierons successivement les deux mises en forme proposées (dôme et film épais sans liant) : leur élaboration et leurs profils angulaires de diffusion de la lumière bleue incidente et d'émission du YAG:Ce. A la suite de quoi, nous étudierons le couplage de films sans liant avec des LED à nanopiliers.

IV) Dispersion colloïdale de nanocristaux de YAG:Ce

Avant toute chose, les mises en forme envisagées dans ce chapitre nécessitent des dépôts à partir de suspensions liquides. Dans une optique de contrôle d'homogénéité et d'épaisseur notamment, il est important de pouvoir réaliser la dispersion colloïdale des nanocristaux. Sans fonctionnalisation de surface particulière, les nanoparticules ont généralement une bonne stabilité colloïdale dans l'éthanol comparée aux microparticules qui sédimentent ainsi rapidement. Ceci est illustré en **Figure 4.3.a** avec des photos de solutions de YAG:Ce nanométrique (50 nm) et micronique (18 µm) prises juste après leur dispersion dans l'éthanol sous ultrasons, puis 5 minutes et 1 heure après leur dispersion. Les deux solutions ont une concentration massique de 20 mg/mL. Au bout de quelques secondes seulement, les particules microniques commencent à sédimenter pour être presque entièrement sédimentées en moins de 5 minutes, tandis qu'au bout d'une heure, les nanoparticules semblent à l'œil toujours bien dispersées. Nous avons pu caractériser la stabilité colloïdale des nanoparticules de YAG:Ce dans l'éthanol par Diffusion Dynamique de la Lumière[xxix] (DLS, *Dynamic Light Scattering*) (**Figure 4.3.b**). Les conditions de mesure sont les mêmes que décrites au chapitre 3, permettant de remonter aux tailles de 220 nm à « t_0 » et de 228 nm après 20 minutes données en encart de la **Figure 4.3.b**. Cet écart de seulement 8 nm est faible et peut être considéré dans la barre d'erreur[xxx]. Le diamètre mesuré à 220 nm est largement supérieur à la taille des nanocristaux observés par MET au chapitre 3 (≈ 50 nm). Cette taille suggère une agrégation des nanocristaux de YAG dans l'éthanol. De plus, les tailles données en DLS sont normalement légèrement surestimées car c'est le rayon hydrodynamique qui est déterminé. Une diffusion plus accrue que ce soit par la particule ou la couronne organique due à la méthode de synthèse solvothermale dans du 1,4-butanediol (cf chapitre 2, section IV.3) mène à une surestimation de la taille réelle. Cependant, après 20 minutes de repos, l'agrégation des nanoparticules ne s'aggrave pas. Il est donc envisageable de déposer nos nanoparticules dispersées dans l'éthanol qui est de plus un solvant s'évaporant rapidement dans les conditions ambiantes, ce qui permettra aux couches déposées à partir de solution de sécher rapidement.

[xxix] Ces mesures nous ont donnés des fonctions d'autocorrélation d'intensité que nous avons pu affiner grâce à la méthode des cumulants. Ces affinements nous permettent de remonter au temps de déclin qui permet de déduire le diamètre hydrodynamique des particules étudiées.
[xxx] Nous n'avons de nouveau pas pu remonter à la distribution en taille des échantillons, faute d'avoir accès aux indices de polydispersité.

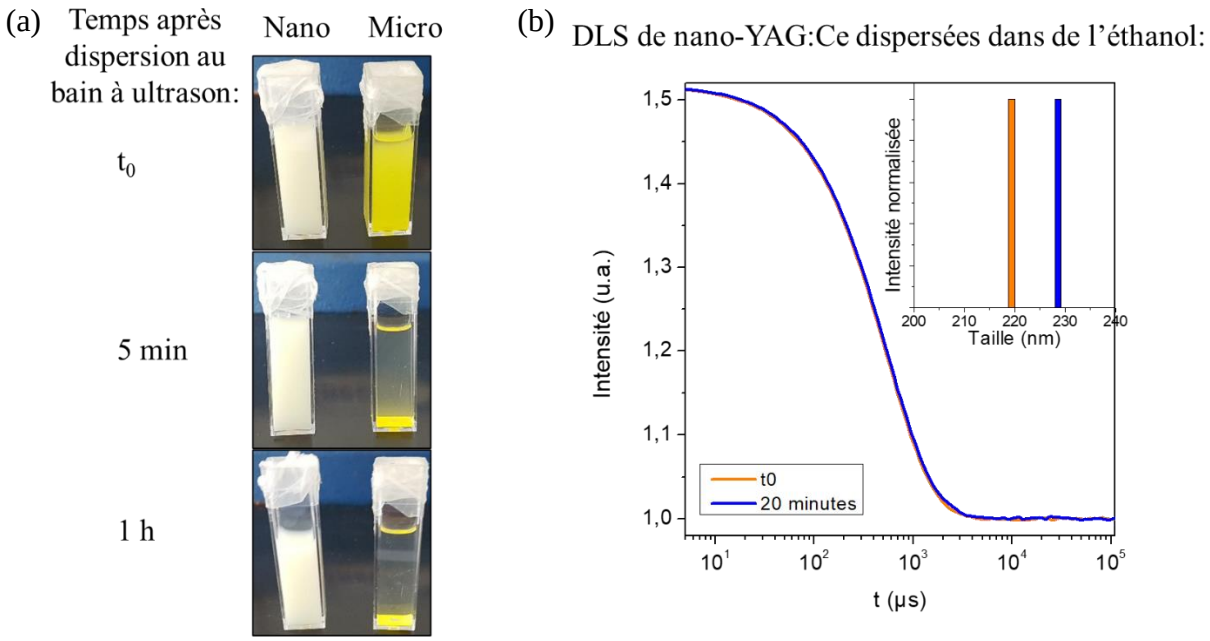


Figure 4.3 : (a) Photos de solutions de nanoparticules (gauche) et de microparticules de YAG:Ce (droite) entre 0 à 1h après dispersion dans l'éthanol par bain à ultrason. Dans les deux cas, la concentration massique en particules est identique. (b) Fonction d'auto-corrélation de la solution de nanoparticules de YAG:Ce à t_0 et 20 minutes après dispersion dans l'éthanol par bain à ultrason avec, dans l'encart, les tailles déduites des fonctions d'autocorrélation.

Les nanocristaux de YAG:Ce peuvent être dispersés de manière colloïdale dans l'éthanol, même si on note la présence de quelques agrégats. Ceci nous permet d'envisager des techniques de dépôts à partir de suspensions liquides mentionnées auparavant. Plus particulièrement, cette dispersion colloïdale permet d'envisager les dépôts par méthodes additives (de type jet d'encre). La stabilité colloïdale pour les nanoparticules est atteinte même s'il y a quelques agrégats en solution lorsqu'elles sont dispersées dans de l'éthanol.

Cette dispersion colloïdale permet dans la suite de réaliser les mises en forme précédemment proposées. Nous commençons par étudier la mise en forme de dôme de PDMS dans lequel les nano- et microcristaux sont dispersés. Au préalable, nous présentons le banc de mesure permettant les caractérisations angulaires des profils de diffusion et d'émission mis en place à UCSB.

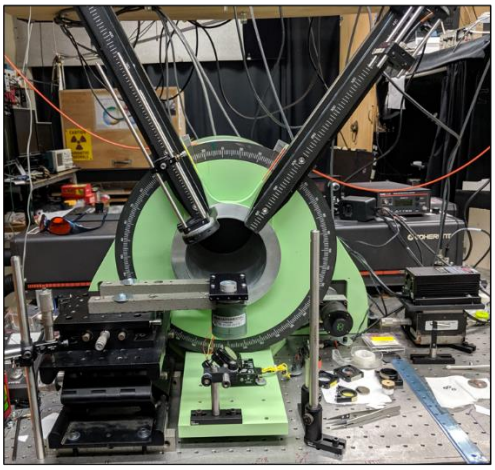
V) Banc de mesure des profils angulaires

L'objectif de ce chapitre est donc la mise en forme mais également la caractérisation des films de YAG avec ou sans liant. Comme expliqué dans le chapitre 1, on s'attend à ce que l'utilisation de nanoparticules permette de réduire significativement la diffusion et rétrodiffusion et donne lieu à des LED blanches plus directionnelles et plus efficaces. La vérification de ce point nécessite la mise en place de mesures angulaires des spectres d'émission.

Les mesures angulaires des spectres de photoluminescence ont été faites à UCSB afin d'étudier la directionnalité de la lumière incidente (bleue) et celle émise par les luminophores (jaune). Le

dispositif de mesure est présenté en **Figure 4.4.a** (photo) et **b** (schéma). Un laser à 405 nm[xxxi] aligné et dont le diamètre de la tâche est contrôlé par des diaphragmes, typiquement réglé à un diamètre de 1 à 2 mm, est réfléchi par un miroir pour arriver avec une incidence normale sur l'échantillon à étudier. L'échantillon est posé sur une plaque en rotation à 120 tr/min (2 Hz) afin de le caractériser de manière homogène lors de la mesure. En effet, le signal de sortie est ensuite intégré sur plusieurs rotations de l'échantillon afin d'éviter l'influence d'éventuelles inhomogénéités de l'échantillon. Le signal est collecté par une fibre optique fixée sur un bras rotatif dans le plan perpendiculaire à l'échantillon et est connectée à une caméra CCD. Le signal est mesuré selon l'angle entre 0° (signal incident) et 90° (signal perpendiculaire). En amont de l'échantillon sur le parcours du faisceau, un filtre passe-bande de nettoyage de la pompe est mis en place afin d'avoir un signal d'excitation plus net, centré à 405 nm $\pm$ 5 nm. Selon le type de mesure effectuée (diffusion de la lumière bleue ou émission de la lumière jaune), des filtres sont positionnés en amont de la fibre accrochés au bras. Pour les mesures de diffusion du faisceau incident par les particules de luminophores, et pour éviter une saturation de la caméra CCD lorsqu'une trop grande partie du signal incident est transmise ou diffusée, des densités neutres absorbantes sont introduites. Lors des mesures angulaires d'émission, il est nécessaire de mettre un filtre passe-bas afin de ne laisser passer que les longueurs d'onde supérieures à 410 nm pour pouvoir maximiser le signal d'émission sans saturer la caméra CCD avec l'émission du laser incident à 405 nm. Les mesures angulaires sont faites à une puissance laser d'environ 0,2 mW.

(a)



(b)

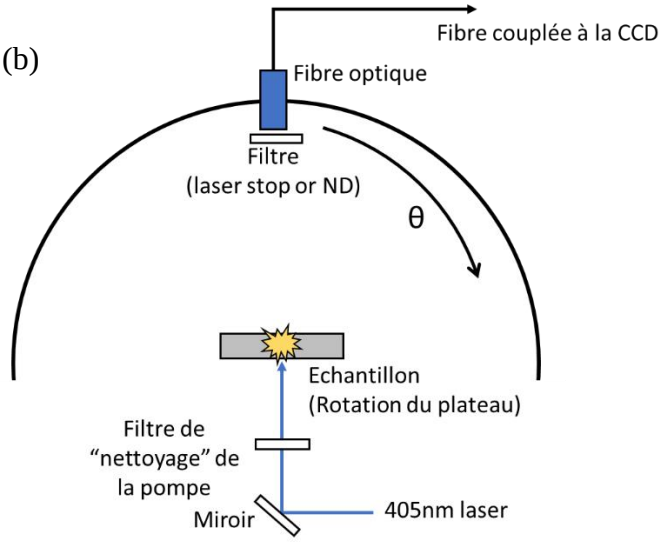


Figure 4.4 : (a) Photo du montage de mesure des profils angulaires d'émission et de diffusion et (b) schéma du montage.

[xxxi] Le laser à 405 nm a été utilisé pour toutes les mesures. Il permet en effet d'exciter les puits quantiques des LED bleues émettant alors autour de 450 nm. Cependant, cette longueur d'onde n'est pas optimale en regard de la très faible absorption du YAG:Ce micronique à cette longueur d'onde (**Figure 4.2**).

VI) Films de cristaux de YAG:Ce dispersés dans du PDMS en dôme

VI.1. Elaboration de dômes de nanoYAG:Ce dispersés dans du PDMS

Afin de pouvoir étudier le comportement angulaire de l'émission des nanoparticules (dans la gamme 480-700 nm) ainsi que leur diffusion du faisceau incident (autour de 405 nm), nous avons dispersé dans du PDMS des nanoparticules (50 nm) ou des microparticules de YAG:Ce (18 µm). Afin d'éviter une agrégation sévère des nanocristaux de YAG:Ce dans le PDMS, ceux-ci sont dispersés dans le PDMS à partir de suspension dans l'éthanol et non directement à partir de poudres sèches. Dans un objectif de comparaison, les microparticules sont également dispersées dans de l'éthanol avant incorporation dans le PDMS. La suspension liquide de concentration en YAG:Ce de 20 mg/mL, quelle que soit la taille du luminophore, est mélangée dans du PDMS. Le PDMS est obtenu après mélange d'une base et d'un réticulant dans les proportions massiques 9:1. Le tout est placé sur plaque chauffante à 40 °C pour aider à l'évaporation de l'éthanol puis on ajoute de nouveau la solution de cristaux de YAG:Ce dispersés dans l'éthanol dans le PDMS afin d'augmenter la masse de YAG introduit dans le PDMS, on mélange et on évapore de nouveau. L'opération est répétée jusqu'à avoir 5 % en masse de YAG dans le PDMS.[xxxii] Cette méthode et la concentration finale sont les mêmes pour les nano- et microcristaux. Nous n'avons pu augmenter la concentration massique au-delà de 5 % en YAG pour cause de démixtion entre le PDMS et l'éthanol pour des concentrations trop importantes en éthanol. Après chaque ajout de solution dans le PDMS, le mélange est chauffé à 40 °C ce qui ne permet pas l'évaporation complète de l'éthanol. Nous ne chauffons pas le mélange à de plus hautes températures pour éviter le début de la réticulation du PDMS. Nous avons ensuite déposé le mélange dans un moule en forme de dôme utilisé pour les LED blanches classiques (**Figure 4.5**). Le tout est dégazé sous vide primaire pour éviter des bulles dans le dôme menant à de la diffusion inopinée, puis recuit au four à 100 °C pendant 1 heure pour réticuler du PDMS.

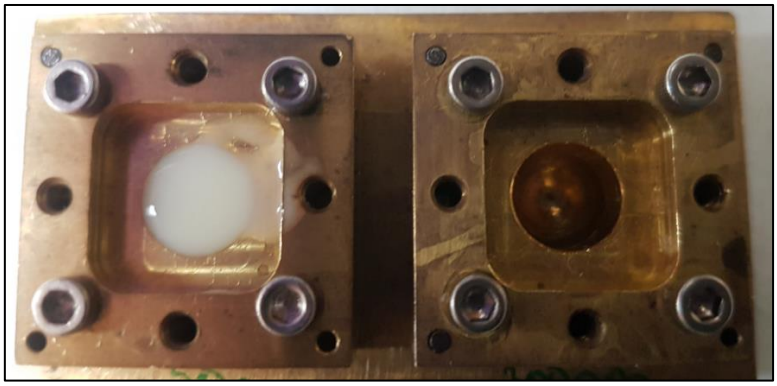


Figure 4.5 : Photo du moule utilisé pour la mise en forme de dôme des particules de YAG:Ce dispersées dans du PDMS. La base des dômes fait 0,7 cm de diamètre.

Les photos des dépôts contenant de nanocristaux et de microcristaux de YAG:Ce respectivement sont présentées en **Figure 4.6.a et b** . En observant les photos prise sous lumière visible (gauche), on voit que les nanoparticules de YAG:Ce sont bien dispersées dans le PDMS

[xxxii] A noter que la concentration massique en micro et nano particules est identique dans les deux cas.

et qu'elles donnent un aspect laiteux jaune aux dômes ainsi obtenus (**Figure 4.6.a**). Cet aspect s'explique par la grande densité en particules présente dans le dôme et à leur partielle agrégation, qui n'est donc pas transparent ni translucide. Il n'y a cependant pas d'inhomogénéité visuelle de la répartition des particules dans le dôme. A l'opposé, les microparticules de YAG:Ce sédimentent rapidement dans le fond du moule qui correspond au haut du dôme comme observé sur la photo en **Figure 4.6.b**. Sur cette photo, il est possible d'observer la partie basse du dôme transparente contenant visiblement moins de microparticules que la partie haute. Cette sédimentation des particules microniques de YAG:Ce au sein de résine en silicone a déjà été observé dans la littérature, menant à des inhomogénéités d'émission de lumière en l'absence de systèmes supplémentaires permettant l'uniformisation de la lumière en sortie [249,250].

Des photos de ces mêmes dômes sous excitation laser à 405 nm (0,2 mW) sont également données en **Figure 4.6**. Sur ces photos, on observe que le dôme à base de nanoparticules permet d'obtenir une lumière « blanche », avec un bon rendu de couleur (**Figure 4.6.a**)[xxxiii]. Par contre, le dôme contenant les particules microniques (en concentration massique identique) apparaît très bleu (**Figure 4.6.b**), témoignant d'une faible absorption de la lumière incidente.
Cette faible absorption du faisceau excitateur a deux causes :

i) En comparaison aux nanocristaux, les microcristaux de YAG:Ce n'absorbent que faiblement la lumière à 405 nm (cf. spectres d'excitation de photoluminescence en **Figure 4.2**)

ii) Il y a une faible densité de microparticules en comparaison aux dômes de nanoparticules pour la même masse de YAG:Ce. Une faible part du faisceau incident est absorbé. En considérant les cristaux de YAG:Ce sphériques, on trouve qu'il y a $4{,}7.10^7$ fois plus de nanoparticules que de microparticules par cm^3. En effet, on trouve environ $1{,}6.10^{15}$ nanoparticules/cm^3 et $3{,}4.10^6$ microparticules/cm^3. Habituellement, dans la littérature pour les microparticules de YAG:Ce dispersées dans une résine, leur densité est de l'ordre de $10^7/cm^3$, c'est-à-dire 10 fois plus que dans notre étude [223].

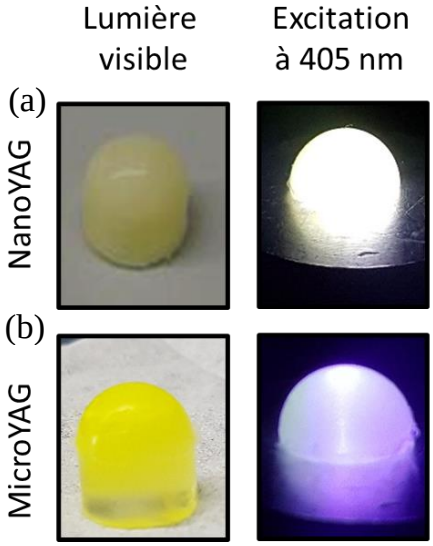


Figure 4.6 : Photo sous lumière visible et sous excitation laser à 405 nm de 0,2 mW d'un dôme (a) de nanocristaux et (b) de microcristaux de YAG:Ce dispersés dans du PDMS. La quantité de YAG:Ce est identique dans les deux cas. La base du dôme fait 0,7 cm de diamètre.

[xxxiii] Ce rendu de couleur est évalué à l'œil ici. Il conviendrait de faire une mesure quantitative.

La base de ces dômes a été tranchée et la tranche a été observée au MEB. Les images MEB des dômes contenant les nanocristaux et microcristaux sont respectivement présentées en **Figure 4.7.a et b**. L'image MEB des dômes à base de nanoparticules (**Figure 4.7.a**) montre la présence de nanocristaux individuellement dispersés dans le dôme (quelques-uns de ces cristaux individuels sont entourées de rouge pour les mettre en valeur) ainsi que la présence de petits agrégats (env. 470 nm). Bien que ces agrégats restent bien inférieurs à 18 µm, ils risquent tout de même d'induire de la diffusion puisque leur taille caractéristique n'est plus inférieure à la longueur d'onde mais du même ordre de grandeur. Ces agrégats, déjà présents en solution dans l'éthanol comme établi par DLS, sont responsables de l'aspect laiteux des dômes observés sous lumière visible. Concernant l'image MEB du dôme de microcristaux dispersés dans du PDMS, les microparticules se trouvent dispersées de manière plus éparse mais tout de même relativement homogènement dans le PDMS.

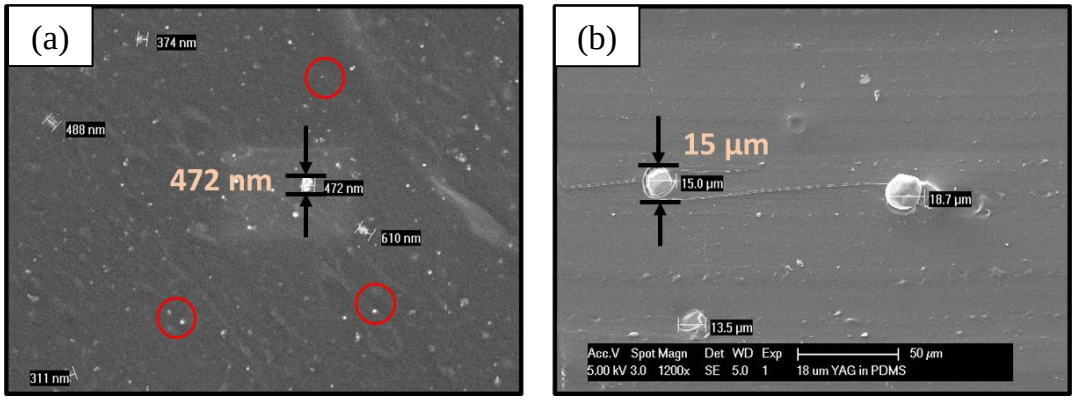


Figure 4.7 : Images MEB de la tranche des dômes de PDMS dans lesquels sont dispersés à 5 % en masse (a) des nanocristaux et (b) des microcristaux de YAG:Ce.

VI.2. Caractérisation angulaire des dômes de PDMS – YAG:Ce

VI.2.a. Emission des luminophores dispersés dans du PDMS

Nous présentons en **Figure 4.8** un spectre d'émission de ces dômes sous excitation à 405 nm. Les pics autour de 405 nm correspondent aux résidus du laser après filtration du signal.[xxxiv] Le centre de la large bande d'émission est situé autour de 534 nm et correspond donc bien à l'émission du YAG:Ce. On remarque que, pour une même excitation, l'intensité d'émission de photoluminescence du dôme de nanocristaux dispersés dans du PDMS est plus intense que le dôme contenant les microcristaux. Ceci est dû à une plus faible densité de particules par cm^3 et une plus faible absorption du faisceau à 405 nm pour les microparticules.

[xxxiv] Il faut en effet filtrer le signal du laser qui est trop intense comparé à l'émission des luminophores.

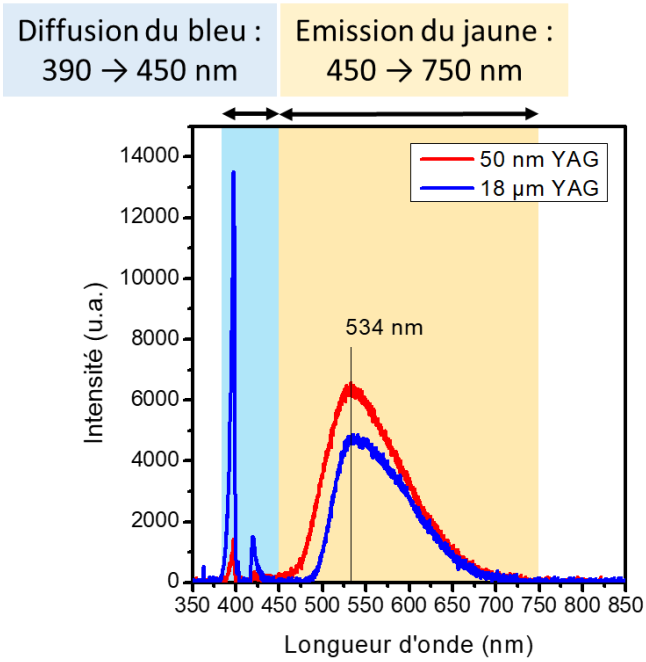


Figure 4.8 : Spectres d'émission des nano et microcristaux de YAG:Ce dispersés dans des dômes de PDMS sous excitation laser à 405 nm.

Dans la suite nous présentons les profils angulaires de diffusion du faisceau laser et d'émission des luminophores. A cette fin, une mesure de spectre d'émission est effectuée avec un pas de 3° dans la gamme de 0° à 90°. Les profils angulaires correspondent alors aux intensités intégrées des mesures à chaque angle calculé de la manière suivante :

- Pour le profil angulaire de diffusion du faisceau par le dôme de luminophore, le pic d'émission du laser est intégré entre 390 et 450 nm.
- Pour le profil angulaire d'émission du dôme de luminophore, le pic d'émission du luminophore est intégré entre 450 et 750 nm.

Les bornes d'intégration sont signalées sur la **Figure 4.8**.

VI.2.b. Profils angulaires de diffusion du faisceau laser

En **Figure 4.9** sont présentés les profils angulaires de diffusion du faisceau laser à 405 nm par les cristaux de YAG:Ce dispersés dans les dômes de PDMS. Les profils angulaires en « intensité » sont comparés en **Figure 4.9.a** pour les dômes contenant les nano et les microparticules. Il s'agit donc des intensités intégrées entre 390 et 450 nm des pics d'émission du laser. L'intensité du faisceau de laser diffusé par le dôme de microparticules est bien plus intense que celle du dôme contenant les nanoparticules. Nous pouvons directement relier cette information avec l'observation des photos sous lumière visible des dômes (cf. **Figure 4.6**). La densité de microparticules très faible dans le dôme de PDMS mène à une faible absorption du faisceau incident. Une plus grande partie du faisceau est transmise au travers du dôme et donc sort du dôme sans être déviée (donc à un angle de 0°) (**Figure 4.6.b** droite). De plus les microparticules absorbent moins que les nanoparticules à 405 nm, ce qui participe également à la différence d'intensité. Dans le cas des nanoparticules, la très forte densité de nanoparticules donne lieu à une plus forte absorption du faisceau et donc une partie moindre du faisceau est

transmis. La **Figure 4.9.b** présente les mêmes profils angulaires mais normalisés à une intensité de 1.
Pour le dôme de nanoparticules, la très forte densité en particules dans le dôme et les quelques agrégats formés pouvant aller jusqu'à environ 400 nm donnent lieu à une diffusion isotrope du faisceau incident. La forme du profil angulaire concernant les particules microniques (plutôt en forme de « poire ») peut également s'expliquer par la faible absorption du faisceau à 405 nm et surtout par la très faible densité de particules. Comme observé au MEB, les microparticules sont très séparées spatialement laissant le faisceau passer sans aucune diffusion aux angles d'incidence du faisceau (autour de 0°). Cette grande portion de faisceau qui n'est ni absorbée ni diffusée passe donc au travers du dôme donnant une très forte intensité à faibles angles et donne, une fois les intensités intégrées normalisées, un profil en « poire ».
Nous avons normalisé les spectres en ne tenant compte des données qu'à grands angles, c'est-à-dire à partir de 40° (**Figure 4.9.c**.). Après cette normalisation les profils angulaires sont équivalents pour les dômes de PDMS contenant les nanoparticules ou les microparticules, ce qui signifie que la diffusion par les particules (microniques ou nanométriques) est identique.

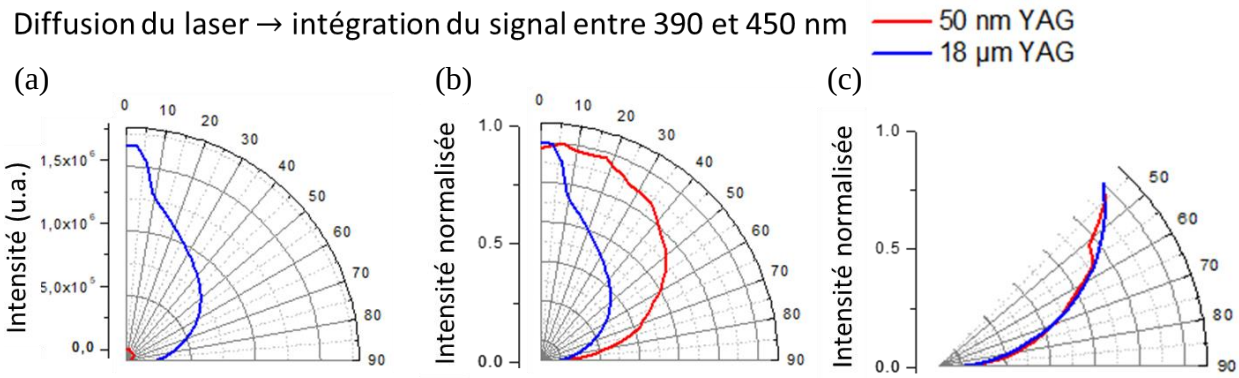


Figure 4.9 : (a) Intensités intégrées angulaires des profils angulaires de diffusion du faisceau laser par les dômes de nanocristaux et microcristaux de YAG:Ce dispersés dans du PDMS ainsi que (b) les profils angulaires normalisés et (c) la normalisation des profils angulaires uniquement pour les valeurs d'intensités intégrées des mesures réalisées entre 40 et 90°.

VI.2.c. Profils angulaires d'émission des cristaux de YAG:Ce

En **Figure 4.10** sont présentés les profils angulaires d'émission des luminophores, dans la gamme 450-750 nm, en intensité **a** et normalisé en **b**. Les intensités des profils angulaires sont cohérentes avec les profils angulaires de diffusion du faisceau incident. En effet, les YAG microniques absorbant une plus faible part du faisceau incident convertissent moins de lumière, produisant une intensité d'émission du YAG:Ce plus faible que dans le cas de nanocristaux qui absorbent une plus grande part du faisceau incident (**Figure 4.10.a**).
Les profils angulaires normalisés montrent également un profil d'émission isotrope pour les deux tailles de cristaux. Ceci peut s'expliquer à la fois par la forme « sphérique » des cristaux qui ne permet pas d'émission plus directionnalisée après absorption et conversion de la lumière bleue, et par la diffusion de leur émission par les cristaux voisins.

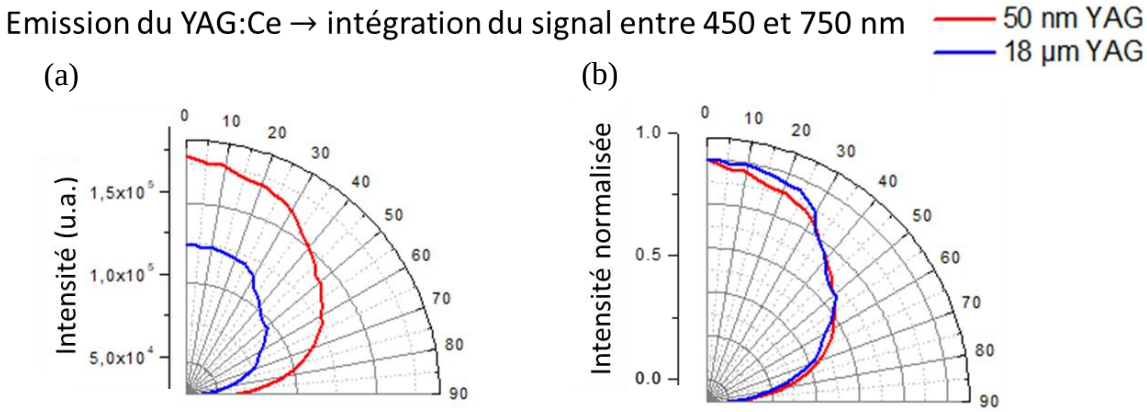


Figure 4.10 : (a) Profils angulaires des intensités intégrées de l'émission des dômes de cristaux de YAG:Ce dispersés dans du PDMS ainsi que (b) les profils angulaires des intensités intégrées normalisées.

Nous avons réussi à élaborer des dômes de PDMS dans lesquels des nanocristaux (50 nm) ou des microcristaux (18 µm) de YAG:Ce sont dispersés.
A masse égale de luminophores, nous avons obtenu un meilleur rendu de couleur en utilisant des nanocristaux de 50 nm. Ce résultat est prometteur car il implique que la réduction de la taille des cristaux de luminophores permet d'utiliser une plus faible masse de YAG:Ce pour des rendus de couleurs équivalents et permettrait donc la réduction des coûts de production des LED blanches.
Les mesures angulaires ont montré que, dans les deux cas (particules microniques ou nanométriques), l'émission des cristaux de YAG:Ce est isotrope. Il est par contre plus difficile de conclure quant à la directionalité de la lumière bleue excitatrice. Cette plus grande densité de nanocristaux et la présence d'agrégats conduisent à des profils angulaires ne montrant pas de réduction de la diffusion de la lumière bleue. Cependant, il était difficile de comparer le comportement angulaire et en intensité des nanoparticules avec les microparticules au vu de la différence de densité de particules par cm^3 (facteur 10^7 fois plus de nanoparticules par cm^3 que de microparticules par cm^3) et de la faible absorption des microparticules à la longueur d'onde du laser de 405 nm (**Figure 4.9**).

Les dômes de PDMS contenant des cristaux de YAG:Ce élaborés sont beaucoup trop gros et peu adaptés pour des couplages avec des LED nanostructurées. Nous étudions donc maintenant des dépôts de films de cristaux sans liant, mise en forme plus versatile permettant l'adaptation à de nombreuses structures de dispositifs.

VII) Films de nano et microYAG purs

Rappelons que l'épaisseur optimale d'un film de luminophore sans liant dépendant de paramètres intrinsèques liés à la morphologie des particules (morphologie, porosité, taille, etc.), nous ne pouvons pas baser notre mise en forme à partir d'une optimisation déjà réalisée dans la littérature. Cependant, les ordres de grandeur rencontrés dans la littérature nous permettent de restreindre notre étude à des films d'épaisseur comprise entre 10 µm et 100 µm.

VII.1. Méthode de dépôt de films denses de nanoYAG

La méthode additive (jet d'encre) est l'une des méthodes les plus prometteuses pour le couplage de couches luminophores avec des LED nanostructurées. Les méthodes additives sont d'un grand intérêt notamment pour l'élaboration à l'échelle industrielle grâce à la possibilité d'automatisation de ces méthodes. De plus, ces méthodes sont versatiles permettant l'adaptation à tout type de substrats structurés ou non. Cependant, nous n'avons pas de dispositif de dépôt par jet d'encre à notre disposition. Notre objectif est donc de mettre en place un protocole de dépôt permettant ensuite l'adaptation à la méthode de jet d'encre. Si les particules sont hautement cristallines et individuelles ainsi que stables colloïdalement en solution, de nombreuses voies de dépôts peuvent être envisagées. En effet, pour des suspensions colloïdales de particules, on peut utiliser les méthodes de centrifugation à la tournette (*spin-coating)*, de pulvérisation (*spray-coating)*, le procédé d'enduction (*dip coating), les techniques jet d'encre,* de dépôt par goutte (*drop-casting)*, la technique *razor blade*, etc. Le solvant utilisé pour la dispersion des nanoparticules doit idéalement être non toxique et permettre la suspension des nanoparticules de manière non agrégée avec une vitesse de sédimentation faible. Les nanoparticules de YAG:Ce synthétisées par voie solvothermale modifiée remplissent ces conditions dans l'éthanol.

Nous nous intéressons ici à la méthode de *drop-casting*, qui permet, dans un milieu confiné, de déposer de grands volumes de solution et donc de permettre facilement le dépôt de films épais à partir d'une solution peu visqueuse. En effet, l'utilisation de l'éthanol réduit le nombre de méthodes possibles pour déposer des films épais en une seule fois à cause de sa faible viscosité. Nous avons donc choisi d'écarter ici les méthodes de dépôt par *spin-coating* et *dip-coating* qui ne permettent pas d'obtenir des couches microniques. La méthode de dépôt par *razor blade* est prometteuse, mais nécessiterait également le dépôt des nanoparticules à partir d'une solution plus visqueuse dans l'optique d'atteindre plusieurs dizaines de µm d'épaisseur.

VII.2. Elaboration de films épais de cristaux de YAG sans liants

Nous avons donc choisi la méthode de dépôt par goutte (*drop-casting*). Cette méthode consiste à déposer des gouttes d'une suspension liquide de particules sur un substrat et former une couche par évaporation du solvant. Cette technique est schématisée en **Figure 4.11.a**. Afin de pouvoir déposer des couches épaisses de nos nanoparticules dans l'éthanol, nous avons mis en place une procédure de dépôt par *drop-casting* sur un substrat de verre de 0,5 × 0,5 cm^2 centré dans un récipient fabriqué sur mesure en polydiméthylsiloxane (PDMS) (**Figure 4.11.b**). Les dimensions de la cavité en PDMS sont de 1,5 x 1,5 cm^2 et de 2 cm de profondeur. Pour cette méthode de dépôt, 0,5 mL, 1 mL, 1,5 mL et 5 mL d'une solution de nanoparticules de YAG:Ce d'une concentration de 20 mg/mL ont été déposés sur une lame de verre de dimension 0,5 x 0,5 cm^2 dans le masque de PDMS. Ces volumes déposés correspondent respectivement à des épaisseurs de films de 10 µm, 20 µm, 30 µm et 100 µm mesurées au MEB. Il a été montré que pour le dépôt de films à partir de suspensions liquides par pulvérisation, l'homogénéité du film est mieux contrôlée si la température du substrat est proche de la température d'évaporation du solvant [251]. Nous imitons ce protocole et puisque l'éthanol a une température d'ébullition de 78 °C, le substrat est chauffé à 60 °C. Les films ainsi élaborés après évaporation du solvant sont

suffisamment stables mécaniquement pour toutes les manipulations ultérieures qui ont été réalisées lors des caractérisations faites avec ces échantillons.

Cette méthode nous apporte la possibilité de faire des films de particules de YAG:Ce microniques de 18 µm en tant que moyen de comparaison si la solution de particules est déposée très rapidement pour évaporation. Le seul risque est la perte d'une partie de poudre sédimentant très rapidement dans les embouts de pipettes jetables et donc un moins bon contrôle de l'homogénéité et de l'épaisseur des films.

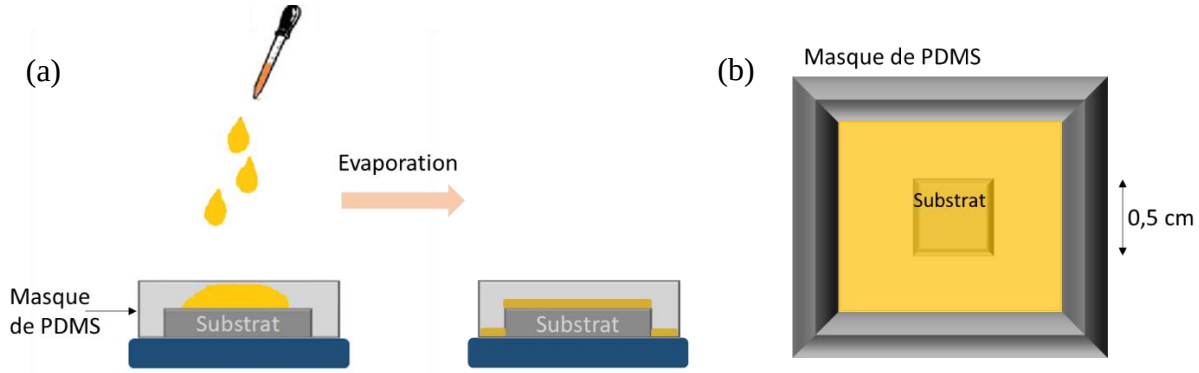


Figure 4.11 : (a) Schéma du masque de PDMS permettant de contenir la suspension de luminophores dans un volume restreint et (b) schéma du principe de dépôt par *drop-casting* avec un masque de PDMS.

Les films de nanoparticules obtenus avec cette méthode sont très homogènes à l'œil, comme observé sur la photo en **Figure 4.12.a** pour un film de 40 µm. Cependant, le film déposé par *drop-casting* de microparticules est plus rugueux à l'œil. Ceci est dû aux faibles épaisseurs du dépôt par rapport à la taille de 18 µm des particules : en épaisseur il n'y a que quelques particules. De plus, la solution de microparticules n'est pas stable de manière colloïdale donnant des inhomogénéités lors du dépôt du film (**Figure 4.12.b**).

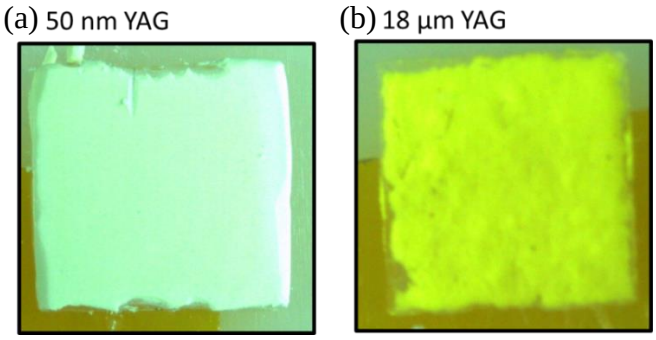


Figure 4.12 : Photos de films de 40 µm d'épaisseur déposés par *drop-casting* de (a) nanocristaux et (b) microcristaux de YAG:Ce.

Les films de nanoparticules ont également été observés au MEB permettant de confirmer l'homogénéité de ceux-ci tant de surface (**Figure 4.13.a**) que de coupe, *i.e.* en épaisseur (**Figure 4.13.b**). L'homogénéité des couches de nanoYAG peut s'expliquer par la méthode de dépôt dont le principe repose sur la sédimentation des nanoparticules préalablement uniformément dispersées et stables dans l'éthanol.

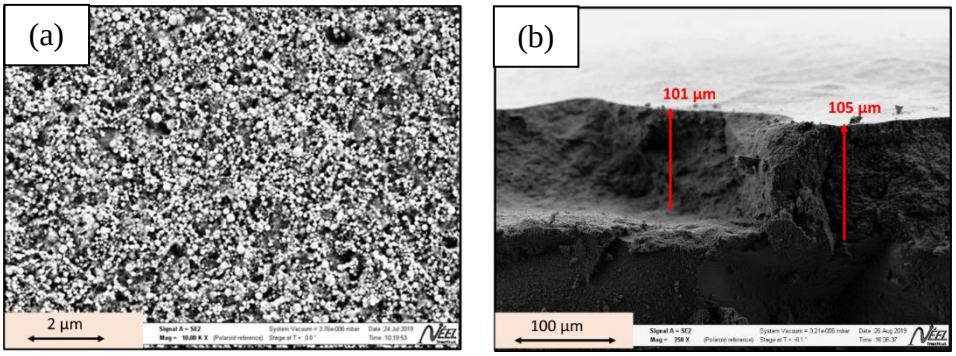


Figure 4.13 : Images MEB (a) de la surface et (b) de la coupe d'un film de nanoYAG purs de 100 µm déposé par *drop-casting*.

Dans le cas des dépôts par *drop-casting* classiques, un dépôt par gouttelettes en plusieurs étapes est nécessaire. Ici, grâce à la présence d'un masque en PDMS, la solution est déposée en une fois dans le masque avec les gouttes dirigées à côté du substrat empêchant l'apparition d'inhomogénéités. Par cette méthode, nous avons obtenu des films de nanoparticules de YAG:Ce d'épaisseurs comprises entre 10 et 100 µm sans liant qui répondent à la mise en forme proposée en **Figure 4.1.b**. Cette méthode semble transposable à l'échelle industrielle en adaptant le masque tant en termes de matériau que de surface.

VII.3. Optimisation de l'épaisseur

Dans cette partie nous considérons uniquement les films de nanoYAG purs déposés par *drop-casting* sur des lames de verre. Nous souhaitons maximiser l'absorption de la lumière bleue incidente des films de nanoYAG, et donc leur émission, en optimisant l'épaisseur. Nous avons mesuré et comparé les intensités de photoluminescence (PL) des différents films déposés par *drop-casting* d'épaisseur comprise entre 10 µm et 100 µm. Ils sont présentés en **Figure 4.14.a**. Les spectres d'excitation de photoluminescence sont mesurés pour une émission à 540 nm (pic d'intensité de l'émission du YAG:Ce), tandis que les spectres d'émission de photoluminescence sont mesurés en utilisant une excitation à 457 nm correspondant à la longueur d'onde d'absorption maximale. Les intensités maximales de PL sont présentées en **Figure 4.14.b** en fonction de l'épaisseur de la couche sans liant.

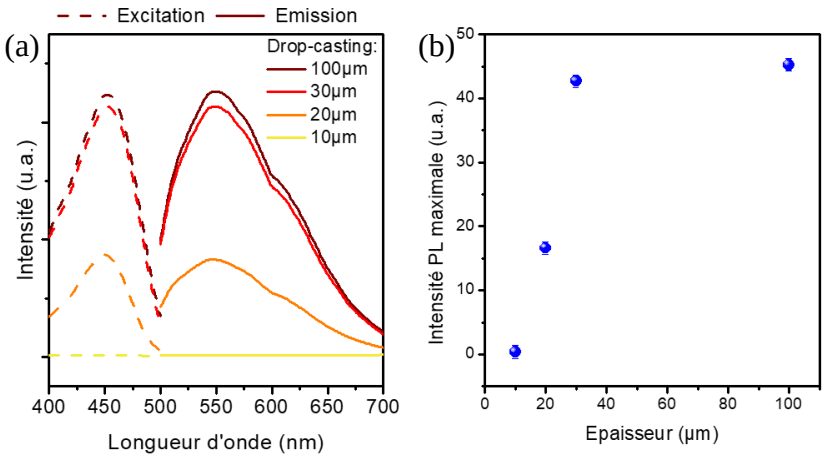


Figure 4.14 : (a) Spectres d'excitation et d'émission de photoluminescence des films déposés par *drop-casting* avec des épaisseurs de 10 µm à 100 µm ; (b) Intensités PL maximales en fonction de l'épaisseur de la couche.

L'intensité de photoluminescence des films déposés par *drop-casting* augmente avec leur épaisseur, ce qui est cohérent avec une absorption accrue. Cependant, le pic d'émission des luminophores ne s'intensifie pas de manière linéaire selon l'épaisseur des films. A partir d'une épaisseur de 30 µm, l'intensité d'émission de photoluminescence sature. Ce phénomène de saturation est visible lorsqu'on trace les intensités PL maximales en fonction de l'épaisseur des films de nanoYAG sans liant (**Figure 4.14.b**). Ceci signifie que les phénomènes d'absorption de la lumière incidente ne sont pas les seuls entrant en jeu pour l'amélioration de l'intensité d'émission des films de nanocristaux de YAG:Ce. En effet, l'augmentation d'épaisseur allonge le chemin optique parcouru par la lumière incidente dans le film et donc l'absorption mais aussi la diffusion dans le film sont accrues. Cette augmentation de diffusion permet d'améliorer l'extraction du film et donc leur intensité d'émission. A partir d'une certaine épaisseur cependant, entre 30 et 100 µm, l'augmentation d'intensité arrive à saturation. La saturation peut être due à une absorption totale de la lumière bleue dans le film[xxxv] ou à une diffusion qui devient trop importante allongeant le parcours optique de la lumière dans le film et limitant son extraction.

