



HAL
open science

Revêtements nano-composites nanofils de ZnO/nanoparticules destinés à l'éclairage à LEDs et à la photocatalyse

Nehed Amara

► **To cite this version:**

Nehed Amara. Revêtements nano-composites nanofils de ZnO/nanoparticules destinés à l'éclairage à LEDs et à la photocatalyse. Matériaux. Université Clermont Auvergne [2017-2020]; Université de Sfax (Tunisie), 2020. Français. NNT : 2020CLFAC087 . tel-03670408

HAL Id: tel-03670408

<https://theses.hal.science/tel-03670408v1>

Submitted on 17 May 2022

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.

UNIVERSITE CLERMONT AUVERGNE

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES

FONDAMENTALES

En cotutelle avec l'UNIVERSITE de SFAX

THESE

présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR D'UNIVERSITE

Spécialité : Chimie des matériaux, nanomatériaux et procédés

Par **AMARA Nehed**

Ingénieure diplômée de l'Ecole Nationale des Ingénieurs de Sfax

**Revêtements nano-composites nanofils de
ZnO / nanoparticules destinés à l'éclairage à
LEDs ou à la photocatalyse**

Soutenue publiquement le 25 septembre 2020, devant la commission d'examen.

Rapporteurs : Mme Géraldine Dantelle, CR HDR, Institut Néel (Grenoble)

M. Radhouane Chtourou, PU, CRTEn (Tunisie)

Examineurs : Mme Geneviève CHADEYRON, PU, ICCF (SIGMA Clermont)

M. Mohamed Dammak, PU, Faculté des Sciences de Sfax (Tunisie)

Directeurs de thèse : Mme Audrey Potdevin, MCF HDR, ICCF (SIGMA Clermont)

M. Jamel Bouaziz, PU, ENIS (Tunisie)

Co-directeur de thèse : M. Michel Langlet, DR, LMGP, INP (Grenoble)

Invitées : Mme Noémie Perret, CR, IRCELYON (Lyon)

Mme Mouna MESSAOUD, MCF, Faculté des Sciences de Sfax (Tunisie)

Dédicaces

Dieu merci de m'avoir donné la force d'accomplir ce travail.

A cœur vaillant rien d'impossible

A conscience tranquille tout est accessible

Quand il y a la soif d'apprendre

Tout vient à point à qui sait attendre

Quand il y a le souci de réaliser un dessein

Tout devient facile pour arriver à nos fins

Malgré les obstacles qui s'opposent

En dépit des difficultés qui s'interposent

Les études sont avant tout

Notre unique et seul a tout

Ils représentent la lumière de notre existence

L'étoile brillante de notre réjouissance

Nous partons ivres d'un rêve héroïque et brutal

Espérant des lendemains épiques

Un avenir glorieux et magique

Souhaitant que le fruit de nos efforts fournis

Jour et nuit, nous mènera vers le bonheur fleuri

Aujourd'hui, ici rassemblés auprès des jurys,

Nous prions dieu que cette soutenance

Fera signe de persévérance

Et que nous serions enchantés

Par notre travail honoré

"Rien n'est petit pour un grand esprit"
Arthur Conan Doyle.

Je dédie ce travail de thèse :

**A ma très chère mère Najet* qui m'a toujours soutenue et encouragée durant toutes ces années d'études. Ta bienveillance me guide et ta présence à mes côtés (même pour les paperasses de visas) a toujours été ma source de force pour affronter les différents obstacles.

Quoique je fasse quoi que je dise, je ne saurai point te remercier comme il se doit pour les sacrifices que vous avez consentis pour mon instruction et mon bien être depuis ma naissance, durant mon enfance et même à l'âge adulte.

**A mon très cher père Rafik* qui n'a pas cessé de me conseiller, encourager et soutenir le long de mes études. Merci Papa pour tous vos efforts et sacrifices consentis pour mon éducation et mon bien être. Je suis très heureuse d'être parmi nous le jour de ma soutenance.