VII.4. Mesures angulaires des films sans liant

VII.4.a. Echantillons

Les diodes bleues sont généralement obtenues par croissance sur un substrat de saphir. L'étude des propriétés optiques des films par transmission nécessite d'avoir un substrat transparent. Afin de préparer le couplage des films de YAG:Ce avec les LED nanostructurées, nous avons déposé des films de nanoYAG et de microYAG de 80 µm[xxxvi] sur des carrés de (0,5 × 0,5) cm^2 de saphir dont nous caractérisons les profils angulaires de diffusion et d'émission. Nous avons vérifié les couches déposées sur substrat de saphir par profilométrie. Le contraste de couleurs sur les images de profilométrie présentées en **Figure 4.15.a** et **b** témoigne de la rugosité de surface. Les films élaborés à partir de nanoparticules sont bien plus homogènes que ceux obtenus à partir de microparticules. La grande inhomogénéité d'épaisseur des films de microparticules avec une moyenne à 88 µm et un maximum à 380 µm est due à la difficulté des dépôts des films par *drop-casting* à cause de la sédimentation rapide de ces particules. L'épaisseur des films, mesurée en faisant une rainure dans le film et en mesurant la hauteur de la marche ainsi créée (**Figure 4.15.c**), est de 80 µm pour les nanoparticules et de 88 µm pour les microparticules.

[xxxv] La longueur de pénétration est l'inverse du coefficient d'absorption et est donc égale à 120 µm. Lorsque la lumière parcourt un chemin optique supérieur à cette longueur, elle est totalement absorbée dans le film

[xxxvi] L'épaisseur visée était de 30 µm, épaisseur bien inférieure à 100 µm malgré une intensité d'émission équivalente (cf. **Figure 4.15**). Ces films ont été les seuls réalisés directement à UCSB et non à l'institut Néel, donnant lieu à une épaisseur bien plus grande (le matériel utilisé pour les dépôts n'était pas le même)

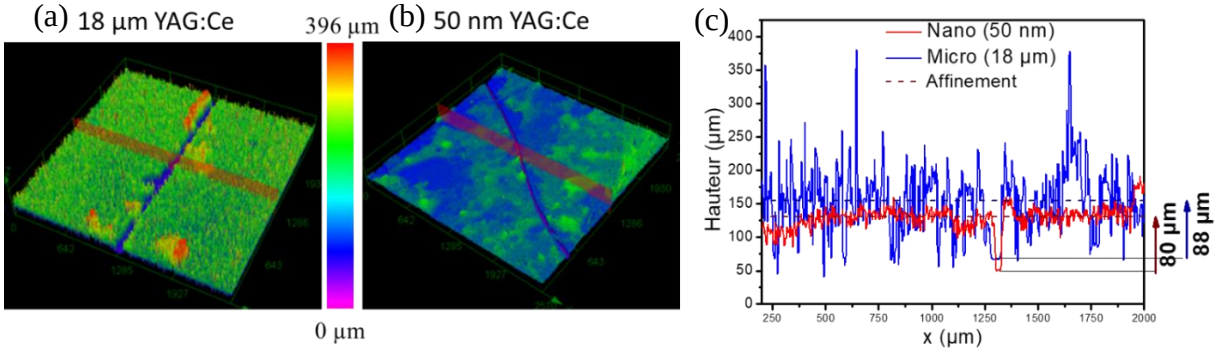


Figure 4.15 : Images 3D obtenues par profilométrie sur les films typiques déposés par *drop-casting* et mesurés par la suite de (a) particules de 18 µm (b) et de particules de 50 nm de YAG:Ce ; (c) Mesures d'épaisseur des films de nano et microparticules de YAG:Ce par profilométrie.

VII.4.b. Spectre de PL et définitions des bornes d'intégration

Comme pour les dômes, avant de caractériser la diffusion et l'émission angulaires des films, on présente un spectre d'émission des luminophores déposés sur du saphir avant de définir les bornes d'intégration des intensités correspondant au pic du laser transmis et du pic d'émission du YAG. Nous présentons les spectres dans le cas où le laser est filtré pour pouvoir maximiser l'émission du YAG:Ce, c'est pourquoi on ne peut voir que les résidus non filtrés. Les spectres de photoluminescence mesurés à 9° sont présentés en **Figure 4.16**.

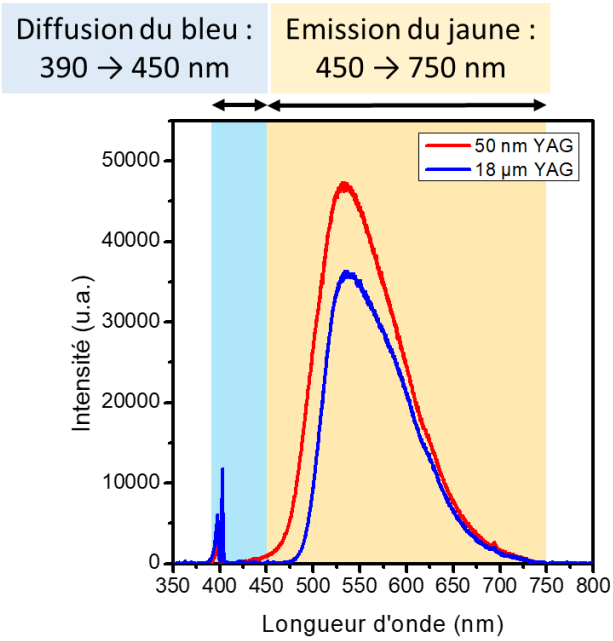


Figure 4.16 : Spectres d'émission mesurés à 9 ° des nano et microcristaux de YAG:Ce déposés par *drop-casting* sur un substrat de saphir sous excitation laser à 405 nm.

Dans la suite, nous présentons les profils angulaires de diffusion du faisceau laser et d'émission des luminophores. A cette fin, les spectres d'émission sont mesurés angulairement avec un pas de 3° entre 0 et 90°. Les profils angulaires sont alors constitués des intensités intégrées de chaque mesure, calculées de la manière suivante :

- Pour le profil angulaire de diffusion du faisceau par le film de YAG, le pic d'émission du laser est intégré entre 400 et 450 nm.
- Pour le profil angulaire d'émission du film de YAG, le pic d'émission du luminophore est intégré entre 450 et 750 nm. Les bornes d'intégration sont signalées sur la **Figure 4.16**.

A première vue, pour ce spectre de photoluminescence détecté à 9°, l'intensité du film de nanoparticules est plus grande que pour le cas des microparticules. Ceci est probablement dû à la faible absorption du faisceau à 405 nm par les microparticules. De plus, il est très délicat de caractériser des films de microYAG de 80 µm d'épaisseur qui ne sont alors constituées que de 3 à 4 particules de 18 µm et sont donc très inhomogènes (cf. **Figure 4.15.a**) donnant un écart d'épaisseur à l'endroit de la mesure de jusqu'à 290 µm par rapport à l'épaisseur moyenne de 80 µm. Dans la suite, nous ne comparerons donc pas les intensités intégrées angulaires, mais uniquement les profils angulaires normalisés.

VII.4.c. Diffusion du faisceau incident et émission des luminophores

Les profils angulaires normalisés de diffusion du laser et d'émission par les films de YAG déposés par *drop-casting* sont présentés en **Figure 4.17.a et b** respectivement. Les profils angulaires ne montrent pas de différence significative entre les films de nanoYAG et de mciroYAG. Pour la diffusion de la lumière bleue par les luminophores (**Figure 4.17.a**), ce résultat montre que les nanoparticules déposées en film compact diffusent autant que le film de particules microniques. Le grand nombre d'agrégats micrométriques ou submicroniques explique l'importante diffusion du film de nanoYAG (images MEB en **Figure 4.13**). Le film à base de nanoYAG se comporte, du point de vue de la diffusion, comme un film de particules microniques.
L'émission des films de YAG (**Figure 4.17.b**) montre comme attendu, comme précédemment pour la mise en forme de dôme de PDMS, une émission isotrope des particules de YAG:Ce quelle que soit leur taille.

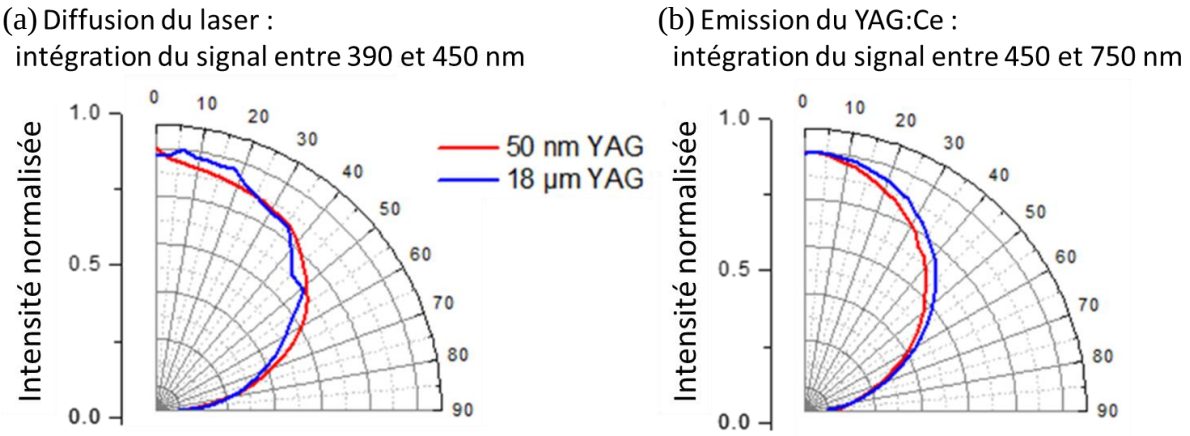


Figure 4.17 : Profil angulaire normalisé de (a) la diffusion du laser et (b) l'émission des films de YAG:Ce sur le substrat en saphir sous excitation laser à 405 nm

VII.4.d. Homogénéité et reproductibilité

Nous venons donc de montrer qu'il n'y a pas de réduction de la diffusion de la lumière incidente à 405 nm par les films de nanoYAG purs. Cependant, ces derniers offrent la possibilité de former des films compacts et homogènes de particules de YAG:Ce contrairement aux films de microparticules. En effet, en plus de la plus grande homogénéité et stabilité des films compacts de nanoparticules observé au MEB et par profilométrie, des mesures de reproductibilité ont été effectuées sur trois à quatre films déposés dans les mêmes conditions. Pour les films de nanoYAG, les profils angulaires normalisés sont présentés en **Figure 4.18.a**. L'homogénéité et la reproductibilité du procédé de dépôt des nanocristaux de YAG:Ce sont confirmées tant par leur profil de diffusion du faisceau laser (gauche) que par celui de leur émission angulaire (droite). Au contraire, le dépôt des films de microYAG n'est pas reproductible et donne des films inhomogènes. En effet, les profils angulaires normalisés de quatre films de microYAG sont présentés en **Figure 4.18.b**. Leur émission est isotrope quelle que soit la couche étudiée (droite). Pour la diffusion du laser à 405 nm par ces films (gauche), les profils semblent montrer une diffusion diminuée pour certaines couches de microparticules, mais montrent en réalité l'inhomogénéité des films. En fait, ces profils correspondent plus vraisemblablement à des mesures sur des « trous », c'est-à-dire des endroit sans luminophores microniques sur le substrat de saphir. Les profils des films de microYAG sont similaires à ceux qui avaient été mesurés dans les dômes où peu de particules microniques étaient dispersées[xxxvii]. Le faisceau transmis est donc de manière similaire plus visible aux faibles angles autour de 0° mais n'impacte pas les mesures à plus grands angles. En effet, comme précédemment nous avons normalisé, pour les films de microYAG, les intensités intégrées en ne tenant compte que des mesures faites à angles supérieurs à 40 °C. Les normalisations réalisées dans ces conditions sont présentées en **Figure 4.18.c**. En ne considérant que les données à plus grands angles, à partir de 40 °C, les profils de diffusion du laser par les films de microYAG sont alors tous similaires.

[xxxvii] Pour le profil de diffusion des films de microYAG, lorsque le faisceau est transmis on observe un pic à l'ange 0° tandis que dans les dômes nous observions un arrondi à faibles angles. Ceci est dû à la forme de dôme qui permet de redistribuer la lumière en angle.

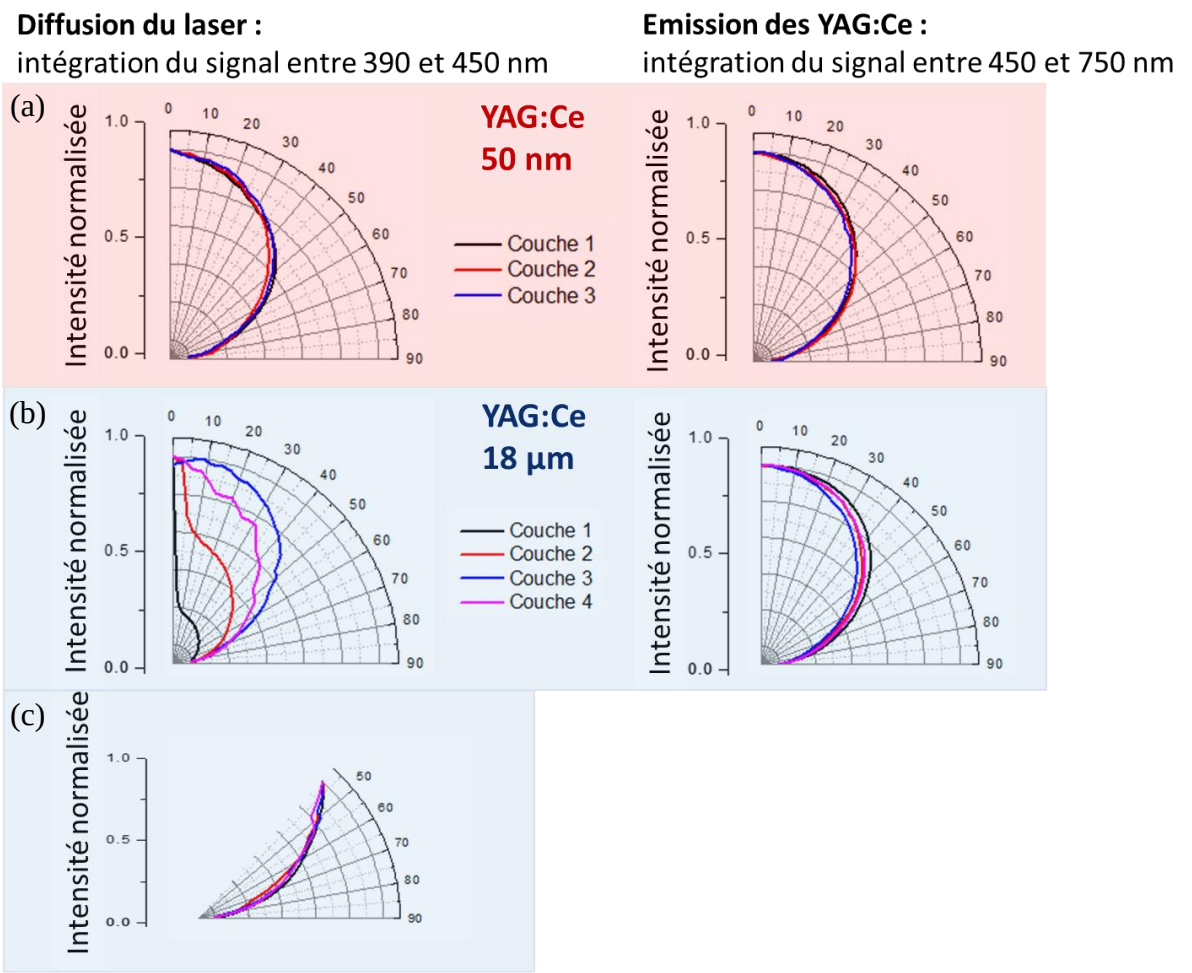


Figure 4.18 : Profils angulaires de diffusion du laser (gauche) et d'émission (milieu) de films de (a) nanoYAG (a) et (b) de microYAG. En (c) sont présentés les profils angulaires de diffusion du laser de films de microparticules normalisé à partir de 40°.

La méthode de dépôt par *drop-casting* à partir de suspensions liquides de nanocristaux de YAG:Ce permet d'obtenir des films de nanoYAG purs sans liant très homogènes et reproductibles. Les dépôts permettent d'atteindre des épaisseurs jusqu'à 100 µm au moins. Ceci n'est pas réalisable concernant des microparticules de YAG:Ce, du moins sans liant.

Les films présentant une porosité aléatoire entre les nanoparticules, les films de nanoYAG ne permettent pas une réduction de diffusion du faisceau incident par rapport aux particules microniques.

La possibilité de réaliser des films denses de nanoYAG purs ouvre la porte à de nombreuses possibilités :

i) Le fait de réaliser des films denses permet de maximiser l'absorption et donc la conversion du faisceau incident sur une épaisseur minime comparée aux épaisseurs requises lors de dispersion des particules dans un liant.

ii) Le fait de ne plus avoir besoin de liant pour maintenir les particules permet de s'affranchir du vieillissement du liant des LED blanches commercialisées

iii) Ce protocole de dépôt ouvre la porte aux méthodes de dépôt additives sur des nanostructures.

Dans la suite, nous montrons le couplage de films de YAG pur avec des LED nanostructurées.

VIII) Films de nano et microYAG purs

Dans cette partie nous étudions le coupage de films de nanoYAG et microYAG purs pour comparaison avec des LED nanostructurées. Dans un premier temps nous présentons les LED bleues utilisées ainsi que leurs profils angulaires avant de présenter leur couplage avec la couche de luminophores.

Dans cette partie, nous nous intéressons à des LED nanostructurées en nitrure de gallium développées à UCSB par Lesley Chan et Prof. Mike Gordon dans le département de génie chimique [252]. Ce sont des LED composées de nanopiliers pour l'amélioration de l'extraction lumineuse et la miniaturisation des diodes. Celles étudiées dans ce chapitre ne sont pour le moment qu'excitables optiquement (laser). De telles LED excitables électriquement sont en cours de développement car la mise en place des contacts électriques sur de telles structures non planaires n'est pas trivial. Il est en effet difficile de déposer des contacts métalliques de bonne qualité pour l'excitation électrique.

VIII.1. Les LED nanostructurées et leur directionnalité d'émission

VIII.1.a Les LED nanopiliers préparées à UCSB

Les LED nanostructurées étudiées ici sont schématisées en **Figure 4.19.a**. Elles croissent par épitaxie sur des substrats en saphir. Les nanopiliers sont constitués d'une couche de GaN dopé n, de la région active en InGaN et d'une couche de GaN dopée p. La région active consiste en une structure à puits quantiques multiples (MQW, *multiple quantum wells*) en InGaN afin d'éviter une chute d'efficacité optique provoquée par une structure à puits quantiques unique ou une double hétérostructure. Les structures périodiques composées de puits quantiques à répétition dont les barrières sont trop épaisses pour que les fonctions d'onde adjacentes puissent être couplées sont appelées structures à MQW. La méthode utilisée pour élaborer les LED considérées dans ce chapitre consiste en une méthode dite « top-down » : croissance des couches suivie d'une lithographie. La technique de lithographie colloïdale est ici utilisée après croissance des différentes couches décrites ci-dessus. Cette technique est basée sur l'auto-assemblage et le dip-coating d'une monocouche de cristal colloïdal sur un substrat suivi d'une gravure sèche (**Figure 4.19.b**). Tout d'abord des colloïdes sphériques de SiO_2 sont déposés comme masque sur la couche de GaN dopé p. Le diamètre des sphères composant le masque est ensuite diminué de manière homogène par un traitement plasma de CF_4/Ar pour pouvoir obtenir ensuite les diamètres de piliers souhaités. Une gravure sèche avec un mélange gazeux CH_4/H_2/Ar permet ensuite le transfert du motif. Les restes du masque sont enlevés par un cycle de plasma O_2. Un contrôle précis de la géométrie finale (diamètre, hauteur, pas), avec des tailles caractéristiques de l'échelle du nm au µm, peut être réalisé en changeant simplement la taille des particules colloïdales, en changeant les paramètres de réduction du masque et en modifiant les paramètres de la gravure sèche verticale pour le transfert du motif [253]. Plus d'informations sur la partie expérimentale de la fabrication de ces LED nanostructurées peuvent être trouvées dans l'article de Lesley Chan (2018) [252]. Grâce à cette technique de lithographie, des LED à nanopiliers de hauteur comprise entre 600 et 1500 nm pour des diamètre de 280 nm à 1,7 µm sont obtenues.

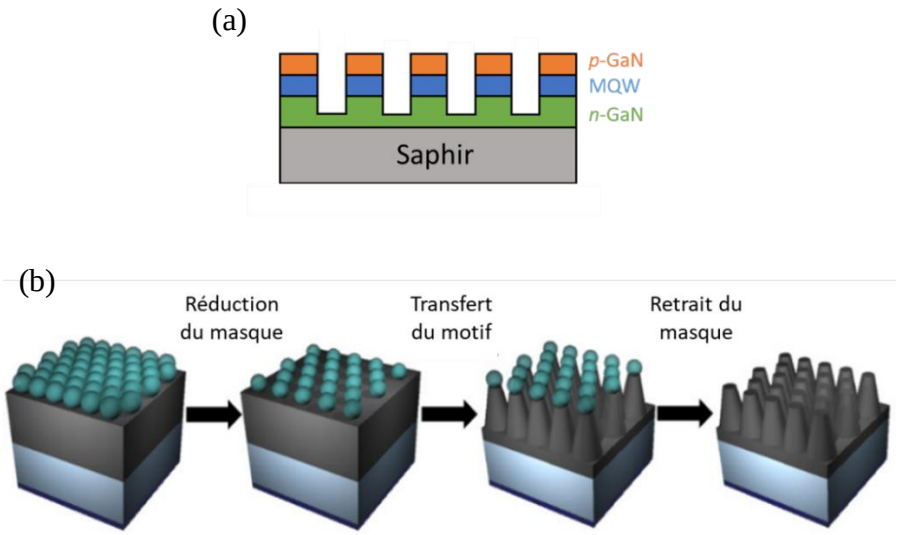


Figure 4.19 : (a) Schéma de LED développées à UCSB et (c) schéma de la nanostructuration des LED par lithographie colloïdale reproduite de [252].

Un spectre typique de photoluminescence d'une de ces LED à nanopiliers de 690 nm de diamètre est montré en **Figure 4.20**. La LED est excitée à 405 nm et émet dans le bleu autour de 457 nm. Les résidus non filtrés du laser d'excitation sont visibles sur le spectre. L'émission de la LED à 457 nm est donc parfaitement adaptée pour exciter les luminophores YAG :Ce (max. d'absorption autour de 450 nm).

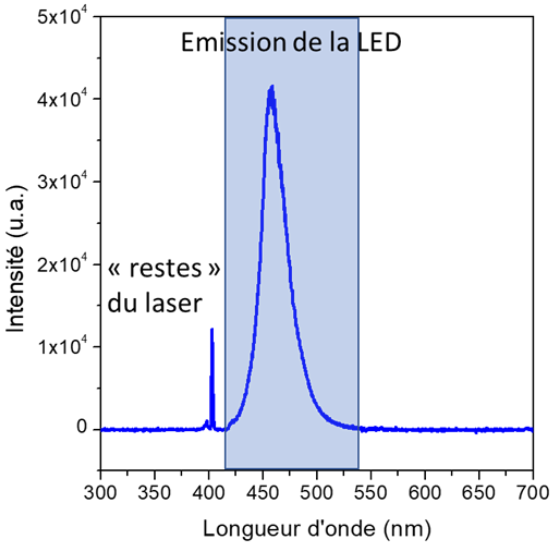


Figure 4.20 : Spectre typique d'une de ces LED excitées optiquement à 405 nm.

Nous avons étudié trois types de LED à nanopiliers avec des hauteurs et des diamètres différents. Les images MEB correspondantes sont présentées en **Figure 4.21**. Nous parlons par la suite de LED 310 nm (**Figure 4.21.a**), 690 nm (**Figure 4.21.b**) et 2 µm (**Figure 4.21.c**). Ces dimensions correspondent au pas entre chaque pilier et non aux diamètres des piliers.[xxxviii]

[xxxviii] Elles correspondent effectivement aux diamètres des sphères colloïdales avant lithographie.

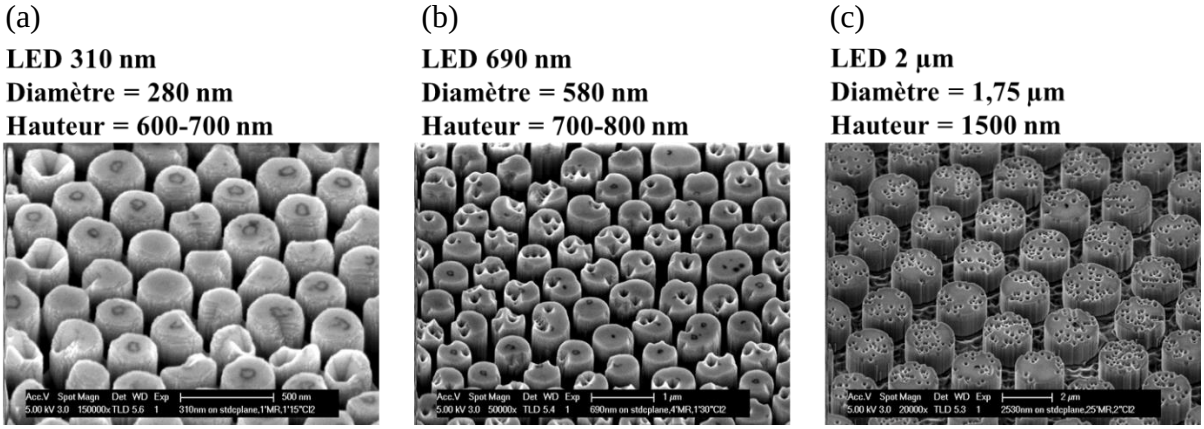


Figure 4.21 : Images MEB des LED à nanopiliers avec des pas de (a) 310 nm, (b) 690 nm et (c) 2 µm.[xxxix]

VIII.1.b. Directionnalité des LED à nanopiliers

Un spectre d'émission normalisé typique d'une LED à nanopiliers de 690 nm est présenté en **Figure 4.22** en comparaison avec celui d'une LED standard (plane) sous excitation à 405 nm. Leur émission est bien centrée autour de 460 nm, longueur d'onde d'émission correspondant à celle des LED bleues classiquement utilisées dans les LED blanches. L'émission des LED nanostructurées est légèrement décalée dans le bleu, indiquant une relaxation partielle des contraintes des puits quantiques lors de la nanostructuration [254].

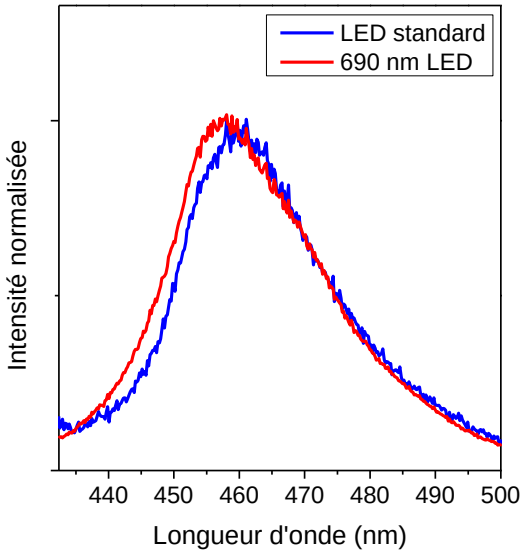


Figure 4.22 : Spectres normalisés d'une LED standard plane et d'une LED à nanopiliers de 690 nm sous excitation à 405 nm.

Les spectres d'émission des LED nanostructurées ont été mesurés de 0 à 90 °C avec un pas de 3°. Les profils angulaires sont tracés en intégrant l'intensité d'émission des LED entre 410 et 550 nm pour chaque angle et sont présentés en **Figure 4.23.a**. La **Figure 4.23.b** présente les profils angulaires avec les intensités intégrées normalisées. Ces mesures sont comparées à une mesure des profils angulaires d'une LED standard plane.

[xxxix] Les trous observés à la surface des nanopiliers sont signes de dislocations.

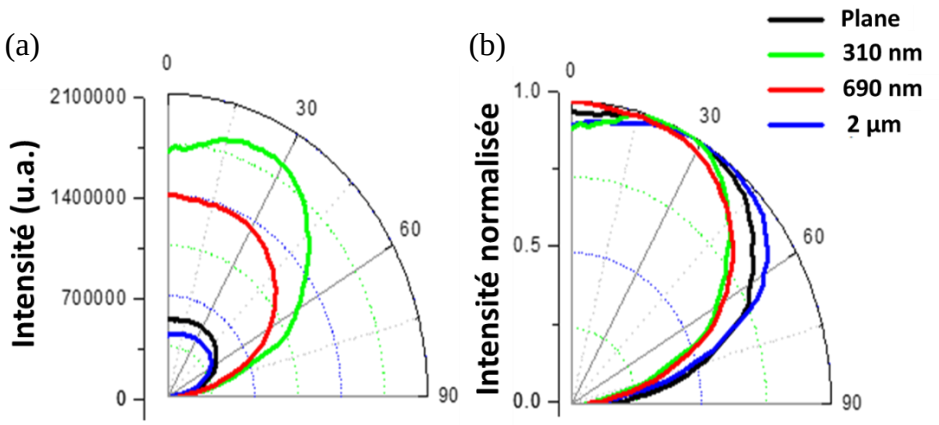


Figure 4.23 : Profils angulaires pour une excitation à 405 nm et une intégration du signal entre 410 et 550 nm (a) selon l'intensité brute et (b) intensité normalisée

La **Figure 4.23** montre qu'il n'y a pas de différence significative entre les LED à 2 µm et les LED standards en termes d'intensité d'émission (a) et de directionnalité (b). Par contre, pour des diamètres de nanopiliers petits, l'émission est plus intense (**Figure 4.23.a)** et plus directionnelle (lobe plus étroit, **Figure 4.23.b**) : plus le diamètre des nanopiliers est petit, plus l'intensité d'émission est grande et meilleure est la directionnalité. Ceci a déjà été observé sur des dispositifs rugueux (i.e. comme les LED nanostructurées) comparés aux LED planes [252] et s'explique par une meilleure extraction de la lumière liée à la géométrie des nanopiliers.

Dans la suite, nous nous concentrerons sur les LED à nanopiliers de 690 nm car elles sont sensiblement meilleures en intensité et directionnalité que les LED à piliers microniques ou LED standards planes et sont beaucoup moins fragiles que les LED 310 nm dont les piliers peuvent être endommagés lors des lavages préliminaires au dépôt des luminophores. Nous les notons dans la suite LED-690.

VIII.2. Couplage de LED-690 et de films de nanoYAG purs

Pour les LED bleues nanostructurées, le dépôt de poudres de YAG:Ce microniques n'est pas adapté, altérant l'intérêt de l'échelle nanométrique : miniaturisation et directionnalité. Cependant, dans cette partie, nous avons testé les nanoparticules de YAG:Ce de 50 nm optimisées et les microparticules de YAG:Ce commerciales de 18 µm pour comparaison.

VIII.2.a. Dépôt des luminophores sur les LED nanostructurées à nanopiliers

Nous avons adopté la méthode de dépôt de films épais de nanoYAG et microYAG sans liant par *drop-casting* sur les LED-690. Les dépôts ont été réalisés à l'Institut Néel sur les LED 690 nm avec des épaisseurs de films, autour de 40 µm, contrôlées au microscope optique (**Figure 4.24.a** et **b**). Cette épaisseur correspond à celle visée pour un maximum d'intensité d'émission (**Figure 4.14**).

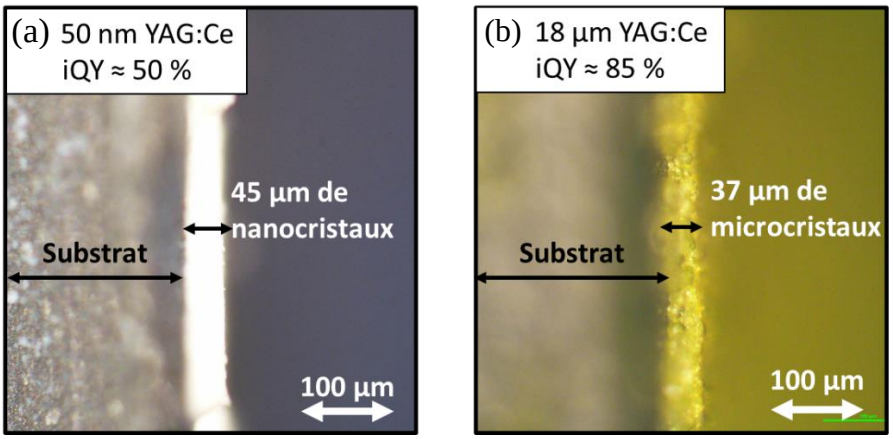


Figure 4.24 : Images prises au microscope optique des films déposés sur les LED à nanopiliers de 690 nm de YAG:Ce (a) de 50 nm et (b) de 18 µm. Les différences de couleur entre les deux images dépendent entre autres de l'éclairage et ne correspondent pas au rendu réel.

La Figure 4.25.a présente une image MEB de nanocristaux de 50 nm déposés sur une LED-690. Sur cette image, le film de nanoparticules d'environ 40 µm d'épaisseur a été gratté au scalpel pour réveler l'insertion des nanoparticules entre les piliers. Dans le cas de ces LED nanostructurées, l'émission est supposée avoir lieu par le haut des piliers donc les nanoluminophores n'ont pas d'utilité entre les piliers. Cependant, il est intéressant de savoir que les nanoparticules peuvent s'incorporer entre les piliers, ce qui favorise la tenue mécanique du dépôt sur la LED nanostructurée. En considérant des LED à structure *core-shell* où les puits quantiques sont disposés dans la configuration radiale, *i.e.* présents parallèlement aux parois latérales, la présence de nanoluminophores entre les piliers pourrait contribuer à l'émission du dispositif [233].

Le spectre typique d'émission d'un film de nanoYAG:Ce pur sur LED-690, sous excitation laser à 405 nm, est présenté en **Figure 4.25.b**. Sur ce spectre, l'émission de la diode LED-690 autour de 450 nm est visible ainsi que l'émission des nanoparticules de YAG:Ce autour de 550 nm, le tout correspondant bien au spectre attendu pour une LED blanche.

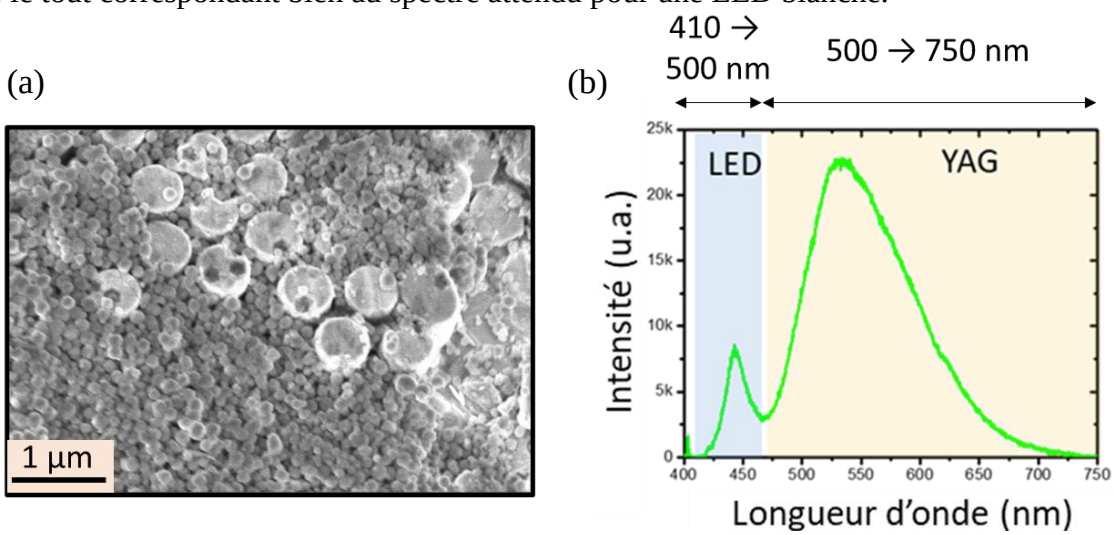


Figure 4.25 : (a) Image MEB de nanoparticules de 50 nm de YAG:Ce partiellement insérés entre les piliers d'une LED-690, (b) spectre d'émission d'une LED-690 couplée avec un film de nanoYAG:Ce d'épaisseur 40 µm, avec une excitation à 405 nm.

Dans la suite, nous comparerons les profils angulaires de ce type de dispositif selon la taille des particules de YAG:Ce utilisées : 50 nm ou 18 µm. Le profil angulaire de l'émission de la LED-690 est tracé en intégrant l'intensité de l'émission à chaque angle entre 410 et 500 nm, tandis que celui de l'émission des luminophores est tracé en intégrant le signal entre 500 et 750 nm.

VIII.2.b. Profils angulaires d'émission des diodes bleues et YAG couplés

A noter que pour les mêmes raisons que précédemment, nous ne comparons pas ici les profils angulaires en intensité des couplages de LED-690 et cristaux de YAG. En effet, les films ont une épaisseur de 40 µm, il n'y a donc qu'environ 2 particules de 18 µm sur l'épaisseur. Les films de microYAG sans liant font alors davantage passer le laser bleu que les films de nanoYAG. De plus, l'inhomogénéité des films de microparticules est trop importante pour pouvoir donner des mesures d'intensités reproductibles et comparables à celles des films de nanoparticules.

Nous avons mesuré les profils angulaires de la diffusion de l'émission de la LED-690 (**Figure 4.26.a**) et de l'émission des luminophores (**Figure 4.26.b**) par excitation laser à 405 nm. Puisque ces mesures sont réalisées par excitation optique et non électrique, l'émission des luminophores résulte de leur excitation par l'émission des LED-690, centrée autour de 450 nm, mais aussi de la part du faisceau d'excitation laser à 405 nm transmise à travers la diode bleue. En effet, les particules de YAG:Ce, et en particulier les nanocristaux, absorbent sur une large gamme spectrale (cf. spectres d'excitation de photoluminescence présentés en **Figure 4.2**).

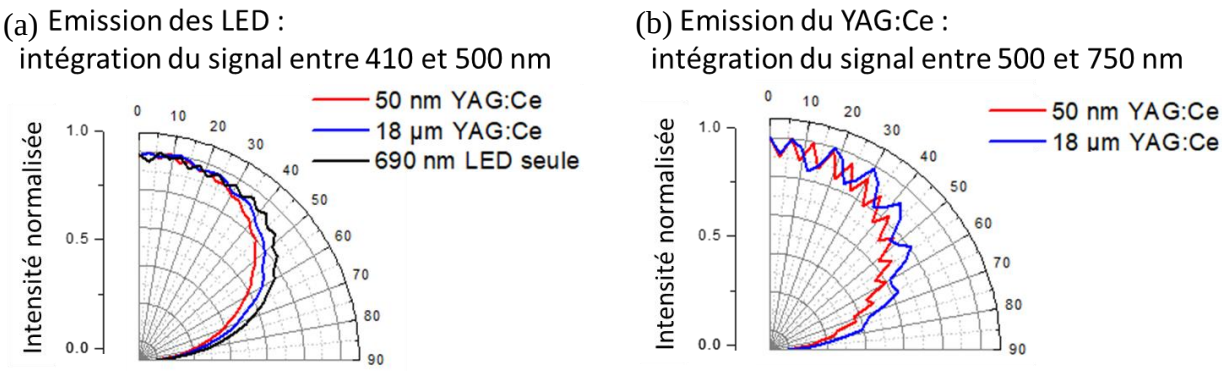


Figure 4.26 : Profils angulaires sous excitation laser à 405 nm de (a) la LED-690 et (b) des nano et microYAG.

La **Figure 4.26a** montre que le dépôt de particules de YAG:Ce améliore encore la directionnalité de l'émission de la diode. Ceci pourrait s'expliquer par l'adaptation d'indice entre la LED bleue (n ≈ 2,4), le film de luminophore (n ≈ 1,4)[xl] et l'air (n ≈ 1).

[xl] L'indice du film de luminophore est estimé à 1,4 puisqu'il correspond à une moyenne entre l'indice des nanoparticules denses (n=1,8) et l'indice de l'air (n=1). En considérant un film à 50 % d'air et 50 % de YAG on obtient un indice de réfraction d'environ 1,4.

Cet indice est surestimé pour les films de YAG ici déposés dont l'air occupe probablement moins de 50 % de l'espace[xli]. L'ajout de nanocristaux sur la LED-690 permet d'avoir une émission bleue encore plus directionnelle que la LED-690 seule.
Concernant les profils angulaires de l'émission des films de YAG:Ce, la taille des cristaux n'influe pas sur la directionnalité d'émission (**Figure 4.26.b**). Une fois absorbée, la lumière convertie est émise de manière isotrope par les particules de luminophores quelle que soit leur taille. La mesure est cependant assez bruitée[xlii].

Les spectres de photoluminescence des couplages LED-690 et des films de YAG purs à 0 ° sont présentés en **Figure 4.27**. Comme précisé au-dessus, les films de microYAG purs ne contenant que quelques particules en épaisseur, la lumière incidente, ici l'émission des LED, est transmise au travers du film, expliquant la saturation de l'émission des LED lors du couplage avec le film de microYAG. Le film de nanoYAG absorbe et convertit une plus grande part de la lumière incidente, les nanocristaux étant à la fois excités par l'émission de la LED et par le laser à 405 nm. Le couplage de la LED-690 avec le film de nanoYAG donne un pic d'émission dans le jaune par les luminophores plus intense que le pic d'émission de la LED transmis et diffusé par le film. Le spectre de photoluminescence résultant est indicateur d'un rendu de couleur plus prononcé dans le jaune.

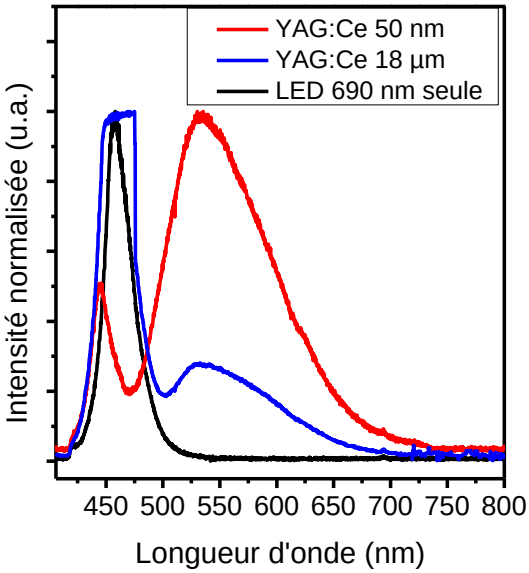


Figure 4.27 : Spectres d'émission normalisés d'une LED à nanopiliers de 690 nm et de ces mêmes LED combinées à des films denses de 40 µm de particules nano et microcristaux de YAG:Ce.

Le dépôt de films de nanoYAG purs est homogène grâce à la méthode de *drop-casting*. Les nanocristaux de YAG:Ce s'insèrent entre les nanopiliers, permettant une bonne adhésion et tenue mécanique de la couche, évaluée qualitativement mais qu'il conviendrait de quantifier. L'application d'un film épais (40 µm) de nanoYAG (50 nm) sur une LED nanostructurée permet de conserver et même d'améliorer la directionnalité de cette LED dans le bleu. La proportion de lumière jaune émise par les nanoYAG par rapport à la lumière bleue émise par la

[xli] L'indice réel du film de nanoparticules peut être calculé à partir des durées de vie du film sous air et en changeant de milieu environnant les nanoparticules (ajout d'une goutte d'eau par exemple) puisque les durées de vie dépendent de l'indice de réfraction
[xlii] Ces mesures ont été réalisées à plus faible excitation laser donnant des émissions de photoluminescence des luminophores peu intenses.

diode est prometteuse pour l'obtention d'une lumière blanche. Il serait cependant nécessaire d'optimiser l'épaisseur de la couche de nanoYAG pour obtenir le rendu de couleur approprié, sous excitation électrique.

IX) Conclusion

Nous avons réussi à élaborer une LED blanche excitable optiquement à l'aide du couplage de LED à nanopiliers et de films de nanocristaux de YAG:Ce optimisés durant ma thèse (**Figure 4.27**). L'étude de la combinaison de films de YAG:Ce sans liant combinés aux LED ou seuls ainsi que l'étude de dômes de cristaux dispersés dans du PDMS nous a permis de mieux comprendre l'impact de la mise en forme sur les comportements angulaires. Nous avons pu conclure les points suivants :

i) La mise en forme de films de nanocristaux sans liant est un procédé facile à partir de la méthode de *drop-casting* de suspensions colloïdales. Ces dépôts ouvrent la porte aux méthodes de dépôts additives de type jet d'encre, voie de dépôt prometteuse pour le couplage de luminophores avec des LED nanostructurées.

ii) Les films de nanoYAG purs ainsi déposés ont une bonne tenue mécanique (manipulation des films, mesures reproductibles) sans la nécessité d'aucun liant. Ces films permettent de plus un bon couplage « mécanique » avec les LED nanostructurées grâce aux nanoparticules qui s'insèrent entre les piliers.

iii) L'émission des LED nanostructurées étudiées ici est plus directionnelle comparé aux LED planes standards. L'ajout d'un film dense de nanoparticules de YAG:Ce ne perturbe pas cette directionnalité (**Figure 4.26**).

iv) Il est difficile de quantifier et de comparer les intensités lumineuses des dispositifs présentés ici avec les dispositifs commerciaux du fait des différences d'absorption à 405 nm (longueur d'onde utilisée ici pour exciter les dispositifs). Il sera nécessaire de faire des mesures par excitation électrique et non optique. Cependant, les mesures électriques à partir de LED nanostructurées ne sont pas évidentes et peu documentées dans la littérature jusqu'à maintenant. La difficulté vient principalement des problèmes d'élaboration de contact métallique sur les nanopiliers.

X) Perspectives

Quelques mesures complémentaires seraient nécessaires pour compléter l'étude de ce chapitre et développer le couplage de nanocristaux de YAG:Ce et de LED nanostructurées :

- Il faudrait réaliser des mesures d'indice de rendu de couleur (ou CRI, *Color Rendering Index*) sur les dômes de PDMS pour confirmer le meilleur rendu de couleur lors de la dispersion de nanocristaux plutôt que de microcristaux de YAG:Ce.
- Afin de pouvoir vérifier la réduction de diffusion en utilisant les nanocristaux synthétisés par voie solvothermale modifiée, il faut trouver un moyen de les disperser sans agrégation dans le PDMS. Nous avons pensé à l'enrobage en solution des nanocristaux par de la silice à l'aide d'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS) à faible concentration molaire par rapport au YAG:Ce. Nous n'avons pas réalisé de mesures de

profils angulaires sur ce type d'échantillon. Néanmoins nous avons pu vérifier que même 5 mol.% de TEOS par rapport au YAG:Ce induit une baisse d'intensité de photoluminescence à 540 nm de 25 %.

- De plus, si l'ajout de TEOS en solution permet d'enrober les nanoparticules de silice individuellement, il est possible d'envisager la mise en forme de films de nanoYAG épais à faible concentration massique de silice réduisant la diffusion des couches tout en permettant le couplage avec des LED nanostructurées. En effet, l'enrobage de silice isolerait à la fois les nanoparticules entre elles, et l'indice de réfraction de la silice (≈ 1,38), intermédiaire entre celui du YAG et de l'air permettrait d'établir un gradient d'indice avec l'air et le YAG. De plus, l'enrobage s'effectuant en solution, l'ajout de silice n'exclut pas la possibilité d'utiliser des méthodes de dépôt additives.
- L'utilisation de méthodes additives telles que le jet d'encre à partir de solutions stables colloïdalement est en effet prometteuse pour le dépôt sur des LED nanostructurées. L'utilisation de telles méthodes permet le couplage avec des dispositifs toujours plus petits au vu de la miniaturisation des technologies actuelles. Ces méthodes permettent de plus d'ouvrir la porte à une infinité de designs de micro-LED.
- Enfin, cette étude nous a montré que les nanocristaux de YAG:Ce, qui présentent une bande d'absorption à 380 nm (**Figure 4.2**) seraient d'un grand intérêt couplés à des LED émettant dans le proche UV pour former une LED blanche. Le rendu de couleur, à vérifier par mesure, du dôme de nanocristaux de YAG:Ce dispersés dans du PDMS pour une excitation à 405 nm est en effet prometteur. Il est donc envisageable de combiner des films de nanoYAG avec certaines LED émettant dans le proche UV à base de GaN (autour de 395 nm) ou de ZnO (autour de 380 nm) par exemple [255,256,257,258].

Chapitre 5 : Nano-sondes de température et agent de contraste pour l'imagerie médicale à base de nanocristaux de grenats

I) Nanomatériaux de type grenat pour la thermométrie optique 144
I.1. Intérêt des nanothermomètres 144
I.1.a. Nécessité du développement de nanothermomètres 144
I.1.b. Nanothermométrie par luminescence 145
I.1.c. Fenêtres de transparence biologiques 146
I.1.d. Matériaux pour la nanothermométrie par luminescence ratiométrique 148
I.2. Propriétés clés pour la nanothermométrie ratiométrique 150
II) Optimisation de la synthèse de nanocristaux de grenat pour la nanothermométrie : le GSAG:Nd Réf [310] 152
II.1. Conditions de synthèse 152
II.2. Synthèse de GSAG:Nd : principaux paramètres 153
II.2.a. Structure du GSAG:Nd 153
II.2.b. Morphologie YAG:Nd vs GSAG:Nd 155
II.2.c. Spectre de photoluminescence de l'ion Nd^{3+} selon la matrice hôte 156
II.3. Nanothermométrie de GSAG:Nd 157
III) Synthèse de nano-grenats et leur fonctionnalisation pour les applications *in vivo* pour la biologie 160
III.1. Fonctionnalisation de nanoparticules de YAG:Nd à l'aide de copolymères 161
III.1.a. Nanocristaux de YAG:Nd 161
III.1.b. Copolymères pour la fonctionnalisation 162
III.1.c. Protocole de fonctionnalisation 163
III.2. Caractérisation de la fonctionnalisation 163
III.2.a. Ajout de dioxane 164
III.2.b. Caractérisation FTIR des nanocristaux YAG:Nd fonctionnalisés 164
III.3. Stabilité colloïdale en solution aqueuse 166
III.3.a. Stabilité colloïdale dans l'eau 166
III.3.b. Transfert des nanocristaux en milieu compatible avec les cellules 167
III.4. Nanothermométrie 168
IV) Bio-imagerie à l'aide de nanocristaux de YAG:Nd fonctionnalisés 170
IV.1. Contexte 170
IV.2. Imagerie *in vivo* et suppression de l'autofluorescence 171
V) Perspectives 175
V.1. Optimisation de la fonctionnalisation 175
V.2. Application à l'imagerie *time-gated* 177
VI) Conclusion 178

La voie solvothermale modifiée nous a permis de synthétiser des nanocristaux de YAG:Ce et d'optimiser leur cristallinité et leur taille pour leur couplage avec des LED bleues pour l'éclairage blanc. Pour rappel, les rayons ioniques des ions Ce^{3+} et Y^{3+} sont respectivement de 1,143 Å et de 1,019 Å. Le rayon ionique de Nd^{3+} étant de 1,109 Å, il est possible de synthétiser du YAG dopé Nd^{3+}. Nous en ferons la démonstration par voie solvothermale modifiée dans ce chapitre. Dans un premier temps nous établissons le contexte autour du matériau YAG:Nd, qui bien que largement utilisé pour les lasers, est ici abordé dans un premier temps comme nano-sonde de température pour la biologie. Ensuite, après avoir optimisé la synthèse par voie solvothermale modifiée de nanocristaux de YAG:Nd nous avons adapté cette synthèse à des nanocristaux de GSAG:Nd ($Gd_3Sc_2Al_3O_{12}$:Nd). Nous aborderons leur application à la nanothermométrie. Cette étude nous permettra ensuite, après stabilisation colloïdale en solutions aqueuses des nanocristaux, d'utiliser ces nanocristaux comme agents de contraste pour l'imagerie biomédicale *in vivo*.

I) Nanomatériaux de type grenat pour la thermométrie optique

I.1. Intérêt des nanothermomètres

I.1.a. Nécessité du développement de nanothermomètres

La température joue un rôle vital dans tous les systèmes biologiques et contrôle les processus physiologiques et biochimiques de la macro à la nano échelle [259]. Une évaluation précise de la température locale *in vivo* est notamment un précieux outil dans le biomédical pour la détection d'inflammation ou de tumeurs, ainsi que pour le suivi de thérapies thermiques (hyperthermie par exemple). Ce domaine requière généralement un suivi de températures pouvant atteindre 50°C [260,261].

La mesure de la température *in vivo* à l'aide de nanothermomètres à haute résolution spatiale avec une haute sensibilité thermique est importante en biomédecine. L'une des premières signatures de maladies telles qu'une inflammation ou un cancer est l'apparition de singularités thermiques. Dans le cas de certains cancers, les différences de températures entre les cellules cancéreuses et saines sont comprises entre 1 et 2 degrés en raison d'une activité métabolique accrue [262,263,264]. La détection d'anomalies thermiques à l'échelle submicronique permet par conséquent des diagnostiques précoces et l'optimisation des processus de thérapie. En effet, avec les techniques d'imageries traditionnelles telles que la tomographie, la taille minimale de lésion ou tumeur détectable est de plusieurs millimètres [265,266]. Il est donc bénéfique de pouvoir diminuer la taille minimale de détectabilité des cancers pour pouvoir les prendre en charge plus tôt. Ce serait possible à l'aide de techniques de nanothermométrie qui permettrait de détecter au plus tôt des singularités thermiques à l'échelle submicronique. Les nano-sondes de températures sont également étudiées pour la recherche de traitement des lésions cancéreuses par hyperthermie [267]. Ce type de traitement utilise la chaleur afin d'éliminer les cellules cancéreuses en appliquant des températures jusqu'à environ 50 °C. L'application de chaleur peut endommager les cellules cancéreuses, soit par exemple en attaquant les protéines ou en diminuant l'apport sanguin vers les tumeurs. Le suivi de la température durant ces traitements est vital afin d'éviter des dommages collatéraux aux tissus entourant les tumeurs et d'éviter des réactions inflammatoires suivant le traitement. La taille nanométrique est nécessaire afin que

les sondes puissent s'incorporer dans les cellules cancéreuses et assurer un suivi précis de température.

Tout comme à l'échelle macroscopique, il existe différentes méthodes pour réaliser des nanothermomètres mais il n'y a pas de thermomètre universel. En biomédecine, telles que pour les applications citées ci-dessus, une mesure de température à distance est nécessaire. De plus, les nanothermomètres devront être : non toxiques, stables colloïdalement dans un liquide compatible avec l'environnement de mesure, stables sous flux lumineux pour que les matériaux utilisés ne délivrent pas de composants toxiques dans les cellules, et avec une résolution en température d'au minimum 0,2°C, idéalement 0,1°C, puisque des variations de températures pour ces applications sont de l'ordre de 1°C.

Dans la suite, nous décrivons donc la méthode optique de thermométrie par luminescence qui remplit toutes ces conditions avec des matériaux adéquats.

I.1.b. Nanothermométrie par luminescence

Les nanothermomètres luminescents attirent de plus en plus d'attention en tant que capteurs de température à distance et en temps réel en raison de leur réponse rapide, de leur résolution spatiale et de leurs grandes potentialités de sensibilité thermique. Ils sont largement étudiés pour une utilisation dans le suivi *in vivo* de température aux échelles nano- et micrométriques [268,269,270]. Les dispositifs à base de ces systèmes permettent la mesure de température à distance et la cartographie d'imagerie [271]. L'émission de ces nanothermomètres repose sur les mêmes principes de luminescence expliqués pour les luminophores pour l'éclairage blanc par LED (photoluminescence) (cf. Chapitre 1 – section I.2). Leurs propriétés d'émission de luminescence reposent sur les niveaux électroniques mis en jeu dans l'émission de photons et dépendent de la température donnant lieu à un suivi de la température possible. Ce type de thermomètres est basé sur des variations de propriétés de luminescence avec la température : variation de la durée de vie d'émission, de l'intensité d'émission, de la forme des bandes d'émission, de la polarisation, etc [272]. Les deux propriétés principalement exploitées dans la littérature pour la nanothermométrie par luminescence sont la durée de vie du luminophore dans l'état excité et les variations du rapport d'intensité de bandes d'émission [273,274].

Les mesures optiques de température basées sur la sensibilité thermique de la durée de vie du luminophore dans l'état excité requièrent des dispositifs de mesures sophistiqués et sont moins fiables dans le cas où les durées de vie ne correspondent pas à des décroissances mono-exponentielles. Ceci n'est pas le cas pour la mesure de température optique basée sur les variations d'intensité de bandes d'émission de fluorescence [275]. **Dans la suite du manuscrit nous nous intéressons donc aux mesures de température à l'échelle nanométrique basées sur les variations de rapport d'intensité de bandes d'émission. Cette méthode est appelée : nanothermométrie ratiométrique.** Les sondes basées sur la méthode de mesure de variation de ratios d'intensité de pics de fluorescence ont tendance à présenter une sensibilité élevée à la température sur une plage de fonctionnement étroite ou une faible sensibilité mais sur une large plage de température. De plus, l'intensité de luminescence décroît avec la température[xliii], ainsi la plupart des matériaux ne présente pas une intensité d'émission suffisante pour pouvoir être

[xliii] Les changements d'intensité de la luminescence induits par la température sont généralement causés par l'activation thermique des mécanismes d'extinction de la luminescence et/ou l'augmentation des probabilités de décroissance non radiative

mesurée au-dessus de 230°C, ce qui limite l'utilité des sondes basées sur cette méthode pour les applications hautes températures. Cependant, dans le cas de thermomètres pour la biologie, les températures ne dépassant pas en général 50°C, cette méthode est bien adaptée et fait l'objet de nombreuses études fondamentales.

La nanothermométrie ratiométrique s'applique à des matériaux luminescents qui possèdent des états électroniques dont les émissions générées sont très proches en énergie, de telle sorte à ce qu'elles soient couplées thermiquement. Ceci s'applique généralement au cas où le matériau n'a qu'un type de centre émetteur. Cette méthode peut cependant également s'appliquer dans le cas de plusieurs centres émetteurs, donnant lieu à des systèmes couplés. Dans l'approche d'un centre émetteur unique, tel que le YAG:Nd, la modification de l'intensité des bandes de luminescence est causée par une redistribution de la population qui est induite thermiquement entre les différents niveaux d'énergie du centre émetteur comme montré en **Figure 5.1**. Les spectres d'émission montrent une décroissance relative dans l'intensité du pic à λ_1 associée à un changement de population des deux sous-niveaux considérés lors de l'augmentation de la température. Ces populations sont régies par la distribution de Boltzmann [276]. Il existe une grande variété d'exemples dans la littérature qui font état de systèmes luminescents capables de suivi de température par ratiométrie d'intensités de luminescence à travers des systèmes à base d'ions lanthanides, de quantum dots, et de colorants organiques [277,278,279]. L'avantage de cette méthode est que l'intensité relative ne dépend que de la température et non de la concentration locale des centres émetteurs. Ceci implique que la lecture de la température n'est pas affectée par les fluctuations de la concentration des centres luminescents ou biaisée par la mesure elle-même [280,281].

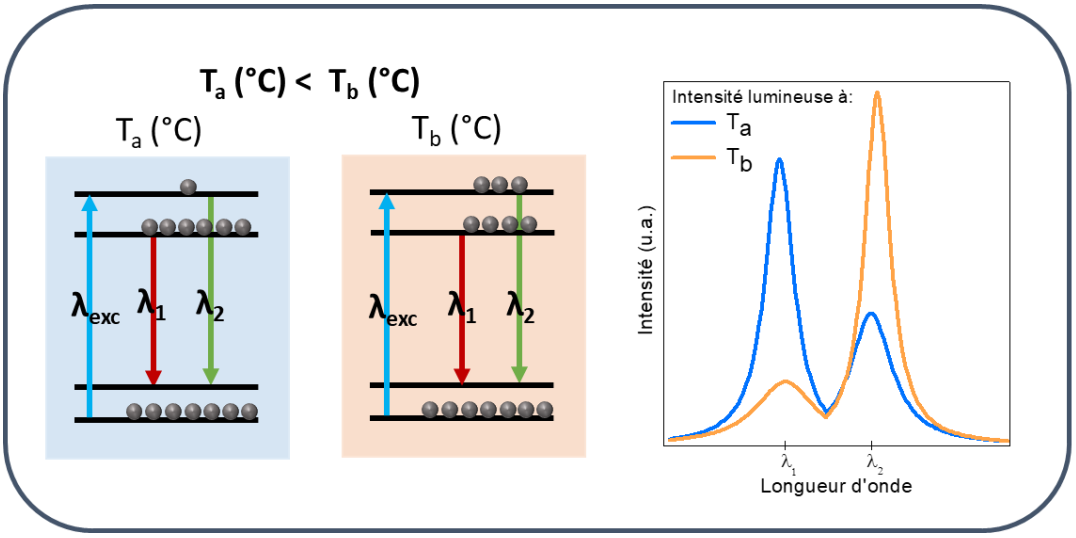


Figure 5.1 : Schéma montrant le principe de la nanothermométrie basée sur le suivi de différence des rappports d'intensité de deux bandes de luminescence (nanothermométrie ratiométrique).

La nanothermométrie basée sur la luminescence permet donc un suivi de température *in vivo* non invasif avec une grande sensibilité thermique.

I.1.c. Fenêtres de transparence biologiques

La nanothermométrie par luminescence permet le suivi de température local et l'imagerie de tissus biologiques profonds mais uniquement dans certaines bandes spectrales situées dans l'infrarouge. Dans la théorie de Rayleigh, la diffusion est inversement proportionnelle à λ^4, ce

qui signifie que la lumière va être diffusée d'autant plus fortement qu'elle sera de courte longueur d'onde, empêchant la collection d'un signal de luminescence. De plus, les courtes longueurs d'onde sont fortement absorbées par les tissus biologiques limitant ainsi la profondeur de la pénétration du rayonnement [282]. Enfin, les composants des tissus biologiques présentent une fluorescence naturelle, appelée autofluorescence, qui ajoutent du bruit nuisible à la détection d'émission sélective particulièrement dans la région du visible mais également dans certaines gammes du spectre infra-rouge [283]. L'imagerie *in vivo* de tissus profonds à l'aide de nanothermomètres nécessite l'utilisation de nano-sondes luminescentes opérant dans les fenêtres de transparence biologiques qui correspondent à des gammes spectrales dans lesquelles les tissus biologiques deviennent partiellement transparents [284,285]. Trois fenêtres de transparence biologiques sont définies dans le proche infra-rouge: la première de 650 à 950 nm (I), la seconde de 1000 à 1350 nm (II) et la troisième de 1500 à 1800 nm (III). Dans ces gammes de longueur d'onde, la profondeur de pénétration de la lumière dans les tissus est accrue grâce à la réduction de l'absorption et de la diffusion. Ces phénomènes sont illustrés en **Figure 5.2**, reproduit de [286], avec le spectre d'absorption de la peau humaine (**Figure 5.2.a**) et de tissus biologiques (**Figure 5.2.b**) sur la gamme spectrale du visible et du proche infra-rouge (IR) permettant la mise en évidence des fenêtres de transparence biologiques. Il est alors avantageux d'élaborer les sondes de température avec des nanomatériaux émettant dans le proche IR et en particulier dans les fenêtres biologiques II et III. L'absorption et la diffusion de la lumière d'excitation et d'émission sont alors nettement réduits.

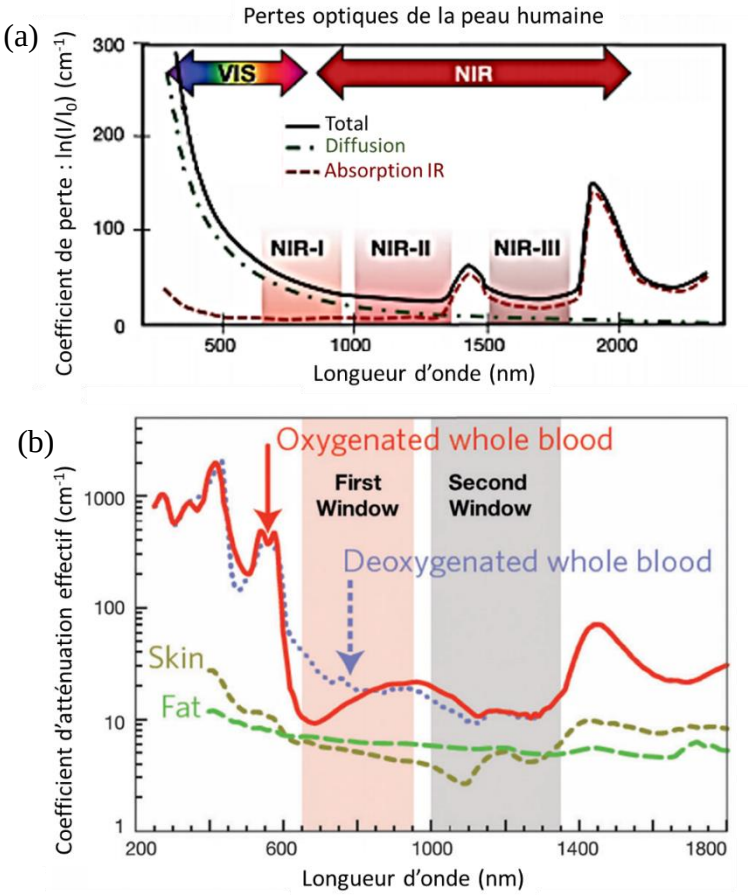


Figure 5.2 : (a) Spectre d'absorption de la peau humaine montrant la première (I), la seconde (II) et la troisième (III) fenêtres de transparence biologiques ; (b) Zoom sur les deux premières fenêtres optiques dans certains fluides et tissus biologiques par le graphique du coefficient d'atténuation effectif. Figures reproduites de la référence [286].

I.1.d. Matériaux pour la nanothermométrie par luminescence ratiométrique

Dans cette partie, nous ne nous intéresserons qu'aux matériaux dopés lanthanides émettant dans le proche infrarouge avec des niveaux énergétiques couplés thermiquement [287]. Les nanoparticules dopées lanthanides attirent de plus en plus l'attention grâce à une discrimination spectrale relativement aisée grâce à leurs bandes d'émission étroites. De plus, les matériaux dopés lanthanides peuvent émettre dans une large gamme de longueur d'ondes, couvrant à la fois le spectre visible et l'infrarouge proche. Cela permet ainsi de coupler les applications pour un seul matériau multifonctionnel, faisant office d'à la fois de sonde de température et d'imageur par exemple [288].

Les nanoparticules dopés lanthanides, Ln^{3+}, en tant que nanothermomètres :
En raison de l'écrantage partiel des électrons f, le schéma du niveau d'énergie d'un ion Ln^{3+} particulier reste pratiquement inchangé d'une matrice hôte à une autre. La probabilité d'émission pour chaque niveau d'énergie dépend d'une grande variété de facteurs, mais l'un des paramètres les plus critiques est la séparation énergétique entre les niveaux d'énergie des ions Ln^{3+}. Si cette séparation énergétique est faible[xliv], il n'est pas possible de peupler un seul niveau puisque, grâce aux statistiques de Boltzmann, la population sera redistribuée entre les niveaux d'énergie ayant une énergie voisine [272]. Par conséquent, tous les ions Ln^{3+} ne peuvent pas forcément être utilisés pour la nanothermométrie ratiométrique. Seuls ceux qui possèdent des états radiatifs avec une séparation de l'ordre de l'énergie thermique à température ambiante peuvent être utilisés. Les ions Ln^{3+} précédemment utilisés pour ce type de nanothermométrie sont les ions néodymes (Nd^{3+}), thulium (Tm^{3+}), europium (Eu^{3+}), erbium (Er^{3+}) et dysprosium (Dy^{3+}), ytterbium (Yb^{3+}) [272,289].

Nd^{3+} comme ion luminescent pour la nanothermométrie
L'ion Yb^{3+} a largement été étudié ces dernières décennies comme centre émetteur de luminescence dans le proche infrarouge pour développer des agents de contraste d'imagerie et des nanothermomètres de tissus profonds. Cependant, il a été montré que l'excitation à 980 nm requise pour ce type de nanoparticules entraîne un réchauffement nuisible dû à une forte absorption de l'eau à 980 nm. L'ion Nd^{3+} quant à lui est l'un des lanthanides les plus prometteurs pour la détection de température et a montré une grande efficacité dans l'absorption de la lumière d'excitation à 800 nm. Par conséquent, remplacer les ions Yb^{3+} par Nd^{3+}, ou les combiner, permet de considérablement améliorer la profondeur de pénétration de l'excitation et de réduire l'effet de chauffage [290]. En effet, l'ion Nd^{3+} possède des transitions radiatives intenses dans les deux fenêtres optiques I et II et absorbe efficacement dans la fenêtre optique I, ce qui lui confère des propriétés presque idéales parmi les lanthanides pour la thermométrie proche infrarouge. Les bandes d'émission du Nd^{3+}, résultant d'une excitation à 808 nm dans la fenêtre de transparence I, sont situées à environ 850-950nm, 1060nm et 1340nm (**Figure 5.3**) soit dans les fenêtres de transparence I et II et correspondent aux transitions $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$, $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$, et $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ respectivement. Le niveau de spin-orbite $^4F_{3/2}$ du Nd^{3+} se divise en deux doublets de Kramer (R_1 et R_2) bien isolés énergétiquement dans n'importe quel champ cristallin avec une différence d'énergie d'environ 100 cm^{-1}. Ceci permet un bon couplage thermique entre les deux niveaux du doublet (**Figure 5.3.a.**). La grande majorité des études visant la nanothermométrie *in vivo* avec Nd^{3+} comme unique centre d'émission porte donc sur les ratios d'intensité de fluorescence provenant de l'émission de ces deux états du champs

[xliv] La séparation énergétique est considérée faible lorsqu'elle est comparable à l'énergie thermique k_BT où k_B est la constante de Boltzmann et T la température

cristallins : $^4F_{3/2}(R_1,R_2) \rightarrow {}^4I_{9/2}(Z_5)$ post excitation à 808 nm [291,292,293]. Les bandes spectrales correspondantes se situent approximativement à 935 et à 945 nm[xlv] (**Figure 5.3.b.**) et sont mieux séparées spectralement que les autres, ce qui les rend plus facile à évaluer lors de mesures ratiométriques en fonction de la température.

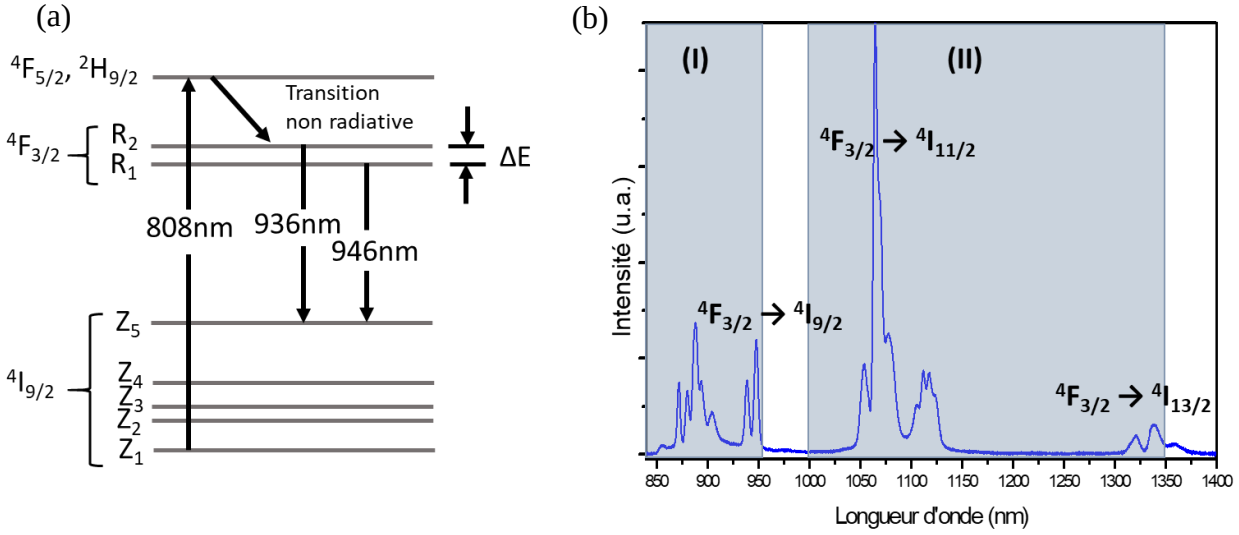


Figure 5.3 : (a) Diagramme d'énergie de l'ion Nd^{3+} soumis à un champ cristallin et (b) Spectre de luminescence correspondant aux ions Nd^{3+} dans la matrice YAG, excités à 808 nm.

Matériaux hôtes :

De nombreux travaux de la littérature rapportent l'utilisation d'une matrice hôte fluorées, telles que $NaYF_4:Nd^{3+}$ et $LaF_3:Nd^{3+}$, pour l'élaboration de nano-sondes *in vivo* et de nanothermomètres. En effet, les nanoparticules fluorées présentent l'avantage de posséder une faible énergie phononique (inférieure à 500 cm^{-1}) conduisant à une forte intensité de photoluminescence dans le proche infrarouge [29,294,295]. Lorsque l'énergie du phonon hôte est plus faible, il y a besoin d'un plus grand nombre de phonons pour combler l'écart énergétique entre l'état excité et l'état de base. Par conséquent, dans les matériaux hôtes à faible énergie phononique, la probabilité de relaxation non radiative diminue sensiblement, ce qui augmente d'autant la probabilité de relaxation radiative, soit l'efficacité de luminescence. Les nanoparticules fluorées dopées Nd^{3+} donnent donc des résultats très prometteurs.

Toutefois, les nanoparticules d'oxydes, et plus particulièrement de structure grenat, ne sont pas à négliger car elles présentent l'avantage d'être chimiquement stables en milieux aqueux (nécessaire pour les applications en biologie), ce qui est controversé pour les fluorures [296,297]. En outre, des travaux sur la matrice YAG:Nd[xlvi] ont récemment montré que des particules de YAG:Nd pouvant être utilisées comme nanothermomètres ont des performances qui approchent celles des nanoparticules fluorées [291, 298]. Ces nanoparticules sont particulièrement intéressantes en raison des transitions émissives $^4F_{3/2}$ $(R_{1,2}) \rightarrow {}^4I_{9/2}$ (Z_5) bien résolues et intenses à 935 nm et 945 nm.

Il a déjà été démontré dans la littérature que l'ion Nd^{3+} est très adapté pour l'élaboration de nanothermomètre dans le proche IR. Les nanoparticules fluorées de type $NaYF_4$ ou $NaGdF_4$,

[xlv] Les valeurs trouvées dans la littérature peuvent être légèrement différentes selon la matrice hôte car les longueurs d'onde d'émission dépendent légèrement du champ cristallin.
[xlvi] Ces travaux utilisent une synthèse par combustion conduisant à des particules peu contrôlées en taille.

très étudiées, dopées Nd^{3+} se sont avérées être des nanothermomètres polyvalents permettant la lecture de la température d'une seule bande par le biais de l'une des trois principales transitions de Nd^{3+} dans le proche IR. Sous excitation à 800 nm, les émissions centrées autour de 940 et 945 nm sont les mieux séparées spectralement et sont donc principalement étudiées. Cependant, leur stabilité chimique en milieu biologique étant controversée, il est intéressant de proposer des nanoparticules d'oxydes, telles que YAG:Nd^{3+}.

I.2. Propriétés clés pour la nanothermométrie ratiométrique

Dans cette partie sont introduits les paramètres utiles pour évaluer la qualité d'un thermomètre dont le principe repose sur la variation de rapport d'intensité de luminescence en fonction de la température. L'ion Nd^{3+} est utilisé comme exemple. Pour quantifier la variation de température selon cette méthode, il est nécessaire de **calculer les rapports d'intensité de luminescence LIR** des deux bandes couplées thermiquement sélectionnées à chaque température (**équation 5.1**) :

$$LIR = \frac{I_2}{I_1} \tag{5.1}$$

Où I_1 correspond à l'intensité intégrée du pic d'émission associé à la transition $^4F_{3/2}(R_1) \rightarrow {}^4I_{9/2}(Z_5)$ et I_2 à celle correspondant à la transition $^4F_{3/2}(R_2) \rightarrow {}^4I_{9/2}(Z_5)$. Ce paramètre permet de faire une courbe d'étalonnage en fonction de la température. Dans le cas des raies d'émission sélectionnées pour le Nd^{3+}, celles sensibles thermiquement se situent aux environs de 935 et 945 nm ($^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$). La variation des différences d'intensité est montrée **Figure 5.4.a** pour 15 °C et 50 °C dans le cas de nanoparticules de YAG:Nd^{3+} et le rapport de ces intensités, LIR, est présenté en **Figure 5.4.b**.

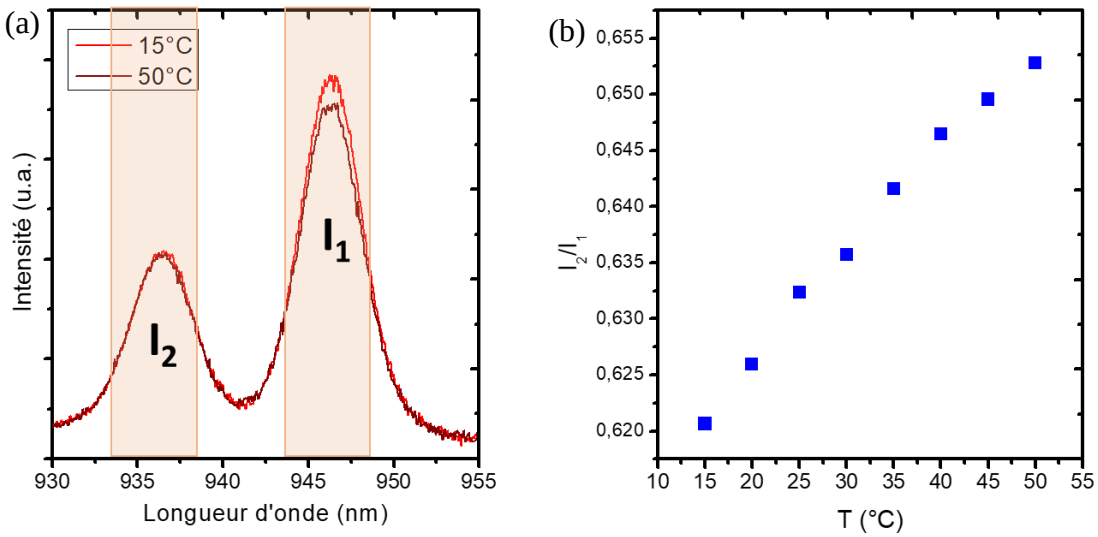


Figure 5.4 : (a) Spectre de luminescence centré sur les raies à 15°C et 50°C de particules de YAG:Nd^{3+} et (b) ratios des intensités I_2/I_1 en fonction de la température.

De ce rapport en fonction de la température est ensuite déterminée la **sensibilité thermique relative S_r** du matériau (**équation 5.2**), exprimé par :

$$S_r = \frac{1}{LIR}\frac{\partial LIR}{\partial T} \tag{5.2}$$

Ce paramètre caractérise la sensibilité thermique du thermomètre en donnant des informations sur la variation relative de la valeur en sortie du thermomètre par degré de variation de température. Il est calculé à l'aide de la courbe d'étalonnage qui correspond à la dépendance de LIR avec la température (**Figure 5.4.b**). Les incertitudes sont déterminées selon Brites *et al*. [299] en prenant $\delta I_i/I_i$ (i = 1, 2) comme rapport de l'écart-type du même intervalle d'intégration des spectres, où aucune émission n'était observée (δI_i), et la valeur intégrale des pics d'émission I_i. Selon Balabhadra *et al*. [300], la sensibilité thermique relative peut également être exprimée selon l'**équation 5.3** :

$$S_r = \frac{\Delta E}{k_B T^2} \tag{5.3}$$

Avec ΔE l'écart d'énergie entre les états énergétiques $^4F_{3/2}(R_1)$ et $^4F_{3/2}(R_2)$ (**Figure 5.3.a**), k_B la constante de Boltzmann et T la température absolue.

En **Table 5.1** des exemples de matériaux dopés Ln^{3+} sont donnés avec leurs propriétés associées telles que la gamme de température de fonctionnement, la longueur d'onde d'excitation, les raies choisies pour les rapports d'intensité et la sensibilité thermique relative.

Matériaux	Gamme de température (K)	Longueur d'onde d'excitation	Raies choisies	Sensibilités thermiques (%.C^{-1})	Réf.
$LaF_3:Nd^{3+}$	283-333	808 nm	865 & 885 nm	0,26	[301]
$NaYF_4:Nd^{3+}$	273-423	830 nm	863 & 870 nm	0,12	[302]
$CaF_2:Gd^{3+},Nd^{3+}$	293-338	573 nm	1058 & 867 nm	0,12	[303]
$Y_3Ga_5O_{12}:Er^{3+}$	292-335	488 nm	538 & 500 nm	0,45	[304]
$YAG:Nd^{3+}$	283-343	808 nm	938 & 945 nm	0,15	[291]
$Y_3Ga_5O_{12}:Yb^{3+},Er^{3+}$	298-350	920 nm (Yb^{3+})	798 & 860 nm	0,8	[305]

Table 5.1 : Sélection de matériaux dopés Ln^{3+} parmi les plus prometteurs pour la nanothermométrie et leurs propriétés associées.

Les sensibilités thermiques atteintes par les nanothermomètres luminescents à base de Nd^{3+} varient entre 0,1 et 0,8 % °C^{-1} selon le matériau hôte et la concentration en ions Nd^{3+} [306,307]. En plus d'une haute sensibilité thermique relative, les nanothermomètres efficaces nécessitent un bon contrôle de la taille des nanoparticules, avec une taille inférieure à 100 nm pour les applications biologiques, une grande stabilité colloïdale et une forte intensité de photoluminescence, qui est directement liée à la cristallinité des particules [308].

Cahier des charges :
Pour un suivi de température et une imagerie *in vivo,* il est nécessaire de disposer de nanocristaux répondant au cahier des charges suivant :
- d'une taille inférieure à 100 nm pour permettre une bonne circulation dans l'organisme, voire une internalisation dans les cellules
- d'une bonne stabilité colloïdale en milieu biologique
- d'une grande stabilité chimique dans l'environnement biologique.
- d'une absence de toxicité
- d'une bonne cristallinité, synonyme d'intensité d'émission. En effet, une forte intensité de photoluminescence est corrélée à la cristallinité des particules [308]. Cette intensité de photoluminescence joue un rôle important dans les mesures de températures basées sur des ratios d'intensités car elle est directement liée au rapport signal/bruit, mais aussi à la capacité de détection des bandes d'émission en profondeur dans les tissus biologiques.
- d'une émission dans les fenêtres de transparence biologique.
- d'une sensibilité thermique la plus élevée possible : la précision de mesure de température devra être de l'ordre ou inférieure à 0,2 °C, pour les applications introduites plus haut, qui correspondent à des variations de l'ordre de 1 °C.

Le YAG:Nd est ainsi un candidat très prometteur pour remplir l'ensemble de ces conditions. Nous nous sommes également intéressés à une autre matrice grenat, $Gd_3Sc_2Al_3O_{12}$ (GSAG) dopée Nd^{3+}, développée il y a quelques années à l'échelle micronique pour l'éclairage LED [309]. Cette étude a montré l'incorporation jusqu'à 18 mol.% d'ions cérium dans du GSAG synthétisé par voie solide, un taux d'incorporation largement supérieur à celui rapporté dans le cas de mircoparticules de YAG:Ce synthétisées par voie solide qui est de 3 mol.% [33]. L'étude de nanoparticules de GSAG:Nd, rapportée ci-après a été motivée par la capacité du GSAG à incorporer une large quantité d'ions Ln^{3+}, conduisant potentiellement à une brillance accrue.

II) Optimisation de la synthèse de nanocristaux de grenat pour la nanothermométrie : le GSAG:Nd Réf [310]

Dans le contexte du cahier des charges établi ci-dessus, nous avons synthétisé par voie solvothermale modifiée des nanocristaux de YAG:Nd et de GSAG:Nd ($Gd_3Sc_2Al_3O_{12}$:Nd) dans l'autoclave permettant le contrôle de la pression (cf. chapitre 2 – section III.1.). Cette étude a donné lieu à une publication [310] dont je présente les principaux résultats dans cette partie. Si la synthèse du YAG :Nd est similaire à celle du YAG :Ce, la synthèse colloïdale de GSAG:Nd a pu être développée et est donc reportée pour la première fois dans cette publication [310]. Dans cette partie, le YAG:Nd est pris comme référence car il est déjà documenté dans la littérature. L'objectif principal de ces synthèses est l'optimisation de la sensibilité thermique relative Sr (cf. **équation 5.2**).

II.1. Conditions de synthèse

Les synthèses ont été effectuées dans l'autoclave permettant des mesures *in situ* et le contrôle précis de la pression fixée à 200 bar tout au long de la synthèse (cf. chapitre 2 - section III.1). La solution de précurseurs pour la synthèse des nanoparticules de YAG:Nd est composée : d'isopropoxyde d'aluminium avec une concentration de 0,09 mol/L et d'acétates d'yttrium et de néodyme mélangés dans les proportions stœchiométriques dans du 1,4-butanediol. Les précurseurs utilisés pour la synthèse de GSAG:Nd sont : de l'isopropoxyde d'aluminium à une

concentration de 0,053 mol/L et des acétates de gadolinium, scandium et néodyme mélangés dans les proportions stœchiométriques dans du 1,4-butanediol. La température de la synthèse du YAG:Nd est fixée à 350 °C et le temps de synthèse est de 2h30 dans l'objectif d'obtenir des nanocristaux d'environ 50 nm. La température de synthèse des nanocristaux de GSAG:Nd a été variée entre 300, 350 et 400 °C pour étudier l'influence de la température de synthèse sur la morphologie, la cristallinité et par conséquent la sensibilité thermique du composé. Le temps de synthèse est en contrepartie fixé à 2h30 comme pour le YAG:Nd. La concentration en ions néodyme est fixée à 2 mol.% pour l'échantillon de YAG:Nd et a été variée entre 2, 10 et 20 mol.% pour le GSAG pour étudier l'effet du taux de dopage sur la brillance et la sensibilité thermique du matériau. Après synthèse, les échantillons sont lavés à l'éthanol et ensuite dispersés de manière colloïdale dans l'éthanol.

II.2. Synthèse de GSAG:Nd : principaux paramètres

II.2.a. Structure du GSAG:Nd

La synthèse solvothermale modifiée a donné respectivement les phases pures de YAG et de GSAG, quelles que soient la température de synthèse et la concentration en Nd^{3+}. Nous ne présentons ici que les diffractogrammes de RX (DRX) des échantillons de GSAG:2%Nd synthétisés aux différentes températures de synthèse, ainsi que leur affinements de Le Bail (**Figure 5.5.a**). Les affinements de Le Bail ont permis de déterminer les paramètres de maille *a* (**Figure 5.5.b**) et les longueurs de cohérence L_C (**Figure 5.5.c**). Le paramètre de maille du GSAG:2%Nd est de ≈ 12,340 Å quelle que soit la température de synthèse, et est largement supérieur à celui du YAG:2%Nd qui est de 12,035 Å. Il est également intéressant de noter que le paramètre de maille du YAG:2%Nd est inférieur à celui du YAG:2%Ce qui est d'environ 12,060 Å (cf. chapitre 2 – section IV.1.a). Les rayons ioniques des ions Ce^{3+} et Nd^{3+} peuvent expliquer cette différence. Le rayon ionique du Nd^{3+}, de 1,109 Å, est en effet plus proche de celui du Y^{3+} qui est de 1,019 Å comparé à celui du Ce^{3+} (1,143 Å). La substitution des ions Y^{3+} par les ions Nd^{3+} déforme donc moins la maille du YAG.

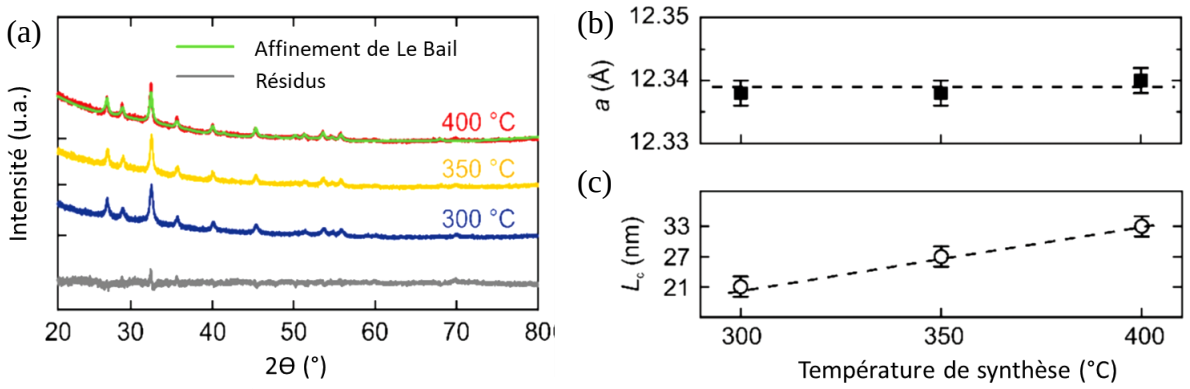


Figure 5.5 : (a) DRX des échantillons de GSAG:2%Nd synthétisés à 300, 350 et 400 °C et leur affinements de Le Bail ; (b) Paramètres de maille et (c) longueurs de cohérence déduits des affinements de Le Bail.

Pour expliquer le paramètre de maille du GSAG ($Gd_3Sc_2Al_3O_{12}$), revenons sur sa structure, présentée en **Figure 5.6**.

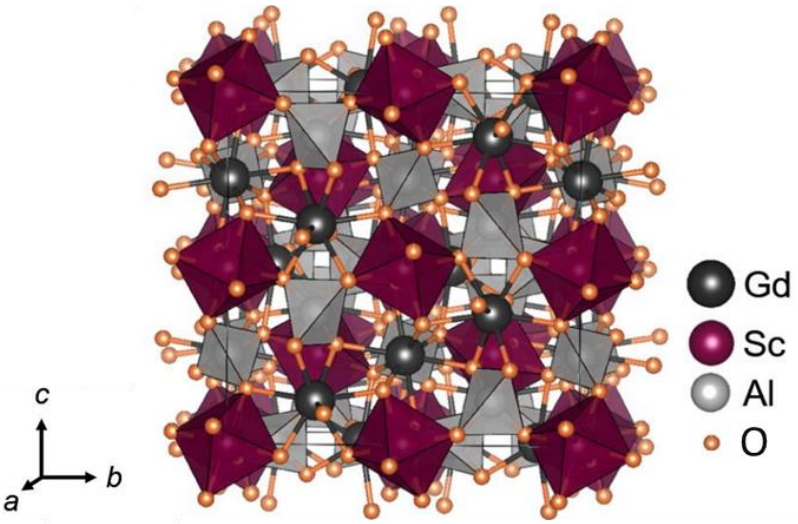


Figure 5.6 : Structure du cristal de GSAG reproduit de : [309].

Le GSAG fait partie de la famille des grenats dont la structure générale a été expliquée et schématisée au chapitre 1 (section I.3.a). Les ions Gd^{3+} occupent principalement les sites de coordination dodécaédriques, occupés par l'ion Y^{3+} dans le cas du YAG ($Y_3Al_5O_{12}$). Les ions Al^{3+} occupent toujours les sites de coordination tétraédriques, tandis que les ions Sc^{3+} occupent les sites de coordinations octaédriques, occupés par les ions Al^{3+} dans le cas du YAG. Toutefois, le rayon ionique du Sc^{3+} de 0,745 Å est largement supérieur à celui de l'Al^{3+} qui est de 0,535 Å. Dans le cas des grenats contenant du scandium dans les sites octaédriques, un désordre local dans le réseau cristallin est donc induit conduisant à une occupation mixte des sites dodécaédriques par les ions Sc^{3+} et les ions Gd^{3+} [311,312,313]. L'incorporation du Nd^{3+} se fait préférentiellement par substitution des ions Gd^{3+} dans les sites dodécaédriques, avec des rayons ioniques qui sont respectivement de 1,109 Å et de 1,053 Å. Cette légère différence entre rayons ioniques explique donc la faible différence entre les paramètres de maille du GSAG:2% Nd (12,340 Å) et du GSAG non dopé (12,335 Å) [309]. En notant x le taux de dopage en Nd, nous avons donc la structure suivante[xlvii] : $Gd_{3(1-x)}$ Nd_{3x} $Sc_2Al_3O_{12}$. Il est toutefois possible que les ions Nd^{3+} occupent les sites octaédriques [313].
Notons que le paramètre de maille des nanocristaux de GSAG non dopé (12,335 Å) synthétisés par voie solvothermale est inférieur à celui des cristaux microniques synthétisés par voie solide (12,40 Å)[309]. La synthèse solvothermale n'a probablement pas permis d'atteindre les conditions thermodynamiques pour synthétiser la phase GSAG parfaitement stœchiométrique. De plus, les longueurs de cohérence obtenues pour les échantillons de GSAG:2%Nd augmentent en fonction de la température. Cette augmentation est un bon indicateur de l'augmentation de la taille des nanocristaux et/ou d'une amélioration de la cristallinité particules. Nous les comparerons dans la suite aux images MET.

En augmentant la concentration en ions Nd^{3+}, le paramètre de maille augmente linéairement, suivant la loi de Végard, classique de l'existence d'une solution solide, [175] entre 12,338 Å pour le GSAG:2%Nd et 12,342 Å pour le GSAG:20%Nd comme présenté en **Figure 5.7.a**. Cette évolution témoigne d'une bonne incorporation des ions Nd^{3+} dans la structure GSAG.
Les longueurs de cohérence de ces échantillons sont également présentées en **Figure 5.7.b** mais celles-ci ne varient pas selon la concentration en Nd^{3+}. Nous avions obtenu des résultats similaires lors de l'augmentation de la concentration en Ce^{3+} dans le YAG:Ce dans le chapitre 2 – section IV.1.a.

[xlvii] Cette notation ne rend pas compte du fait qu'il y a un désordre local dans les sites dodécaédriques.

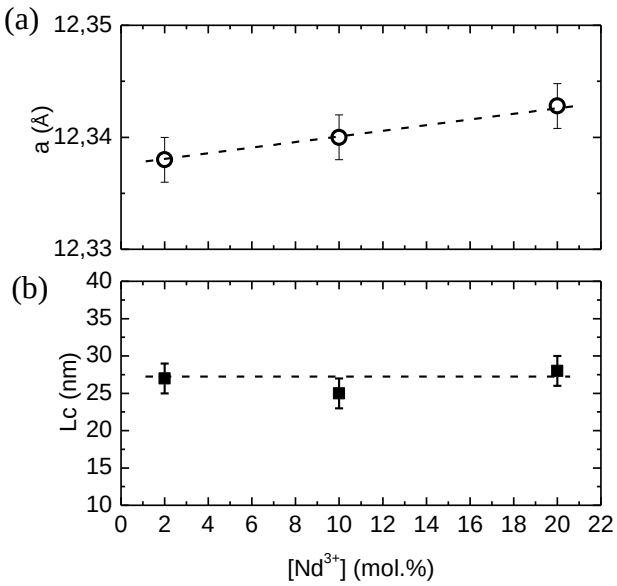


Figure 5.7 : (a) Paramètres de maille et (b) longueurs de cohérence déduits des affinements de Le Bail en fonction de la concentration en Nd^{3+} *[Nd^{3+}]* dans les échantillons de GSAG:Nd synthétisés à 350 °C.