Puisse Dieu, le Très Haut, vous accorder beaucoup de santé et longue vie...

Mes chers parents, Votre fierté est une très grande récompense pour moi.

** A la précieuse personne de ma vie, mon cher mari Yassine* qui n'a pas cessé de m'encourager et qui a partagé avec moi tous les moments d'émotion lors de la réalisation de ce travail. Je te suis très reconnaissante. Merci pour ton amour, ta patience, ton soutien indéfectible et tes encouragements illimités.

Que dieu protège notre amour et qu'il nous donne bonheur et joie.

**A mes chères sœurs Wiem et Afef* qui ont partagé avec moi tous les moments d'émotion lors de la réalisation de ce travail. Elles m'ont chaleureusement supportée, encouragée tout au long de mon parcours. Merci mes chéries d'être toujours à côté de moi et de me procurer la joie durant les moments difficiles. Je vous adore mes deux perles.

**A mes chers beaux-frères Haythem et Karim* qui m'ont encouragée, conseillée et supportée le long de cette thèse. Vous êtes pour moi des frères sur qui je peux compter.

Merci mon cher confident et conseiller Haythem de m'avoir assistée dans les moments difficiles et m'avoir pris doucement par la main au cours des épreuves pénibles.

Mes chers Wiem et Haythem, j'aurais bien aimé que vous soyez présents avec nous. Mais vous serez toujours dans les prunelles de mes yeux et les artères de mon cœur.

**A mes amours Mahmoud, Assil, Adam, Nour et Mohamed* que j'aime infiniment.

Je vous souhaite une vie agréable et un avenir radieux avec plein de succès et de bonheur comme 'dada' mes anges.

**A ma belle-mère Souhaila* qui m'a accompagnée par ses prières, sa douceur, puisse Dieu lui prêter longue vie et beaucoup de santé et de bonheur.

*** A ma belle-sœur Fatma et ses enfants Mariem, Mohamed et Hamza**

***A mon oncle cher Mahmoud** qui m'a encouragée, aidée durant mes études durant mon enfance et m'apprit fructueusement la langue française.

Même si la mort nous a séparés, je pense toujours à toi.

J'aurais tant aimé que vous soyez présents. Que Dieu ait votre âme dans sa sainte miséricorde.

***A mon cher oncle Mohamed** qui m'a soutenue et encouragée énormément lors de la réalisation de ce travail. Merci de me dire toujours 'j'ai confiance en toi et ta volonté de réussir et tu pourras taper à ma porte pour toi elle est toujours ouverte'.

*** A ma tante Rafika** qui m'a toujours encouragée durant ce travail de thèse.

Que dieu vous accorde beaucoup de santé et longue vie

***A mes chers oncles, tantes, leurs époux et épouses**

***A mes cousins et cousines Mariem, Wael, Mohamed ,Farah, Soumaya, Mohamed, Marwa , Aymen.** Merci ma cousine **Emma** pour votre aide et surtout les documents de garant pour mon logement en France.

***A tous mes amis** qui m'ont toujours encouragée et à qui je souhaite plus de succès.

Nehed

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé dans trois laboratoires : l'Institut de Chimie de Clermont Ferrand (ICCF) et le Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique (LMGP) de Grenoble, et le Laboratoire de Chimie Industrielle (LCI) relevant de l'Ecole Nationale des Ingénieurs de Sfax. Je tiens à exprimer ma reconnaissance à ses directeurs pour m'avoir accueillie au sein de leurs laboratoires.