II.2.b. Morphologie YAG:Nd vs GSAG:Nd

L'image MET de l'échantillon de YAG:2%Nd est présentée en **Figure 5.8.a** et celle de l'échantillon de GSAG:2%Nd en **Figure 5.8.b et c**. Il s'agit, dans les deux cas, de nanoparticules synthétisées à 350 °C. L'échantillon de YAG:Nd présente des nanocristaux individuels et monocristallins de 45 $\pm$ 10 nm, comme c'était le cas pour des particules YAG :Ce synthétisées dans les mêmes conditions. La monocristallité est vérifiée par la longueur de cohérence qui est de 39 $\pm$ 2 nm, très proche du diamètre mesuré sur les images MET. Les nanoparticules de GSAG:Nd obtenues lors de la synthèse à 350 °C ont une taille moyenne de 50 nm (**Figure 5.8.b**). Elles sont composées de particules primaires de 8 nm auto-orientées (**Figure 5.8.c.**) contribuant aux domaines cristallins, donnant une longueur de cohérence de 27 $\pm$ 2 nm. Cette taille de particule primaire, largement inférieure à celle de la longueur de cohérence, indique que les nanoparticules de GSAG:Nd sont formés d'agrégats auto-orientés de particules primaires. Cette observation confirme que les mêmes mécanismes de croissance se déroulent dans le GSAG que dans le YAG, mais avancés à des stades différents.

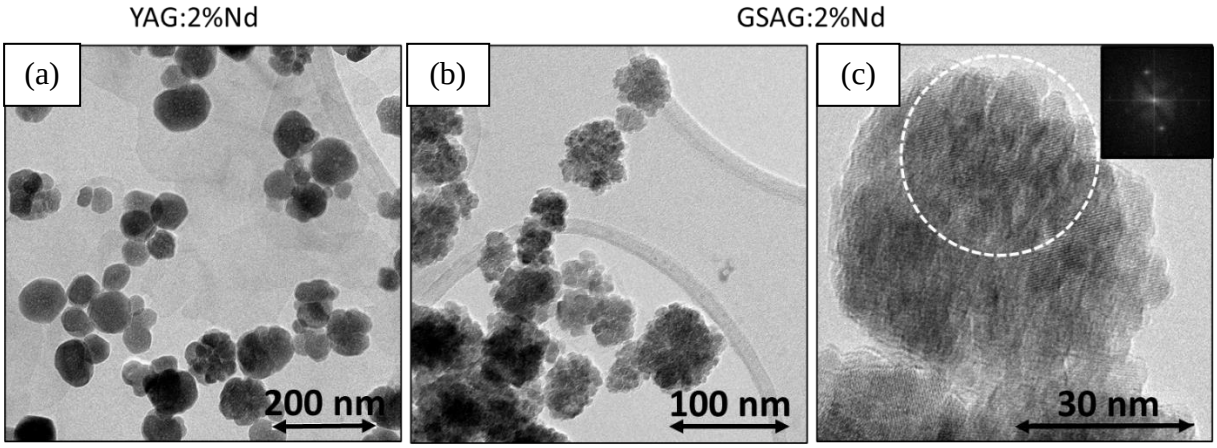


Figure 5.8 : Images MET de nanocristaux (a) de YAG:2%Nd et (b) et (c) de GSAG:2%Nd synthétisés à 350 °C.

A noter que plus la température de synthèse est haute et plus les mécanismes de croissance par agrégation auto-orientée et coalescence sont avancées et meilleure est la cristallinité. En effet, les particules de GSAG:Nd synthétisées à 300 °C sont composées de « choux-fleurs » de 75 ± 10 nm constitués de particules primaires de 6 ± 2 nm (**Figure 5.9.a**). Par contre, les particules synthétisées à 400 °C ont un diamètre à peu près équivalent, autour de 65 nm ± 10 nm et les particules primaires ne sont presque plus visibles (**Figure 5.9.b**). La cristallinité des nanoparticules de GSAG:Nd synthétisées à 400 °C, avec une longueur de cohérence de 33 ± 2 nm est cependant inférieure à celle des nanoparticules de YAG:Nd synthétisés à 350 °C. Cet écart avec le diamètre des particules mesuré sur les images MET témoigne donc de particules non monocristallines. Ce manque de cristallinité pour les nanoparticules de GSAG:Nd indique que la nanocristallisation du GSAG, qui devra être optimisée, nécessite plus d'énergie que celle du YAG. Cette différence avait déjà été observée lors de l'élaboration par voie solide des particules de GSAG microniques, qui nécessitent une température de chauffage plus élevée que pour la synthèse du YAG microniques [309].

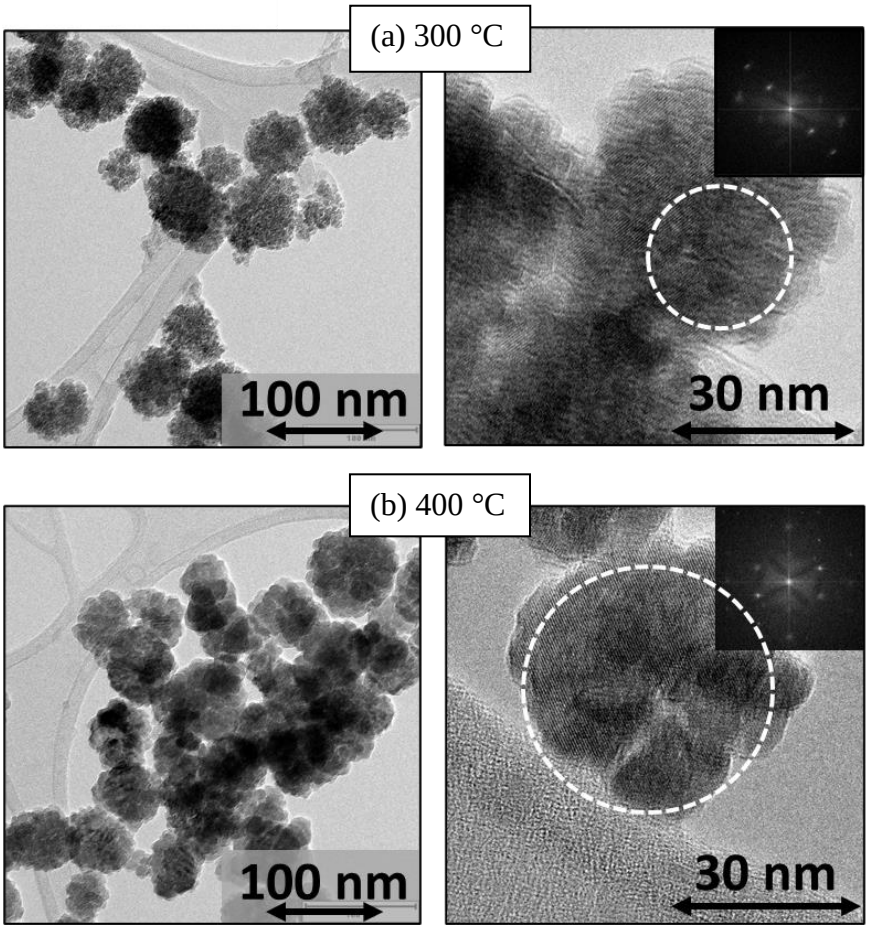


Figure 5.9 : Images MET de nanoparticules de GSAG:2%Nd synthétisées par voie solvothermale modifiée (a) à 300 °C et (b) à 400 °C.

II.2.c. Spectre de photoluminescence de l'ion Nd^{3+} selon la matrice hôte

Les spectres de photoluminescence des nanoparticules de GSAG:Nd et de YAG:Nd dispersées dans l'éthanol, sous excitation à 808 nm, contiennent les bandes caractéristiques du Nd^{3+} (**Figure 5.10)**. Il est possible d'observer les bandes autour de 850 – 950 nm, 1060 nm et 1340

nm correspondant respectivement aux transitions suivantes : $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$, $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ et $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$.

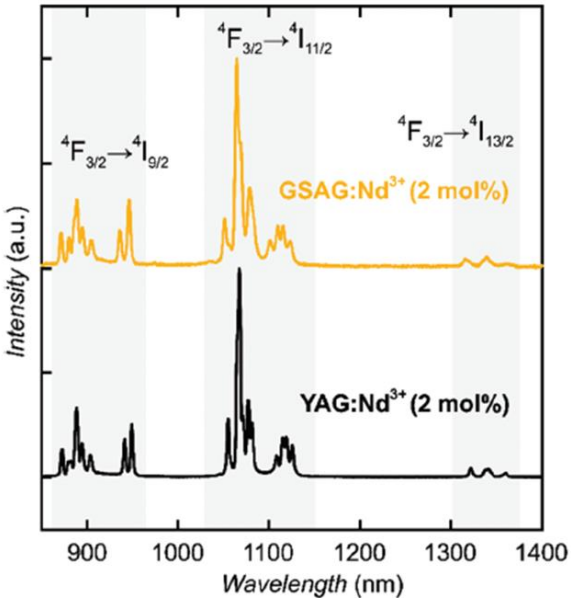


Figure 5.10 : Spectres de photoluminescence de nanoparticules de YAG:2%Nd et de GSAG:2%Nd dispersées dans de l'éthanol sous excitation à 808 nm.

Les spectres de photoluminescence du GSAG:Nd et du YAG:Nd sont similaires. Les transitions dans les ions lanthanides impliquent des électrons de valence 4f, qui sont « protégés » par les orbitales 5p et 6s entièrement remplies. Par conséquent, les bandes d'émission du Nd^{3+} dans diverses matrices hôtes ont des positions similaires. Cependant, bien que similaires, la plupart des pics d'émission du GSAG:Nd sont légèrement décalés vers des longueurs d'onde plus courtes, d'environ 3 nm, à cause des effets du champ cristallin de l'hôte sur les états d'énergie associés aux environnements locaux du Nd^{3+}. Ceci a déjà été observé dans des grenats mixtes YAG–$Y_3Sc_2Ga_3O_{12}$ [314].

La synthèse de nanoparticules de GSAG:Nd requiert plus d'énergie pour sa nanocristallisation comparé au YAG:Nd. Ceci résulte en une moins bonne cristallinité et des mécanismes de croissance moins avancés que pour le YAG ne permettant pas, dans les conditions de synthèse similaires, d'élaborer des nanocristaux monocristallins individuels. La synthèse solvothermale modifiée de GSAG permet cependant l'élaboration d'une phase pure de GSAG constituée de nanoparticules dont le spectre de photoluminescence est similaire à celui du YAG:Nd.

II.3. Nanothermométrie de GSAG:Nd

Les mesures de sensibilités thermiques pour la nanothermométrie ont été réalisées en majorité par Marija Matulionyte, post-doctorante à l'Institut National de la Recherche Scientifique (INRS) de Varennes (Québec, Canada) dans lequel j'ai effectué un séjour de 10 jours en 2018 pour participer à ces caractérisations. Ces mesures sont effectuées dans le cadre d'un IRN (IRN "Nanomatériaux Multifonctionnels et Composites), en collaboration avec le Prof. Fiorenzo Vetrone (EMT-INRS, Varennes).

Pour rappel, les mesures de nanothermométrie sont réalisées à partir des pics d'émission les mieux séparés spectralement, correspondant aux transitions $^4F_{3/2}(R_1,R_2) \rightarrow {}^4I_{9/2}(Z_5)$ situées dans

la première fenêtre de transparence biologique. Dans le cas des particules de GSAG, ces transitions correspondent aux pics à 936 nm et 946 nm, tandis que, pour les particules de YAG, elles correspondent à 941 nm et 949 nm. Nous avons étudié ces deux pics pour le YAG:Nd et le GSAG:Nd dont les spectres normalisés sont présentés en **Figure 5.11** à 20 °C et 50 °C. Ces spectres montrent les augmentations relatives des intensités correspondant à la transition à plus haute énergie, I_2 ($R_2 \rightarrow Z_5$). Ces variations d'intensité sont dues aux changements de population des sous-niveaux d'énergie avec l'augmentation de la température (**Figure 5.3.a**). Ces variations d'intensités des deux pics d'émission permettent la détermination des paramètres de sensibilité thermique relative avec une grande précision et de manière reproductible. En effet, plusieurs séries de mesures ont été réalisées pour chaque échantillon en montée de température et en baisse de température et ont donné les mêmes résultats.

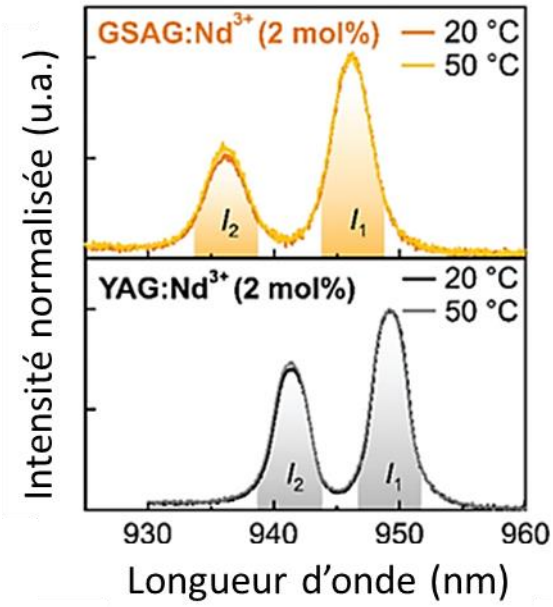


Figure 5.11 : Evolution de la photoluminescence correspondant aux transitions R_1,$R_2 \rightarrow Z_5$ de l'ion Nd^{3+} dans les nanoparticules de YAG et de GSAG en fonction de la température.

Les sensibilités thermiques relatives, Sr, sont calculées à partir des rapports d'intensité intégrés I_2/I_1 des deux pics d'émission mentionnés ci-dessus mesurés tous les 5 °C dans la gamme de 20 à 50 °C sur les nanoparticules dispersées dans de l'éthanol. Les valeurs de Sr sont présentées en **Figure 5.12.** et calculées comme décrit en section I.2 (**équations 5.1 et 5.2**). La valeur de Sr des nanoparticules de YAG:2%Nd à 20 °C, de 0,14 % $°C^{-1}$, est similaire à celle trouvée par Benayas *et al*. pour des particules de YAG:Nd synthétisées par combustion [291]. Pour les nanoparticules de GSAG:2%Nd synthétisées dans les mêmes conditions (350°C), la valeur de Sr est sensiblement plus élevée, Sr = 0,20 % $°C^{-1}$. Cette augmentation significative de Sr de YAG:Nd à GSAG:Nd est due à la différence de champ cristallin. En effet, dans les spectres de photoluminescence, les pics correspondants aux transitions (R_1, R_2) $\rightarrow Z_5$ dans le GSAG:Nd sont légèrement plus écartés que dans le cas du YAG:Nd avec des écarts en longueur d'onde de 10 et 8 nm respectivement. De plus, nous avons vu (**Figure 5.8**) que les pics d'émission du GSAG:Nd sont décalés vers des longueurs d'onde plus courtes comparés à ceux du YAG:Nd. Ceci résulte en un écart d'énergie ΔE entre les deux sous-niveaux Stark (R_1 et R_2) qui est de 113 cm^{-1} dans le GSAG et de 89 cm^{-1} dans le YAG (**Figure 5.3.a**). Pour rappel, la sensibilité de la lecture de la température dans le cas de pics couplés thermiquement est régie par la distribution de Boltzmann car Sr est égale à $\Delta E/k_B T^2$ [300]. Ainsi, une plus haute valeur de ΔE pour le GSAG conduit à de plus hautes valeurs de Sr.

A noter que l'évolution générale de diminution du Sr avec l'augmentation de la température est observée pour tous les échantillons étudiés en raison des changements dans la distribution de Boltzmann lors de l'augmentation de la température, comme mentionné ci-dessus en section I.1.b [302,315,316].

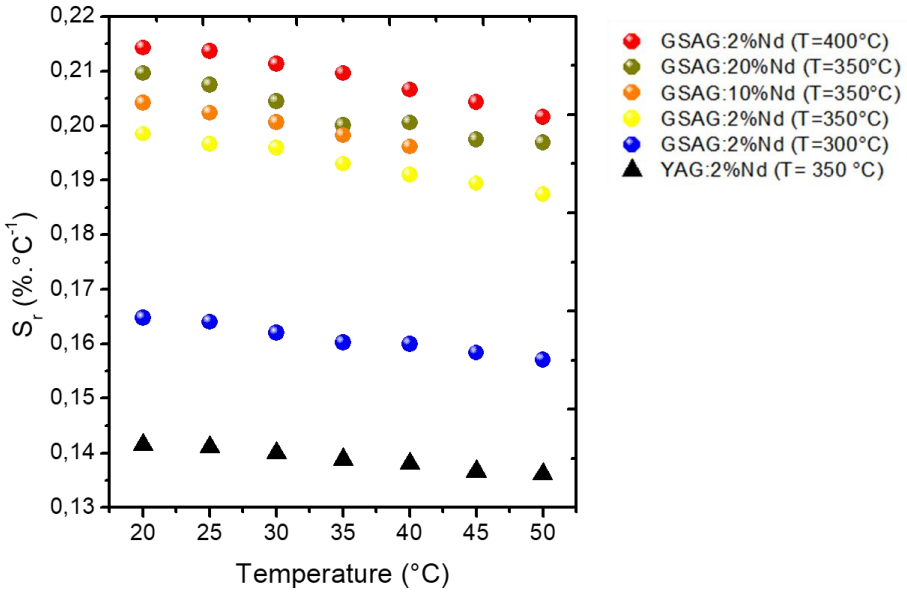


Figure 5.12 : Sensibilités thermiques relatives, Sr, des nanoparticules de GSAG:2%Nd synthétisées à différentes températures (300, 350 et 400 °C), de GSAG:x%Nd (x = 2, 10 et 20 mol.%) et de YAG:2%Nd synthétisées à 350 °C. Les mesures sont réalisées sur les nanoparticules dispersées dans de l'éthanol.

Nous observons que l'augmentation de la température de synthèse a un effet positif manifeste sur la sensibilité thermique. Les nanoparticules de GSAG synthétisées à plus haute température, 400 °C, présentent la plus haute valeur de Sr (0,21 %.°C^{-1}) tandis que celles synthétisées à plus basse température, 300°C, présentent une valeur Sr sensiblement faible (0,16 %.°C^{-1}). Ainsi, meilleure est la qualité cristalline des nanocristaux, plus élevée est la sensibilité thermique.
Par contre, l'augmentation de la concentration en ions dopants Nd^{3+} jusqu'à 20 mol.% dans les nanoparticules de GSAG:Nd élaborées à 350 °C n'affecte pas les valeurs de Sr qui restent centrées autour de 0,20-0,21 %.°C^{-1}. En effet, l'écart en énergie ΔE entre les deux sous-niveaux Stark (R_1 et R_2) reste constant (113 cm^{-1}) lors de l'augmentation la concentration en Nd^{3+}, ce qui explique les valeurs identiques de Sr pour les trois échantillons étudiés en fonction du dopage. Cependant, il a été reporté dans la littérature qu'au-delà d'une concentration en Nd^{3+}, dépendant du matériau hôte et de la voie de synthèse, la sensibilité thermique des nanoparticules diminue. En effet, celle-ci est alors liée à un ΔE plus faible mais également à une diminution des interactions électron-phonon. Au-delà d'une certaine concentration, le taux de dopage est trop grand et on sort du domaine de solution solide. La limite de solubilité atteinte, les ions néodyme s'agrègent permettant le transfert d'énergie par relaxation croisée conduisant à des désexcitations non radiatives diminuant l'efficacité d'émission mais aussi à une diminution de ΔE expliquant la réduction de Sr. A 20 mol.% Nd, le seuil de diminution des valeurs de Sr n'est pas encore atteint lors de la synthèse par voie solvothermale modifiée de GSAG:Nd. Marciniak *et al*. [317] observent par exemple un déclin des valeurs de Sr à partir d'une concentration en Nd^{3+} de 50 mol.% pour des matériaux hôtes phosphates. Cependant, Rocha *et al*., [318] ont observé une diminution du Sr à partir d'une concentration en Nd^{3+} d'environ 6 mol. % dans le cas de matériau hôte à base de LaF_3.

Lors de cette étude, nous avons synthétisé des nanoparticules de YAG:Nd et de GSAG:Nd par voie solvothermale modifiée. Les nanoparticules sont de diamètre inférieur à 100 nm, les rendant compatibles pour des applications *in vivo*. Sous excitation à 808 nm, ces nanoparticules présentent bien de la luminescence en proche IR dans les deux premières fenêtres biologiques. Nous avons réalisé des analyses de nanothermométrie basée sur la luminescence par mesure ratiométrique d'intensité basées sur les transitions $(R_1,R_2) \rightarrow Z_5$, : les sous-niveaux Stark des états électroniques $^4F_{3/2}$ et $^4I_{9/2}$ des ions Nd^{3+}. Ces analyses ont montré que la sensibilité thermique relative du GSAG:Nd est plus grande que celle du YAG:Nd dans la gamme de température physiologique (20 – 50 °C), même pour l'échantillon synthétisé à plus basse température (300 °C), et ce malgré une moins bonne cristallinité que les nanocristaux de YAG, ce qui est d'autant plus prometteur. Pour les applications de nanothermométrie, la matrice GSAG est donc plus adaptée que la matrice YAG avec un Sr élevé de 0,21 %°C^{-1}. De plus, la matrice GSAG composée de Gd pourrait permettre d'utiliser des nanosystèmes à base de GSAG comme agent de contraste pour l'IRM (Imagerie par Résonance Magnétique), introduisant ainsi une multifonctionnalité en combinant des propriétés d'imagerie et de nano-sonde thermique.

Pour rappel, les synthèses présentées ici sont été effectuées dans un autoclave ne permettant d'obtenir qu'environ 10 mg de poudre dans les conditions de synthèse présentées ici. Nous avons travaillé sur le transfert de ces synthèses sur l'autoclave plus large volume majoritairement utilisé dans ce manuscrit. Nous n'avons toutefois pas encore de résultats de nanothermométrie mais nous confirmons l'élaboration de phase pure de GSAG dans cet autoclave.
Dans la suite du manuscrit, je présente les résultats obtenus pour obtenir des nanocristaux de YAG : Nd stable en milieu aqueux. Rappelons qu'après synthèse solvothermale et lavage, ils sont stables dans l'éthanol.

III) Synthèse de nano-grenats et leur fonctionnalisation pour les applications *in vivo* pour la biologie

Afin de pouvoir utiliser les nanocristaux de YAG:Nd pour de l'imagerie *in vivo* et des mesures de nanothermometrie, il est nécessaire de transférer ces nanocristaux dans l'eau. Pour cela, nous avons mis en place un protocole de fonctionnalisation en utilisant des copolymères à bloc étudiés à l'Institut Charles Gerhardt de Montpellier. Ce travail a été réalisé en collaboration avec Corine Gérardin.
Nous présentons dans la suite ces fonctionnalisations sur des nanocristaux de YAG:Nd synthétisés par voie solvothermale modifiée. Le choix de l'étude sur des nanocristaux de YAG:Nd, au Sr inférieur à celui du GSAG:Nd, se justifie par une taille et cristallinité mieux contrôlées dans le YAG à partir de conditions de synthèses plus douces. L'intensité de photoluminescence étant liée à la cristallinité, il est intéressant de travailler sur des nanocristaux hautement cristallins. De plus, dans une optique plus « économique » et donc d'adaptabilité à grande échelle, le prix des précurseurs de YAG est nettement moins cher que ceux du GSAG, à cause tout particulièrement du scandium qui est l'un des éléments naturels le plus cher en raison de sa rareté et de sa production limitée.

III.1. Fonctionnalisation[xlviii] de nanoparticules de YAG:Nd à l'aide de copolymères

Comme nous l'avons vu précédemment, la voie de synthèse solvothermale modifiée permet d'élaborer des nanocristaux individuels monocristallins dispersables dans l'éthanol mais pas dans l'eau (potentiel zeta = 5 mV). Plusieurs stratégies ont été rapportées dans la littérature, telles que le greffage de polyéthylène glycol [138], la silanisation [140], l'utilisation d'un co-solvant pendant la synthèse pour modifier la nature des fonctions de surface [319], ou l'enrobage de silice mésoporeuse [320]. Cependant, aucun de ces articles ne fait état de mesures *in vivo*.
Parallèlement, une voie très efficace a été mise au point par Corine Gérardin et ses collègues pour préparer directement des suspensions aqueuses très stables de nanoparticules inorganiques dans des conditions douces. Cette voie repose sur la coprécipitation de précurseurs métalliques en présence de copolymères séquencés doublement hydrophiles. Ces polymères se sont révélés efficaces dans le contrôle de la croissance et la stabilisation des nanoparticules inorganiques, notamment les hydroxydes métalliques (Al, La, Cu) [321,322], les doubles hydroxydes (Mg-Al, Cu-Al) [323,324], les oxydes (CuO), les phosphates (AlPO4) et les sulfates (ZnS) [325]. Dans ces cas, la taille des nanoparticules peut être contrôlée directement en solution aqueuse à des températures inférieures à 100 °C. La stabilité colloïdale des nanoparticules obtenues s'est révélée exceptionnelle, même en présence d'une quantité élevée de sel [321] et leur biocompatibilité s'est également avérée excellente [326,327].
Cependant, ces copolymères n'ont pas encore été utilisés pour stabiliser des nanoparticules qui ont été préalablement préparées dans des conditions plus sévères, c'est-à-dire à haute température et à haute pression, ce qui est le cas des nanocristaux YAG. Dans cette partie, nous allons présenter la fonctionnalisation des nanocristaux de YAG:Nd par de tels copolymères. Les résultats de la suite de ce chapitre fait l'objet d'une publication actuellement soumise [328].

III.1.a. Nanocristaux de YAG:Nd

L'étude de nanothermométrie sur les échantillons de GSAG:Nd synthétisés dans différentes conditions de synthèse a mis en évidence l'augmentation de la cristallinité (longueur de cohérence) en corrélation avec l'augmentation de la température de synthèse. C'est pourquoi, dans cette partie, nous avons synthétisé les nanocristaux de YAG:2%Nd à 400 °C. Les autres paramètres de la synthèse sont identiques à ceux de la section II.1. Cette synthèse permet l'élaboration de nanocristaux de YAG:Nd purs, dont la morphologie est vérifiée par image MET en **Figure 5.13.a**. La synthèse à 400 °C forment des cristaux de 85 $\pm$ 25 nm (**Figure 5.13.b.**) avec une longueur de cohérence de 67 $\pm$ 2 nm. La synthèse à 400 °C de nanocristaux de YAG:Nd permet donc d'augmenter de manière considérable leur cristallinité. En effet, l'amélioration de la cristallisation est notamment illustrée par l'observation de nanocristaux très bien facettés (**Figure 5.13.a**) ainsi que par la transformée de Fourier donnée en encart de la **Figure 5.13.a**. L'augmentation de la température de synthèse permet un accroissement des cinétiques de cristallisation et donc une croissance et une cristallinité augmentée. Le diamètre des nanocristaux reste de plus inférieure à 100 nm, ce qui les rend utilisables pour l'imagerie *in vivo*.

[xlviii] Il faudrait plutôt parler de stabilisation, puisque la fonctionnalisation correspond en réalité à l'ajout de propriétés / fonctionnalités à la surface d'un matériau. Cependant, par abus de langage nous conservons le terme de fonctionnalisation dans la suite du manuscrit.

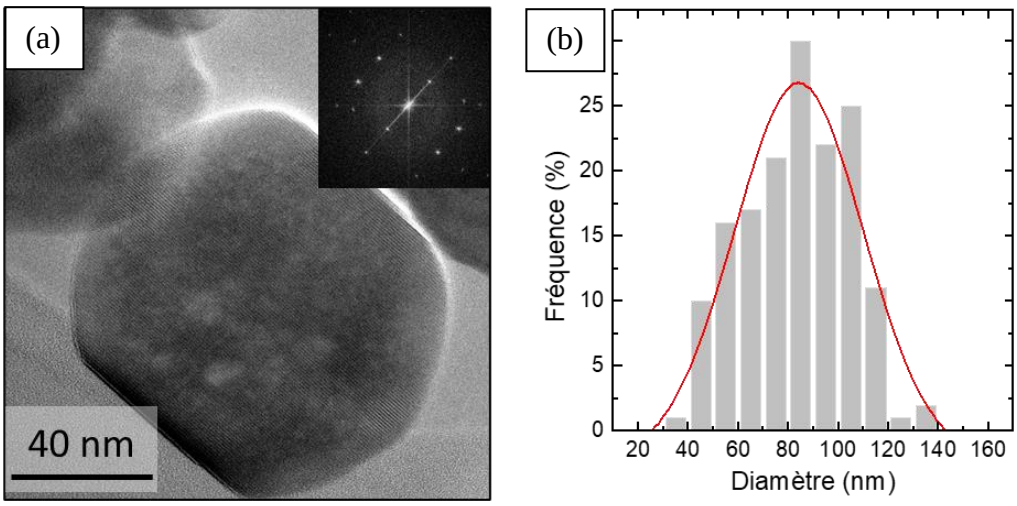


Figure 5.13 : (a) Image MET et (b) distribution en taille de nanocristaux de YAG:Ce synthétisés par voie solvothermale modifié à 400 °C dans l'autoclave permettant le contrôle électronique de la pression à 200 bar.

III.1.b. Copolymères pour la fonctionnalisation

Nous avons fonctionnalisé les nanocristaux de YAG:Nd à l'aide de copolymères à blocs doublement hydrophiles. Ces copolymères sont constitués d'un bloc complexant les métaux, typiquement de l'acide polyacrylique (PAA) et d'un bloc très soluble dans l'eau comme le polyacrylamide (PAM). Dans cette partie nous étudions la fonctionnalisation des nanocristaux de YAG:Nd par le copolymère à bloc de type poly(acide acrylique) – b - poly(acrylamide) (**Figure 5.14**). Ce copolymère est noté PAA_n-b-PAM_m, avec *n* et *m* les masses moléculaires des blocs PAA et PAM, respectivement. Pour le copolymère utilisé dans cette partie, n = 2000 g/mol et m =20000 g/mol, il est donc noté PAA_{2k}-b-PAM_{20k}. Ce type de copolymère a été choisi pour sa capacité à complexer les ions métalliques et sa grande solubilité dans l'eau. Le rôle du bloc PAA est de s'ancrer sur le nanocristal inorganique, tandis que la chaîne PAM assure la stabilité colloïdale dans l'eau grâce à l'effet stérique [329,330].

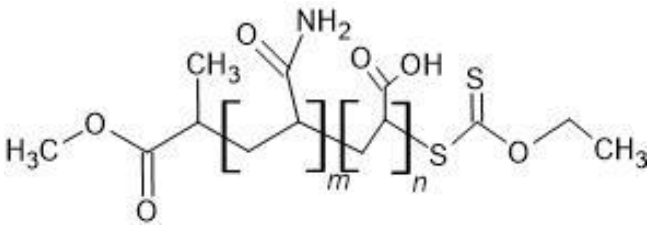


Figure 5.14 : Formule du copolymère utilisé pour la fonctionnalisation des nanocristaux de YAG:Nd.

A noter que nous avons également étudié la fonctionnalisation des nanocristaux de YAG:Nd par les copolymères PAA_{2k}-b-PAM_{10k} et PAA_{4k}-b-PAM_{40k} (m = 10k et 40k respectivement). La fonctionnalisation par le copolymère à m = 10k a donné des résultats similaires à ce qui est présenté dans la suite avec une stabilité légèrement décrue. La fonctionnalisation par le copolymère à m = 40k a mené à des tailles des nanoparticules en solution plus larges et donc moins attrayantes pour les applications envisagées dans ce chapitre.

III.1.c. Protocole de fonctionnalisation

La fonctionnalisation des nanocristaux par le copolymère PAA_{2k}-b-PAM_{20k} a été optimisée de la manière suivante. Après synthèse, les solutions de nanocristaux YAG:Nd sont plusieurs fois lavées à l'éthanol et centrifugées. Après lavage, les nanocristaux sont aisément dispersés dans l'éthanol en raison de leur couronne constituée de molécules de 1,4-butanediol [199]. Cependant, ces nanocristaux recouvert d'une couronne de 1,4-butanediol ne sont pas stables colloïdalement en solutions aqueuses. La première étape du protocole de fonctionnalisation consiste dans la dilution de la solution d'éthanol de manière à avoir une concentration de YAG de 1 mg/mL. Les nanocristaux sont dispersés dans l'éthanol sous ultrasons. Parallèlement, la solution de copolymères est préparée en mélangeant du copolymère dans de l'eau à pH = 7 pour une concentration de 5 mg/mL. La solution de copolymères est ajoutée à la solution de nanocristaux YAG:Nd à volume équivalent (1 mL de chaque solution sont mélangés). La solution obtenue est alors un mélange eau:éthanol à 1:1 en volume. Cette solution est sonifiée au bain à ultrasons pendant 4 h à 45 °C. Lors de cette étape a lieu la fonctionnalisation des nanocristaux de YAG:Nd par le copolymère avec élimination de la majorité des molécules de 1,4-butanediol (**Figure 5.15**). La solution est ensuite centrifugée et le surnageant est retiré afin de pouvoir ensuite disperser les nanocristaux fonctionnalisés dans de l'eau à pH = 7 ou dans du tampon phosphate salin. Le tampon phosphate salin (PBS, *Phosphate Buffered Saline*) est généralement utilisé en biologie car il s'agit d'une solution aqueuse contenant du chlorure de sodium et de potassium et des phosphates en concentrations équivalentes à celles dans l'ensemble des tissus biologiques.

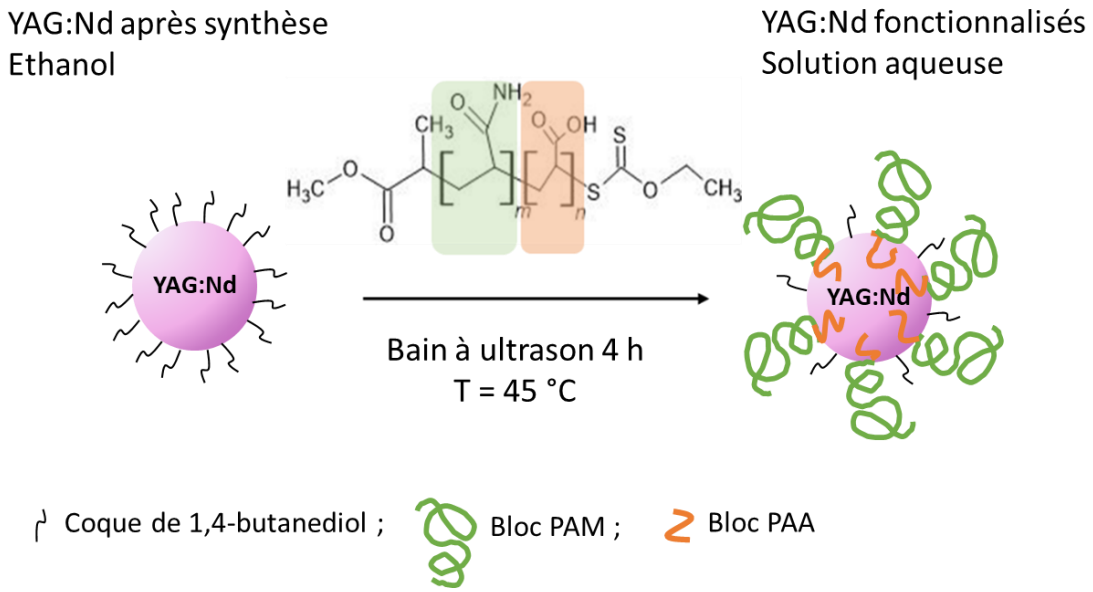


Figure 5.15 : Schéma de la fonctionnalisation de nanocristaux de YAG:Nd par le PAA_{2k}-b-PAM_{20k}.

III.2. Caractérisation de la fonctionnalisation

Dans cette partie, nous montrons que la fonctionnalisation des nanocristaux de YAG:Nd par le copolymère PAA_{2k}-b-PAM_{20k} a bien lieu par ancrage du bloc PAA à la surface des cristaux.
La méthode la plus directe serait l'utilisation de l'imagerie en microscopie électronique en transmission pour observer la couronne de polymère autour des particules. Cependant, les copolymères ne sont pas alors observables directement car ils se dégradent sous l'irradiation

par le faisceau d'électrons. Il est nécessaire d'utiliser du cryo-MET, qui correspond à la cryo-microscopie électronique à transmission, permettant de réduire la dégradation des polymères. Des essais de cryo-MET ont été effectués par Maria Bacia (Institut de Biologie Structurale, Grenoble) mais n'ont pas permis, à ce jour, de visualiser la couronne de polymères. Dans cette étude nous avons montré la fonctionnalisation des nanocristaux de YAG:Nd par d'autres caractérisations: ajout de dioxane et spectroscopie FTIR.

III.2.a. Ajout de dioxane

Pour démontrer la fonctionnalisation effective des nanocristaux YAG:Nd par le copolymère PAA_{2k}-b-PAM_{20k}, nous avons ajouté du dioxane dans la solution aqueuse car c'est un mauvais solvant pour le bloc PAM [331]. Nous avons donc ajouté 2 volumes de dioxane dans 1 volume d'une dispersion aqueuse de nanocristaux YAG:Nd . La photo de cette expérience est montrée en **Figure 5.16**. A gauche est présentée une photo de la solution de nanocristaux YAG:Nd fonctionnalisés par le copolymère PAA_{2k}-b-PAM_{20k} en concentration 0,5 mg/mL dans l'eau. A droite est présentée une solution avec la même concentration en nanocristaux de YAG:Nd fonctionnalisés, mais dispersés dans un mélange dioxane-eau (2:1 en volume). Dans l'eau, les particules sont visiblement stables, tandis que dans le mélange eau-dioxane on observe une sédimentation très rapide des nanocristaux avec une solution parfaitement transparente au-dessus. Cette observation indique que les chaînes de polyacrylamide (PAM) sont bien présentes à la surface des nanocristaux assurant leur stabilité colloïdale en milieux aqueux. En présence de dioxane, les chaînes PAM se rétractent, ce qui conduit à une perte de stabilisation stérique des nanocristaux et donc à une perte de la stabilité colloïdale des nanocristaux dans la solution.

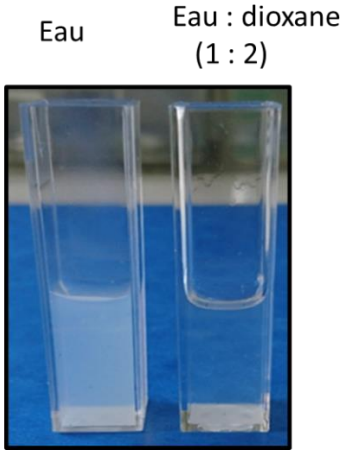


Figure 5.16 : Photo montrant une suspension colloïdale de nanocristaux de YAG:Nd stabilisés dans l'eau après fonctionnalisation à l'aide du PAA_{2k}-b-PAM_{20k} (gauche) et la perte de stabilité colloïdale de ces mêmes nanocristaux dans un mélange d'eau et de dioxane (1:2 en volume) avec sédimentation des nanocristaux au bas de la cuvette (droite).

III.2.b. Caractérisation FTIR des nanocristaux YAG:Nd fonctionnalisés

Nous étudions ici les spectres FTIR pour sonder la surface des nanocristaux. Les spectres FTIR sont comme précédemment (chapitre 2, section IV.3) réalisés sur les échantillons séchés à 100 °C sous air et mélangés avec du KBr puis mis en forme de pastille. Les spectres FTIR des nanocristaux de YAG:Nd, du copolymère PAA_{2k}-b-PAM_{20k} et des nanocristaux de YAG:Nd fonctionnalisés avec le copolymère, sont présentés en **Figure 5.17**. L'indexation des principaux pics est résumée dans la **Table 5.2**.

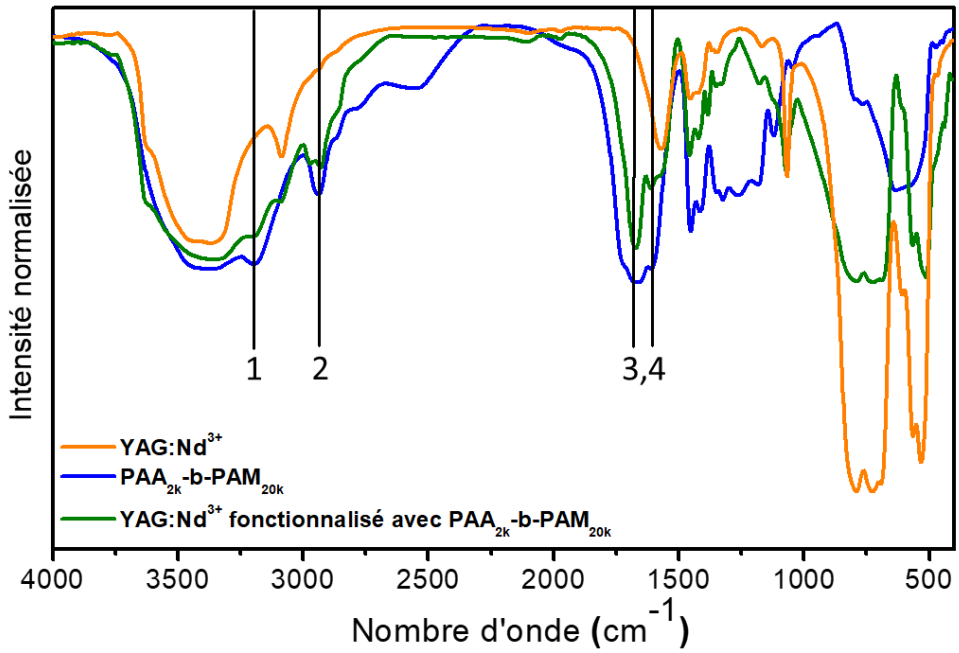


Figure 5.17 : Spectres FTIR d'un échantillon de nanocristaux YAG:2%Nd (orange), de nanocristaux de YAG:2%Nd fonctionnalisés par du PAA_{2k}-b-PAM_{20k} (vert) et du copolymères PAA_{2k}-b-PAM_{20k} seul (bleu).

Numéro	Nombre d'onde (cm^{-1})	Espèces et type de vibration
	3660 → 3210	OH : élongation
1	3195	NH_2 : élongation, amide primaire
	3085	CH : élongation
	2975	CH_3 : élongation asymétrique
2	2930	CH_2 : élongation asymétrique (PAA_{2k}-b-PAM_{20k}) Ou CH : élongation
3	1675	C=O : élongation, amide primaire
4	1610	NH_2 : flexion, amide primaire
	1568	COO^- : élongation asymétrique
	1456	CH_2 : flexion symétrique
	1421	COO^- : élongation symétrique
	1383	CH_2 : agitation hors du plan
	1066	C-O : élongation
	796	Al-O : élongation dans AlO_4
	725	Y-O : élongation
	696	Al-O : élongation
	570	Y-O : élongation

Table 5.2 : Indexation des spectres FTIR présentés en Figure 5.15.

Intéressons-nous aux spectres FTIR des nanocristaux de YAG:Nd avant et après fonctionnalisation. De manière similaire au chapitre 2 - section IV.3, on observe les pics liés à des groupes de 1,4-butanediol adsorbés à la surface des nanocristaux. La couronne de 1,4-butanediol adsorbée à la surface est observable notamment avec la présence de groupes hydroxyles à 3660 → 3210 cm^{-1}, mais également à 3085 cm^{-1} et 1066 cm^{-1} respectivement attribués aux liaisons CH et CO [48,138]. Les spectres FTIR témoignent donc de la présence résiduelle de molécules de 1,4-butanediol après fonctionnalisation. Des pics sont également attribués à la structure YAG, particulièrement à basse fréquence, notamment avec les pics situés de 800 à 570 cm^{-1} qui correspondent aux vibrations des liens M – O (avec M= Y, Al ou Ce) [128,138]. Pour le spectre FTIR des nanocristaux de YAG:Nd fonctionnalisés, il est aussi possible d'observer des pics attribués à des groupes organiques provenant du copolymère PAA_{2k}-b-PAM_{20k}. En comparant ce spectre à celui du copolymère, quatre principaux pics peuvent être observés dans le spectre des nanocristaux fonctionnalisés : les pics à 1610 cm^{-1}, 1675 cm^{-1} et 3195 cm^{-1} qui sont attribués aux amides primaires et le pic à 2930 cm^{-1} des liaisons CH [332,333]. Ces pics confirment donc la présence du copolymère adsorbé à la surface des nanocristaux de YAG:Nd.

L'ajout de dioxane et l'étude FTIR confirment la fonctionnalisation des nanocristaux de YAG:Nd par le copolymère PAA_{2k}-b-PAM_{20k}. A noter qu'il reste cependant des molécules de 1,4-butanediol adsorbés à la surface des nanocristaux comme schématisé à droite sur la **Figure 5.15**.

Dans la suite nous vérifions la stabilité colloïdale des nanocristaux de YAG:Nd dans l'eau après fonctionnalisation.

III.3. Stabilité colloïdale en solution aqueuse

III.3.a. Stabilité colloïdale dans l'eau

La stabilité colloïdale dans l'eau des nanocristaux de YAG:Nd fonctionnalisés par le copolymère PAA_{2k}-b-PAM_{20k} a dans un premier temps été observée à l'œil. En **Figure 5.18** est présentée une photo d'une solution de nanocristaux de YAG:Nd dispersés dans de l'eau avant (gauche) et après (droite) fonctionnalisation, après 2 h sans agitation. Les particules fonctionnalisées sont visiblement toujours dispersées dans l'eau, tandis que sans fonctionnalisation, les nanocristaux sédimentent rapidement au fond de la cuvette.

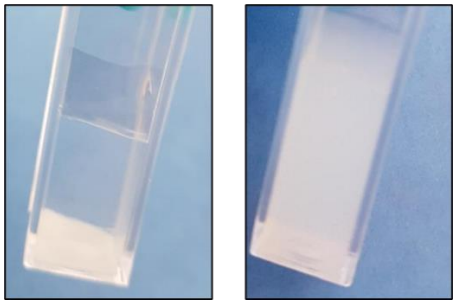


Figure 5.18 : Photo de solution de nanocristaux de YAG:Nd dispersés dans de l'eau avant (gauche) et après fonctionnalisation (droite) après 2 h sans agitation.

Pour suivre temporellement la stabilité colloïdale des nanocristaux fonctionnalisés après agitation, nous avons utilisé l'intensité de photoluminescence. Ces mesures ont été réalisées

sous excitation à 793 nm dans la partie haute de la cuvette (pour suivre toute éventuelle sédimentation des nanocristaux) contenant la solution de nanocristaux YAG:Nd dans l'eau, avant et après fonctionnalisation. Les spectres de photoluminescence ont été enregistrés entre 900 et 1500 nm pour les échantillons de nanocristaux bruts (YAG:Nd) et fonctionnalisés (notés YAG:Nd - PAA-b-PAM). L'intensité d'émission à 1066 nm, pic le plus intense, a été intégrée entre 1060 et 1075 nm et représentée au cours du temps (**Figure 5.19**). Cette intensité intégrée reste parfaitement inchangée pendant au moins une heure dans le cas de la solution de nanocristaux YAG:Nd fonctionnalisés. Au contraire, l'intensité intégrée de la solution de nanocristaux bruts décroît rapidement à cause de la sédimentation des nanoparticules : l'intensité d'émission décroît de 60 % en 10 minutes seulement.

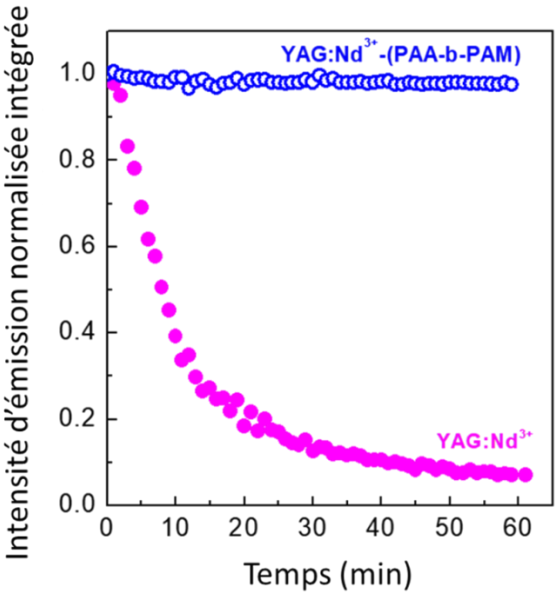


Figure 5.19 : Intégration de l'intensité d'émission entre 1060 nm et 1075 nm en fonction du temps pour une excitation à 793 nm.

En plus de montrer la stabilité colloïdale dans l'eau des nanocristaux de YAG:Nd fonctionnalisés, ces mesures confirment bien le greffage des copolymères aux nanocristaux inorganiques.

III.3.b. Transfert des nanocristaux en milieu compatible avec les cellules

Avant de pouvoir effectuer des mesures d'imagerie *in vivo*, il faut pouvoir disperser les nanocristaux fonctionnalisés de manière stable colloïdalement dans un milieu compatible au milieu biologique tel qu'une solution tampon phosphate salin (PBS). Pour s'assurer de la stabilité colloïdale dans l'environnement biologique, nous avons effectué des mesures de DLS sur les nanocristaux de YAG:Nd fonctionnalisés. Les fonctions d'autocorrélation d'intensité normalisées sont présentées en **Figure 5.20** pour les nanocristaux de YAG:Nd bruts dans l'eau à température ambiante et pour les nanocristaux fonctionnalisés (YAG :Nd-(PAA-b-PAM)) dans les mêmes conditions ainsi que dans du PBS à 37 °C.

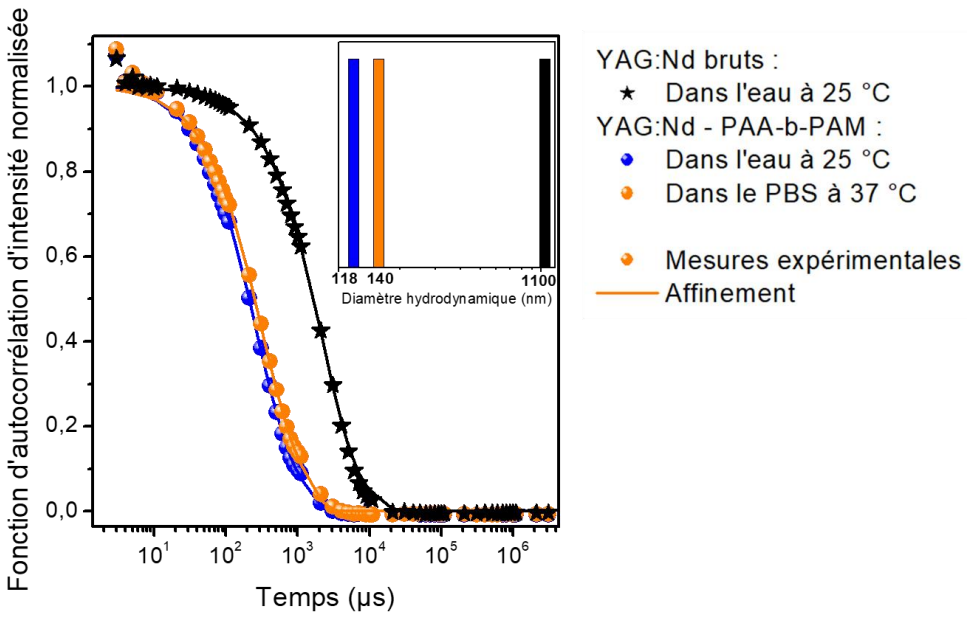


Figure 5.20 : Fonctions d'autocorrélations d'intensité normalisées et leurs affinements (traits continus) par la méthode des cumulants de solutions de nanocristaux de YAG:Nd bruts dans l'eau à 25 °C (noir) et de nanocristaux de YAG:Nd – PAA-bPAM dans l'eau à 25 °C (bleu) et dans du PBS à 37 °C (orange). En encart sont montrées les positions des diamètres hydrodynamiques des différents échantillons.

Les affinements des fonctions d'autocorrélation des différents échantillons ont été réalisés par la méthode des cumulants (**Figure 5.20**). De manière similaire au chapitre 3 section III.6, nous avons pu déduire le diamètre hydrodynamique des échantillons à partir des conditions de mesure et des temps de déclin τ_c obtenus par les affinements. Pour les nanocristaux bruts dispersés dans de l'eau à température ambiante, nous obtenons un diamètre hydrodynamique d'environ 1 µm. Ce diamètre, largement supérieur au diamètre moyen des nanocristaux observés au MET qui est d'environ 85 nm, témoigne de la non stabilité colloïdale de cet échantillon et de l'agrégation des nanocristaux dans l'eau. Pour les nanocristaux de YAG:Nd fonctionnalisés, nous obtenons des diamètres hydrodynamique de 118 nm dans l'eau à 25 °C et de 140 nm dans le PBS à 37 °C. Ces tailles bien plus faibles que pour les nanocristaux bruts témoignent de l'efficacité de la fonctionnalisation des nanocristaux par le PAA_{2k}-b-PAM_{20k} et de leur stabilité colloïdale résultante dans les solutions aqueuses.
L'écart entre les tailles dans l'eau et dans le PBS à 37 °C peut s'expliquer par les interactions entre le copolymère et les différents ions présents dans le PBS.

Après nous être assurés de la fonctionnalisation effective des nanocristaux de YAG:Nd par le copolymère à blocs PAA_{2k}-b-PAM_{20k}, et de leur stabilité colloïdale en solution aqueuse, nous avons vérifié que les propriétés de nanothermométrie étaient bien conservées.

III.4. Nanothermométrie

Nous avons mesuré la sensibilité thermique relative, Sr, des nanocristaux avant et après fonctionnalisation pour vérifier que la fonctionnalisation des nanocristaux n'altèrent pas leurs propriétés de nano-sonde thermique. En effet, dans la littérature, il a été plusieurs fois rapporté que les paramètres de nanothermométrie tels que Sr, mais également les rapports d'intensité, dépendaient fortement des propriétés physiques et chimiques du matériau hôte. La taille, la

morphologie et la nature de la phase cristalline, entre autres, peuvent modifier les performances des nanomètres [334,335,336,337].

Les mesures de nanothermométrie ratiométriques ont été effectuées sur les pics d'émission à 941 nm et 949 nm et dans la gamme 20-45 °C, comme précédemment en section II.3. Les rapports d'intensités intégrées, présentés **Figure 5.21.a,** augmentent avec la température dans cette gamme de températures physiologiques. Ces rapports conduisent à une sensibilité thermique relative de 0,20 %.°C^{-1} à 20 °C pour l'échantillon fonctionnalisé avec le PAA_{2k}-b-PAM_{20k}. Cette valeur est très proche de celle trouvée pour les nanocristaux bruts avec un Sr de 0,19 %.°C^{-1} à 20 °C. Cette similitude démontre que la fonctionnalisation des nanocristaux par le copolymère n'affecte absolument pas la sensibilité thermique relative des nanocristaux.

La sensibilité thermique obtenue ici est sensiblement supérieure à celles des nanocristaux de YAG:Nd étudiés dans la section II.3 (Sr = 0,14 %.°C^{-1}). Cependant, il faut préciser que les nanocristaux fonctionnalisés étudiés ici ont été élaborés à plus haute température (400 °C) que dans la section II.3 (350°C). Ceci permet d'expliquer l'augmentation de valeur de Sr par un gain en qualité cristalline des nanoparticules. En effet, nous avions démontré pour les nanocristaux de GSAG, que l'augmentation de la température de synthèse conduisait à une amélioration de la cristallinité des particules et à une amélioration de la sensibilité thermique du matériau (section II.3).

Les rapports d'intensités intégrées des deux pics d'émission considérés des nanocristaux fonctionnalisés ont été mesurés sur 9 cycles de chauffage afin de vérifier la répétabilité des mesures (**Figure 5.21.b**). La répétabilité des mesures est alors de 99,7 %. Les performances de ces nanocristaux fonctionnalisées ne se dégradent donc pas sous plusieurs cycles de mesures.

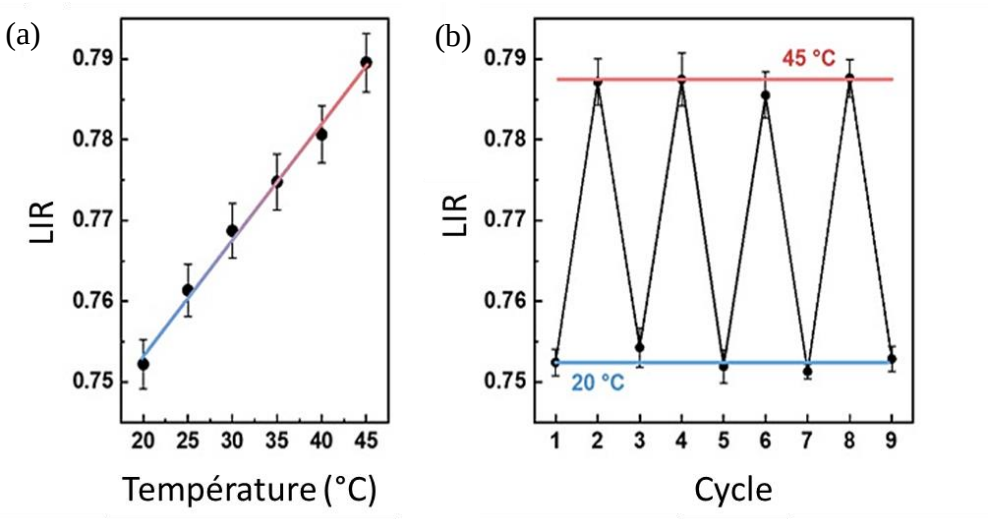


Figure 5.21 : (a) Rapports d'intensités intégrées en fonction de la température entre 20 et 45 °C pour les nanocristaux de YAG:Nd fonctionnalisé à l'aide du copolymère PAA_{2k}-b-PAM_{20k} ; (b) Répétabilité des mesures de ratios d'intensité des pics à 941 et 949 nm sur 9 cycles entre 20 et 45 °C.

La fonctionnalisation des nanocristaux de YAG:Nd, par le copolymère à blocs PAA2k-b-PAM20k qui permet leur stabilisation colloïdale en milieux aqueux, n'altère pas les propriétés de nanothermométrie. La haute cristallinité des nanocristaux a permis d'obtenir une sensibilité thermique relative élevée, Sr = 0,20 %.°C^{-1}. Ces nanocristaux de YAG:Nd fonctionnalisés remplissent donc parfaitement les différents critères du cahier des charges établi en début de ce chapitre.

IV) Bio-imagerie à l'aide de nanocristaux de YAG:Nd fonctionnalisés

Les nanocristaux de YAG:Nd fonctionnalisés ont été transférés dans le PBS et restent stables colloïdalement dans ce milieu à 37 °C, ce qui a permis de les employer de l'imagerie *ex vivo* et *in vivo*, en collaboration avec le groupe de Daniel Jaque à l'Universidad Autonoma de Madrid (UAM).

IV.1. Contexte

L'autofluorescence des tissus biologiques représente un obstacle assez difficile à surmonter dans le domaine de l'imagerie biomédicale. Cette émission parasite générée par de nombreux composés biologiques complique la visualisation des sondes utilisées comme agents de contraste : les nanocristaux de YAG:Nd dans notre étude. Le bruit de fond généré par l'autofluorescence des composés biologiques conduit alors à des images de fluorescence avec un faible contraste. Différentes approches sont actuellement utilisées pour minimiser l'autofluorescence. On peut citer la méthode de *time gating* [xlix] (luminescence enregistrée avec un retard ajustable) ou le filtrage spectral [338, 339]. Ces méthodes restent néanmoins limitées par la large empreinte spectrale des sondes émettant dans le proche IR telles que les colorants, qui nécessitent un filtrage sur une large gamme de longueur d'onde, entraînant d'importantes pertes du signal, ou souffrent d'un compromis entre l'élimination du bruit de fond et la faible intensité intrinsèque du signal émis. Par conséquent, il est indispensable de développer de nouvelles sondes émettant dans le proche IR présentant des pics d'émission plus étroits. Des pics plus étroits pourraient permettre une suppression complète de l'autofluorescence de manière simple et directe vers un filtrage spectrale efficace du signal sans subir de lourdes pertes d'intensité au passage, comme nous le démontrerons dans la suite. Les nanocristaux dopés ions Nd^{3+} semblent parfaitement adéquats pour l'application d'imagerie biomédicale. Il faut en effet que ce rétrécissement des pics d'émission soit réalisé tout en maintenant une intensité de fluorescence élevée pour s'assurer d'un contraste d'image élevé sans avoir recours à de fortes intensités d'excitation qui pourraient endommager certains tissus biologiques par échauffement.

Dans le cas des nanocristaux de YAG:Nd, le pic d'émission le plus intense se situe à 1066 nm avec une largeur à mi-hauteur de 5 nm. Pour l'application d'imagerie nous nous sommes donc focalisés sur ce pic associé à la bande de transition $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$. Cette largeur à mi-hauteur dépend de la nature et de la cristallinité de la matrice. Par exemple, pour les verres dopés Nd^{3+}, où les ions Nd^{3+} sont dans un environnement amorphe, la largeur à mi-hauteur est alors d'environ 25 nm [340]. Par contre, dans le cas de poudres de nanoparticules de YAG:Nd dont la synthèse s'accompagne de traitements thermiques à haute température (combustion, recuit, etc.), la largeur à mi-hauteur du pic d'émission de la transition $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ est d'environ 2 nm [341,342]. Cette largeur reste très proche de celle qu'on obtient par voie solvothermale modifiée à 400 °C, donnant des nanocristaux de YAG:Nd hautement cristallins comme observé au MET et par DRX.

[xlix] La méthode de time gating repose sur les différences de durée de vie de la sonde (longue durée de vie, surtout si on utilise une sonde dopée Ln^{3+} dont les niveaux de vie sont connus pour avoir des durées de vie longue supérieure à la µs) et de l'autofluorescence de fond (courte durée de vie, ns) lors d'excitation par une source pulsée. La détection est retardée afin d'observer le signal lorsque le signal de la sonde est largement plus intense que celui de fond.

Le pic d'émission fin à 1066 nm associé à de bonnes propriétés de stabilités colloïdales dans l'eau et dans le PBS sont donc favorables pour la détection de fluorescence *in vivo* dans la deuxième fenêtre biologique optique.

IV.2. Imagerie *in vivo* et suppression de l'autofluorescence

Afin de démontrer le potentiel des nanocristaux YAG:Nd comme sondes fluorescentes pour l'imagerie *in vivo*, 150 µL d'une solution de nanocristaux de YAG:Nd fonctionnalisés dans du PBS, avec une concentration de 1 mg/mL, ont été administrés oralement à une souris[l] CD1[li]. Après administration, la souris a été anesthésiée et placée dans un dispositif d'imagerie hyperspectrale[lii] proche IR opérant dans la fenêtre biologique II. L'excitation optique a été réalisée avec une diode laser à fibre couplée de 808 nm. Dans ces expériences, un rayonnement de longueur d'onde de 808 nm a été sélectionné car il conduit à une excitation minimale de l'autofluorescence des composés biologiques et, simultanément, à une charge thermique minimale causée par l'absorption de tissus parasites [283,343]. La taille du faisceau au niveau de l'animal était de 10 cm^2 et la puissance laser variait entre 1 et 5 W.

Les résultats de ces mesures d'imagerie hyperspectrale sont résumés dans cette partie. Le dispositif d'imagerie hyperspectrale permet d'acquérir des images de fluorescence des souris à différentes longueurs d'onde, entre 900 et 1700 nm, ainsi que l'acquisition des spectres de fluorescence pixel par pixel. On parle alors de cube hyperspectral regroupant toutes ces mesures. Un schéma de cette méthode est présenté en **Figure 5.22** reproduit de l'étude de Vo-Dinh *et al*. [344].

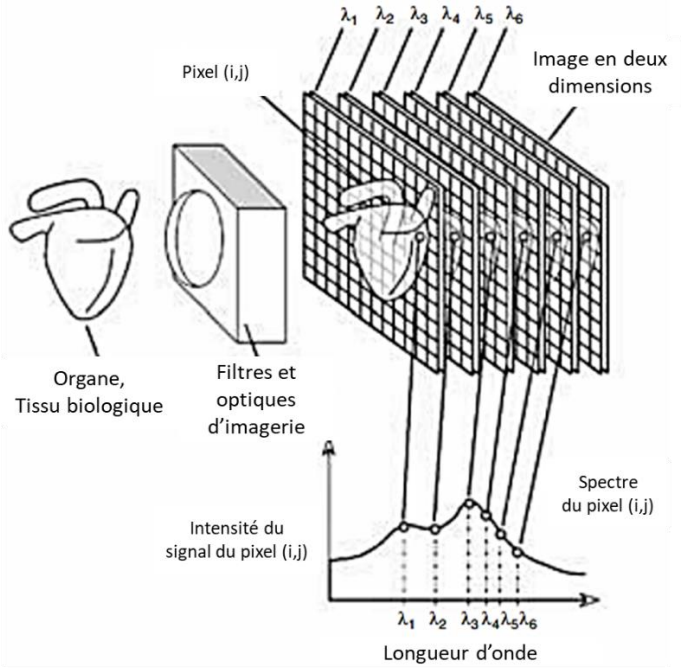


Figure 5.22 : Schéma d'un cube de données hypersepctrales qui consiste en une série d'images optiques enregistrées à différentes longueurs d'onde d'intérêt. Figure reproduit de [344].

[l] Toutes les expériences sur les animaux ont été approuvées par le Comité d'éthique animale de l'Université Autonome de Madrid et ont été menées conformément à la directive 63/2010UE de l'Union européenne et au règlement espagnol RD 53/2013

[li] La souris CD1 est un modèle animal de recherche polyvalent qui peut être utilisé dans des domaines tels que la toxicologie (tests de sécurité et d'efficacité), le vieillissement et l'oncologie.

[lii] L'imagerie hyperspectrale combine l'imagerie et la spectroscopie

La **Figure 5.23** présente les spectres d'autofluorescence tels qu'obtenus à partir d'une souris CD1 de contrôle, sans administration de nanocristaux et celui d'une solution colloïdale de nanocristaux de YAG:Nd fonctionnalisés avec du PAA_{2k}-b-PAM_{20k}. Cette figure montre que l'autofluorescence est émise jusqu'à 1200 nm par les pigments endogènes (fer, bilirubine, mélanine, lipopigments) de la peau et des organes internes. Le spectre d'autofluorescence présente également un pic prononcé à $\lambda_1 \approx 1050$ nm qui a récemment été attribué à l'autofluorescence endogène des lipides [345]. A titre de comparaison, la **Figure 5.23** inclut également les spectres de fluorescence obtenus dans le même imageur hyperspectral à partir d'une solution contenant les nanocristaux de YAG:Nd fonctionnalisés avec PAA_{2k}-b-PAM_{20k}. L'intensité maximale de fluorescence générée à $\lambda_2 \approx 1066$ nm correspond à la transition $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$. La **Figure 5.23**, illustre clairement qu'il existe un chevauchement important entre l'intensité significative d'autofluorescence et la fluorescence des nanocristaux de YAG:Nd fonctionnalisés. Cependant, le fait que l'autofluorescence et la fluorescence des nanocristaux de YAG:Nd fonctionnalisés présentent deux pics bien séparés spectralement ouvre la possibilité d'une imagerie différentielle des nanocristaux de YAG:Nd fonctionnalisés.

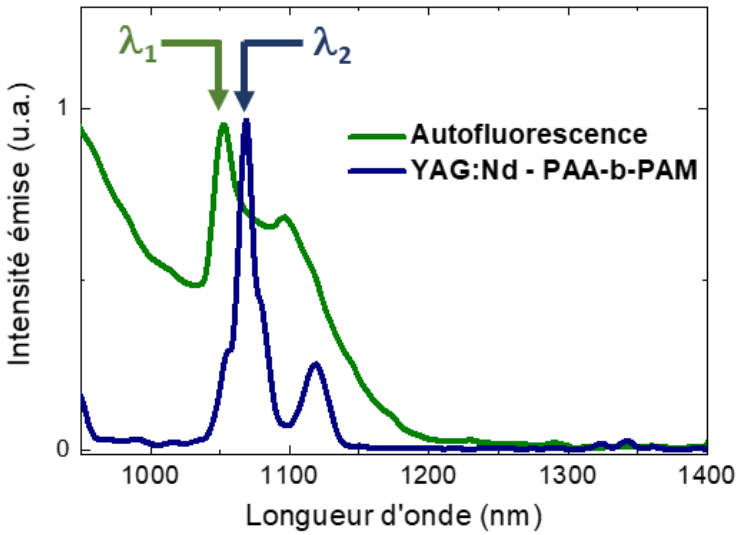


Figure 5.23 : Spectre d'émission de l'autofluorescence du corps entier d'une souris CD1 témoin (vert) et spectre d'émission généré par une solution colloïdale de nanocristaux de YAG:Nd fonctionnalisés avec du PAA_{2k}-b-PAM_{20k} (bleu). Les deux longueurs d'onde utilisées dans ce travail pour l'imagerie par fluorescence différentielle sont indiquées comme suit : $\lambda_1 \approx 1050$ nm (autofluorescence) et $\lambda_2 \approx 1066$ nm émission de nanocristaux de YAG:Nd fonctionnalisés.

En **Figure 5.24.a** est présentée l'image obtenue pour une longueur d'onde d'émission de fluorescence, $\lambda_1 \approx 1050$ nm favorisant l'émission de l'autofluorescence, de la souris juste après administration orale de nanocristaux de YAG:Nd fonctionnalisés. Un signal de fluorescence intense provient de l'abdomen et est principalement attribué à l'autofluorescence générée par le foie et l'appareil digestif. La **Figure 5.24.b** montre une image de fluorescence de la même souris que celle de la **Figure 5.24.a** mais enregistrée avec une longueur d'onde d'émission de $\lambda_2 \approx 1066$ nm, c'est-à-dire la longueur d'onde où l'émission des nanocristaux est maximale. Sur cette image, on observe un signal plus diffus et un signal sur le flanc gauche de l'animal qui peut être attribué à la présence de nanocristaux de YAG:Nd fonctionnalisés.

L'imagerie différentielle consiste en la soustraction de deux images de fluorescence obtenues à deux longueurs différentes. Le signal de fluorescence provenant uniquement des nanocristaux de YAG:Nd fonctionnalisés peut être isolé en soustrayant l'image de fluorescence de fond à λ_1

≈ 1050 nm de l'image de fluorescence obtenue pour $\lambda_2 \approx 1066$ nm. L'image de fluorescence résultante est présentée en **Figure 5.24.c**. Le fond d'autofluorescence a été efficacement éliminé et il est maintenant clair que le signal de fluorescence provenant des nanocristaux de YAG:Nd n'est détecté que dans l'estomac et la partie supérieure de l'intestin. Ceci est cohérent avec le fait que la solution de nanocristaux de YAG:Nd fonctionnalisés ait été administrée par voie orale.

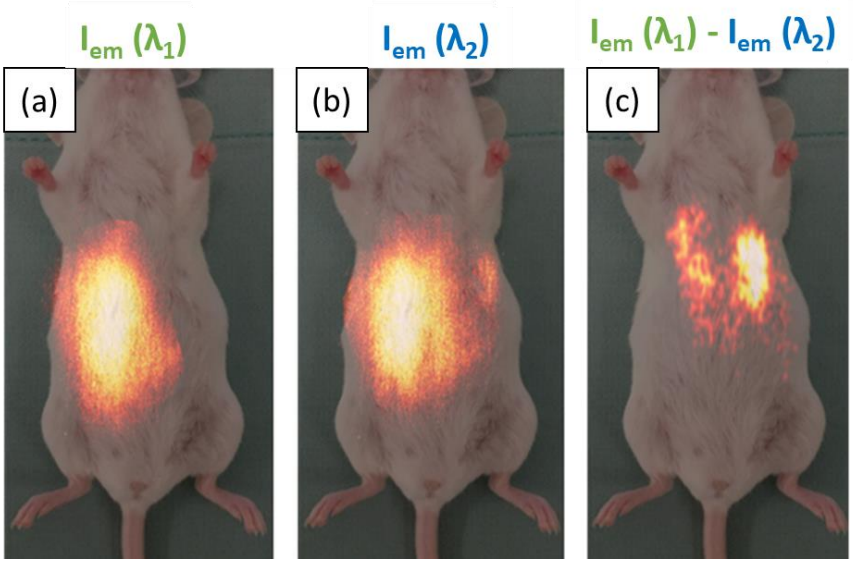


Figure 5.24 : Images de fluorescence *in vivo* d'une souris CD1 après administration orale de nanocristaux de YAG:Nd fonctionnalisés telle qu'obtenue (a) pour une longueur d'onde d'émission de $\lambda_1 \approx 1050$ nm ; (b) pour une longueur d'onde d'émission de $\lambda_2 \approx 1066$ nm. (c) Image de fluorescence différentielle ($\lambda_2 - \lambda_1$).

Une fois les images obtenues, l'animal a été sacrifié et les organes ont été analysés. La **Figure 5.25** montre les spectres de fluorescence obtenus pour le foie, l'estomac, l'entrée de l'intestin et le centre de l'intestin. La présence du pic d'émission à 1066 nm, indicateur de la présence de nanocristaux de YAG:Nd fonctionnalisés, n'est observée que dans l'estomac et, dans une certaine mesure, dans l'intestin.

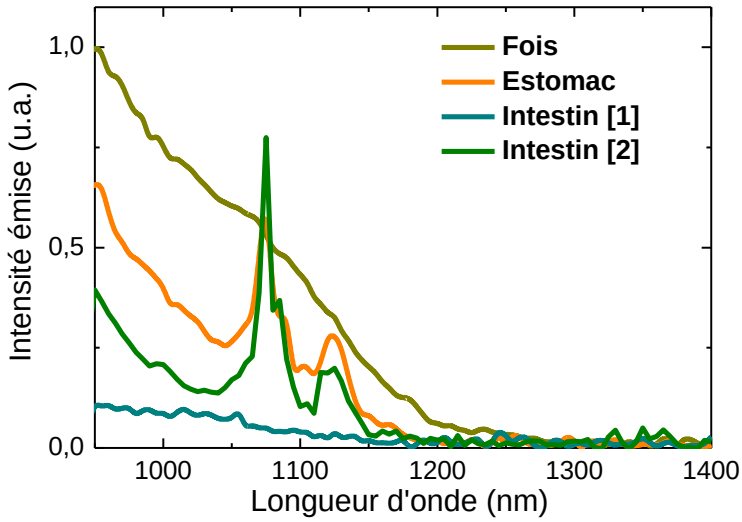


Figure 5.25 : Spectres de fluorescence *ex vivo* générés à partir de différents organes extraits d'une souris CD1 après administration orale de nanocristaux YAG:Nd fonctionnalisés.

Afin de confirmer davantage la présence de nanocristaux de YAG:Nd fonctionnalisés dans l'estomac et l'intestin, l'imagerie de fluorescence différentielle a également été appliquée aux images de fluorescence *ex vivo* de tous les organes. Les **Figures 5.26.a** et **b** présentent les images de fluorescence de tous les organes, obtenues aux longueurs d'onde d'émission λ_1 = 1050 et λ_2 = 1066 nm, respectivement. La **Figure 5.26.c** montre l'image de fluorescence différentielle ($\lambda_2 - \lambda_1$) de tous les organes où la présence de nanocristaux de YAG:Nd fonctionnalisés n'est observée que dans l'estomac et les premières sections de l'intestin, comme prévu suite à l'administration orale des nanocristaux à la souris.

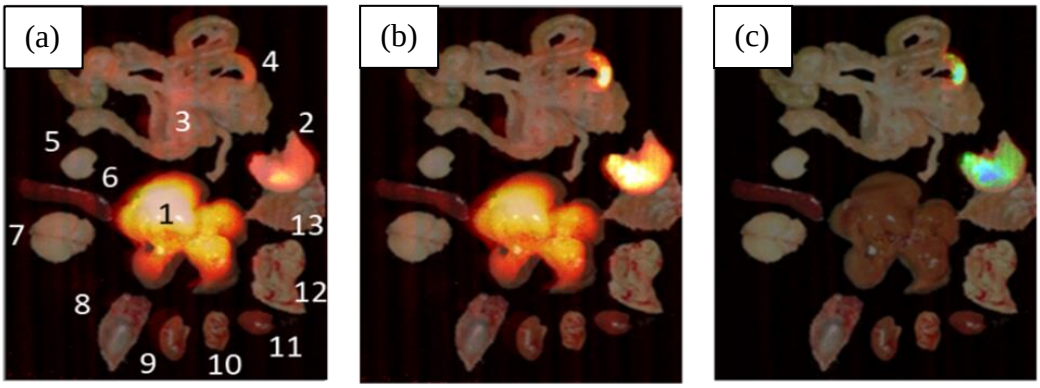


Figure 5.26 : Images de fluorescence *ex vivo* de différents organes extraits d'une souris CD1 après administration orale de nanocristaux de YAG:Nd fonctionnalisés obtenues (a) pour une longueur d'onde d'émission de $\lambda_1 \approx 1050$ nm et (b) pour une longueur d'onde d'émission de $\lambda_2 \approx 1066$ nm. (c) Images de fluorescence différentielle ($\lambda_2 - \lambda_1$) *ex vivo* des organes extraits de la souris après administration orale de nanocristaux de YAG:Nd fonctionnalisés. Les nombres de 1 à 13 désignent 1 : foie, 2 : estomac, 3 : intestin (1), 4 : intestin (2), 5 : thymus, 6 : rate, 7 : cerveau, 8 : crâne, 9 : rein, 10 : pancréas, 11 : cœur, 12 : poumons et 13 : côtes + muscles intercostaux.

Les nanocristaux de YAG:Nd présentent des pics d'émission très intense et étroits, en particulier à 1066 nm qui est très attractif pour l'imagerie biomédicale. En effet, la largeur à mi-hauteur mesurée du pic d'émission, centré dans la fenêtre II de transparence biologique (1066 nm), des nanocristaux de YAG:Nd est de 5 nm, soit une bande d'émission 2 à 3 fois plus étroite que celle des nanocristaux fluorés [341, 346]. Par conséquent, les nanocristaux de YAG:Nd sont très prometteurs pour la bio-imagerie proche IR dans la fenêtre biologique II et plus particulièrement pour l'imagerie de fluorescence différentielle. Pour démontrer la pertinence de ces nanocristaux, nous avons utilisé un imageur hyperspectral qui nous permet d'enregistrer le signal avec une résolution spectrale aussi réduite que 5 nm et permet l'acquisition de « cubes hyperspectraux » contenant des images de fluorescence du corps entier du petit animal obtenues dans la plage spectrale de 900 à 1700 nm. La raie d'émission nette caractéristique des nanocristaux de YAG:Nd à 1066 nm ne chevauche pas la raie d'autofluorescence principale à 1050 nm attribuée aux lipides [345]. Ceci permet de filtrer le fond d'autofluorescence en appliquant la procédure d'imagerie de fluorescence différentielle. Cette procédure, simple et directe, s'est avérée très efficace pour éliminer le bruit de fond dû à l'autofluorescence sans perte importante de l'intensité d'émission des nanocristaux de YAG:Nd. Elle permet ainsi de localiser avec précision *in vivo* les nanocristaux de YAG:Nd fonctionnalisés à l'aide de PAA_{2k}-b-PAM_{20k} chez la souris après administration orale.

V) Perspectives

V.1. Optimisation de la fonctionnalisation

Il faut souligner la polyvalence du procédé de fonctionnalisation des nanocristaux de YAG:Nd après synthèse solvothermale avec les copolymères utilisés ici. Afin de continuer le développement des nanocristaux de YAG:Nd pour les applications *in vivo* et réduire encore la taille des cristaux fonctionnalisés,[liii] nous avons étudié, toujours en collaboration avec Corine Gérardin, le remplacement du copolymère PAA_{2k}-b-PAM_{20k} par un copolymère dont le bloc hydrosoluble présente une architecture en peigne tel qu'un polyacrylate de poly(oxyde d'éthylène) : PAA_n-b-$PAPOE_m$ [347]. Pour la même masse moléculaire que la chaîne linéaire, un copolymère en forme de peigne est plus dense et offre une bonne stabilité colloïdale des nanocristaux dans l'eau, mais avec un diamètre global des nanocristaux fonctionnalisés plus petit. Nous avons comparé la fonctionnalisation par un copolymère peigne (PAA_n-b-$PAPOE_m$) avec un copolymère linéaire PAA_n-b-POE_m dont les formules sont présentées en **Figure 5.27.a** et **.b** respectivement.

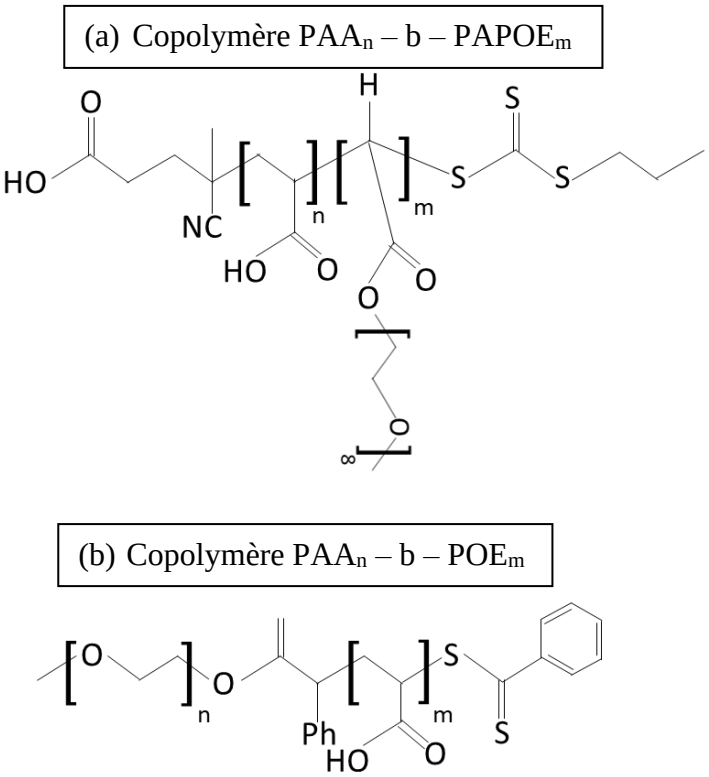


Figure 5.27 : Formules des copolymères à blocs (a) PAA_n – b – $PAPOE_m$ et (b) PAA_n – b – POE_m.

Nous avons commencé à étudier par DLS, dans l'eau à 25°C, des solutions de YAG:Nd fonctionnalisés par la structure peigne PAA_{3240}-b-$PAPOE_{11400}$, par la structure linéaire PAA_{2880}-b-POE_{10000} et par le polymère PAA_{2000}-b-PAM_{20000}. Les fonctions d'autocorrélation normalisées sont présentées en **Figure 5.28**. Les diamètres hydrodynamiques déterminés à partir des affinements des fonctions d'autocorrélation par la méthode des cumulants sont donnés en **Table 5.3**.

[liii] Avec une fonctionnalisation avec le PAA-b-PAM, le rayon hydrodynamique des particules de YAG :Nd fonctionnalisées dans le PBS est de 140 nm. Bien que nous ayons montré que cette valeur permet de réaliser des expériences in vivo, elle semble un peu élevée pour envisager une internalisation dans des cellules.

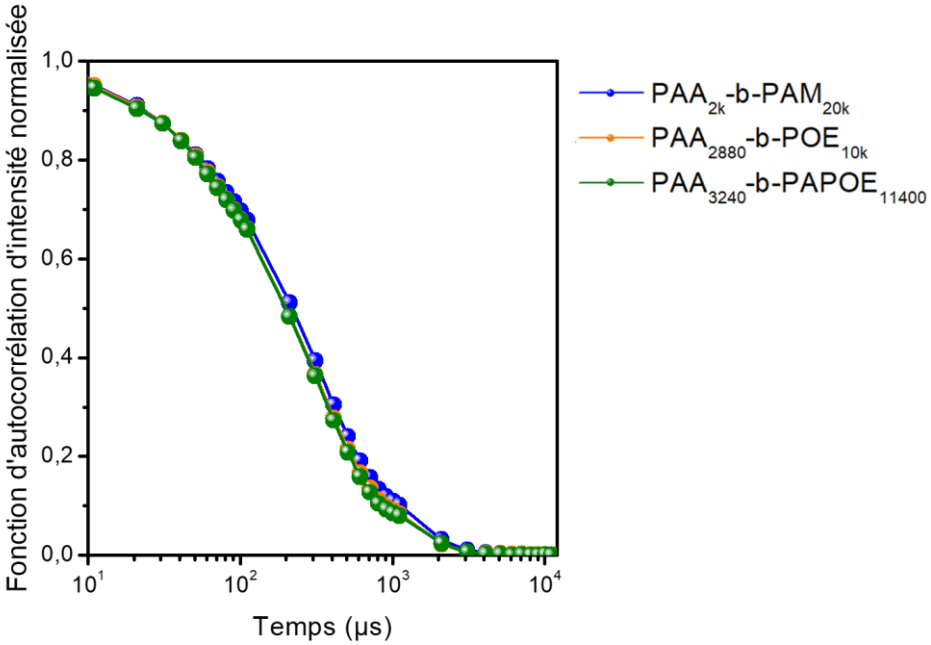


Figure 5.28 : Stabilité dans l'eau à 25 °C des nanocristaux de YAG:Nd fonctionnalisés par les différents copolymères représentée par les fonctions d'autocorrélation normalisées

Copolymère de fonctionnalisation	Diamètres hydrodynamique des nanocristaux de YAG:Nd fonctionnalisés (nm)[liv]
PAA_{2k}-b-PAM_{20k}	118
PAA_{2880}-b-POE_{10k}	105
PAA_{3240}-b-$PAPOE_{11400}$	102

Table 5.3 : Diamètres hydrodynamiques obtenus à partir des mesures de DLS sur les nanocristaux de YAG:Nd fonctionnalisés avec les différents copolymères. N'ayant pas les indices de polydispersité, nous ne pouvons donner de barres d'erreur.

Il n'y a pas de différence significative dans les diamètres hydrodynamiques en utilisant le copolymère linéaire de type PAA-b-POE (105 nm) et le copolymère « peigne » de type PAA-b-PAPOE (102 nm). La fonctionnalisation à l'aide de ces deux copolymères permet néanmoins de réduire le diamètre hydrodynamique des nanocristaux de YAG:Nd fonctionnalisés dans l'eau (118 nm). Les tailles obtenues à l'aide des trois copolymères confirment la stabilité colloïdale dans l'eau des nanocristaux de YAG:Nd fonctionnalisés avec les différents copolymères.
Le diamètre obtenu lors de la fonctionnalisation par le copolymère PAA-b-PAPOE étant légèrement inférieur aux autres, nous avons également étudié la stabilité des nanocristaux de YAG:Nd fonctionnalisés par ce copolymère dispersés dans du PBS à 37 °C. La fonction d'autocorrélation normalisée est présentée en **Figure 5.29** en comparaison avec celle du YAG:Nd-PAA_{2k}-b-PAM_{20k} également dans le PBS à 37 °C. Les fonctions d'autocorrélation d'intensité pour les nanocristaux fonctionnalisés dans le PAA_{3240}-b-$PAPOE_{11400}$ sont similaires que ce soit dans l'eau que dans le PBS à 37 °C donnant un diamètre de 102 $\pm$ 2nm. L'utilisation de ce compolymère pour la fonctionnalisation des nanocristaux de YAG:Nd est donc

[liv] Nous devrons réaliser de nouvelles mesures de DLS sur ces échantillons pour avoir accès aux barres d'erreur. Cependant, même si la barre d'erreur est inconnue, le décalage des fonctions d'autocorrélation est visible entre les différents échantillons.

prometteur, avec un diamètre hydrodynamique dans le PBS à 37 °C significativement inférieur à celui correspondant à la fonctionnalisation par le PAA_{2k}-b-PAM_{20k} (140 nm). De plus, cette taille de l'ordre de 100 nm est requise pour les applications *in vivo* afin de permettre la compatibilité avec les traitements biomédicales utilisant des mécanismes tels que l'endocytose[lv].

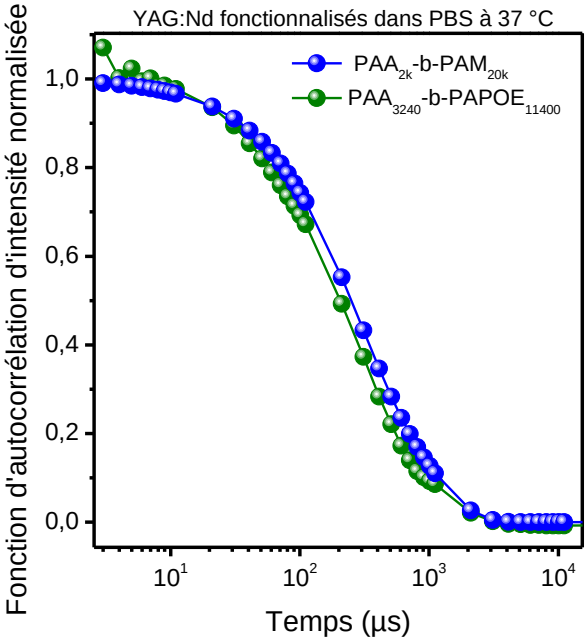


Figure 5.29 : Fonctions d'autocorrélation d'intensité normalisées obtenues par DLS pour des nanocristaux de YAG:Nd fonctionnalisés avec du PAA_{2k}-b-PAM_{20k} ou du PAA_{3240}-b-PAM_{11400} dispersés dans du PBS à 37 °C.

Le copolymère de type PAA-b-PAPOE est prometteur pour la stabilisation des nanocristaux de YAG:Nd par fonctionnalisation dans l'objectif des applications *in vivo*. A l'avenir il faudra donc le privilégier au PAA_{2k}-b-PAM_{20k} dont le diamètre hydrodynamique augmente à 140 nm lors de la dispersion des nanocristaux fonctionnalisés dans du PBS.

V.2. Application à l'imagerie *time-gated*

Les nanocristaux YAG:Nd fonctionnalisés comme agent de contraste pour l'imagerie biomédicale peuvent être développés davantage. En particulier, leur durée de vie d'émission de fluorescence est longue. Le temps de vie de fluorescence de l'état excité $^4F_{3/2}$ des nanocristaux de YAG:Nd fonctionnalisés par le PAA_{2k}-b-PAM_{20k} a été mesuré sous excitation pulsée à 808 nm. La courbe de déclin de fluorescence, présentée en **Figure 5.30**, se caractérise par deux temps caractéristiques, en proportions équivalentes : τ_1 = 42µs et τ_2 = 168 µs, conduisant à un temps de vie moyen d'environ 105 µs. A titre de comparaison, le temps de vie de cet état dans les monocristaux massifs de YAG:Nd ou céramiques est de 250 µs [348]. Le raccourcissement du temps de vie est généralement observé dans les nanocristaux et est expliqué par la présence de défauts, soit en volume, soit à la surface des nanocristaux (fonctions organiques), qui sont responsables de désexcitations non radiatives. En prenant ces phénomènes en compte, le temps

[lv] L'endocytose correspond au mécanisme durant lequel diverses substances (molécules, particules) sont transportées vers l'intérieur de la cellule

de vie moyen des nanocristaux fonctionnalisés est relativement long en comparaison avec les valeurs trouvées dans d'autres nanocristaux de YAG:Nd (75 µs, [109]).

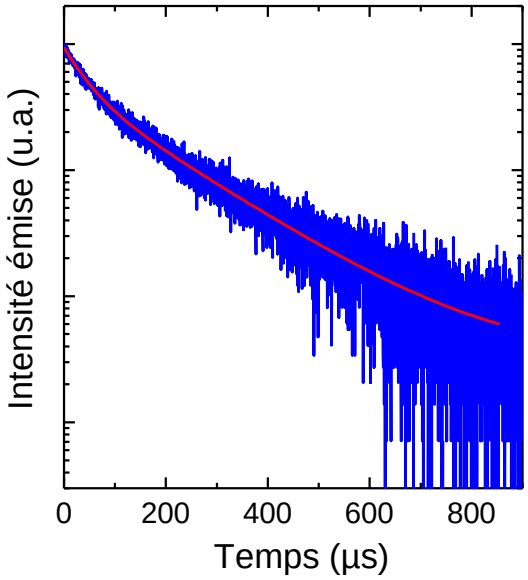


Figure 5.30 : Courbe de déclin de fluorescence à 1060 nm des nanocristaux de YAG:Nd fonctionnalisés avec du PAA_{2k}-b-PAM_{20k} avec l'affinement bi-exponentielle conduisant à l'obtention de deux temps caractéristiques τ_1 = 42 µs and τ_2 = 168 µs.

Le temps de vie des nanocristaux fonctionnalisés de YAG:Nd , autour de 100 µs, est bien plus long que l'autofluorescence des tissus biologiques (généralement inférieur à la ns [349,350]), ce qui en fait des candidats intéressants pour l'imagerie *time-gated*[lvi] [351,352]. Ainsi, l'utilisation potentielle de ces nanocristaux fonctionnalisés pour le *time-gating* mettrait à profit leur émission étroite caractéristique permettant une imagerie différentielle couplée à une élimination importante de l'autofluorescence résiduelle typique de la méthode *time-gating*. L'association de ces deux techniques grâce aux nanocristaux de YAG:Nd fonctionnalisés permettrait l'élaboration de sondes fluorescentes *in vivo* dans la fenêtre biologique II proche IR sans la moindre autofluorescence conduisant à l'enregistrement de signaux à très bas bruit de fond.

VI) Conclusion

Nous avons synthétisé des nanocristaux de YAG:Nd et de GSAG:Nd, nanomatériaux aptes à être utilisés comme sondes pour la nanothermométrie par voie solvothermale modifiée. En effet, les transitions $^4F_{3/2}(R_1,R_2) \rightarrow {}^4I_{9/2}$ de l'ion Nd^{3+} sont bien séparées spectralement dans ces matrices grenats et dépendent de la température permettant d'utiliser la technique de nanothermométrie par rapport d'intensités de raies d'émission. Grâce à une collaboration avec l'équipe du Prof. Vetrone (EMT-INRS, Canada), nous avons montré que la matrice GSAG, bien que donnant des nanoparticules de moins bonne qualité cristalline que celles de YAG, à conditions de synthèse équivalentes, permettait d'atteindre de hautes sensibilités thermiques de 0,21 %.°C^{-1} sur la gamme de température physiologique 20 – 50 °C. De plus, la synthèse

[lvi] Lorsque le temps de vie de l'autofluorescence est très inférieur à celui des nano-sondes, il est possible de retarder l'enregistrement de la fluorescence afin de minimiser l'intensité de la fluorescence moléculaire des tissus biologiques détectée, voire de l'éliminer.

solvothermale modifiée de YAG:Nd a permis d'obtenir des nanocristaux de très haute qualité cristalline, aisément dispersables dans l'éthanol.
En collaboration avec Corine Gérardin (Institut Gerhardt, Montpellier), nous avons alors mis en place un protocole de fonctionnalisation des nanocristaux de YAG:Nd par des copolymères à blocs permettant leur stabilisation colloïdale en solutions aqueuses grâce à l'encombrement stérique apporté par les copolymères ancrés à la surface des nanocristaux.
En collaboration avec l'équipe du Prof. Dani Jaque (Univ. Autonoma de Madrid), nous avons pu démonter l'intérêt de ces nanocristaux de YAG:Nd fonctionnalisés, dont les raies d'émission de quelques nm sont particulièrement adaptées à l'imagerie différentielle, pour l'imagerie de fluorescence *in vivo*. Une telle approche innovante pour l'élimination de l'autofluorescence nous a permis d'éliminer très efficacement le bruit de fond grâce à une soustraction relativement simple et rapide entre deux images prises à une distance spectrale proche.