Je tiens à remercier très chaleureusement ma directrice de thèse, Madame Audrey Potdevin pour m'avoir accueillie au sein de la thématique ML. Je la remercie également pour m'avoir conseillée, encouragée et soutenue tout au long de cette thèse pluridisciplinaire et parfois complexe à gérer. Ta disponibilité et ta patience envers moi ont été incommensurables. Ta rigueur scientifique, ta perfection et ta pédagogie, m'ont guidée au cours de ce travail dans lequel tu m'as laissé une grande autonomie. Tu as également su me remotiver lors des moments difficiles et grâce à toi j'ai pu mener à bien ce travail de recherche. Je lui adresse toute ma gratitude et espère que cette thèse sera un remerciement suffisant au soutien et à la confiance sans cesse renouvelée dont elle a fait preuve à mon égard.

Je tiens à remercier ensuite mon directeur de thèse, Monsieur Jamel Bouaziz pour m'avoir encadrée durant ces années de thèse et m'avoir accueillie au sein de son équipe. Je le remercie encore une fois pour la confiance qu'il m'a témoignée en acceptant la direction scientifique de mes travaux, puis pour m'avoir guidée, encouragée et conseillée. J'ai appris à apprécier sa capacité et sa qualité humaine d'écoute et sa rigueur scientifique en travaillant à ses côtés. Soyez assuré de mon attachement et de ma profonde gratitude.

Je tiens ensuite à exprimer mes remerciements les plus sincères à Monsieur Michel Langlet pour m'avoir accueillie si chaleureusement au sein de son équipe CLeFS. Je lui suis également reconnaissante pour sa grande disponibilité, ainsi que pour ses exceptionnelles qualités pédagogiques et scientifiques. Pour tout cela, je te serai éternellement reconnaissante mon chef. Nos continues réunions et discussions autour de la petite table ont permis d'affiner ma réflexion et d'améliorer grandement ce travail de thèse.

J'adresse aussi mes remerciements à Madame Mouna MESSAOUD maître-assistante à l'Ecole Nationale d'Ingénieurs de Sfax, pour ses conseils avisés, ses encouragements, son soutien quotidien et tout ce que nous avons pu partager. Veuillez trouver ici l'expression de ma reconnaissance profonde et ma gratitude infinie.

Je remercie Madame Geneviève Chadeyron, professeur à l'ICCF pour son support scientifique et ses conseils judicieux et Monsieur David Riassetto, maître de conférences au LMGP pour la réalisation des clichés MEB des NFs de ZnO et son support scientifique.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur François Réveret, relevant de l'Institut Pascal à Clermont Ferrand pour la réalisation des mesures en photoluminescence ainsi que son support scientifique.

Je remercie aussi Anne Marie Gélinaud relevant de 2MaTECH à Clermont Ferrand et Christelle Blavignac relevant du CICS de nous avoir permis de réaliser de la Microscopie Electronique à Balayage.

Mes remerciements s'adressent également aux membres et à mes collègues de bureaux du LMGP à Grenoble et de l'ICCF à Clermont Ferrand, pour leurs accueils très chaleureux, leurs conseils et leurs soutiens scientifiques durant mes séjours. Je témoigne également ma sympathie aux personnels techniques et administratifs du laboratoire qui ont permis le bon déroulement de mon travail.

Je remercie aussi le Ministère des Affaires Etrangères et du Développement International Français pour son soutien financier au cours de l'année universitaire 2019/2020 (Programme Eiffel).

Que Monsieur Seleh Eddin Kammoun, professeur à l'Ecole Nationale des Ingénieurs de Sfax, trouve ici mes vifs sentiments de respect d'avoir bien voulu présider le jury de ma thèse.

Que Monsieur Radhouane Chtourou, professeur au Centre de Recherches et des Technologies de l'Energie et à Madame Géraldine Dentelle, chargée de recherche habilitée, soient également vivement remerciés pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'être les rapporteurs de cette thèse.

Je remercie encore Madame Geneviève Chadeyron mais également Monsieur Mohamed Dammak, Professeur à la Faculté des Sciences de Sfax et Madame Noémie Perret, chargée de recherche à IRCELYON pour l'honneur qu'il m'ont fait d'accepter d'être les examinateurs et invitée du présent travail.