Dans le futur, il serait intéressant d'envisager de faire des mesures de nanothermométrie *in vivo* en utilisant ces nanocristaux de YAG:Nd fonctionnalisés par un copolymère à blocs (PAA-b-PAM ou même mieux PAA-b-PAPOE), puisque nous avons montré que la fonctionnalisation par un copolymère ne modifiait pas la sensibilité thermique du matériau.
De plus, il semble indispensable d'améliorer la cristallinité des nanocristaux de GSAG:Nd qui pourrait être également utilisés pour des mesures de nanothermométrie *in vivo*. L'avantage de ces nanoparticules, outre leur meilleure sensibilité thermique, est la présence de Gd comme élément constitutif du matériau, qui, selon une étude très préliminaire, semble permettre d'obtenir un contraste en imagerie par résonance magnétique. Ce type de nanocristaux servirait de nano-sonde multifonctionnelle, couplant des propriétés optiques et magnétiques, au même titre que des architectures plus complexes de type cœur/coquille [272].

Conclusion et perspectives

Conclusion

Les couches de nanocristaux de YAG:Ce doivent être optimisées en terme de brillance afin de pouvoir rivaliser avec les cristaux microniques commercialement utilisés pour le couplage avec des LED bleues. Nous avons défini la brillance de manière à tenir compte à la fois de la capacité du luminophore brut à absorber et convertir la lumière incidente (concentration en ions Ce^{3+}, rendement interne), l'absorption de la lumière incidente lorsque le luminophore est mis en forme (épaisseur) ainsi que son coefficient d'extraction de la lumière de la mise en forme.

La synthèse de nanocristaux de YAG:Ce de diamètre compris entre 50 nm et 100 nm, devant permettre le contrôle de la diffusion au contraire des cristaux microniques, a été possible par le développement d'une voie solvothermale modifiée. L'apport d'une pression externe en début de synthèse permet l'élaboration de nanocristaux de YAG:Ce hautement cristallins à l'aide de températures aussi basses que 320 °C. Les nanocristaux ainsi obtenus sont individuels et ont une distribution étroite grâce à la température largement inférieure à celles habituellement requises pour l'élaboration de cristaux de YAG:Ce quelle que soit leur taille (voie solide, combustion, coprécipitation, sol-gel, etc.).

A partir de cette voie solvothermale modifiée, la concentration en cérium a été étudiée. Le coefficient d'absorption du luminophore étant égal à la section efficace multipliée par le nombre de centres émetteurs (Ce^{3+}) par cm^3, l'augmentation de ce nombre devrait permettre l'augmentation d'absorption de la lumière bleue incidente. Cependant, l'optimisation de l'absorption, et donc de la brillance, n'est pas si triviale car une augmentation du nombre de centres émetteurs par unité volumique permet certes d'augmenter l'absorption mais conduit à une baisse d'iQY à partir d'une concentration seuil. En effet, nous avons observé que lorsque le taux de dopage en cérium est augmenté au-dessus de 1,3 mol.%, l'iQY et la photoluminescence des nanocristaux chutent. La décroissance de la photoluminescence n'est alors pas compensée par l'augmentation de l'absorption. Nous pensons que la concentration seuil avant décroissance de la photoluminescence et de l'iQY est relativement basse due à l'utilisation de la méthode solvothermale qui, ne nécessitant que des températures relativement basses, conduit à une distribution inhomogène des ions Ce^{3+} au sein des nanocristaux de YAG. Ainsi, l'augmentation de la concentration en cérium conduit rapidement à des agrégats d'ions Ce^{3+} favorisant les désexcitations non radiatives par relaxations croisées entre eux. Ceci limite le rendement interne des nanocristaux. Nous avons, dans ces conditions, optimisé la concentration en cérium à 1,3 mol.% donnant un iQY de 38 %.

Nous avons donc cherché à augmenter le rendement interne des nanocristaux de YAG:1,3%Ce tout en évitant le recours à des traitements thermiques pour garder leur monodispersité. Cette étude est basée sur deux observations :

- Les ions Ce^{4+} sont en proportions non négligeables dans les nanocristaux de YAG:Ce. Or, les ions Ce^{4+} sont de potentiels extincteurs de la luminescence des ions Ce^{3+}.
- L'amélioration de la cristallinité est nécessaire pour améliorer l'iQY car les défauts cristallins sont sources de désexcitations non radiatives.

Nous avons alors élaboré deux stratégies pour optimiser l'iQY des nanocristaux.

1) Dans un premier temps nous avons changé le solvant de synthèse. En effet, nous avons observé que le 1,4-butanediol se cyclise en tétréhydrofurane au cours de la synthèse ce qui conduit à la production d'eau, oxydant les ions Ce^{3+}. Utiliser un autre diol moins propice à se cycliser permettrait d'éviter la production d'eau et donc l'oxydation des ions Ce^{3+}. Cette stratégie nous a permis d'étudier l'effet du diol sur les mécanismes de synthèse. Les diols linéaires que nous avons étudiés ont théoriquement tous la possibilité de se cycliser et ainsi de former de l'eau à cause des groupes hydroxyles positionnés aux extrémités. Selon la stabilité des cycles, la cyclisation est plus ou moins facilitée. Cependant, nous avons pu observer que plus la cyclisation est favorisée, plus les mécanismes de nanocristallisation sont avancés. L'étude de la valence des ions cérium nous a permis d'observer que l'oxydation des ions Ce^{3+} n'est clairement réduite dans aucun diol, ou du moins qu'il vaut mieux privilégier les diols 1,4-butanediol et 1,5-pentanediol qui, grâce à leur promptitude à se cycliser, conduit aux nanocristaux les mieux cristallisés. Ces deux solvants ont donc permis d'obtenir des nanocristaux de YAG:Ce de 30 nm avec un iQY de 38 % dans le 1,4-butanediol et de 80 nm avec un iQY de 50 % dans le 1,5-pentanediol.
2) Notre deuxième stratégie a consisté à buller un gaz réducteur dans la solution de précurseurs avant synthèse solvothermale. Nous nous sommes concentrés sur les deux solvants de synthèse les plus prometteurs, *i.e.* le 1,4-butanediol et le 1,5-pentanediol, pour mettre en place le protocole de bullage. Pour étudier l'effet du bullage sur la valence du cérium, nous avons bullé un gaz réducteur (Ar/H_2) et un gaz oxydant (O_2). Les bullages, bien qu'ayant un effet cohérent avec leur nature sur la valence du cérium, n'ont pas permis de limiter ou de favoriser de manière significative l'oxydation des ions Ce^{3+}. Néanmoins, l'étude de l'iQY montre un effet positif du bullage. En effet, le fait de buller un gaz dans la solution de précurseurs permet d'augmenter la taille et la cristallinité des nanocristaux de YAG:Ce. Nous avons donc fait l'hypothèse que le bullage entraîne un processus de germination hétérogène qui permet de laisser plus de temps aux mécanismes de croissance. Cette hypothèse a été renforcée par la preuve de l'existence de nanobulles en solution même à des pressions élevées de 100 bar. Ce protocole « bullage » inédit nous a donc permis d'optimiser l'iQY des nanocristaux en élaborant des nanocristaux de 60 nm de 52 % d'iQY (1,4-butanediol) et des nanocristaux de 200 nm d'un iQY de 66 % (1,5-pentanediol).

Les nanocristaux de YAG:Ce de 60 nm et d'iQY de 52 % synthétisés dans du 1,4-butanediol avec le protocole de bullage nous ont permis d'envisager une mise en forme originale pour le couplage avec des LED nanostructurées. Cette étude a été réalisée en collaboration avec l'UCSB. Nous avons étudié la mise en forme toujours dans l'objectif d'optimisation de la brillance des couches de luminophores. En plus de la haute cristallinité et haut rendement interne, la relativement faible température requise pour leur synthèse grâce à la synthèse solvothermale modifiée, permet d'obtenir des nanocristaux individuels et dispersables de manière peu agrégées et stable colloïdalement dans l'éthanol. Nous avons alors divisé l'étude de l'optimisation de la brillance par leur mise en forme, qui influe le coefficient d'extraction, par deux grandes voies :

- La dispersion de nanocristaux dans un liant (PDMS) sous forme de dôme afin de comparer aux mises en forme habituellement utilisées dans les LED commerciales. L'utilisation de nanoparticules devrait ainsi permettre d'éviter une part trop importante de rétrodiffusion tout en permettant une légère diffusion pour améliorer le coefficient d'extraction de la couche. L'étude angulaire de nanoparticules dispersées dans un dôme de PDMS ne nous a pas permis de réduire la diffusion en comparaison au dôme

contenant des microparticules. Cela s'explique par le fait que : d'une part nous avons dispersé la même masse de particules pour les nano et microparticules dans les dômes de PDMS, menant à une densité en particules par cm^3 bien plus importante de nanoparticules, d'autre part les nanoparticules étaient partiellement agrégées dans le PDMS menant à des tailles caractéristiques en réalité de l'ordre de la centaine de nm. Toutefois, un meilleur rendu de couleur visuel a été obtenu pour le dôme de nanoparticules en excitant ce dernier à 405 nm. Nous pensons donc que l'utilisation de nanocristaux de YAG:Ce permettrait de réduire la masse requise de luminophores pour réaliser les couches de conversion.

- L'autre mise en forme envisagée, originale et prometteuse dans le contexte de miniaturisation des dispositifs, est l'élaboration de films minces à épais de nanocristaux sans liant. Cette mise en forme permet de se débarrasser du liant qui, dans les LED blanches commerciales, induit un vieillissement prématuré du dispositif. L'utilisation de nanoluminophores permet leur dispersion colloïdale dans l'éthanol et d'envisager de nombreuses voies de dépôts par voie liquide. Ainsi, le dépôt de films entre 10 µm et 100 µm d'épaisseur de nanocristaux sans liant a été possible. L'étude de l'épaisseur nous a permis d'optimiser l'absorption de telles couches et donc leur brillance. Ces films, couplés à des LED nanostructurées, à l'émission plus directionnelle que les LED standards planes, nous ont permis d'obtenir des LED blanches excitables optiquement. L'utilisation de nanoparticules, qui s'insèrent entre les piliers des LED nanostructurée, permettent d'obtenir des films épais stables mécaniquement. De plus, les nanocristaux de YAG:Ce permettent de conserver la directionnalité d'émission des LED nanostructurées.

Nous avons donc développé une méthode solvothermale modifiée adaptée pour la synthèse de nanocristaux de YAG:Ce pour leur couplage avec des LED bleues pour l'éclairage blanc. La polyvalence de cette voie de synthèse a été démontrée par l'élaboration de nanocristaux de YAG:Nd et de GSAG:Nd pouvant être utilisés comme nano-sondes de température par luminescence et agents de contraste pour l'imagerie biomédicale. Ceci est possible grâce aux bandes d'émission de l'ion Nd^{3+} qui sont étroites et présentes dans les fenêtres de transparence biologiques. Il est possible d'utiliser les nanocristaux de YAG:Nd et de GSAG:Nd comme nanothermomètres grâce à deux pics d'émission situés approximativement à 945 et 950 nm dont les intensités relatives dépendent de la température. Nous avons pu mesurer leur sensibilités thermiques relatives grâce à une collaboration avec l'INRS de Varennes (Canada), et montrer que les nanocristaux de GSAG:Nd sont prometteurs en tant que nanothermomètres bien que moins cristallins que les nanocristaux de YAG:Nd. La haute cristallinité des nanocristaux de YAG:Nd nous a permis de démontrer leur utilisation en tant qu'agent de contraste optique. La cristallinité mène effectivement à une grande intensité d'émission et a des pics d'émission distinguables dans les fenêtres biologiques de transparence malgré l'autofluorescence des tissus biologiques. Pour montrer leur utilisation *in vivo*, nous avons d'abord développé un protocole de transfert des nanocristaux de YAG:Nd dans des solutions aqueuses compatibles avec le milieu biologique par une fonctionnalisation par copolymères à blocs grâce à une collaboration avec l'Institut Charles Gerhardt, Montpellier. Ceci a rendu possible la réalisation de premiers tests *in vivo* sur souris par l'UAM (Madrid). Les pics étroits et intenses d'émission des nanocristaux de YAG:Nd permettent d'appliquer le protocole d'imagerie différentielle afin d'identifier et d'isoler l'émission des agents de contraste en « soustrayant » l'autofluorescence. La démonstration de ces deux fonctions (nanothermométrie

et agents de contrastes) des nanocristaux de YAG:Nd permet d'envisager l'élaboration de sondes multifonctionnelles.

Perspectives pour les nanocristaux de grenat

Cette thèse nous a permis de mettre en évidence quelques pistes qui restent à améliorer pour optimiser les couches de nanocristaux de YAG:Ce pour l'éclairage blanc par LED. Le changement de diol dans la synthèse solvothermale impacte les mécanismes de germination / croissance de manière notable. Afin de vérifier les hypothèses émises pour expliquer ces changements, il faudrait réaliser une analyse complète des spectres RMN afin de comprendre avec précision les mécanismes de réaction solvothermale dans chacun des diols. Plus particulièrement, il faudrait étudier les nanocristaux synthétisés dans du 1,2-pentanediol qui ont montré la plus grande proportion d'ions Ce^{3+} à l'issu de la synthèse. Les nanocristaux synthétisés dans ce solvant sont moins cristallins comparés à ceux synthétisés dans du 1,4-butanediol ou 1,5-pentanediol et ont une distribution en taille bien plus large mais sont prometteurs si l'on adapte les conditions de synthèse telles que la température de synthèse ou le temps de réaction.

Les films de nanocristaux de YAG:Ce élaborés sans liant montrent qu'il est possible d'adapter les dépôts aux méthodes additives tel que dépôt par jet d'encre, méthodes prometteuses pour le couplage avec des LED nanostructurées. Cependant, les films sans liant étudiés dans cette thèse n'ont pu être caractérisés que sous excitation à 405 nm, longueur d'onde qui n'est pas optimale selon les spectres de photoluminescence d'excitation du YAG:Ce. Il faudrait donc vérifier nos résultats en réalisant la même étude mais sous excitation à 460 nm. Toutefois, l'étude sous excitation à 405 nm a mis en évidence qu'il serait intéressant de coupler les films de nanocristaux avec des LED nanostructurées émettant dans le proche UV. Ceci a été démontré par le bon rendement de couleur visuel du dôme de PDMS contenant des nanocristaux. Il faudrait, pour vérifier ce résultat, mesurer leur indice de rendu de couleur (CRI). Il serait par ailleurs tout particulièrement intéressant de coupler les films de nanocristaux de YAG:Ce avec des LED nanostructurées dont la jonction est radiale permettant l'excitation des nanocristaux même entre les piliers. De plus, il est nécessaire de mettre en place des LED nanostructurées excitables électriquement afin de démontrer l'excitation effectives des couches de nanoparticules par la diode bleue.

Nous avons vu que la méthode solvothermale modifiée permettait de s'adapter à différents dopages pour le YAG (Ce, Nd) et également à d'autres matrices (GSAG). Grâce à cette méthode permettant de synthétiser des nanocristaux cristallins il peut être envisagé de développer cette voie de synthèse pour d'autres compositions et applications. Les grenats peuvent effectivement être employés dans de nombreux domaines, et avec la course à la miniaturisation, il peut être intéressant de synthétiser des nanocristaux. Parmi les applications possibles pour des nanocristaux à matrice grenat, on peut notamment mentionner la luminescence persistante avec par exemple différents grenats dopés Cr^{3+} ou avec plusieurs co-dopages ($Y_3Ga_5O_{12}$:Cr, $Y_3Al_2Ga_3O_{12}$:Ce^{3+},Cr^{3+},Pr^{3+}, etc.) [353,354]. Une autre application est l'utilisation de nano-grenats en tant que scintillateurs comme le YAG:Ce mais également le $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$:Ce,Mg [221,355]. En outre, tout en restant dans le domaine de l'éclairage, une grande problématique

reste à résoudre dont la solution réside dans le changement de la composition des luminophores. En effet, le YAG:Ce micronique est largement utilisé dans les LED commerciales pour la conversion de la lumière bleue mais il est connu que la lumière résultante a une composante bleue trop importante ce qui conduit d'une part à une lumière trop froide et d'autre part à une lumière supposée dangereuse pour les yeux. En effet, les filtres naturels de nos yeux n'offrent pas de protection suffisante contre la lumière bleue émanant de ces LED pouvant mener à une gêne oculaire ou même, à forte puissance, à des lésions de la rétine. De nombreux travaux ont été réalisés pour proposer des luminophores, à l'échelle micronique, qui présenteraient une émission décalée vers le rouge, conduisant à une lumière blanche plus chaude [18,356]. En raison de ses propriétés chimiques et optiques stables, la structure de type grenat fournit d'excellents hôtes, capables d'incorporer divers ions de lanthanides et de métaux de transition [17,19,357]. Deux stratégies ont été suivies :

(1) La première consiste à synthétiser de nouveaux composés de grenat dopés au Ce^{3+} dont l'émission est décalée en raison de l'effet de champ cristallin de la matrice hôte. Les matériaux prometteurs sont obtenus par substitution de l'Y^{3+} par des ions Gd^{3+} qui induit un décalage de l'émission vers le rouge d'environ 10 nm [151,358]. Il convient de noter qu'à l'heure actuelle, la plupart des travaux sur les nanoluminophores de type grenat mentionnés dans la littérature portent sur des particules fortement agglomérées, ce qui n'est pas entièrement satisfaisant pour l'utilisation de NC dans l'éclairage à LED blanches nanostructurées.

(2) La seconde stratégie consiste à modifier la nature des ions dopants et à incorporer d'autres ions de lanthanides ou de métaux de transition dont les transitions électroniques se situent dans la gamme rouge. La littérature porte principalement sur les grenats dopés avec des ions lanthanides trivalents (Gd^{3+}, Eu^{3+}, Sm^{3+}, Dy^{3+}, Tb^{3+}), présentant des transitions électroniques dans la gamme du rouge [359,360,361,362,363,364].

Avec le besoin de miniaturisation et d'un meilleur couplage avec les diodes nanostructurées, la recherche de nouveaux nanoluminophores à émission rouge est lancée, avec le défi de contrôler la pureté de phase de ces nouveaux composés, ainsi que leur taille nanométrique et leur qualité cristalline pour obtenir un rendement de photoluminescence élevé.

Liste des publications

1. A new solvothermal method for the synthesis of size-controlled YAG:Ce single-nanocrystals.
Géraldine Dantelle, Denis Testemale, Estelle Homeyer, Alexandra Cantarano, Stépahnie Kodjikian, Christophe Dujardin, Jean-Louis Hazemann, Alain Ibanez
RSC Advances, 8, 2018, 26857 – 26870

2. Nd^{3+} doped $Gd_3Sc_2Al_3O_{12}$ nanoparticles: towards efficient nanoprobes for temperature sensing.
Géraldine Dantelle, Marija Matulionyte, Denis Testemale, Alexandra Cantarano, Alain Ibanez, Fiorenzo Vetrone
Physical Chemistry, Chemical Physics, 21, 2019, 11132 – 11141

3. Twofold advantage of gas bubbling for the advanced solvothermal preparation of efficient YAG:Ce nanophosphors.
Alexandra Cantarano, Denis Testemale, Sonia de Sousa Nobre, Audrey Potdevin, Rémy Bruyère, Aude Barbara, Jean-Louis Hazemann, Alain Ibanez, Géraldine Dantelle
Journal of Materials Chemistry C, 8, 2020, 9382 – 9390

4. Garnet – type nanophosphors for white LED lighting.
Alexandra Cantarano, Alain Ibanez, Géraldine Dantelle
Frontiers in Materials, 7, 2020

5. Autofluorescence – free in vivo imaging using polymer – stabilized Nd^{3+}- doped YAG nanoparticles.
Alexandra Cantarano, Jingke Yao, Marija Matulionyte, Jose Lifante, Antonio Benayas, Dirk Ortgies, Fiorenzo Vetrone, Alain Ibanez, Corine Gérardin, Daniel Jaque, Géraldine Dantelle
ACS Applied Materials Interfaces, 12(46), 2020, 51273 – 51284

Annexe A : mesures absolues de rendement quantique interne : sphère intégratrice

Les mesures de rendement interne des luminophores ont été effectuées à l'aide d'une sphère intégrante soit au Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives de Grenoble par Sonia de Sousa Nobre, soit à l'Institut de Recherche de Chimie de Clermont-Ferrand par Audrey Potdevin. Les mesures effectuées sur deux sphères intégratrices différentes nous a permis de vérifier les valeurs de rendement interne et de définir une barre d'erreur à $\pm$ 5 %. Le schéma de principe du dispositif de mesure est présenté en **Figure A.1**. L'utilisation d'une sphère est nécessaire dans ce genre de mesure afin de s'affranchir des variations dues à la mesure selon un angle. En effet, l'intérieur de la sphère est recouvert d'un revêtement réfléchissant lambertien, généralement du $BaSO_4$, qui permet de « redistribuer » la lumière de manière isotrope.

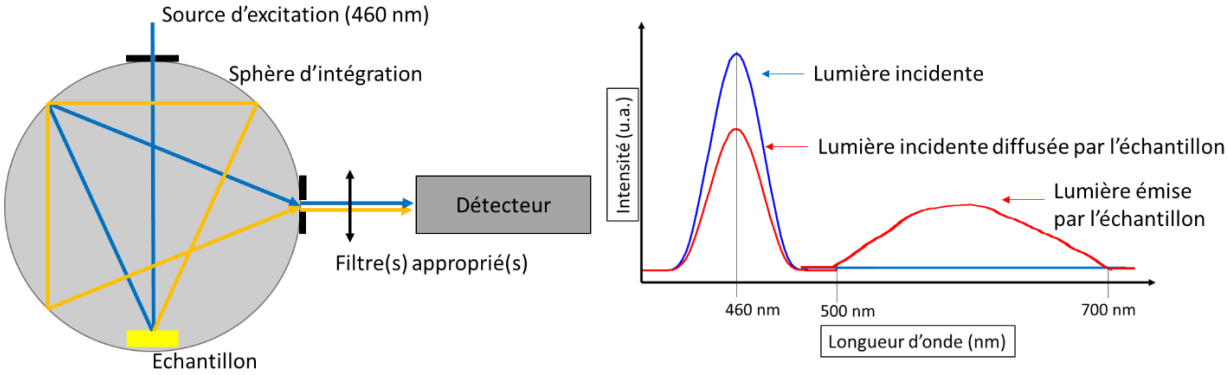


Figure A.1. : Schéma de principe du dispositif de mesure de l'iQY par sphère d'intégration.

Une petite quantité de poudre est déposée dans une cuvette en quartz, placée en bas de la sphère intégratrice. La poudre est ensuite excitée à 460 nm à l'aide d'une source lampe Xénon de 150W et d'un monochromateur et l'émission collectée entre 500 et 700nm. L'iQY est mesuré après mesure d'un blanc, *i.e.* la même cuvette vide. De plus, au préalable, la mesure d'un échantillon de référence est effectuée afin de de vérifier « l'étalonnage » de la sphère. L'échantillon de référence sélectionné dans notre cas est un monocristal massif de YAG:Ce.

Pour rappel, le rendement interne, iQY, est défini comme le nombre de photons émis divisé par le nombre de photons absorbés. L'émission est définie par l'intégration du signal émis entre 500 et 700 nm. Le nombre de photons absorbés est évalué par la soustraction de la courbe de « blanc » correspondant au faisceau diffusé dans la sphère seul (sans échantillon) et la même mesure mais avec l'échantillon.

Annexe B : Essais de réduction des ions Ce^{4+}

I) Recuit sous atmosphère réductrice

Afin de réduire les ions Ce^{4+} formés pendant la synthèse solvothermale modifiée, nous avons commencé par appliquer un recuit sous atmosphère réductrice aux nanocristaux de YAG:Ce. Nous avons recuit une partie de la poudre de nanocristaux de YAG:1%Ce synthétisés par voie solvothermale modifiée à 420 °C sous Ar/H_2 pendant 12 heures. L'objectif est d'imiter les traitements thermiques adoptés lors des synthèses de YAG:Ce par voie solide, tout en utilisant une température de recuit faible (420°C contre 1500°C dans le cas du YAG :Ce formé par voie solide) pour limiter l'agrégation et la croissance des particules. Ce recuit a conduit à l'obtention d'une poudre noire en comparaison à la poudre de luminophore non recuite (**Figure B.1.a et b**). Les spectres XANES de ces deux poudres sont présentés en **Figure B.1.c**.

.

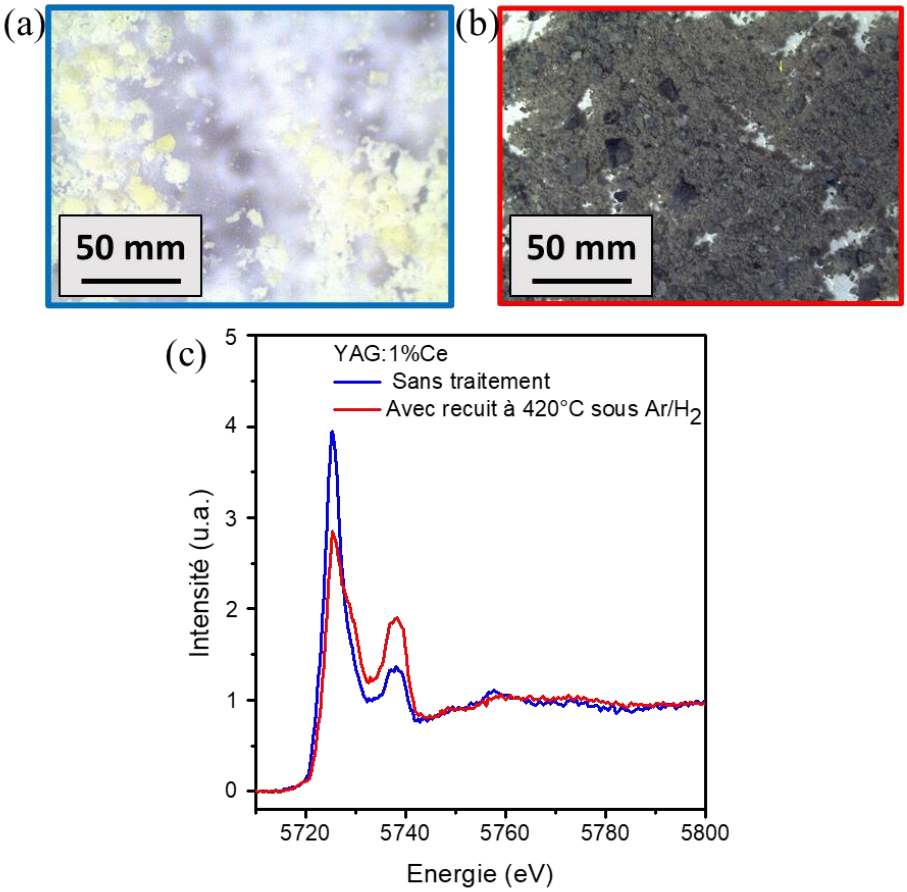


Figure B.1 : (a) et (b) Images prises à la loupe binoculaire d'un échantillon de YAG:1%Ce après synthèse solvothermale modifiée sans et avec recuit à 420°C pendant une nuit sous Ar/H_2 respectivement et (c) Spectres XANES des poudres non recuite et recuite.

L'analyse des spectres XANES par combinaison linéaire, comme présenté dans le chapitre précédent, donne des proportions d'ions cérium Ce^{3+} : Ce^{4+} de 70 : 30 et 32 : 68 ($\pm$ 2 %) pour les poudres avant et après recuit respectivement. Comme le montre les spectres XANES, il y a une majorité d'ions Ce^{4+} dans le cas de la poudre recuite avec un pic caractéristique du Ce^{4+} à 5,74 keV très important. De plus, la poudre prend une apparence noire. La couleur noire de la

poudre est attribuée à la formation de carbone vitreux, formé par la dégradation de la coque organique à 420 °C. En effet, nous avons vu que des groupes hydroxyles sont adsorbés à la surface des particules. Ces groupes hydroxyles résultent de l'adsorption de molécules de 1,4-butanediol issues de la synthèse solvothermale. Sous un chauffage sous Ar/H_2, ces molécules organiques sont réduites et forment du carbone vitreux.

La dégradation de la coque organique des nanocristaux de YAG:Ce due à leur synthèse solvothermale dans du 1,4-butanediol a lieu lors du recuit à 420 °C sous Ar/H_2. Lors d'un tel recuit du carbone vitreux se forme. Il faudrait idéalement réaliser plusieurs recuits :
- Une calcination sous O_2 dans un premier temps, afin d'éliminer la coque organique
- Puis un recuit sous atmosphère réductrice pour réduire les ions Ce^{4+}

II) Ajout d'hydrazine

Nous avons vu qu'une partie des ions Ce^{3+} étaient oxydés pendant la synthèse solvothermale. L'hydrazine, N_2H_4, est un puissant réducteur potentiellement efficace pour la réduction des ions Ce^{4+}. Nous avons donc ajouté 2,5 mL d'hydrazine monohydrate dans les 100 mL de la solution de précurseurs de YAG:1,%Ce avant synthèse. La réaction de réduction des ions Ce^{4+} visée est donnée par l'équation **(B.1)** :

$$Ce^{4+} + N_2H_4 \rightarrow Ce^{3+} + NH_4^{+} + \frac{1}{2}N_2 \qquad \text{(B.1)}$$

Le spectres XANES est présenté en **Figure B.2** en comparaison avec un spectre de référence de YAG:1%Ce de protocole de synthèse étudié dans le chapitre 2.

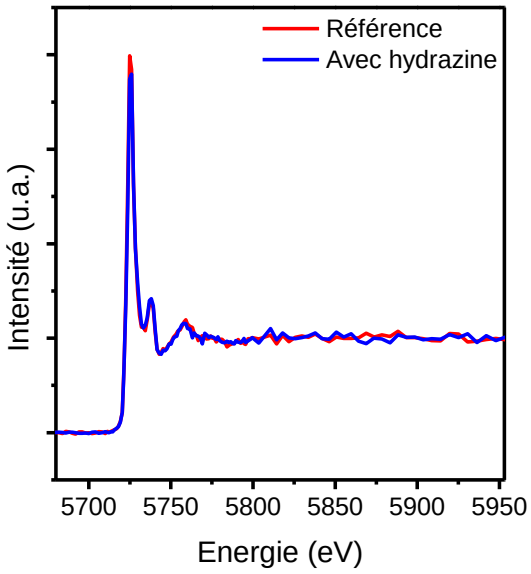


Figure B.2 : Spectres XANES d'un échantillon de nanocristaux de YAG:1%Ce sans et avec hydrazine dans la solution de précurseurs.

L'affinement des spectres XANES donne des ratios d'ions Ce^{3+} : Ce^{4+} très similaires pour les deux échantillons et dans la barre d'erreur : 70:30 $\pm$ 2. Il se peut que soit la réaction de réduction des ions Ce^{4+} avec l'hydrazine a lieu trop tôt dans la synthèse solvothermale ou que

l'hydrazine réagisse de manière inconnue à haute température (300 °C) et haute pression (200 bar) requises.

III) Changement de précurseurs

Nous avons également utilisé des précurseurs nitrates au lieu d'acétates d'yttrium et cérium et isopropoxyde d'aluminium. Les précurseurs sont donc constitués de $M(NO_3)_3$ avec M = Al, Y ou Ce. Nous présentons le spectre XANES résultant de la synthèse de YAG:1%Ce à l'aide de précurseurs nitrates en **Figure B.3** en comparaison avec un spectre de référence de YAG:1%Ce de protocole de synthèse étudié dans le chapitre 2.

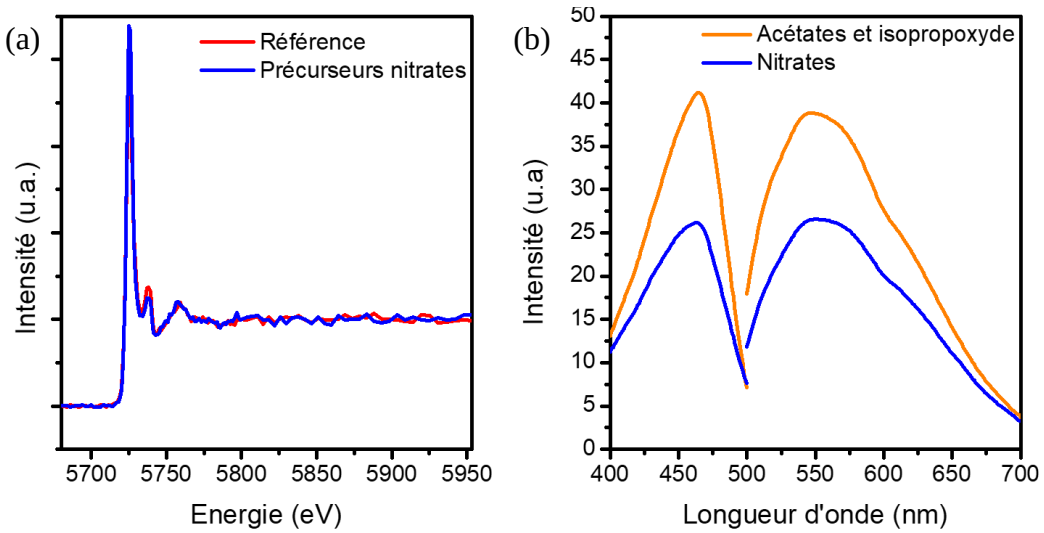


Figure B.3 : (a) Spectres XANES d'un échantillon de nanocristaux de YAG:1%Ce avec précurseurs nitrates ou précurseurs d'acétates et isopropoxyde (référence) ; (b) Spectres de photoluminescence des échantillons avec précurseurs de nitrates ou d'acétates et isopropoxyde.

L'utilisation de précurseurs de nitrates permet d'augmenter la proportion d'ions Ce^{3+}. En effet, les proportions Ce^{3+} : Ce^{4+} sont de 73 : 27 par rapport à ceux de l'échantillon de référence qui sont de 70 : 30 ($\pm$ 2%). Cependant, la mesure de photoluminescence (**Figure B.3.b**) permet de trouver une intensité de photoluminescence plus faible lors de l'utilisation de précurseurs nitrates.

Annexe C : Cyclisation du 1,4-butanediol en THF

Nous avons étudié par spectroscopie Raman le 1,4-butanediol ainsi que le tétrahydrofurane (THF) qui est décrit dans la littérature comme un produit de décomposition du 1,4-butanediol. Cette décomposition correspond à une déshydratation, et une cyclisation apparaît dès 250 °C [169], comme schématisé en **Figure C.1**.

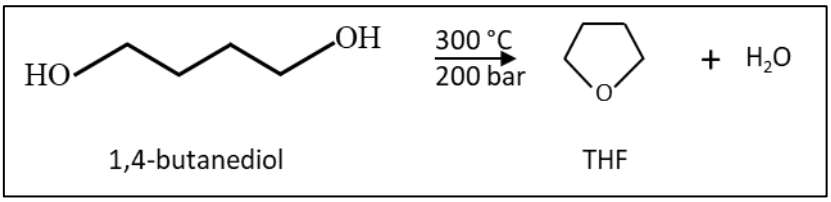


Figure C.1 : Schéma de décomposition du 1,4-butanediol par cyclisation en THF et production d'eau dans les conditions solvothermales.

Nous avons mesuré les spectres Raman des solvants de référence, le 1,4-butanediol et THF, dans une cuvette en quartz hors autoclave. Les spectres sont présentés en **Figure C.2**.

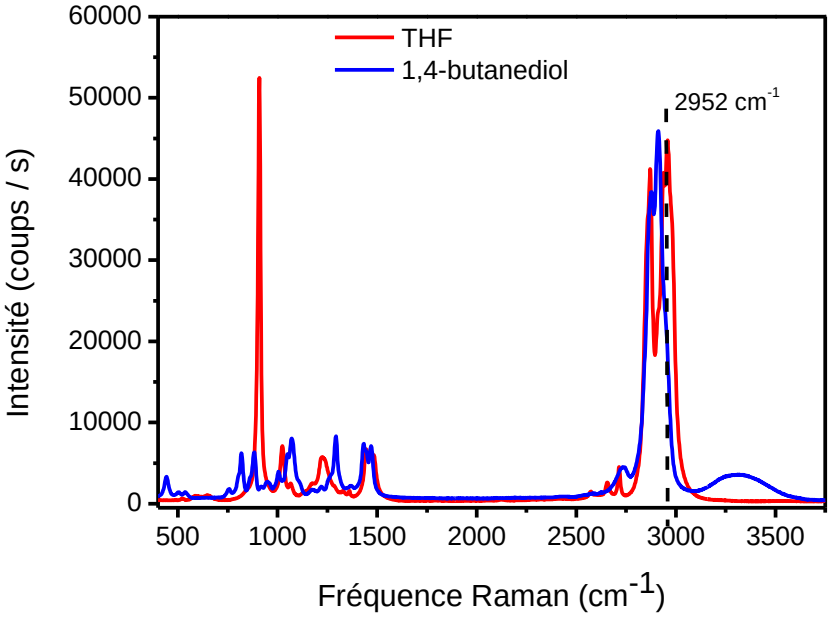


Figure C.2 : Spectres Raman du 1,4-butanediol et THF dans les conditions ambiantes sous excitation à 514,5 nm.

Pour vérifier la dégradation du 1,4-butanediol dans les conditions solvothermales, du 1,4-butanediol a été introduit dans le « petit » autoclave permettant les caractérisations *in situ*. L'autoclave a été chauffé à 400 °C par étape de 2 minutes avec une pression de 200 bar imposée. Les spectres Raman ont été mesurés à chacune de ces étapes et sont présentés en **Figure C.3.a**. En **Figure C.3.b** un zoom sur ces mêmes spectres est présenté.

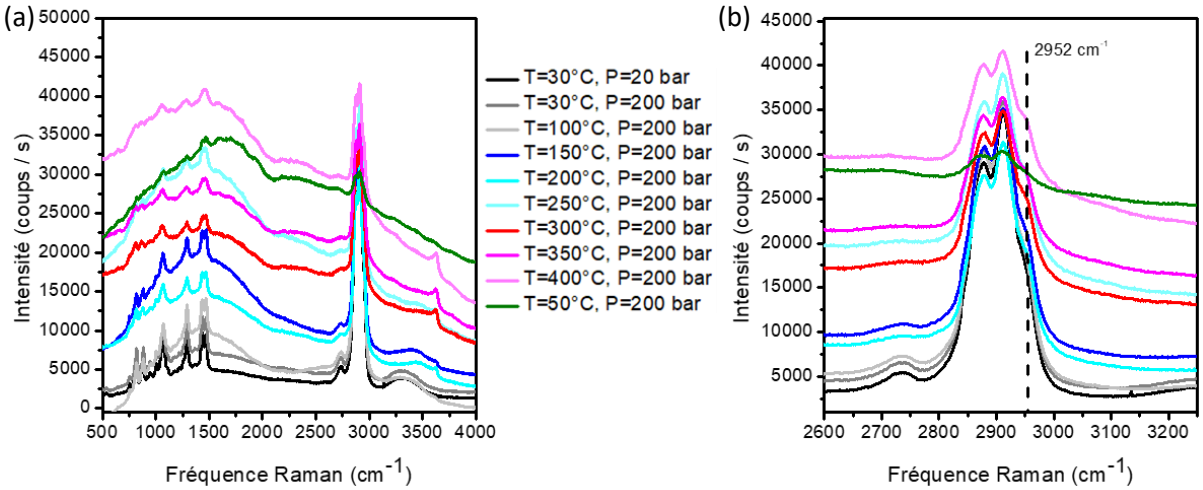


Figure C.3 : (a) et (b) Evolution du spectre Raman du 1,4-butanediol en fonction des conditions de pression et de température dans l'autoclave

Contrairement à la mesure hors autoclave, les spectres Raman présentent un large fond diffusion. Les pics Raman caractéristiques du 1,4-butanediol disparaissent progressivement à mesure que la température augmente. On observe l'apparition d'un épaulement vers 2950 cm^{-1} qui indiquent probablement la présence de THF.

Cette étude montre que le 1,4-butanediol se dégrade rapidement pendant la synthèse avec la formation de THF en seulement quelques minutes. La température et pression critiques du THF étant plus basses que celles du 1,4-butanediol, il est probable que les synthèses solvothermales modifiées se fassent en conditions super-critiques.

Annexe D : Etude RMN des diols de synthèse

Pour aller plus loin, nous avons réalisé des mesures de spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du proton au DPM par Marie-Carmen Molina. L'analyse des spectres[lvii] a été réalisée par Xavier Cattoen de l'Institut Néel. Les mesures ont été réalisées en ajoutant 50 µL de solution à analyser à 750 µLde chloroforme deutéré anhydre ($CDCl_3$). Les solutions analysées correspondent aux différents solvants purs et les surnageants récupérés juste après la synthèse solvothermale.

Les spectres RMN des solvants purs et des surnageants obtenus après synthèse sont présentés en **Figure D.1**. Les espèces identifiées le sont à l'aide du site [365]. Pour rappel, l'objectif est de trouver un diol pour la synthèse solvothermale qui ne se cyclise pas, ou du moins qui se cyclise difficilement. En effet, le 1,4-butanediol classiquement utilisé se cyclise facilement en tétrahydrofurane ce qui à partir de 250 °C et 180 bar produit de l'eau. L'eau est supposée jouer un rôle majeur dans l'oxydation des ions Ce^{3+} au cours de la synthèse. Nous cherchons notamment dans ces spectres RMN la présence de cycle ou de produits alternatifs. Nous étudions uniquement les spectres des diols primaires pour le 1,3-propanediol **a**, le 1,4-butanediol **b**, le 1,5-pentanediol **c** et le 1,6-hexanediol **d**.

[lvii] L'analyse des spectres RMN est pour le moment que partielle. Pour pouvoir déterminer quels sont les produits en jeu, il faudrait réaliser de multiples distillations par plateau de température pour mettre en valeur les différents produits après synthèse. Des mesures sur distillats ont été réalisées mais les spectres contiennent encore de nombreux produits difficiles à identifier ne permettant pas d'affiner les analyses.

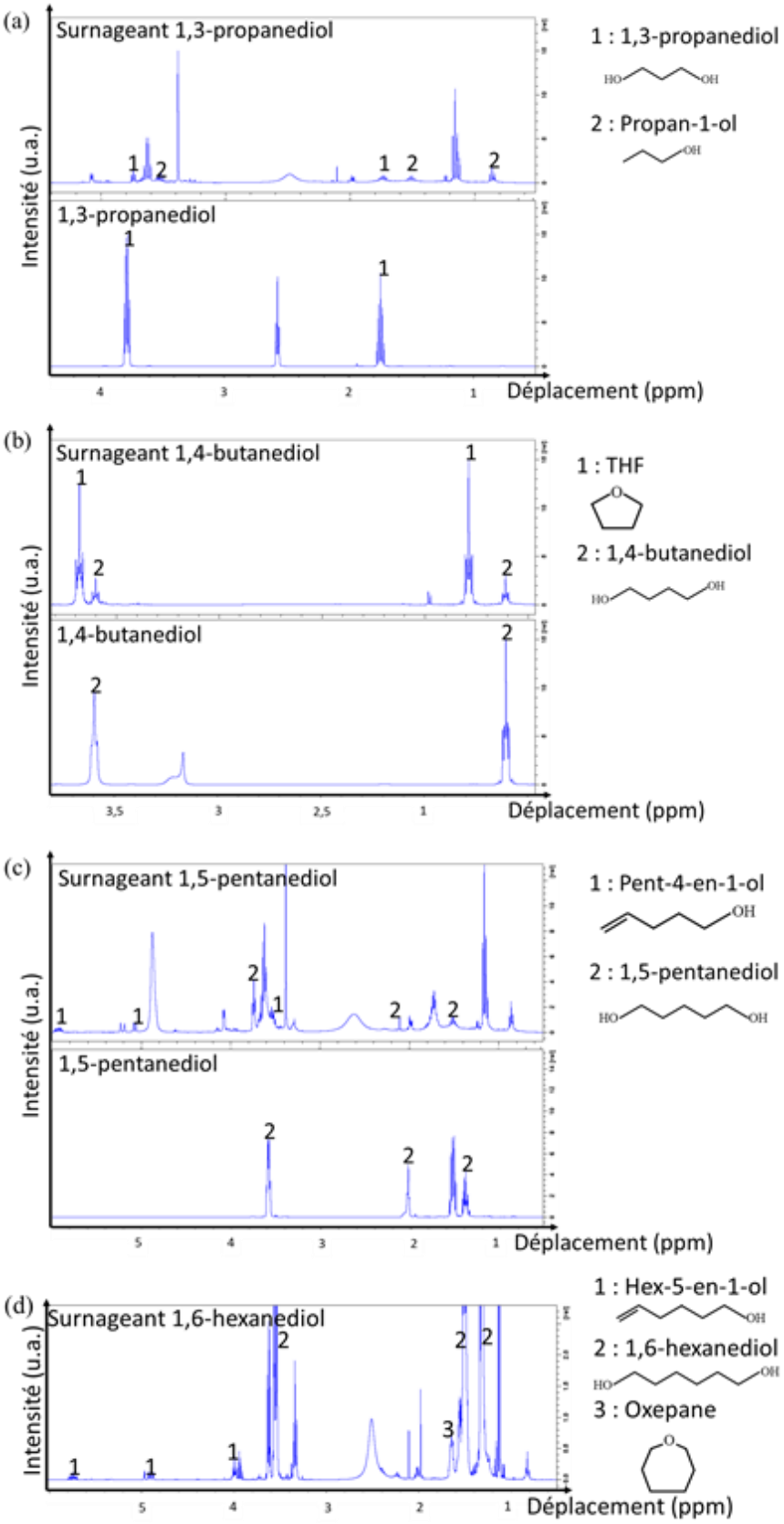


Figure D.1 : Spectres RMN des solvants et des surnageants obtenus après synthèse dans (a) le 1,3-propanediol, (b) 1,4-butanediol, (c) 1,5-pentanediol et (d) 1,6-hexanediol[lviii]

[lviii] Nous n'avons pas le spectre RMN du solvant 1,6-hexanediol. Les positions des pics du 1,6-hexanediol dans le $CDCl_3$ sont repérés à l'aide de la référence : [365]

Il est intéressant de noter que, après synthèse (300°C, 2h30), les diols sont marjoirtairement dégradés. Dans aucun de ces échantillons nous avons pu observer de l'eau. D'après la littérature, l'eau dans le $CDCl_3$ devrait être positionné à environ 1,56 ppm [366]. Plusieurs raisons peuvent expliquer l'absence de pics liés à l'eau :

- Dans tous les spectres RMN, de nombreux pics sont présents dans la région où émergerait l'eau. Il est possible qu'on ne puisse pas voir ou attribuer de pic à l'eau malgré sa présence. Cette hypothèse s'appuie sur le fait que le pic lié à l'eau ne soit pas visible dans le spectre du surnageant du 1,4-butanediol malgré la production d'eau mise en évidence dans la littérature [142,168]
- Il est également possible qu'il n'y ait pas d'eau dans les surnageants des différents diols ou que l'eau ait été consommée dans d'autres réactions au cours de la synthèse.