Enfin la difficulté tient plutôt dans le fait de n'oublier personne dans mes remerciements. J'exprime toute ma gratitude envers les personnes dont les noms n'apparaîtraient pas dans cette page et qui m'ont aidé d'une manière ou d'une autre. Ils se reconnaîtront.

Merci à tous et pour tous

Table des Matières

Introduction générale	13
Chapitre I. : Etude bibliographique	19
A. Eclairage à LEDs.....	21
A.1/ Etat de l'art et problématiques	21
A.2/ Propriétés de la matrice YAG :Ce.....	30
B. Photocatalyse.....	33
B.1/ Généralités sur la photocatalyse hétérogène appliquée au traitement de polluants.....	33
B. 1/ a) Principe.....	33
B. 1/ b) Les photocatalyseurs	35
B. 1/ c) Les polluants.....	36
B.2/ Généralités sur le TiO ₂	37
B. 2/ a) Description des structures cristallines	37
B. 2/ b) Propriétés photocatalytiques	39
B.3/ Stratégies d'amélioration des propriétés photocatalytiques de TiO ₂	41
B.4/ Problématique du traitement des eaux usées	45
C. NFs de ZnO	46
C.1/ Généralités sur le ZnO.....	46
C. 1/ a) Propriétés structurales de ZnO	48
C. 1/ b) Différents types de défauts dans le ZnO	49
C. 1/ c) Techniques d'élaboration des nanofils de ZnO	50
C.2/ Apport des NFs de ZnO pour l'éclairage à LEDs	51
C.3/ Apport des NFs de ZnO pour la photocatalyse.....	54
D. Le procédé sol-gel	56
D.1/ Principe	56
D. 1/ a) Généralités.....	56
D. 1/ b) La transition "sol-gel"	59
D. 1/ c) Le séchage du gel	60

D. 1/ d) Paramètres influençant la cinétique des réactions.....	60
D.2/ Dépôt de couches minces par voie sol-gel	61
D. 2/ a) Spin-coating	63
D. 2/ b) Dip-coating	64
Chapitre II. Elaboration de matrices à base de NFs de ZnO.....	67
A. Revêtements pleine plaque de NFs	69
A.1/ Sol et films minces de ZnO par voie sol-gel	70
A.2/ Croissance des NFs de ZnO par synthèse hydrothermale	72
B. Réseaux de NFs auto-organisés.....	74
B.1/ La lithographie optique.....	74
B.2/ Résine photosensible de ZnO et croissance sélective des NFs.....	76
C. Mise au point du protocole de croissance sélective des NFs.....	77
C.1/ Procédure expérimentale	77
C.2/ Essais préliminaires.....	79
C.3/ Influence de la durée de rotation par spin-coating	81
C.4/ Robustesse du protocole	84
C.5/ Influence de la durée de croissance	86
D. Caractérisation des revêtements de NFs de ZnO.....	88
D.1/ Caractérisation structurale.....	88
D.2/ Photoluminescence.....	89
D.3/ Activité photocatalytique	90
E. Conclusion du chapitre	91
Chapitre III. Nanoparticules de TiO ₂ dopées et revêtements nanocomposites TiO ₂ / NFs de ZnO pour la photocatalyse.....	93
A. Introduction	95
B. Synthèse de nanomatériaux à base de TiO ₂ pour des suspensions	96
B.1/ Préparation des sols	96
B. 1/ a) Sol TiO ₂ non dopé	96
B. 1/ b) Sol TiO ₂ dopé.....	96

B.2/ Séchage supercritique.....	96
C. Elaboration d'un sol de TiO ₂ pour imprégnation des NFs de ZnO.....	97
D. Mesure de l'activité photocatalytique	98
D.1/ Mesures en suspension.....	98
D.2/ Mesures sur couches minces et revêtements de NFs.....	99
D.3/ Etude cinétique.....	100
E. Caractérisations des NPs de TiO ₂	101
E.1/ Diffraction des rayons X.....	101
E. 1/ a) Diffractogrammes de rayons X.....	101
E. 1/ b) Analyse des données	103
E.2/ Spectroscopie Raman.....	105
E. 2/ a) Spectres Raman	106
E. 2/ b) Analyse des données	107
E.3/ Spectrophotométrie UV-Visible	109
E.4/ Microscopie électronique à balayage.....	110
E.5/ Photoluminescence	112
E.6/ Caractérisations photocatalytiques des nanopoudres de TiO ₂ en suspension.....	112
E. 6/ a) Etude préliminaire avec des NPs de TiO ₂ pur	113
E. 6/ b) Effet du dopage	114
F. Activité photocatalytique des couches minces TiO ₂ et des revêtements nano-composites NFs de ZnO / TiO ₂	121
F.1/ Etude préliminaire.....	121
F.2/ Imprégnation des NFs de ZnO par un sol polymérique de TiO ₂	123
G. Conclusion.....	125
Chapitre IV. Revêtements nanostructurés YAG :Ce / NFs ZnO pour des applications dans le domaine de l'optique.....	127
A. Introduction	129
B. Elaboration de la matrice YAG :Ce ³⁺	130
B.1/ Synthèse de la matrice YAG :Ce ³⁺ par voie sol-gel	130
B. 1/ a) Elaboration du sol.....	130

B. 1/ b) Mise en forme : élaboration de couches minces de YAG :Ce ³⁺	132
B. 1/ c) Caractérisations structurales, morphologiques et optiques.....	134
B.2/ Obtention de poudres nanométriques par broyage de la poudre commerciale	141
B. 2/ a) Optimisation des conditions de broyage.....	142
B. 2/ b) Caractérisations structurales et optiques	149
3. Elaboration des composites YAG :Ce/ZnO dans le cadre de la stratégie A.....	155
C.1/ Tests avec le sol.....	155
C.2/ Imprégnations avec les suspensions de poudre broyée.....	157
C. 2/ a) Tests préliminaires : dépôts de la suspension de NPs de YAG :Ce sur verre	158
C. 2/ b) Imprégnation des NFs de ZnO par la suspension de NPs de YAG :Ce	159
D. Elaboration des composites YAG :Ce/ZnO dans le cadre de la stratégie B.....	172
D.1/ Elaboration des NFs sur sous-couches de YAG.....	172
D.2/ Etude structurale, morphologique et optique des architectures composites élaborées... 173	
D. 2/ a) Composites obtenus à partir des revêtements amorphes précurseurs de YAG :Ce (post-calcinés)	173
D. 2/ b) Composites obtenus à partir des revêtements cristallisés de YAG :Ce.....	178
E. Conclusion générale du chapitre.....	187
Conclusion générale	189
ANNEXES	195
A. ANNEXE 1 : Quelques définitions utiles.....	196
A.1/ Notion de luminescence d'un matériau :	196
A.2/ Spectres d'émission et d'excitation :	196
A.3/ Rendement quantique absolu ou interne : Efficacité d'un luminophore :	196
A.4/ Efficacité lumineuse :	197
A.5/ Indice de Rendu de couleurs (IRC)	198
A.6/ Température de couleur Tc (K).....	198
A.7/ Coordonnées trichromatiques :	199
B. ANNEXE 2 : Techniques expérimentales de caractérisation	199
B.1/ Diffraction des Rayons X (DRX)	199

B.2/ Techniques de microscopie	200
B. 2/ a) Microscopie électronique en transmission (MET)	200
B. 2/ b) Microscopie électronique à balayage (MEB).....	201
B.3/ La photoluminescence	203
B. 3/ a) Dispositif expérimental avec la lampe xénon.....	204
B. 3/ b) Dispositif avec sphère d'intégration.....	204
B. 3/ c) Dispositif de photoluminescence résolue en angles	205
B.4/ Diffusion Dynamique de la lumière et Zétamétrie	205
B. 4/ a) Diffusion Dynamique de la lumière	206
B. 4/ b) Zétamétrie	206

Introduction générale

Cette thèse s'inscrit dans le cadre d'une cotutelle Franco-Tunisienne entre l'Université Clermont Auvergne et l'Université de Sfax et elle fait l'objet d'un triple partenariat entre deux laboratoires français, l'Institut de Chimie de Clermont Ferrand (ICCF) et le Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique (LMGP) de Grenoble, et le Laboratoire de Chimie Industrielle (LCI) relevant de l'Ecole Nationale des Ingénieurs de Sfax.