Ces mesures ne nous permettent pas de discriminer pour le pic de l'eau.

Intéressons-nous à la présence de cycles (qui, indirectement, nous renseignera sur la présence d'eau, rappel de la réaction de cyclisation). Nous supposons que les réactions solvothermales se déroulent de manière similaire dans les différents diols primaires que dans le 1,4-butanediol. Selon cette supposition, la synthèse dans les différents solvants peut mener à la formation des cycles suivants : l'oxetane pour le 1,3-propanediol, le tétrahydrofurane pour le 1,4-butanediol, le tétrahydropyrane pour le 1,5-pentanediol et l'oxepane pour le 1,6-hexanediol. Les spectres RMN montrent bien la présence de tels cycles dans le surnageant de synthèse dans le 1,4-butanediol (**Figure D.1.b**) et le 1,6-hexanediol (**Figure D.1.d**). En considérant le surnageant de la synthèse dans le 1,5-pentanediol (**Figure D.1.c**), nous n'avons pas identifié le tétrahydropyrane. Cependant, le tétrahydropyrane devrait avoir des pics autour de 1,6 ppm et 3,7 ppm [367], il est possible que ces pics soient peu intenses et donc peu visibles dans ces deux zones. De manière similaire, les pics de l'oxetane pour le 1,3-propanediol pourraient être « noyés » dans le bruit ou dans d'autres pics du surnageant puisque ses pics devraient être positionnés autour de 2,7 ppm et 4,8 ppm [367].

Par contre, les spectres RMN concernant le 1,5-pentanediol et le 1,6-hexanediol indiquent qu'une partie du solvant après clivage de la liaison C-O du glycoxyde intermédiaire $HO(CH_2)_nOAl(RO)_2$ ne se cyclise pas. En effet, nous avons identifions les pics du pent-4-en-1-ol et du hex-5-en-1-ol qui sont des isomères des cycles tétrahydropyrane et oxepane respectivement. Retrouver ces espèces renforce tout de même l'hypothèse de mécanismes de synthèse similaires à dans le 1,4-butanediol.

Les spectres du 1,2-pentanediol et du surnageant après synthèses sont présentés en **Figure D.2**. Ces spectres RMN n'ont pas encore été analysés.

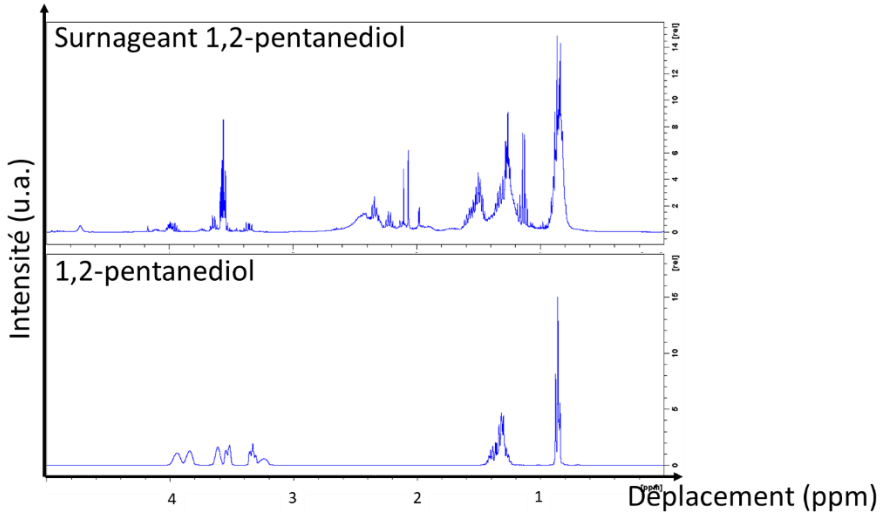


Figure C.2 : Spectres RMN des solvants et des surnageants obtenus après synthèse dans le 1,2-pentanediol

Pour aller plus loin, il faudrait intégrer les différents pics RMN pour savoir dans quelle proportion le diol se décompose. De plus, il faudrait idéalement compléter ces analyses RMN avec des mesures de chromatographie gazeuse qui est un outil d'analyse permettant de séparer et d'analyser des composés qui peuvent être vaporisés sans se décomposer.

Références

[1] Zissis G., Energy consumption and environmental and economic impact of lighting: the current situation. Handbook of Advanced Lighting Technology, 2016, 1-13

[2] International Energy Agency, Data and Statistics, https://www.iea.org/data-and-statistics/data-tables?country=WORLD&energy=Balances&year=2017, 2017

[3] International Energy Agency, World Energy Outlook 2019, https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2019, 2019

[4] Commission Internationale de l'Eclairage (CIE), Colorimetry, 2nd Edition, Publication CEI, Commission Internationale de l'Eclairage, Vienna, 1986, 15.2

[5] Christensen J.F and Kaufman J.E., Lighting Handbook. Maryland, 1972

[6] Boisclair G., Physique de la lumière : l'éclairage sous les feux de la rampe, Centre collégial de développement de matériel didactique, 2016

[7] L'éclairage à diodes électroluminescentes (LED). Agence de la transition écologique, ADEME, https://www.ademe.fr/eclairage-a-diodes-electroluminescentes-led-l, 2017

[8] Massol L., Les LED pour l'éclairage : Principes de fonctionnement et performances. Critères de choix et mise en œuvre, DUNOD, 2ème edition, 2013

[9] Kish F.A., Steranka F.M., Defevere D.C., Vanderwater D.A., Park K.G., Kuo C.P., Osentowski T.D., Peanasky M.J., Yu J.G., Fletcher R.M., Steigerwald D.A. and Craford M.G., Very high-efficiency semiconductor wafer-bonded transparent-substrate $(Al_xGa_{1-x})_{0.5}In_{0.5}P/GaP$ light-emitting diodes, Appl. Phys. Lett., 1994, 64, 2839

[10] Gessmann T. and Schubert E.F., High-efficiency AlGaInP light-emitting diodes for solid-state lighting applications, J. Appl. Phys., 2004, 95, 2203-16

[11] Holonyak N. and Bevacqua S.F., Coherent (visible) light emission from $Ga(As_{1-x}P_x)$ junctions, Appl. Phys. Lett., 1962, 1(82)

[12] Allen J.W., Moncaster M.E., Starkiewicz J., Electroluminescent devices using carrier injection in gallium phosphide, Solid-State Electronics, 1963, 6(2), 95-102

[13] Schubert E.F., Light-Emitting Diodes, Second Edition, Cambridge Univ. Press, 2006.

[14] Nakamura S., Takashi M. and Senoh M., Candela-class high-brightness InGaN/AlGaN double-heterostructure blue-light-emitting diodes, Appl. Phys. Lett., 1994, 64, 1687-1689

[15] Muramoto Y., Kimura M. and Nouda S., Development and future of ultraviolet light-emitting diodes: UV-LED will replace the UV lamp, Semicond. Sci. Technol., 2014, 29(8), 084004

[16] Nakamura S. and Fasol G., The Blue Laser Diode: GaN Based Light Emitters and Lasers, Springer-Verlag Berlin-Heidelberg, 1997

[17] Xia Z. and Meijerink A., Ce^{3+}-Doped garnet phosphors: composition modification, luminescence properties and applications, Chem. Soc. Rev., 2017, 46, 275-299

[18] George N.C., Denault K.A. and Seshadri R., Phosphors for Solid-Sate White Lightning, Annu. Rev. Mater. Res., 2013, 43(1), 481-501

[19] Wang X., Cao Y., Wei Q., Liu X., Zhao Z., Shi Y. and Wang Y., Insights into a novel garnet-based yellowish-green phosphor: structure, luminescence properties and application for warm white light-emitting diodes, CrystEngComm, 2019, 21, 6100-6108

[20] Ye S., Feiyun X., Pan Y., Ma Y. and Zhang Q., Phosphors in phosphor-converted white light-emitting diodes: Recent advances in materials, techniques and properties, Mat. Sci. Eng. R., 2010, 71, 1-34

[21] Xia Z., Xu Z., Chen M. and Liu Q., Recent developments in the new inorganic solid-state LED phosphors, Dalton Trans., 2016, 45(28), 11214-11232

[22] Lin C.C. and Liu R.-S., Advances in Phosphors for Light-emitting Diodes, J. Phys. Chem. Lett., 2011, 2, 11, 1268-1277

[23] Lin Y.-C., Karlsson M. and Bettinelli M., Inorganic Phosphor Materials for Lighting, Top. Curr. Chem., 2016, 374, 21

[24] Won Y.-H., Jang H.S., Im W.B. and Jeon D.Y., Tunable full-color-emitting $La_{0.827}Al_{11.9}O_{19.09}$: Eu^{2+}, Mn^{2+} phosphor for application to warm white-light-emitting diodes, Appl. Phys. Lett., 2006, 89, 231909

[25] Piquette A., Bergbauer W., Galler B. and Mishra K., On Choosing Phosphors for Near-UV and Blue LEDs for White Light. ECS Journal of Solid State Science and Technology, 2016, 5(1):R3146-R3159

[26] Huang A., Yang Z., Yu C., Chai Z., Qiu J. and Song Z., Tunable and White Light Emission of a Single-Phased $Ba_2Y(BO_3)_2Cl:Bi^{3+}$, Eu^{3+} Phosphor by Energy Transfert for Ultraviolet Converted White LEDs, J. Phys. Chem. C, 2017, 121, 9 5267-5276

[27] Burner P., Sontakke A. D., Salaün M., Bardet M., Mouesca J.-M., Gambarelli S., Barra A.-L., Ferrier A., Viana B., Ibanez A., Maurel V. and Gautier-Luneau I., Evidence of Organic Luminescent Centers in Sol-Gel-

Synthesized Yttrium Aluminum Borate Matrix Leading to Bright Visible Emission, Angew. Chem. Int. Ed., 2017, 56(45), 13995–13998
[28] Muthu S., Schuurmans F.J.P and Pashley M.D., Red, Green and Blue LEDs for White Light Illumination, IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron., 2002, 8, 333-338
[29] Blasse G. and Grabmaier B.C., Luminescent Materials, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1994
[30] Mueller-Mach R., Mueller G., Krames M. R., Höppe H. A., Stadler F., Schnick W., Juestel T. and Schmidt P., Highly efficient all-nitride phosphor-converted white light emitting diode, Phys. Status Solidi (a), 2005, 202(9), 1727–1732
[31] Zhang S., Li C., Pang R., Jiang L., Shi L. and Su Q., Long-lasting phosphorescence study on Y3Al5O12 doped with different concentrations of Ce3+, Journal of Rare Earths, 2011, 29(5), 426–430
[32] Miniscalco W.J., Pellegrino J.M., and Yen W.M., Measurements of excited-state absorption in Ce3+: YAG, Journal of Applied Physics, 1978, 49(12), 6109–6111
[33] George N. C., Pell A. J., Dantelle G., Page K., Llobet A., Balasubramanian M., Pintacuda G., Chmelka B.F. and Seshadri R., Local Environments of Dilute Activator Ions in the Solid-State Lighting Phosphor Y3–xCexAl5O12, Chem. Mater., 2013, 25(20), 3979–3995
[34] Bachmann V., Ronda C. and Meijerink A., Temperature Quenching of Yellow Ce^{3+} Luminescence in YAG:Ce, Chem. Mater., 2009, 21, 2077-2084
[35] Robbins D.J., The effects of crystal field and temperature on the photoluminescence excitation efficiency of Ce^{3+} in YAG, J. Electrochem. Soc., 1979, 126, 1550-1555
[36] Setlur A.A., Srivastava A.M., Comanzo G., Chandran H., Aier H., Shankar M.V. and Weaver S.E., Ce3+-based phosphors for blue LED excitation, Proc. SPIE, 2004, 5187, 142
[37] Blasse G. and Bril A., A new Phosphor for flying-spot cathode-ray tubes for color television: yellow-emitting $Y_3Al_5O_{12}$-Ce^{3+}, Appl. Phys. Lett., 1967 ,11, 53-55
[38] Geusic J.E., Marcos H.M. and Van Uitert L.G., Laser Oscillations in Nd-Doped Yttrium Aluminium, Yttrium Gallium and Gadolinium Garnets, Appl. Phys. Lett., 1964, 4, 182-184
[39] Yanagida T., Takahashi H., Ito T., Kasama D., Enoto T., Sato M., Hirakuri S., Kokubun M., Makishima K. Yanagitani T., Yagi H., Shigeta T. and Ito T., Evaluation of properties of YAG (Ce) ceramic scintillators, IEEE Trans. Nucl. Sci., 2005, 52, 1936-1841
[40] Nikl M., Yoshikawa A., Kamada K., Nejezchleb K., Stanek C.R., Mares J.A. and Blazek K., Development of LuAG-based scintillator crystals – a review, Prog.Cryst. Growth Charact. Mater., 2013, 59, 47-72
[41] Ye S., Xiao F., Pan Y.X., Ma Y.Y. and Zhang Q.Y., Phosphors in phosphor-converted white light-emitting diodes: Recent advances in materials, techniques, and properties, Mater. Sci. Eng. Rep., 2010, 71, 1-34
[42] Mateika D., Völkel E. and Haisma J., Lattice-constant-adaptable crystallographics: II. Czochralski growth from multicomponent melts of homogeneous mixed-garnet crystals, J. Cryst. Growth, 1990, 102, 994-1013
[43] Wu J.L., Gundiah G. and Cheetam A.K., Structure-Property Correlations in Ce Doped Garnet Phosphors for Use in Solid State Lighting, Chem. Phys. Lett., 2007, 441, 250-254
[44] Jacobs R.R., Krupke W.F. and Weber M.J., Measurement of excited-state-absorption loss for Ce^{3+} in $Y_3Al_5O_{12}$ and implications for tunable $5d \rightarrow 4f$ rare-earth lasers, Appl. Phys. Lett., 1978, 33, 410-412
[45] Li Y.Q., Hirosaki N., Xie R. J., Takeda T., and Mitomo M., Yellow – Orange - Emitting CaAlSiN3 : Ce^{3+} Phosphor: Structure, Photoluminescence, and Application in White LEDs. Chemistry of Materials, 2008, 20(21), 6704–6714
[46] Wang Y., Ding J., and Wang Y., Ca2-xY1+xZr2-xAl3+xO12:Ce3+: Solid Solution Design toward the Green Emission Garnet Structure Phosphor for Near-UV LEDs and Their Luminescence Properties, J. Phys. Chem. C, 2017, 121(48), 27018–27028
[47] Boukerika A., Guerbous L. and Belamri M., Effect of different annealing atmospheres on the structural and luminescence properties of Ce3+-doped YAG phosphors synthesized by sol-gel method, Optik, 2016, 127, 13, 5235-5239
[48] Aboulaich A., Deschamps J., Deloncle R., Potdevin A., Devouard B., Chadeyron G. and Mahiou R., Rapid synthesis of Ce3+-doped YAG nanoparticles by a solvothermal method using metal carbonates as precursors, New J. Chem., 2012, 36, 2493-2500
[49] Varney C.R., Mackey D.T., Reda S.M. and Selim F.A., On the optical properties of undoped and rare-earth-doped yttrium aluminium garnet single crystals, J. Phys. D. Appl. Phys., 2012, 45
[50] Sontakke A.D., Ueda J., Xu J., Asami K., Katayama M., Inada Y. and Tanabe S., A Comparison on Ce3+ Luminescence in Borate Glass and YAG Ceramic: Understanding the Role of Host's Characteristics, J. Phys. Chem. C., 2016, 120, 31 17683-17691
[51] Bei J., Qian G., Liang X., Yuan S., Yang Y. and Chen G., Optical Properties of Ce^{3+}-Doped Oxide Glasses and Correlations with Optical Basicity, Mater.Res. Bull., 2007, 42(7), 1195-1200
[52] Özen G. and Demirata B., Energy transfer characteristics of the hydrogen peroxide induced Ce3+-Ce4+ mixture, Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2000, 56, 9, 1795-1800

[53] Happek U., Choi J. and Srivastava A.M., Observation of cross-ionization is $Gd_3Sc_2Al_3O_{12}$: Ce^{3+}, J. Lumin., 2001, 94-95, 7-9
[54] Lin J., Yao G., Dong Y., Park B. and Su M., Does Ce^{4+} play a rôle in the luminescence of $LaPO_4$:Ce?, J. Alloys Compd., 1995, 225, 1-2, 124-128
[55] Sontakke A. D., Ueda J. and Tanabe S., Effect of synthesis conditions on Ce 3+ luminescence in borate glasses, J. Non-Cryst. Solids, 2016, 431, 150–153
[56] Oh J.R., Cho S.H., Lee Y.H. and Do R.Y., Lowering Color Temperature of $Y_3Al_5O_{12}$:Ce^{3+} White Light Emitting Diodes Using Reddish Light-Recycling Filter, Electrochem. Solid St. L., 2010, 13, J5
[57] Xu S., Sun L., Zhang Y., Ju H., Zhao S., Deng D., Wang H. and Wang B., Effect of fluxes on structure and luminescence properties of $Y_3Al_5O_{12}$:Ce^{3+} phosphors, J. Rare Earths, 2009, 27, 2, 327-239
[58] Song Z., Liao J., Ding X., Liu X. and Liu Q., Synthesis of YAG phosphor particles with excellent morphology by solid state reaction, J. Cryst. Growth, 2013, 365, 24-28
[59] Gizowska M., Perkowski K., Piatek M., Konopka G., Witostawska I. and Tymowicz-Grzyb P., Investigation of YAP/YAG powder sintering behavior using advanced thermal techniques, J. Therm. Anal. Calorim., 2019, 138, 1987-1995
[60] Abell J.S., Harris I.R., Cockayne B. and Lent B., An investigation of phase stability in the Y_2O_3-Al_2O_3 system. J. Mater. Sci., 1974, 9, 527-537
[61] Narukawa Y., Sano M., Ichikawa M., Minato S., Sakamoto T., Yamada T. and Mukai T., Improvement of Luminous Efficiency in White Light Emitting Diodes by Reducing a Forward-bias Voltage, Jpn. J. Appl. Phys., 2007, 46, L963
[62] Bando K., Sakano K., Noguchi Y. and Shimizu Y., Development of High-bright and Pure-white LED Lamps, J. Light Vis. Environ., 1998, 22, 1_2-1_5
[63] Nishiura S., Tanabe S., Fujioka K. and Fujimoto Y., Properties of transparent Ce:YAG ceramic phosphors for White LED, Opt. Mater., 2011, 33, 5, 688-691
[64] Luo X., Fu X., Chen F., and Zheng H., Phosphor self-heating in phosphor converted light emitting diode packaging, Int. J. Heat Mass Transf., 2013, 58(1-2), 276–281
[65] Leung M., White LED and Remote Phosphor Comparison, LEDs Magazine, 2012, 10
[66] LED color mixing: basics and backgrounds, Cree, Inc. Press release, 2010-2015
[67] Dal Lago M., Meneghini M., Trivellin N., Mura G., Vanzi M., Meneghesso G. and Zanoni, E., Phosphors for LED-based light sources: Thermal properties and reliability issues, Microelectron. Reliab., 2012, 52(9-10), 2164–2167
[68] Anani M., Abid H., Chama Z., Mathieu C., Sayede A. and Khelifa B., InxGa1−xN refractive index calculations, Microelectron. J., 2007, 38(2), 262–266
[69] Narendran N., Gu Y., Freyssinier-Nova J. P. and Zhu Y., Extracting phosphor-scattered photons to improve white LED efficiency, Phys. Status Solidi, 2005 (a), 202(6), R60–R62
[70] Yamada K., Imai Y., Ishii K., Optical simulation of light source devices composed of blue LEDs and YAG phosphor, J. Light. Vis. Environ. 27 (2) (2003) 70–74
[71] Chen K.-J., Chen H.-C., Lin C.-C., Wang C.-H., Yeh C.-C., Tsai H.-H., Chien S.-H., Shih M.-H., Kuo H.-C., An investigation of the optical analysis in white light-emitting diodes with conformal and remote phosphor structure, J. Disp. Technol., 2003, 9 (11), 915
[72] Akhavan J., Koh E., Waring S. and Kronfli E., Effect of UV and thermal radiation on polyNIMMO, Polymer, 2001, 42(18), 7711–7718
[73] Tan C.M., Singh P, Zhao W. and Kuo H.-C., Physical limitations of phosphor layer thickness and concentration for white LEDs, Sci. Rep., 2018, 8(1), 2452
[74] Ley R., Chan L., Shapturenka P., Wong M., Denbaars S., Gordon M., Strain relaxation of InGaN/GaN multi-quantum well light emitters via nanopatterning, Opt. Express, 2019, 27, 30081
[75] Mataki H., Yamaki S. and Fukui T. Nanostructured Organic/Inorganic Composites as Transparent Materials for Optical Components, Jpn. J. Appl. Phys., 2014, 43(8B), 5819–5823.
[76] Ikesue A., Kinoshita T., Kamata K., and Yoshida K., Fabrication and Optical Properties of High-Performance Polycrystalline Nd:YAG Ceramics for Solid-State Lasers, J. Am. Ceram. Soc., 1995, 78(4), 1033–1040
[77] Kasuya R., Kawano A., Isobe T., Kuma H., and Katano J., Characteristic optical properties of transparent color conversion film prepared from YAG:Ce^{3+} nanoparticles, Appl. Phys. Lett., 2007, 91(11), 111916
[78] Park H. K., Oh J. H., and Rag Do Y., Toward scatter-free phosphors in white phosphor-converted light-emitting diodes, Opt. Express, 2012, 20(9), 10218
[79] Kubrin R., Nanophosphor Coatings: Technology and Applications, Opportunities and Challenges, KONA Powder and Particle Journal, 2014, 31(0), 22–52
[80] Wang F., Wang J. and Liu X., Direct evidence of a surface quenching effect on size-dependent luminescence of up-conversion nanoparticles, Angew. Chem., Int. Ed., 2010, 49, 7456–7460
[81] Revaux A., Gestion de la lumière dans des couches luminescentes nanostructurées: application aux diodes blanches, PhD thesis, Ecole Polytechnique X, 2011

[82] Zhao Y., Fu H., Wang G. and Nakamura S., Toward ultimate efficiency : progress and prospects on planar and 3D nanostructured nonpolar and semipolar InGaN light-emitting diodes, Adv. Opt. Photonics, 2018, 10 (1) 246-308
[83] Murai S., Sato T., Yao S., Kamakura R., Fujita K. and Tanaka K., Fabrication of cerium-doped yttrium aluminum garnet thin films by a mist CVD method, J. Lumin. 2016, 170, 808–811
[84] Dejene F.B., Structural and luminescence properties of yellow $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ thin-film phosphors prepared by pulsed laser deposition, Appl. Phys. A Mater. Sci. Process., 2016, 122, 1–5
[85] Hess N.J., Maupin G.D., Chick L.A., Sunberg D.S., McCreedy D.E. and Armstrong T.R., Synthesis and crystallization of yttrium-aluminium garnet and related compounds, J. Mater. Sci., 1994, 29, 1873–1878
[86] Shi S. and Wang J., Combustion synthesis of Eu^{3+} activated $Y_3Al_5O_{12}$ phosphor nanoparticles, J. Alloys Compd., 2001, 327, 82–86
[87] Upasani M., Butey B. and Moharil S.V., Intensity improvement of YAG:Ce,Gd phosphor, AIP Conf. Proc., 2019, 2104, 020010
[88] Chen T.M., Chen S.C and Yu, C.J., Preparation and Characterization of Garnet Phosphor Nanoparticles Derived from Oxalate Coprecipitation, J. Solid State Chem., 1999, 144, 437–441
[89] Chiang C.C., Tsai M.S., Hsiao C.S. and Hon M.H., Synthesis of YAG:Ce phosphor via different aluminum sources and precipitation processes, J. Alloys Compd., 2006, 416, 265–269
[90] Kumar S.A. and Senthilselvan J., Effect of calcination temperatures on Green luminescence of Ce:YAG nanophosphor prepared by modified co-precipitation method, AIP Conf. Proc., 2017, 1832, 1–4
[91] Boukerika A., Guerbous L. and Brihi N., Ce-doped YAG phosphors prepared via sol-gel method: Effect of some modular parameters, J. Alloys Compd., 2014, 61, 383–388
[92] Kareiva A., Aqueous sol-gel synthesis methods for the preparation of garnet crystal structure compounds. Medziagotyra, 2011, 17, 428–437
[93] Belyakov A.V. and Kulikov N.A., Production of nanopowders of yttrium-aluminum garnet by the Pechini method, Refract. Ind. Ceram., 2011, 52, 61–62
[94] Inoue M., Otsu H., Kominami H. and Inui T., Synthesis of Yttrium Aluminum Garnet by the Glycothermal Method, J. Am. Ceram. Soc., 1991, 74, 1452–1454
[95] Nyman M., Shea-Rohwer L.E., Martin J.E. and Provencio P., Nano-YAG:Ce mechanisms of growth and epoxy-encapsulation, Chem. Mater., 2009, 21, 1536–1542
[96] Dantelle G., Testemale D., Homeyer E., Cantarano A., Kodjikian S., Dujardin C., Hazemann J.L., Ibanez A., A new solvothermal method for the synthesis of size-controlled YAG:Ce single-nanocrystals, RSC Adv., 2018, 8, 26857–26870
[97] Fu Y.P., Wen S.B. and Hsu C.S., Preparation and characterization of $Y_3Al_5O_{12}$:Ce and Y_2O_3:Eu phosphors powders by combustion process, J. Alloys Compd., 2008, 458, 318–322
[98] Wu H., Yang C., Zhang Z. and Tang Y., Photoluminescence and thermoluminescence of Ce^{3+} incorporated $Y_3Al_5O_{12}$ synthesized by rapid combustion, Optik., 2016, 127, 1368-1371
[99] Gupta K.V.K., Muley A., Yadav P., Joshi C.P. and Moharil S.V., Combustion synthesis of YAG:Ce and related phosphors, Appl. Phys. B Lasers Opt., 2011, 105, 479–484
[100] Yang Z., Li X., Yang Y. and Li X., The influence of Ce^{3+} doping concentration on luminescence of $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ phosphors synthesized by combustion method, ICO20 Illum. Radiation, Color Technol., 2006 6033:60330N
[101] Sawala N.S., Palan C.B., Chauhan A.O. and Omanwar S.K., Photoluminescence properties of mixed fuel combustion synthesized Ce^{3+} ions doped $Y_3Al_5O_{12}$ phosphor, Optik (Stuttg)., 2016, 127, 5120–5123
[102] Abd H.R., Hassan Z., Ahmed N.M., Abdullah Almessiere M., Omar A.F., Alsultany F.H., Sabah F.A. and Shuhada Osman U., Effect of annealing time of YAG:Ce^{3+} phosphor on white light chromaticity values, J. Electron. Mater., 2018, 47, 1638-1646
[103] Dhadade I.H., Moharil S.V., Dhoble S.J. and Rahangdale S.R., One step combustion synthesis and thermoluminescence in $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$, AIP Conf. Proc., 2016, 1728, 3–7
[104] Haranath D., Chander H., Sharma P. and Singh S., Enhanced luminescence of $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ nanophosphor for white light-emitting diodes, Appl. Phys. Lett., 2006, 89, 173118
[105] Abd H.R., Hassan Z, Ahmed N.M., Omar A.F., Alsultany F.H. and Yusof Y., Laser-induced solution combustion of nano-Y2.96Al5O12:0.04Ce phosphors and their fluorescent properties for white light conversion, J. Alloys Cmpd., 2017, 711, 42-50
[106] Abd, H.R. Hassan Z., Ahmed N.M., Alsultany F.H. and Omar A.F., Ce-doped YAG phosphor powder synthesized via microwave combustion and its application for white LED, Opt. Eng., 2019, 58, 027110
[107] Yuan F. and Ryu H., Ce-doped YAG phosphor powders prepared by co-precipitation and heterogeneous precipitation, Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol., 2004, 107, 14–18
[108] Zhang K., Liu H.Z., Wu Y.T. and Bin Hu W., Co-precipitation synthesis and luminescence behavior of Ce-doped yttrium aluminum garnet (YAG:Ce) phosphor: The effect of precipitant, J. Alloys Compd., 2008, 453, 265–270

[109] Caponetti E., Saladino M.L., Chillura Martino D., Pedone L., Enzo S., Russu S., Bettinelli M. and Speghini A., Luminescence properties of neodymium-doped yttrium aluminium garnet obtained by the Co-precipitation method combined with the mechanical process, Solid State Phenom., 2005 106, 7–16
[110] Tong S., Lu T. and Guo W., Synthesis of YAG powder by alcohol-water co-precipitation method, Matter. Lett., 2007, 61, 4287-4289
[111] Wang L., Zhao F., Zhang M., Hou T., Li Z., Pan C. and Huang H., Preparation and photoluminescence properties of YAG:Ce^{3+} phosphors by a series of amines assisted co-precipitation method, J. Alloys Cmpd., 2016 661, 148-154
[112] Qiu Q., Huang M., Zheng W., Xuan C., Wan Y., Zhang B., Luo Z. and Lv W., Impact of molar ratio of total metal ions to precipitant on YAG:Ce nanophosphors synthesized by reverse titration coprecipitation, Ceram. Int., 2017, 43, 8730–8734
[113] Tian F., Chen C., Liu Y., Liu Q., Ivanov M., Wang Q., Jiang N., Chen H., Yang Z., Xie T. and Li J., Fabrication of Nd:YAG transparent ceramics from co-precipitated powders by vacuum pre-sintering and HIP post-treatment, Opt. Mater., 2020, 101, 109728
[114] Zhang Y. and Yu H., Synthesis of YAG powders by the co-precipitation method, Ceram. Int., 2009, 35, 2077-2081
[115] Que M., Que W., Zhou T., Shao J. and Kong L., Enhanced photoluminescence property of sulfate ions modified YAG:Ce^{3+} phosphor by co-precipitation method, J. Rare Earths, 2017, 35, 217–222
[116] Ji C., Gao Q., Dai P., Shen L., Zhang X. and Bao N., Synthesis of high quality Ce:YAG nanopowders by graphene oxide nanosheet-assisted co-precipitation method, J. Rare Earths., 2018 36, 130–134
[117] Li X and Wang W., Preparation of uniformly dispersed YAG ultrafine powders by co-precipitation method with SDS treatment, Powder Technol., 2009, 196, 26-29
[118] Wang J, Zheng S, Zeng R, Dou S. and Sun X., Microwave synthesis of homogeneous YAG nanopowder leading to a transparent ceramic, J. Amer. Ceram. Soc., 2009, 92, 1217-1223
[119] Si W., Ding C. and Ding S., Synthesis and characterization of YAG nanoparticles by ultrasound-assisted and ultrasound-microwave-assisted alkoxide hydrolysis precipitation methods, J. Nanomater., 2014, 2014, 1-8
[120] Gaiser H.F., Kuzmanoski A. and Feldmann C., $Y_3Al_5O_{12}$:Ce nanoparticles made by ionic-liquid assisted particle formation and LiCl-matrix-treated crystallization, RSC Advances., 2019, 9, 10195
[121] Veith M., Mathur S., Kareiva A., Jilavi M., Zimmer M. and Huch V., Low temperature synthesis of nanocrystalline $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) and Ce-doped $Y_3Al_5O_{12}$ via different sol-gel methods, J. Mater. Chem., 1999, 9, 3069-3079
[122] Devi K., Choudhary R., Satsangi A.K. and Gupta R.K., Sol-gel Synthesis and Characterisation of Nanocrystalline Yttrium Aluminum Garnet Nanopowder, Def. Sci. J., 2008, 58, 545–549
[123] Zhang Y., Qiao X., Wan J., Wu L.A., Chen B. and Fan X., Facile synthesis of monodisperse YAG:Ce^{3+} microspheres with high quantum yield via an epoxide-driven sol-gel route, J. Mater. Chem. C, 2017, 5, 8952–8957
[124] Boukerika A., Guerbous L. and Belamri M., Effect of different annealing atmospheres on the structural and luminescence properties of Ce^{3+}-doped YAG phosphors synthesized by sol-gel method, Optik (Stuttg)., 2016, 127, 5235–5239
[125] Sundarakannan B. and Kottaisamy M., Sol-gel derived flux assisted synthesis of fine particles YAG:Ce^{3+} phosphor for remote phosphor converted white light emitting diodes, Mater. Res. Bull., 2016, 74, 485–490
[126] Singlard M., Rémondière F., Oriol S., Fiore G., Vieille B., Vardelle M. and Rossignol S., Sol-gel synthesis of yttrium aluminum garnet (YAG): effects of the precursor nature and concentration on the crystallization, J. Sol-Gel Sci. Technol., 2018, 87, 496-503
[127] Murai S., Verschuuren M.A., Lozano G., Pirruccio G., Koenderink A.F. and Rivas J.G., Enhanced absorption and emission of $Y_3Al_5O_{12}$:Ce^{3+} thin layers prepared by epoxide-catalyzed sol-gel method, Opt. Mater. Express., 2012, 2, 1111
[128] He X., Liu X., Li R., Yang B., Yu K., Zeng M. and Yu R., Effects of local structure of Ce^{3+} ions on luminescent properties of $Y_3Al_5O_{12}$:Ce nanoparticles, Sci. Rep., 2016, 6, 22238
[129] Zhang K., Hu W., Li J., Tang Y. and Liu H., Matrix induced synthesis of $Y_3Al_5O_{12}$:Ce phosphor through the Pechini method, Int. J. Mater. Res., 2009, 100, 238–242
[130] Hassanzadeh-Tabrizi S.A., Synthesis and luminescence properties of YAG:Ce nanopowder prepared by the Pechini method, Adv. Powder Technol., 2012, 23, 324–327
[131] Zych E., Walasek A. and Szemik-Hojniak A., Variation of emission color of $Y_3Al_5O_{12}$:Ce induced by thermal treatment at reducing atmosphere, J. Alloys Compd., 2008, 451, 582–585
[132] Mamonova D.V., Kolesnikov I.E., Manshina A.A., Mikhailov M.D. and Smirnov V.M., Modified Pechini method for the synthesis of weakly-agglomerated nanocrystalline yttrium aluminum garnet (YAG) powders, Mater. Chem. Phys., 2017, 189, 245–251
[133] Danks A.E., Hall S.R. and Schnepp Z., The evolution of 'sol-gel' chemistry as a technique for materials synthesis, Mater. Horizons, 2016, 3, 91–112

[134] Kasuya R., Isobe T. and Kuma H., Glycothermal synthesis and photoluminescence of YAG:Ce^{3+} nanophosphors, J. Alloys Compd., 2006, 408–412, 820–823
[135] Kamiyama Y., Hiroshima T., Isobe T., Koizuka T. and Takashima S., Photostability of YAG:Ce^{3+} Nanophosphors Synthesized by Glycothermal Method, J. Electrochem. Soc., 2010, 157, J149-J154
[136] Ramanujam P., Vaidhyanathan B., Binner J.G.P., Ghanizadeh S. and Spacie C., Solvothermal nanoYAG synthesis: Mechanism and particle growth kinetics, J. Supercrit. Fluids., 2016, 107, 433–440
[137] Vorsthove M. and Kynast U., Efficiency issues in Ce^{3+} doped YAG nanocrystals, Mater. Res. Bull., 2011, 46, 1761–1765
[138] Kasuya R., Isobe T., Kuma H. and Katano J., Photoluminescence enhancement of PEG-modified YAG:Ce^{3+} nanocrystal phosphor prepared by glycothermal method, J. Phys. Chem. B, 2005, 109, 22126–22130
[139] Isobe T., Low-temperature wet chemical syntheses of nanocrystal phosphors with surface modification and their characterization, Phys. Status Sol. (a), 2006, 203, 2686-2693
[140] Asakura R., Isobe T., Kurokawa K., Aizawa H. and Ohkubo M., Tagging of avidin immobilized beads with biotinylated YAG:Ce3+ nanocrystal phosphor, Anal. Bioanal. Chem., 2006, 386, 1641–1647
[141] Revaux A., Dantelle G., George N., Seshadri R., Gacoin T. and Boilot J.P., A protected annealing strategy to enhanced light emission and photostability of YAG:Ce nanoparticle-based films, Nanoscale, 2011, 3, 2015–2022
[142] Odziomek M., Chaput F., Lerouge F., Sitarz M. and Parola, S., Highly luminescent YAG:Ce ultra-small nanocrystals, from stable dispersions to thin films, J. Mater. Chem. C, 2017, 5, 12561–12570
[143] Iwasaki F. and Iwasaki H., Historical review of quartz crystal growth, J. Cryst. Growth, 2002, 237-9, 820-827
[144] Inoue M., Glycothermal synthesis of metal oxides, J. Phys.: Condens. Matter, 2004, 16(14), S1291–S1303
[145] Inoue M., Nishikawa T. and Inui T., Glycothermal synthesis of rare earth iron garnets, J. Mater. Res., 1998, 13(04), 856–860
[146] Iwamoto S. and Inoue M., Solvothermal Synthesis of Inorganic Materials and Their Performance as Catalysts, J. Japan Petroleum Institute, 2008, 51, (3), 143-156
[147] LaMer V.K. and Dinegar R.H., Theory, production and mechanism of formtation of monodispersed hydrosols, J. Am. Ceram. Soc., 1950, 72, 11, 4847-4854
[148] Polte, J., Fundamental growth principles of colloidal metal nanoparticles – a new perspective, Cryst. Eng. Comm., 2015, 17, 6809-6830
[149] Thanh N. T. K., Maclean N., Mahiddine S., Mechanisms of nucleation and growth of nanoparticles in solution, Chem. Rev., 2014, 114, 7610-7630
[150] Hosokawa S., Tanaka Y., Iwamoto S. and Inoue M., Defect structure of rare earth aluminium garnets obtained by the glycothermal method, J. Alloys Compd., 2008, 451, 309–313
[151] Dantelle G., Salaün M., Bruyère R., Kodjikian S. and Ibanez A., Luminescent coatings prepared from optimized YAG:Ce nanoparticles, Thin Solid Films, 2017, 643,36–42
[152] Zheng H., Duan G., Li Y., Yang S., Xu X. and Cai W., Blue Luminescence of ZnO Nanoparticles Based on Non- Equilibrium Processes: Defect Origins and Emission Controls, Adv. Funct. Mater., 2010, 20, 561–572
[153] Masenelli B., Mollet O., Boisron O., Canut B., Ledoux G., Bluet J.-M., Melinon P., Dujardin C. and Huant S., YAG:Ce nanoparticle lightsources, Nanotechnology, 2013, 24, 165703
[154] Lyberis A., Patriarche G., Vivien D. and Mortier M., Origin of light scattering in ytterbium doped calcium fluoride transparent ceramic for high power lasers, J. Eur. Ceram. Soc., 2011, 21(9), 1619–1630
[155] Ohyama J., Zhu C., Saito G., Haga M., Nomura T., Sakaguchi N. and Akiyama T., Combustion synthesis of YAG:Ce phosphors via the thermite reaction of aluminum, J. Rare Earths, 2018, 36(3), 248–256
[156] Borlaf M., Kubrin R., Aseev V., Petrov A. Y., Nikonorov N. and Graule T., Deep submicrometer YAG:Ce phosphor particles with high photoluminescent quantum yield prepared by flame spray synthesis, J. Am. Ceram. Soc., 2017, 100(8), 3784–3793
[157] Song L., Dong Y., Shao Q. and Jiang J., Preparation of Y3Al5O12:Ce nanophosphors using salt microemulsion method and their luminescent properties, J. Mater. Sci., 2018, 53(21), 15196–15203
[158] Wuister S. F., de Mello Donegá C. and Meijerink A., Efficient energy transfer between nanocrystalline YAG:Ce and TRITC, Phys. Chem. Chem. Phys., 2004, 6(8), 1633–1636
[159] Purwanto A., Wang W-N., Ogi T., Lenggoro I. W., Tanabe E. and Okuyama K., High luminance YAG:Ce nanoparticles fabricated from urea added aqueous precursor by flame process, J. All. Comp., 2008, 463, 1-2, 350-357
[160] Zhao Y., Zhang X., Yan D., Zhu G., Liang C., Yang X., Xu H. and Yu A., Optical performances of mono-dispersed spherical YAG:Ce3+ nano-phosphor achieved by one-pot synthesis, J. Am. Ceram. Soc., 2017, 101(5), 1801–1805
[161] Pradal N., Chadeyron G., Potdevin A., Deschamps J. and Mahiou R., Elaboration and optimization of Ce-doped Y3Al5O12 nanopowder dispersions, J. Eur. Ceram. Soc., 2013, 33(10), 1935-1945

[162] Bachmann V., Ronda C. and Meijerink A., Temperature quenching of yellow Ce3+ luminescence in YAG:Ce, Chem. Mater., 2009, 21, 2077-2084
[163] Waetzig K., Kunzer M., Kinski I., Influence of sample thickness and concentration of Ce dopant on the optical properties of YAG:Ce ceramic phosphors for white LEDs, J. Mat. Res., 2014, 29, 19, 2318-2324
[164] Potdevin A., Chadeyron G., Briois V. and Mahiou R., Structural, morphological and scintillation properties of Ce3+-doped Y3Al5O12 powders and films elaborated by the sol–gel process, Mater. Chem. Phys., 2011, 130 (1-2), 500–506
[165] Testemale D., Argoud R., Geaymond O. and Hazemann J.-L., High pressure/high temperature cell for X-ray absorption and scattering techniques, Rev. Sci. Instrum., 2005, 76, 043905.
[166] Sugimoto T., Monodispersed Particles, Elsevier, Amsterdam, 2001
[167] Thanh N.T.K., Maclean N. and Mahiddine S., Mechanisms of Nucleation and Growth of Nanoparticles in Solution, Chem. Rev., 2014, 114, 7610–7630
[168] Hunter S.E., Ehrenberger C.E. and Savage P.E., Kinetics and Mechanism of Tetrahydrofuran Synthesis via 1,4-Butanediol Dehydration in High-Temperature Water, J. Org. Chem., 2006, 71, 6229–6239
[169] Bourns A.N., The vapour-phase dehydration of butanediols, PhD thesis, McGill University, 1944
[170] Inoue M., Nishikawa T., Kominami H. and Inui T., Reactions of rare earth acetate hydrates in glycols at high temperatures, J. Mater. Sci., 2000, 35, 1541 – 1547
[171] Inoue M., Kominami H. and lnui T., Thermal Reaction of Aluminum Alkoxide in Glycols, J. Am. Ceram. Soc., 1990, 73, 1100-1102
[172] Le Bail A., Whole pattern decomposition methods and applications: a retrospection, Powder Diffr., 2012, 20, 316–326
[173] https://www.ill.eu/sites/fullprof/
[174] Guilliatt I. F. and Brett N. H., Variations in the lattice constant of calcium oxide, J Mater. Sci., 1970, 5 (7), 615–617
[175] Vegard, L., Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome. Zeitschrift Für Physik, 1921, 5(1), 17–26
[176] Denton A.R., and Ashcroft N. W., Vegard's law. Physical Review A, 1991, 43 (6), 3161–3164
[177] Shannon R.D., Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, Acta Crystallographica Section A, 1976, 32 (5), 751–767
[178] Shen W., Dong X., Zhu Y., Chen H. and Shi J., Mesoporous CeO2 and Cuo-loaded mesoporous CeO2: synthesis, characterization, and CO catalytic oxidation property, Micropor. Mesopor. Mat., 2005, 85, 1-2, 157-162
[179] Kang Y.C., Lenggoro I.W., Park S. B. and Okuyama K., YAG:Ce phosphor particles prepared by ultrasonic spray pyrolysis, Mater. Res. Bull., 2000, 35 (5), 789–798
[180] Saladino M.L., Caponetti E., Martino D.C., Enzo S. and Ibba G., Effect of the dopant selection (Er, Eu, Nd or Ce) and its quantity on the formation of yttrium aluminum garnet nanopowders, Opt. Mater., 2008, 31 (2), 261–267
[181] Latha P., Prakash K. and Karuthapandian S., Effective Photodegradation of CR & MO dyes by morphologically controlled Cerium oxide nanocubes under visible light Illumination, Optik, 2018, 154, 242–250
[182] Arjoca S., Víllora E. G., Inomata D., Aoki K., Sugahara Y. and Shimamura K., Temperature dependence of Ce:YAG single-crystal phosphors for high-brightness white LEDs/LDs, Mater. Res. Express, 2015, 2 (5), 055503
[183] Zhao G., Zeng X., Xu J., Xu Y. and Zhou Y., Characteristics of large-sized Ce:YAG scintillation crystal grown by temperature gradient technique, J. Cryst. Growth, 2003, 253(1-4), 290–296
[184] Friedrich J., von Ammon W. and Müller G., Czochralski Growth of Silicon Crystals, Handbook of Crystal Growth, 2015, 45–104
[185] German R., Sintering: From Empirical Observations to Scientific Principles Butterworth-Heinemann, Oxford, 2014
[186] Tomiki T., Akamine H., Gushiken M., Kinjoh Y., Miyazato M., Miyazato T., Toyokawa N., Hiraoka M., Hirata N., Ganaha Y. and Futemma T., Ce3+ Centres in Y3Al5O12(YAG) Single Crystals, J. Phys. Soc. Jpn, 1991, 60(7), 2437–2445.
[187] Noto V.D., Münchow V., Vittadello M., Collet J.C. and Lavina S., Synthesis and characterization of lithium and magnesium complexes based on [EDTA][PEG400]2 and [EDTA]3[PEG400]7, Macromol. Chem. Phys., 2002, 203 (9) 1211-1227
[188] Xia G., Zhou S., Zhang J. and Xu J., Structural and optical properties of YAG:Ce3+ phosphors by sol–gel combustion method, J. Cryst. Growth, 2005, 279(3-4), 357–362
[189] Boyer D., Bertrand-Chadeyron G. and Mahiou R., Structural and optical characterizations of YAG:Eu3+ elaborated by the sol–gel process, Opt. Mater., 2004, 26(2), 101–105
[190] Fadlalla H.M.H., Tang C.C., Elssfah E.M., Zhang J., Ammar E., Lin J. and Ding X.X., Synthesis and characterization of photoluminescent cerium-doped yttrium aluminum garnet, Mater. Res. Bull., 2008, 43(12), 3457–3462
[191] Warren W.L., Vanheusden K., Rodriguez M.A., Seager C.H., Tallant D.R., Rack P.D., Holloway P.H., Wagner B.K., Summers C.J. and Yocom P.N., Luminescence, absorption, and site symmetry of Ce activated SrGa2S4 phosphors, Appl. Phys. Lett., 1997, 70(4), 478–480