La synthèse des matériaux à l'échelle nanométrique a connu un plein essor durant la dernière décennie. Ces travaux ont permis de répondre aux besoins des nanotechnologies qui se sont révélées intéressantes pour de nombreuses applications telles que l'environnement, l'électronique, la médecine ou encore la biologie. Dans cette dynamique, des structures unidimensionnelles comme les nanofils (NFs) ont retenu l'attention de la communauté scientifique. Les dimensions de ces nanostructures leur confèrent des propriétés uniques (effets nanométriques, rapport surface sur volume et surface spécifique élevés). Nous pouvons citer en particulier les NFs semiconducteurs comme, par exemple, l'oxyde de zinc (ZnO) qui est un semi-conducteur non toxique, biocompatible, stable à l'air, possédant des propriétés physico-chimiques intéressantes et présentant la faculté attractive de croître facilement sous la forme de NFs. Ces NFs de ZnO se sont révélés prometteurs et ont été étudiés par de nombreux auteurs pour répondre à divers domaines d'application tels que : les cellules solaires, les lasers UV, les nanogénérateurs piézoélectriques mais également les LEDs et les photocatalyseurs.

Dans le cadre de ce travail de thèse, des NFs de ZnO ont été associés à :

- un luminophore, $Y_3Al_5O_{12} : Ce^{3+}$ (YAG :Ce) pour l'application éclairage à LEDs ou
- un photocatalyseur, le TiO_2 pour l'application en photocatalyse.

Revenons sur le premier domaine d'application visé, l'application éclairage à LEDs. Les dispositifs d'éclairage à base de LEDs disponibles actuellement sur le marché utilisent des LEDs bleues associées à un luminophore jaune : la matrice YAG :Ce. Cette association fournit en effet une lumière blanche de bonne qualité mais nécessite généralement l'ajout d'un luminophore rouge tel qu'un nitrure ou un sulfure dopé par des ions de terres rares (Eu^{2+}). Le rendement quantique absolu de photoluminescence du YAG :Ce est très élevé (>80% voire 90% pour les poudres commerciales). Malgré les qualités indéniables de ce luminophore et des paramètres photométriques qui y sont associés, des améliorations restent possibles pour optimiser les performances des dispositifs d'éclairage dans lesquels il est utilisé. L'un des leviers sur lesquels il est possible de jouer est l'amélioration de l'extraction de la lumière. En effet, dans les systèmes actuels, seule une faible partie des photons émis par les revêtements luminescents est extraite afin de contribuer à l'efficacité lumineuse du dispositif. Une solution pour améliorer cette extraction de lumière consiste à structurer ces revêtements luminescents (micro ou nanostructures). En fonction de la structuration (dimensionnalité, périodicité), des effets de nano-antennes peuvent permettre de mieux contrôler l'angle de sortie de la lumière par de nouveaux chemins optiques et ainsi de mieux extraire la lumière émise en la redirigeant plus efficacement vers la zone (ou l'objet) à éclairer. Ainsi, notre objectif concernant les applications pour l'éclairage à LEDs vise à exalter les performances des dispositifs en contrôlant l'extraction de la lumière à différents niveaux, spatial et

spectral, ceci en jouant sur la structuration par des NFs de ZnO. Outre l'aspect extraction de la lumière, les NFs de ZnO sont en effets connus pour présenter une large bande d'émission dans le visible s'étendant jusqu'au domaine du rouge. Leur combinaison avec la matrice YAG :Ce semble donc une voie prometteuse afin d'accéder à des Indices de Rendu des Couleurs (IRC) élevés ($IRC > 90$), au-delà des exigences du marché pour l'éclairage intérieur, ceci sans nécessiter l'utilisation spécifique de luminophores émettant dans le rouge. Ce point est essentiel car il existe peu de luminophores, efficaces et stables dans le temps, offrant une émission rouge après excitation par une LED bleue. Le monopole de la Chine sur le marché des terres rares oriente dorénavant la recherche vers le développement de luminophores qui en sont exempts. Ainsi, l'utilisation des NFs de ZnO pour apporter cette composante rouge contribue aussi au caractère innovant de ce travail de thèse. Comme nous le verrons dans la suite de ce manuscrit, nous nous sommes intéressés à des revêtements pleine plaque de NFs et également à des réseaux de NFs auto-organisés sous la forme de motifs de dimensionnalité et périodicité contrôlées. Ces échantillons ont été couplés avec des luminophores YAG :Ce. Cette association originale ZnO +YAG :Ce vise à une émission de lumière blanche répondant aux exigences de l'éclairage intérieur en termes de colorimétrie ($IRC > 90$), température de couleur (4000K) et efficacité.

Concernant le volet photocatalyseurs, nous nous sommes penchés sur leur application dans le domaine environnemental où la photocatalyse connaît un essor considérable. Le développement de photocatalyseurs stables et actifs est un défi important. En particulier, le ZnO est l'un des catalyseurs les plus étudiés ces dernières années en raison de ses propriétés physiques et chimiques (contrôle de la morphologie, activité catalytique élevée et facilité de fonctionnalisation). L'amélioration du rendement photocatalytique des semi-conducteurs peut être réalisée par une modification de la taille, de la morphologie, de la stoechiométrie et de la cristallinité du matériau ou par le développement d'hétérostructures. D'autre part, la notion de surface spécifique est cruciale dans le domaine de la photocatalyse. En effet, un système possédant une surface spécifique accrue, comme des nanoparticules ou des NFs, présente de nombreux intérêts. C'est dans cette optique que nous nous sommes intéressés à l'application de NFs de ZnO en photocatalyse. Le couplage du ZnO avec le TiO_2 , l'un des photocatalyseurs les plus utilisés, devrait ainsi conduire à un gain d'activité photocatalytique très important. D'autre part, l'efficacité globale de TiO_2 est limitée à la région de l'ultraviolet pour lequel les longueurs d'onde sont inférieures à 400 nm, ce qui ne représente que 5% du spectre solaire, et elle souffre de la forte recombinaison des paires électron-trou photogénérées, entraînant un faible rendement de photo conversion. Une façon d'améliorer ce rendement consiste à étendre la photo-activité du TiO_2 vers le domaine visible. Cet objectif peut être atteint en introduisant des impuretés et des défauts dans la bande interdite de la structure électronique du TiO_2 *via* un dopage adéquat. Une des approches les plus étudiées, et que nous avons mise en œuvre dans cette thèse, repose sur le dopage cationique avec deux types de cations métalliques : Fe^{3+} et Ag^+ .

En résumé, le travail de recherche développé dans le cadre de cette thèse porte sur l'étude du couplage de NFs de ZnO avec les deux types de matériaux fonctionnels mentionnés :

- **La matrice YAG :Ce** sous forme de revêtements ou nanoparticules (NPs). Cette matrice constitue le principal luminophore utilisé dans les dispositifs à LEDs bleues commerciales pour produire de la lumière blanche.
- **La matrice TiO₂** sous forme de NPs dopées ou non avec les cations Fe³⁺ ou Ag⁺. Ces NPs sont destinées à des applications en photocatalyse et en particulier à la décomposition photocatalytique de contaminants organiques.