[192] Potdevin A., Chadeyron G., Boyer D. and Mahiou R., Sol-gel based YAG:Ce3+ powders for applications in LED devices, Phys. Status Solidi (c), 2007, 4(1), 65–69
[193] Byun H.-J., Song W.-S., Kim Y.-S. and Yang H., Solvothermally grown Ce3+-doped Y3Al5O12colloidal nanocrystals: spectral variations and white LED characteristics, J. Phys. D: Appl. Phys., 2010, 43(19), 195401
[194] Pan Y., Wu M. and Su Q., Tailored photoluminescence of YAG:Ce phosphor through various methods, J. Phys. Chem. Solids, 2004, 65(5), 845–850
[195] Harazono T., Adachi R., Shimomura Y. and Watanabe T., Firing temperature dependence of Eu diffusion in Eu-Y2O2S studied by 89Y MAS NMR, Phys. Chem. Chem. Phys., 2001, 3(14), 2943–2948
[196] Xu M.M., Zhang Z.J., Zhu J.J., Zhao J. T. and Chen X.Y., Solvothermal synthesis and luminescence properties of yttrium aluminum garnet monodispersed crystallites with well-developed faces, J. Phys. Chem. C., 2014, 118(46), 27000–27009
[197] Chewpraditkul W., Swiderski L., Moszynski M., Szczesniak T., Syntfeld-Kazuch A., Wanarak C. and Limsuwan P., Comparative studies of Lu3Al5O12:Ce and Y3Al5O12:Ce scintillators for gamma-ray detection, Phys. Status Solidi (a), 2009, 206(11), 2599–2605
[198] Zhang K., Hu W., Wu Y. and Liu H., Photoluminescence investigations of (Y1−xLnx)3Al5O12: Ce (Ln3+ = Gd3+, La3+) nanophosphors, Phys. B: Cond. Matter., 2008, 403(10–11), 1678–1681
[199] Asakura R., Isobe T., Kurokawa K., Takagi T., Aizawa H. and Ohkubo M., Effects of citric acid additive on photoluminescence properties of YAG:Ce3+ nanoparticles synthesized by glycothermal reaction, J. Lumin., 2007, 127(2), 416–422
[200] Dantelle G., Calderón-Villajos R., Zaldo C., Cascales C. and Gacoin T., Nanoparticulate Coatings with Efficient Up-Conversion Properties, ACS Appl. Mater. Interfaces, 2014, 6(24), 22483–22489
[201] Meltzer R.S., Feofilov S.P., Tissue B. and Yuan, H. B., Dependence of fluorescence lifetimes ofY2O3:Eu3+nanoparticles on the surrounding medium, Phys. Rev. B, 1999, 60(20), R14012–R14015.
[202] Nakamura H., Shinozaki K., Okumura T., Nomura K. and Akai T., Massive red shift of Ce3+ in Y3Al5O12 incorporating super-high content of Ce, RSC Adv., 2020, 10(21), 12535–12546.
[203] Sato T., Hamada Y., Sumikawa M., Araki S. and Yamamoto H., Solubility of Oxygen in Organic Solvents and Calculation of the Hansen Solubility Parameters of Oxygen, Ind. Eng. Chem. Res., 2014, 53(49), 19331–19337
[204] Jadżyn J., Czechowski G. and Stefaniak T., Viscosity of a Series of 1,2-Alkanediols, J. Chem. Eng. Data, 2002, 47(4), 978–979
[205] Lech T., Czechowski G. and Jadżyn J., Viscosity of the Series of 1,n-Alkanediols, J. Chem. Eng. Data, 2001, 46(3), 725–727
[206] Cheméo, https://www.chemeo.com, consulté le 22/07/2020
[207] Winstein S., Allred E., Heck R. and Glick R., Neighboring methoxyl participation in solvolytic nucleophilic substitution, Tetrahedron, 1958, 3(1), 1–13
[208] Organic Chemistry, 4.4 Stability of Cycloalcanes – Ring Strain, https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Organic_Chemistry/Map%3A_Organic_Chemistry_(McMurry)/04%3A_Organic_Compounds-_Cycloalkanes_and_their_Stereochemistry/4.04%3A_Stability_of_Cycloalkanes_-_Ring_Strain, consulté le 10/07/2020
[209] Cantarano A., Testemale D., de Sousa Nobre S., Potdevin A., Bruyère R., Barbara A., Hazemann J.-L., Ibanez A. and Dantelle G., Twofold advantage of gas bubbling for the advanced solvothermal preparation of efficient YAG:Ce nanophosphors, J. Mater. Chem. C, 2020, 8, 9382-9390
[210] Tella M., Auffan M., Brousset L., Morel E., Proux O., Chanéac C., Angeletti B., Pailles C., Artells E., Santaella C., Rose J., Thiéry A. and Bottero J.-Y., Chronic dosing of a simulated pond ecosystem in indoor aquatic mesocosms: fate and transport of CeO2 nanoparticles, Environ. Sci. Nano, 2015, 2, 653–663
[211] Cafun J.-D., Kvashnina K. O., Casals E., Puntes V.F. and Glatzel P., Absence of Ce3+ Sites in Chemically Active Colloidal Ceria Nanoparticles, ACS Nano, 2013, 7(12), 10726–10732
[212] Guo D., Ma B., Zhao L., Qiu J., Liu W., Sang Y., Claverie J., Liu H., Bright YAG:Ce Nanorod Phosphors Prepared via a Partial Wet Chemical Route and Biolabeling Applications, ACS Appl. Mater., 2016, 8, 11990-11997
[213] Battino R. and Clever H.L., The Solubility of Gases in Liquids, Chem. Rev., 1966, 66(4), 395–463
[214] Water Structure and Science, Nanobubbles (ultrafine bubbles), http://www1.lsbu.ac.uk/water/nanobubble.html, consulté le 20/03/2020
[215] Kobayashi H., Maeda S., Kashiwa M. and Fujita T., Measurements of ultrafine bubbles using different types of particle size measuring instruments, Int. Conf. Optical Particle Characterization (OPC 2014)
[216] Lynch J., Zhuang J., Wang T., LaMontagne D., Wu H. and Cao Y.C., Gas-Bubble Effects on the Formation of Colloidal Iron Oxide Nanocrystals, J. Am. Chem. Soc., 2011, 133, 12664–12674
[217] Fatemi N., Dong Z., Van Gerven T., and Kuhn S., Micro-bubbles as heterogeneous nucleation sites for crystallization in continuous microfluidic devices, Langmuir, 2019, 35, 60−69

[218] Kordylla A., Krawczyk T., Tumakaka F., Schembecker G., Modeling ultrasound-induced nucleation during cooling crystallization, Chem. Eng. Sci., 2009, 64 1635-1642
[219] Guo Z., Jones A.G., Hao H., Patel B., and Li N., Effect of ultrasound on the heterogeneous nucleation of BaSO4 during reactive crystallization, J. Appl. Phys., 2007, 101, 054907
[220] Oropeza F.E. and Egdell R.G., Control of valence states in Rh-doped TiO2 by Sb co-doping: A study by high resolution X-ray photoemission spectroscopy, Chem. Phys. Lett., 2011, 515(4-6), 249–253
[221] Dantelle G., Boulon G., Guyot Y., Testemale D., Guzik M., Kurosawa S., Kamada K. and Yoshikawa A., Research of efficient fast scintillators. Evidence and XANES characterization of Ce 4+ in Ce 3+ , Mg 2+ -co-doped Gd 3 Al 2 Ga 3 O 12 garnet crystals, Phys. Status Solidi (b), 2020, 257(8) 1900510
[222] Dakin J.P. and Brown R.G.W., Handbook of Optoelectronics, 2017, volume 1
[223] Liu Z., Liu S., Wang K. and Luo X., Status and prospects for phosphor-based white LED packaging, Front. of Optoelectron. in China, 2009, 2(2), 119–140
[224] Hussell C.P. and Emerson D.T., Phosphor distribution in LED lamps using centrifugal force, 2007, EP2071636B1
[225] Nguyen H.K.N., Minh T.H.Q., Van H.V., Tran P., Nguyen T.N. and Voznak M., Improving optical performance of multi-chip white LEDs by bi-layers remote-packaging phosphors, J. Optoelectron. Adv. M., 2018, 20(3-4) 93-97
[226] Ouderkirk A.J. and Gabriel N.T., Phosphor reflector assembly for remote phosphor LED device, 2015, 9028083
[227] Revaux A., Dantelle G., Decanini D., Haghiri-Gosnet A.-M., Gacoin T. and Boilot J.-P., Synthesis of YAG:Ce/TiO2 nanocomposite films, Opt. Mater., 2011, 33(7), 1124–1127
[228] Zhang R., Wang B., Zhu W., Li C. and Wang H., Preparation and luminescent performances of transparent screen-printed Ce3+:Y3Al5O12 phosphors-in-glass thick films for remote white LEDs, J. Alloy Compd, 2017, 720, 340–344
[229] Zhou Y., Chen D., Tian W. and Ji Z., Impact of Eu3+Dopants on Optical Spectroscopy of Ce3+: Y3Al5O12-Embedded Transparent Glass-Ceramics, J. Am. Ceram. Soc., 2015, 98(8), 2445–2450
[230] Huang J., Hu X., Shen J., Wu D., Yin C., Xiang R., Yang C., Liang X. and Xiang W., Facile synthesis of a thermally stable Ce3+:Y3Al5O12phosphor-in-glass for white LEDs, Cryst Eng Comm, 2015, 17(37), 7079–7085
[231] Bai J., Wang Q. and Wang T., Characterization of InGaN-based nanorod light emitting diodes with different indium compositions, J. Appl. Phys., 2012, 111(11), 113103.
[232] Zhang X.-M., Lu M.-Y., Zhang Y., Chen L.-J. and Wang Z. L., Fabrication of a High-Brightness Blue-Light-Emitting Diode Using a ZnO-Nanowire Array Grown on p-GaN Thin Film, Adv. Mater., 2009, 21(27), 2767–2770
[233] Li C.-K., Yang H.-C., Hsu T.-C., Shen Y.-J., Liu A.-S. and Wu Y.-R., Three dimensional numerical study on the efficiency of a core-shell InGaN/GaN multiple quantum well nanowire light-emitting diodes, J. Appl. Phys., 2013, 113(18), 183104
[234] Ma X., Li X., Li J., Genevois C., Ma B., Etienne A., Wan C., Véron E., Peng Z. and Allix M., Pressureless glass crystallization of transparent yttrium aluminum garnet-based nanoceramics, Nat. Comm., 2018, 9(1)
[235] Fedyk R., Hreniak D., Łojkowski W., Stręk W., Matysiak H., Grzanka E., Gierlotka S. and Mazur P., Method of preparation and structural properties of transparent YAG nanoceramics, Opt. Mater., 2007, 29(10), 1252–1257.
[236] Phadke P. and Chawla S., Sui Generis Cerulean Fluorescence from YAG:Ce by Selective Plasmonic Mode Coupling with Silver Nanorods, Plasmonics, 2015, 11(2), 395–402
[237] Li Y. and Almeida R.M., Preparation and optical properties of sol–gel derived thick YAG:Ce3+ phosphor film, Opt. Mater., 2012, 34(7), 1148–1154
[238] Revaux A., Dantelle G., Brinkley S., Matioli E., Weisbuch C., Boilot J.-P. and Gacoin T., YAG:Ce nanoparticle based converter layer for white LEDs, Nanoengineering: Fabrication, Properties, Optics, and Devices VIII, 2011
[239] Bera D., Maslov S., Qian L., Yoo J.S. and Holloway P.H., Optimization of the Yellow Phosphor Concentration and Layer Thickness for Down-Conversion of Blue to White Light, J. Disp. Technol., 2010, 6(12), 645–651
[240] Burgin J., Jubera V., Debeda H., Glorieux B., Garcia A., Lucat C., Screen-printed phosphor coatings for white LED emission,.J. Mater. Sci., 2011, 46, 2235-2241
[241] Li Y. and Almeida R.M., Preparation and optical properties of sol–gel derived thick YAG:Ce3+ phosphor film, Opt. Mater., 2012, 34(7), 1148–1154
[242] Chao W.-H., Wu R.-J., Tsai C.-S. and Wu T.-B., Surface plasmon-enhanced emission from Ag-coated Ce doped Y3Al5O12 thin films phosphor capped with a dielectric layer of SiO2, J. Appl. Phys., 2010, 107(1), 013101
[243] Cho K. G., Kumar D., Lee D.G., Jones S.L., Holloway P.H. and Singh R.K., Improved luminescence properties of pulsed laser deposited Eu:Y2O3thin films on diamond coated silicon substrates, Appl. Phys. Lett., 1997, 71(23), 3335–3337

[244] Fellows N., Masui H., Diana F., Denbaars S.P., Nakamura S., Enhancement of Luminous Efficacy by Random Patterning of Phosphor Matrix, J. Light & Vis. Env., 2008, 32, 111-114
[245] Chen S. and Kwok H.S., Light extraction from organic light-emitting diodes for lighting applications by sand-blasting substrates, Opt. Express, 2009, 18(1), 37-42
[246] Mont F.W., Kim J.K., Schubert M.F., Schubert E.F. and Siegel R.W., High-refractive-index TiO2-nanoparticle-loaded encapsulants for light-emitting diodes, J. Appl. Phys., 2008, 103(8), 083120
[247] Hussain T., Zhong L., Danesh M., Ye H., Liang Z., Xiao D. Qiu C.-W., Lou C., Chi L. and Jiang L., Enabling low amounts of YAG:Ce3+ to convert blue into white light with plasmonic Au nanoparticles, Nanoscale, 2015, 7(23), 10350–10356
[248] Kushlyk M., Tsiumra V., Zhydachevskyy Y., Haiduchok V., Syvorotka I.I., Sugak D. and Suchocki A., Enhancement of the YAG:Ce,Yb down-conversion emission by plasmon resonance in Ag nanoparticles, J. Alloy. Compd., 2019, 804, 202–212
[249] Baillot R. and Deshayes Y., Reliability Investigation of LED Devices for Public Light Applications, 2017
[250] Acton Q.A., Silicon Compounds—Advances in Research and Application, 2013
[251] Jiang P. and McFarland M.J., Large-scale fabrication of water-size colloidal crystals, macroporous polymers and nanocomposites by spin-coating, J. Am. Chem. Soc., 2004, 126, 13778-13786
[252] Chan L.W., Morse D.E. and Gordon M.J., Moth eye-inspired anti-reflective surfaces for improved IR optical systems & visible LEDs fabricated with colloidal lithography and etching, Bioinspiration & Biomimetics, 2018, 13(4), 041001
[253] Gonzalez F.L., Chan L., Berry A., Morse D. and Gordon M.J., Simple colloidal lithography method to fabricate large-area moth-eye antireflective structures on Si, Ge, and GaAs for IR applications, J. Vac. Sci. Technol. B, 2014, 32 51213
[254] Wang Q., Bai J., Gong Y.P. and Wang T., Influence of strain relaxation on the optical properties of InGaN/GaN multiple quantum wells nanorods, J. Phys. D Appl. Phys., 2011, 44, 395102
[255] Jia C., Yu T., Feng X., Wang K. and Zhang G., Performance improvement of GaN-based near-UV LEDs with InGaN/AlGaN superlattices strain relief layer and AlGaN barrier, Superlattices and Microstructures, 2016, 97, 417–423
[256] Li Y., Wang W., Huang L., Zheng Y., Li X., Tang X., Xie W., Chen X. and Li G., High-performance vertical GaN-based near-ultraviolet light-emitting diodes on Si substrates, J. Mat. Chem C, 2018, 6(42) 11255-11260
[257] Consonni V., Sarigiannidou E., Appert E., Bocheux A., Guillemin S., Donatini F., Robin I.-C., Kioseoglou J. and Robaut F., Selective area growth of well-ordered ZnO nanowire arrays with controllable polarity, ACS Nano, 2014, 8, 5, 4761-4770
[258] Lim J.-H., Kang C.-K., Kim K.-K., Park I.-K., Hwang D.-K. and Park S.-J., UV Electroluminescence Emission from ZnO Light-Emitting Diodes Grown by High-Temperature Radiofrequency Sputtering, Adv. Mater., 2006, 18(20), 2720–2724
[259] Gillooly J. F., Brown J. H., West G.B., Savage V.M. and Charnov E. L., Effects of Size and Temperature on Metabolic Rate, Science, 2001, 293 (5538) 2248-2251
[260] Del Rosal B., Ximendes E., Rocha U., and Jaque D., In Vivo Luminescence Nanothermometry: from Materials to Applications, Adv. Optical Mater., 2016, 5(1), 1600508
[261] Hemmer E., Acosta-Mora P., Méndez-Ramos J., and Fischer S., Optical nanoprobes for biomedical applications: shining a light on upconverting and near-infrared emitting nanoparticles for imaging, thermal sensing, and photodynamic therapy, J. Mater. Chem. B, 2017, 5, 4365
[262] Stark A.M., and Way S., The use of thermovision in the detection of early breast cancer, Cancer, 1974, 33 : 1664-1670
[263] Guidotti R., Reinhardt F. W. and Odinek J., Overview of high-temperature batteries for geothermal and oil/gas borehole power sources, J. Power Sources, 2004, 136, 257–262
[264] Kalinichev A. A., Kurochkin M. A., Golyeva E. V., Kurochkin A. V., Lähderanta E., Mikhailov M. D., and Kolesnikov I. E., Near-infrared emitting $YVO_4:Nd^{3+}$ nanoparticles for high sensitive fluorescence thermometry, J. Lumin., 2018, 195, 61–66
[265] Erdi Y.E., Limits of tumor detectability in nuclear medecine and PET. Mol Imaging Radionucl Ther., 2012, 21(1) 23-28
[266] Wilms G., Guffens M., Gryspeerdt S., Bosmans H., Maaly M., Boulanger T., Van Hoe L., Marchal G. and Baert A. Spiral CT of intracranial aneurysms: Correlation with digital subtraction and magnetic resonance angiography. Neuroradiology, 1996, 38(S1), S20–S25
[267] Huff T. B., Tong L., Zhao Y., Hansen M. N., Cheng J.-X. and Wei A., Hyperthermic effects of gold nanorods on tumor cells Nanomedicine, 2007, 2, 125–132
[268] Marciniak L., Bednarkiewicz A., Drabik J., Trejgis K. and Strek W., Optimization of highly sensitive $YAG:Cr^{3+}$, Nd^{3+} nanocrystal-based luminescent thermometer operating in an optical window of biological tissues, Phys. Chem. Chem. Phys., 2017, 19, 7343–7351

[269] Jaque D. and Jacinto C., Luminescent nanoprobes for thermal bio-sensing: Towards controlled photo-thermal therapies, J. Lumin., 2016, 169, 394–399
[270] Brites C.D.S., Lima P.P., Silva N.J.O., Millán A., Amaral V.S., Palacio F., and Carlos L.D., Thermometry at the nanoscale, Nanoscale, 2012, 4(16), 4799
[271] Wang X., Wolfbeis O. S., and Meier R. J., Luminescent probes and sensors for temperature, Chem. Soc. Rev., 2013, 42(19), 7834
[272] Jaque D., and Vetrone F. Luminescence nanothermometry, Nanoscale, 2012, 4(15), 4301
[273] Cubeddu R., Comelli D., D'Andrea C., Taroni P. and Valentini G., Time-resolved fluorescence imaging in biology and medicine, J. Phys. D: Appl. Phys., 2002, 35(9), R61–R76
[274] Lakowicz J. R., Szmacinski H., Nowaczyk K. and Johnson M.L., Fluorescence lifetime imaging of free and protein-bound NADH, Proceedings of the National Academy of Sciences, 1992, 89(4), 1271–1275
[275] Getz M. N., Nilsen O., and Hansen P.-A., Sensors for optical thermometry based on luminescence from layered YVO_4: Ln^{3+} (Ln = Nd, Sm, Eu, Dy, Ho, Er, Tm, Yb) thin films made by atomic layer deposition, Sci. Rep., 2019, 9(1)
[276] Collins S. F., Baxter G. W. and Wade S. A., Comparison of fluorescence-based temperature sensor schemes: Theoretical analysis and experimental validation, J. Appl. Phys., 1998, 84, 4649
[277] Cadiau A., Brites, C. D. S., Costa P. M. F. J., Ferreira R. A. S., Rocha J., and Carlos L. D.,Ratiometric Nanothermometer Based on an Emissive Ln^{3+}-Organic Framework, ACS Nano, 2013, 7(8), 7213–7218
[278] Liu J., Zhang H., Selopal G. S., Sun S., Zhao H., and Rosei F., Visible and Near-Infrared, Multi-Parametric, Ultrasensitive Nanothermometer Based on Dual-Emission Colloidal Quantum Dots, ACS Photonics., 2019, 6, 10, 2479-2486
[279] Wu Y., Liu J., Ma J., Liu Y., Wang Y. and Wu D., Ratiometric Nanothermometer Based on Rhodamine Dye-Incorporated F127-Melamine-Formaldehyde Polymer Nanoparticle: Preparation, Characterization, Wide-Range Temperature Sensing, and Precise Intracellular Thermometry, ACS Appl. Mater. Interfaces, 2016, 8(23), 14396–14405
[280] Childs P. R. N., Greenwood J.R. and Long C.A., Review of temperature measurement, Rev. Sci. Instrum., 2000, 71, 2959–2978
[281] Chambers M. D. and Clarke D.R., Doped Oxides for High-Temperature Luminescence and Lifetime Thermometry, Annu. Rev. Mater. Res., 2009, 39, 325–359
[282] Sandell J.L. and Zhu T.C., A review of *in-vivo* optical properties of human tissues and its impact on PDT, J. Biophotonics, 2011, 4, 773-787
[283] del Rosal B., Villa I., Jaque D. and Sanz-Rodriguez F., In vivo autofluorescence in the biological windows: the role of pigmentation, J Biophotonics, 2016, 9, 1059-1067
[284] Weissleder R., A clearer vision for *in vivo* imaging, Nat Biotechnol, 2001, 19, 316-317
[285] Bashkatov A., Genina E., Kochubey V. and Tuchin V., Optical properties of human skin, subcutaneous and mucous tissues in the wavelength range from 400 to 2000nm, J Phys D : Appl Phys, 2005, 38, 2543
[286] Hemmer E., Benayas A., Légaré F., and Vetrone F, Exploiting the biological windows: current perspectives on fluorescent bioprobes emitting above 1000 nm, Nanoscale Horizons, 2016, 1(3), 168–184
[287] Wang R., Li X., Zhou L., Zhang F., Epitaxial Seeded Growth of Rare-Earth Nanocrystals with Efficient 800 nm Near-Infrared to 1525 nm Short-Wavelength Infrared Downconversion Photoluminescence for In Vivo Bioimaging, Angew. Chem., 2014, 126, 12282 –12286
[288] Wang F. and Liu X., Multicolor Tuning of Lanthanide-Doped Nanoparticles by Single Wavelength Excitation, Acc. Chem. Res., 2014, 47 (4)
[289] Maestro L. M., Rodriguez E. M., Vetrone F., Naccache R., Ramirez H. L., Jaque D., Capobianco J.A. and Garcıa Sole J., Nanoparticles for highly efficient multiphoton fluorescence bioimaging, Opt. Express, 2010, 18, 23544–23553
[290] Wang Y.-F., Liu G.-Y., Sun L.-D., Xiao J.-W., Zhou J.-C., and Yan C.-H., Nd^{3+}-Sensitized Upconversion Nanophosphors: Efficient In Vivo Bioimaging Probes with Minimized Heating Effect, ACS Nano, 2013, 7(8), 7200–7206
[291] Benayas A., del Rosal B., Pérez-Delgado A., Santacruz-Gómez K., Jaque D., Hirata G. A., and Vetrone F., Nd:YAG Near-Infrared Luminescent Nanothermometers, Adv. Opt. Mater., 2015, 3(5), 687–694
[292] Kolesnikov I.E., Golyeva E.V., Kurochkin M.A., Lähderanta E., and Mikhailov M.D., Nd^{3+}-doped YVO_4 nanoparticles for luminescence nanothermometry in the first and second biological windows, Sensors and Actuators B: Chemical, 2016, 235, 287–293
[293] Tejeda E. M., Arámburo M., Vargas E., Contreras O.E. and Hirata G.A., Novel bifunctional Nd:YAG/Fe_3O^4 nanocomposite as nanothermometer/nanoheater for potential biomedical applications, J. Phys. D: Appl Phys., 2018, 51(40), 40LT01
[294] Tiwari S. P., Maurya S. K., Yadav R. S., Kumar A., Kumar V., Joubert M.-F. and Swart H.C., Future prospects of fluoride based upconversion nanoparticles for emerging applications in biomedical and energy harvesting, J. Vac. Sci. Technol. B, 2018, 36(6), 060801

[295] Ledoux G., Joubert M. F. and Mishra S., Photonic & Electronic Properties of Fluoride Materials, ed. A. Tressaud and K. Poeppelmeir, Elsevier, 2016, 35–64
[296] Lisjak D., Plohl O., Vidmar J., Majaron B., and Ponikvar-Svet M., Dissolution Mechanism of Upconverting AYF_4:Yb,Tm (A = Na or K) Nanoparticles in Aqueous Media, Langmuir, 2016, 32(32), 8222–8229
[297] Plohl O., Kraft M., Kovač J., Belec B., Ponikvar-Svet M., Würth C., Lisjak D. and Resch-Genger U., Optically Detected Degradation of $NaYF_4$:Yb,Tm-Based Upconversion Nanoparticles in Phosphate Buffered Saline Solution, Langmuir, 2017, 33(2), 553–560
[298] Lisjak D., Plohl O., Ponikvar-Sveta M. and Majarona B., Dissolution of upconverting fluoride nanoparticles in aqueous suspensions, RSC Adv., 2015, 5, 27393
[299] Brites C. D. S., Millan A. and Carlos L. D., Handbook of the Physics and Chemistry of Rare-earth, 2016, vol. 49, 339–427
[300] Balabhadra S., Debasu M.L., Brites C.D.S., Rocha J. and Carlos L.D., Implementing luminescence thermometry at 1.3 µm using $(GdNd)_2O_3$ nanoparticles, J. Lumin., 2016, 180, 25–30
[301] Carrasco E., del Rosal B., Sanz-Rodríguez F., de la Fuente Á. J., Gonzalez P. H., Rocha U., Kumar K.U., Jacinto C., Solé J.G. and Jaque D., Intratumoral Thermal Reading During Photo-Thermal Therapy by Multifunctional Fluorescent Nanoparticles, Adv. Funct. Mater., 2014, 25(4), 615–626
[302] Wawrzynczyk D., Bednarkiewicz A., Nyk M., Strek W. and Samoc M., Neodymium(iii) doped fluoride nanoparticles as non-contact optical temperature sensors, Nanoscale, 2012, 4(22), 6959-6961
[303] Cortelletti P., Facciotti C., Cantarelli I.X., Canton P., Quintanilla M., Vetrone F., Speghini A., Pedroni M., Nd3+ Activated CaF2 Nanoparticles as Colloidal Nanothermometers in the Biological Window, 2017, Opt. Mater., 68, 29-34
[304] León-Luis S. F., Monteseguro V., Rodríguez-Mendoza U. R., Rathaiah M., Venkatramu V., Lozano-Gorrín A.D., Valiente R., Munoz A. and Lavín V., Optical nanothermometer based on the calibration of the Stokes and upconverted green emissions of Er3+ ions in Y3Ga5O12 nano-garnets, RSC Adv., 2014, 4(101), 57691–57701
[305] Lozano-Gorrín A. D., Rodríguez-Mendoza U. R., Venkatramu V., Monteseguro V., Hernández-Rodríguez M.A., Martín I.R. and Lavín V., Lanthanide-doped Y3Ga5O12 garnets for nanoheating and nanothermometry in the first biological window, Opt. Mater., 2018, 84, 46–51
[306] Marciniak L., Prorok K., Francés-Soriano L., Pérez-Prieto J. and Bednarkiewicz A., A broadening temperature sensitivity range with a core–shell YbEr@YbNd double ratiometric optical nanothermometer, Nanoscale, 2016, 8(9), 5037–5042.
[307] Ximendes E.C., Rocha U., Kumar K.U., Jacinto C. and Jaque D., LaF3 core/shell nanoparticles for subcutaneous heating and thermal sensing in the second biological-window, Appl. Phys. Lett.,2016, 108(25) 25103
[308] Mialon G., Türkcan S., Dantelle G., Collins D., Hadjipanayi M., Taylor R.A., Gacoin T., Alexandrou A., Boilot J.P., High upconversion efficiency of YVO4:Yb,Er nanoparticles in water down to the single-particle level, J. Phys. Chem. C, 2010, 114 (51) 22449-22454
[309] Devys L., Dantelle G., Laurita G., Homeyer E., Gautier-Luneau I., Dujardin C., Seshadri R. and Gacoin T., A strategy to increase phosphor brightness: Application with Ce 3+ -doped Gd3Sc2Al3O12, J. Lumin., 2017, 190, 62–68.
[310] Dantelle G., Matulionyte M., Testemale D., Cantarano A., Ibanez A. and Vetrone F., Nd3+ doped Gd3Sc2Al5O12 nanoparticles: towards efficient nanoprobes for temperature sensing, Phys. Chem. Chem. Phys., 2019, 21, 11132-11141
[311] Xu Y.-N., Ching W.Y. and Brickeen B.K., Electronic structure and bonding in garnet crystals Gd3Sc2Ga3O12, Gd3Sc2Al3O12, and Gd3Ga3O12 compared toY3Al3O12, Phys. Rev. B, 2000 61(3), 1817–1824
[312] Lutts G.B., Denisov A.L., Zharikov E.V., Zagumennyi A.I., Kozlikin S.N., Lavrishchev S.V. and Samoylova S.A., GSAG and YSAG: a study on isomorphism and crystal growth, Opt. Quantum Electron., 1990, 22(S1), S269–S281
[313] Seltzer M.D., Gruber J.B., Hills M.E., Quarles G.J. and Morrison C.A., Multisite optical spectra and energy levels of trivalent thulium ions in yttrium scandium gallium garnet, J. Appl. Phys., 1993, 74(4), 2821–2829
[314] Anedda A., Carbonaro C.M., Chiriu D., Ricci P.C., Aburish-Hmidat M., Guerini M., Lorrai P.G. and Fortin E., Compositional Tuning of Photoluminescence Properties in Nd-Doped YAG–YSGG Mixed Structures, IEEE J. Quantum Electron., 2006, 42(6), 563–569
[315] Savchuk O., Carvajal J.J., De la Cruz L.G., Haro-González P., Aguiló M. and Díaz F., Luminescence thermometry and imaging in the second biological window at high penetration depth with Nd:KGd(WO4)2 nanoparticles, J. Mat. Chem. C, 2016, 4(31), 7397–7405
[316] Quintanilla M., Zhang Y. and Liz-Marzán L.M., Subtissue Plasmonic Heating Monitored with CaF2:Nd3+,Y3+ Nanothermometers in the Second Biological Window, Chem. Mater., 2018, 30(8), 2819–2828
[317] Marciniak Ł., Bednarkiewicz A., Hreniak D. and Strek W., The influence of Nd3+ concentration and alkali ions on the sensitivity of non-contact temperature measurements in ALaP4O12:Nd3+ (A = Li, K, Na, Rb) nanocrystalline luminescent thermometers, J. Mat. Chem. C, 2016, 4(47), 11284–11290

[318] Rocha U., Jacinto C., Kumar K.U., López F.J., Bravo D., Solé J.G. and Jaque D., Real-time deep-tissue thermal sensing with sub-degree resolution by thermally improved Nd3+:LaF3 multifunctional nanoparticles, J. Lumin., 2016, 175, 149–157
[319] Dong B., Wang J., Sun J., Xu S., Bai X., Jiang Z., Xia L., Sun L. and Song H., Non-photobleaching YAG:Ce nanoparticles for optical imaging with blue excitation, RSC Adv., 2012, 2, 3897–3905
[320] Sengar P., Juárez P., Verdugo-Meza A., Arellano D.L., Jain A., Chauhan K., Hirata G.A. and Fournier P.G.J., Development of a functionalized UV-emitting nanocomposite for the treatment of cancer using indirect photodynamic therapy, J. Nanobiotechnol., 2018, 16(19)
[321] Gérardin C., Sanson N., Bouyer F., Fajula F., Putaux J.-L., Joanicot M. and Chopin T., Highly Stable Metal Hydrous Oxide Colloids by Inorganic Polycondensation in Suspension, Angew. Chem., Int. Ed., 2003, 42, 3681-3685
[322] Bouyer F., Sanson N., Destarac M., Gérardin C., Hydrophilic block copolymer-directed growth of lanthanum hydroxide nanoparticles, New J. Chem., 2006, 30, 399 – 408
[323] Layrac G., Destarac M., Gerardin C. and Tichit D., Highly Stable Layered Double Hydroxide Colloids: A Direct Aqueous Synthesis Route from Hybrid Polyion Complex Micelles, Langmuir, 2014, 30 (32) 9663-9671
[324] Layrac G., Harrisson S., Destarac M., Gérardin C. and Tichit D., Comprehensive study of the formation of stable colloids of Cu Al layered double hydroxide assisted by double hydrophilic block copolymers, Appl. Clay Sci., 2020, 193, 105673
[325] Tarasov K., Houssein D., Destarac M., Marcotte N., Gérardin C. and Tichit D., Stable aqueous colloids of ZnS quantum dots prepared using double hydrophilic block copolymer, New J. Chem., 2013, 37, 508-514
[326] Devoisselle J.M., Begu S., Bertorelle F., Gerardin C. and Drogoz A., Composition vaccinale comprenant des nanoparticules hybrides d'aluminium et de copolymère hydrosoluble, WO2013104873A1, 2013
[327] Boudier A., Aubert-Pouessel A., Louis-Plence P., Gérardin C., Jorgensen C., Devoisselle J.M. and Bégu S., The control of dendritic cell maturation by pH sensitive polyion complex micelles, Biomaterials, 2009, 30, 2, 233-241
[328] Cantarano A., Yao J., Matulionyte M., Lifante J., Benayas A., Ortgies D., Vetrone F., Ibanez A., Gérardin C., Jaque D. and Dantelle G., Autofluorescence-free in vivo imaging using polymer-stabilized Nd3+-doped YAG nanoparticles, (submitted)
[329] Sanson N., Bouyer F., Gérardin C. and In M., Nanoassemblies formed from hydrophilic block copolymers and multivalent ions, Phys. Chem. Chem. Phys., 2004, 6, 1463 – 1466
[330] Sanson N., Bouyer F., Destarac M., In M. and Gérardin C., Hybrid Polyion Complex Micelles Formed from Double Hydrophilic Block Copolymers and Multivalent Metal Ions: size control and nanostructure, Langmuir, 2012, 28, 3773-3782
[331] Sanson N., Putaux J.-L., Destarac M., Gérardin C. and Fajula F., Hybrid organic-inorganic colloids with a core-corona structure: a transmission electron microscopy investigation, Macromolecular Symposia, 2005, 226, 279-288
[332] Bashir S., Teo Y.Y., Naeem S., Ramesh S. and Ramesh K., pH responsive N-succinyl chitosan/Poly (acrylamide-co-acrylic acid) hydrogels and *in vitro* release of 5-fluorouracil, PLoS One, 2017, 12(7), e0179250.
[333] Coates J., Interpretation of Infrared Spectra: A Practical Approach. In: Meyers, R.A., Ed., Encyclopedia of Analytical Chemistry, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 2000, 10881-10882
[334] Xi J., Ding M., Dai J., Pan Y., Chen D. and Ji Z., Comparison of upconversion luminescent properties and temperature sensing behaviors of β-NaYF4:Yb3+/Er3+ nano/microcrystals prepared by various synthetic methods, J. Mater. Sci-Mater. El., 2016, 27, 8254–8270
[335] Dong B., Hu R.N., Cao B.S., Li Z.P., He, Y.Y. Zhang Z.Y. and Wolfbeis O.S., Size dependence of the upconverted luminescence of NaYF4:Er,Yb microspheres for use in ratiometric thermometry, Phys. Chem. Chem. Phys., 2014, 16, 20009-20012
[336] Dong D., Qiyue L., Yan S., Jiang D.J., Thermal sensitivity and stability of NaYF4:Yb3+, Er3+ upconversion nanowires, nanorods and nanoplates, Mater. Lett., 2013, 110, 233-236
[337] Wang X., Kong X., Yu Y., Sun Y. and Zhang H., Effect of Annealing on Upconversion Luminescence of ZnO:Er3+ Nanocrystals and High Thermal Sensitivity, J. Phys. Chem. C, 2007, 111(41) 15119–15124
[338] Del Rosal B. and Benayas A., Strategies to Overcome Autofluorescence in Nanoprobe-Driven In Vivo Fluorescence Imaging, Small Methods, 2018, 2, 1800075
[339] Ortgies D.H. and Rodriguez E.M., Near Infrared-Emitting Bioprobes for low autofluorescence Imaging Techniques, Near Infrared-Emitting Nanoparticles for Biomedical Applications, 2020, 199-229
[340] Iparraguirre I., Azkargorta J., Balda R., Venkata Krishnaiah K., Jayasankar C.K., Al-Saleh M. and Fernández J., Spontaneous and stimulated emission spectroscopy of a Nd3+-doped phosphate glass under wavelength selective pumping, Opt. Express, 2011, 19(20), 19442
[341] Del Rosal B., Pérez-Delgado A., Misiak M., Bednarkiewicz A., Vanetsev A.S., Orlovskii Y., Jovanović D.J., Dramićanin M.D., Rocha U., Kumar K.U., Jacinto C., Navarro E., Rodríguez E.M., Pedroni M., Speghini A.,

Hirata G.A., Martín I.R. and Jaque D., Neodymium-doped nanoparticles for infrared fluorescence bioimaging: The role of the host, J. Appl. Phys., 2015, 118, 143104
[342] Hreniak D., Strek W. and Mazur P., Preparation, spectroscopy and morphology of Nd:YAG nanostructures, Mater. Sc. 2002, 20(2), 39-45
[343] Martínez Maestro L., Haro-González P., del Rosal B., Ramiro J., Caamaño A.J., Carrasco E., Juarranz A., Sanz-Rodríguez F., García Soléa J. and Jaque D., Heating efficiency of multi-walled carbon nanotubes in the first and second biological windows. Nanoscale, 2013, 5, 7882
[344] Vo-Dihn T., Stokes D.L., Wabuyele M.B., Martin M.E., Song J.M., Jagannathan, R., Michaud E., Lee R.J. and Pan X., A hyperspectral imaging system for in vivo optical diagnostics, IEEE Eng. Med. Biol., 2004, 23(5), 40–49
[345] Lifante J., del Rosal B., Chaves-Coira I., Fernández N., Jaque D.and Ximendes E., The near-infrared autofluorescence fingerprint of the brain, J. Biophotonics 2020, DOI: 10.1002/jbio.202000154
[346] Xi Y., Chang Z., Ye X., Huang H., Huang Y., Xiao Q. and Lin H., Ultra-small Nd3+-doped nanoparticles as nearinfrared luminescent biolabels of hemin in bacteria. Nanoscale, 2016, 8, 1288
[347] Warnant J., Reboul J., Aqil A., Cacciaguerra T., Jerome C. and Gerardin C., Nanostructured silica templated by double hydrophilic block copolymers with acomb-like architecture, Powder Technol., 2011, 208, 461–466
[348] Pokhrel M., Ray N., Kumar G.A. and Sardar D.K., Comparative studies of the spectroscopic properties of Nd3+: YAG nanocrystals, transparent ceramic and single crystal, Opt. Mater. Express, 2012, 2(3), 235
[349] Coda S., Thompson A.J., Kennedy G.T., Roche K.L., Ayaru L., Bansi D.S., Stamp G.W., Thillainayagam A.V., French P.M.W. and Dunsby C., Fluorescence lifetime spectroscopy of tissue autofluorescence in normal and diseased colon measured ex vivo using a fiber-optic probe, Biomed. Opt. Express, 2014, 5(2), 515
[350] Sharick J.T., Favreau P.F., Gillette A.A., Sdao S.M., Merrins M.J. and Skala M.C., Protein-bound NAD(P)H Lifetime is Sensitive to Multiple Fates of Glucose Carbon, Sci. Rep., 2018, 8(1) 5456
[351] Del Rosal B., Ortgies D.H., Fernández N., Sanz-Rodríguez F., Jaque D. and Martín Rodríguez E., Overcoming Autofluorescence: Long-Lifetime Infrared Nanoparticles for Time-Gated In Vivo Imaging, Adv. Mater., 2016, 28, 10188–10193
[352] Tan M., del Rosal B., Zhang Y., Martín Rodríguez E., Hu J., Zhou Z., Fan R., Ortgies D.H., Fernández N., Chaves-Coira I., Núñez Á., Jaque D. and Chen G., Rare-earth-doped fluoride nanoparticles with engineered long luminescence lifetime for time-gated in vivo optical imaging in the second biological window. Nanoscale, 2018, 10, 17771
[353] Xu J., Ueda J. and Tanabe S., Toward tunable and bright deep-red persistent luminescence of Cr3+ in garnets, J. Am. Ceram. Soc., 2017, 100(9), 4033–4044
[354] Dai Z., Boiko V., Grzeszkiewicz K., Saladino M. L., Li J. and Hreniak D., Effect of annealing treatment on the persistent luminescence of Y3Al2Ga3O12:Ce3+,Cr3+,Pr3+ ceramics, Opt. Mater., 2020, 105, 109888
[355] Mihóková E., Nikl M., Mareš J.A., Beitlerová A., Vedda A., Nejezchleb K., Blazek K. and D'Ambrosio C., Luminescence and scintillation properties of YAG:Ce single crystal and optical ceramics, J. Lumin., 2007, 126(1), 77–80
[356] Li G., Tian Y., Zhao Y. and Lin J., Recent progress in luminescence tuning of Ce^{3+} and Eu^{2+}-activated phosphors for pc-WLEDs, Chem. Soc. Rev., 2015, 44, 8688-8713
[357] Setlur A.A., Heward W.J., Hannah M.E. and Happek U., Incorporation of Si^{4+}–N^{3-} into Ce^{3+} -Doped Garnets for Warm White LED Phosphors, Chem. Mater., 2008, 20, 6277–6283
[358] Wako A.H., Dejene F.B. and Swart H.C., Effect of Ga^{3+} and Gd^{3+} ions substitution on the structural and optical properties of Ce^{3+}-doped yttrium aluminium garnet phosphor nanopowders, Luminescence, 2016, 31, 1313–1320
[359] Potdevin A., Chadeyron G., Boyer D., Caillier B. and Mahiou R., Sol–gel based YAG:Tb^{3+} or Eu^{3+} phosphors for application in lighting sources, J. Phys. D: Appl. Phys., 2005, 38, 3251–3260
[360] Yan X., Li W., Wang X. and Sunz K., Facile Synthesis of Ce^{3+}, Eu^{3+} Co-Doped YAG Nanophosphor for White Light-Emitting Diodes, J. Electrochem. Soc., 2012, 159 (2) H195-H200
[361] Li K. and Shen C., White LED based on nano-YAG:Ce^{3+}/YAG:Ce^{3+},Gd^{3+} hybrid phosphors, Optik., 2012, 123, 621– 623
[362] Haritha P., Martin I.R., Linganna K., Monteseguro V., Babu P., Leon-Luis S.F., Jayasankar C.K., Rodrıguez-Mendoza U.R., Lavin V. and Venkatramu V., Optimizing white light luminescence in Dy^{3+}-doped $Lu_3Ga_5O_{12}$ nano-garnets, J. Appl. Phys., 2014, 116, 174308
[363] Ali H. and Khedr M.A., Energy transfer between Ce and Sm co-doped YAG nanocrystals for white light emitting devices, Results in Phys., 2019, 12, 1777–1782
[364] Pamuluri H., Rathaiah M., Linganna K., Jayasankar C.K., Lavin V. and Venkatramu V., Role of Dy^{3+} - Sm^{3+} energy transfer in the tuning of warm to cold white light emission in Dy^{3+}/Sm^{3+} co-doped $Lu_3Ga_5O_{12}$ nano-garnets, New. J. Chem., 2018, 42, 1260-1270
[365] http://www.molbase.com/en/hnmr

[366] Fulmer G.R., Miller A.J.M., Sherden N.H., Gottlieb H.E., Nudelman A., Stoltz B.M., Bercaw J.E. and Goldberg K. I., NMR Chemical Shifts of Trace Impurities: Common Laboratory Solvents, Organics, and Gases in Deuterated Solvents Relevant to the Organometallic Chemist, Organometallics, 2010, 29(9), 2176–2179
[367] Abraham R.J. and Mobli M., Modelling 1H NMR Spectra of Organic Compounds: Theory, Applications and NMR Prediction Software, Wiley, Chichester, 2008, 369-380

Résumé

La génération de lumière blanche par LED est généralement obtenue par la combinaison d'une diode bleue et d'une couche de luminophores convertissant une partie de la lumière bleue en lumière jaune. La couche de luminophores est constituée de cristaux microniques de YAG:Ce^{3+} encapsulés dans une résine organique dont le vieillissement détériore les performances lumineuses des LED blanches. La taille des cristaux, supérieure aux longueurs d'onde impliquées, conduit à de la diffusion aléatoire entraînant des pertes d'énergie. Afin de diminuer ces pertes, de s'affranchir de la résine et de permettre le couplage des luminophores avec des LED nanostructurées, nous avons développé des nanocristaux de YAG:Ce^{3+} et proposé leur mise en forme sans liant.

Le développement d'une voie de synthèse solvothermale modifiée nous a permis, grâce à l'apport d'une pression externe initiale, d'élaborer de nanocristaux individuels, stables dans l'éthanol. La cristallinité de ces nanocristaux a été optimisée en modifiant le solvant de synthèse et en utilisant un protocole de bullage au sein de la solution de précurseurs qui, en déclenchant une étape de germination hétérogène, permet une phase de croissance plus longue et donc l'obtention de nanocristaux hautement cristallins. Cette stratégie a conduit à l'élaboration de nanocristaux à haut rendement interne : 52% pour des nanocristaux de 60 nm et 66% pour des cristaux de 200 nm. Ces nanocristaux ont été mis sous forme de couches d'une épaisseur contrôlée (dans la gamme 10 - 100 µm), sans ajout de liant, puis combinés à des LED bleues nanostructurées pour l'élaboration de diodes blanches.

De plus, en utilisant la voie de synthèse développée pour les nanocristaux de YAG :Ce^{3+}, très versatile, nous avons développé des nanocristaux de YAG:Nd^{3+} et de GSAG:Nd^{3+}, de très bonne qualité cristalline. Ces nanocristaux peuvent être stabilisés dans un milieu biologique grâce à un couplage avec des copolymères à blocs doublement hydrophiles et présentent une photoluminescence étroite dans les fenêtres de transparence des tissus biologiques, parfaitement adaptée à leur utilisation comme nanosondes pour l'imagerie *in vivo*. Enfin, ces nanocristaux nous ont permis d'effectuer des mesures de température à l'échelle nanométrique avec une sensibilité thermique relative de l'ordre de 0,2% K^{-1}.

Abstract

White LED lighting is usually achievable through the combination of a blue LED and a phosphor powder which converts part of the blue light into yellow light. The phosphor layer is typically made of micron-sized YAG:Ce^{3+} crystals encapsulated in an organic resin that does not age well in operating LEDs. The size of the crystals, much larger than the wavelengths involved, leads to uncontrolled scattering resulting in energy losses. In order to reduce these losses, to get rid of the organic resin and to allow the coupling of phosphors with nanostructured LEDs, we developed YAG:Ce^{3+} nanocrystals and proposed their binder-free shaping.

We developed a modified solvothermal synthesis route that, by applying an initial external pressure, allows the elaboration of individual nanocrystals, stable in ethanol. Their crystallinity was optimized by modifying the solvent and by the use of an original bubbling protocol which, by triggering a heterogeneous nucleation step, allows a longer growth step and thus an increased crystallinity. The resulting nanocrystals present high internal quantum yield: 52% for 60 nm nanocrystals and 66% for 200 nm nanocrystals. These nanocrystals were shaped as binder-free layers with a controlled thickness between 10 and 100 µm and coupled with blue nanostructured LEDs.

In addition, thanks to the versatility of this modified solvothermal route, we developed YAG:Nd^{3+} and GSAG:Nd^{3+} nanocrystals, with high crystal quality. Thanks to a stabilization with block copolymers, we obtained stable colloidal solutions in aqueous medium and showed their ability to be used as luminescent nanoprobes for *in vivo* bio-imaging. In addition, these nanocrystals can be used for nanothermometry, with a relative thermal sensibility of 0,2%.K^{-1}.