La structure en 4 chapitres de ce manuscrit découle naturellement de ces différentes associations. Le premier chapitre est dédié à l'étude bibliographique des différents matériaux élaborés au cours de cette thèse (ZnO, YAG :Ce et TiO₂), limitée aux applications visées, à savoir la photocatalyse appliquée aux contaminants organiques et l'utilisation de LEDs comme source d'éclairage. Dans ce premier chapitre sera également dressé un état de l'art succinct relatif aux applications mentionnées ci-dessus, ainsi que les grands principes du procédé sol-gel qui a été communément utilisé pour l'élaboration des trois matériaux considérés.

Le chapitre II de ce manuscrit concerne l'élaboration de la matrice à base de NFs de ZnO qui est l'étape commune pour les deux applications visées. Cette étape a été réalisée au LMGP. L'équipe Chimie Liquide et Fonctionnalisation de Surface (CLeFS) du LMGP développe des approches de chimie liquide conduisant à des revêtements de NFs de ZnO. Les protocoles mis au point dans l'équipe CLeFS permettent de faire croître des NFs, soit sous la forme de revêtements « pleine plaque » sur des couches minces de ZnO, soit sous la forme de réseaux auto-organisés à partir de résines de ZnO qui ont été formulées pour être photogravées en une seule étape lithographique (insolation UV/développement). L'objectif est d'utiliser ces revêtements en association avec les matériaux cités précédemment. L'approche « réseaux » a été plus particulièrement développée en vue d'associer ces réseaux avec le YAG :Ce, permettant ainsi l'étude de l'influence d'effets de diffraction sur les propriétés optiques des composites obtenus (extraction de lumière et répartition spectrale notamment), même si finalement cette association n'a pas pu être exploitée dans le cadre de ce travail.

Le chapitre III est dédié à l'optimisation de l'activité photocatalytique des NPs de TiO₂. Il a tout particulièrement porté sur l'élaboration et l'étude approfondie de ces NPs dopées ou non avec les cations Fe³⁺ et Ag⁺. Ainsi, les NPs de TiO₂ ont été soit formées à partir d'un sol polymérique (voie sol-gel) après recuit, soit issues d'une synthèse mixte (solvothermale / sol-gel), après séchage en conditions supercritiques de l'éthanol, conduisant à une suspension de NPs. L'association NFs ZnO/NPs TiO₂ pour des applications en photocatalyse a également été testée. Dans ce cas, seule l'imprégnation des NFs de ZnO par un sol polymérique (non dopé) a été étudiée. Ce travail a été réalisé au Laboratoire des Matériaux Avancés de Sfax, au sein de l'équipe Nanomatériaux qui travaille sur la synthèse des nanomatériaux par voie sol-gel et CVD, essentiellement pour la photocatalyse et l'énergie.

Le chapitre IV est consacré à l'association NFs ZnO/YAG :Ce. Deux grands types d'association ont été étudiés : 1) l'imprégnation des NFs de ZnO par un sol polymérique de YAG :Ce issu de la voie sol-gel ou par des NPs de YAG :Ce issues du broyage humide du YAG :Ce commercial, et 2) la croissance

de NFs de ZnO sur un substrat déjà revêtu d'une couche de YAG :Ce élaborée par voie sol-gel. Dans tous les cas, la matrice YAG :Ce a été préparée au sein du groupe Matériaux Luminescents (ML) de l'équipe Matériaux Inorganiques (MI) de l'ICCF. Ce groupe travaille depuis plusieurs années sur la synthèse, la caractérisation et la mise en forme de matériaux luminescents pour des applications dans le domaine de l'optique et en particulier sur des luminophores destinés à l'éclairage à LEDs.

Dans les chapitres II à IV, outre les procédés d'élaboration des matériaux seuls et des composites, leurs propriétés structurales, morphologiques et optiques ont été étudiées grâce à des techniques conventionnelles telles que la diffraction des Rayons X, la microscopie électronique, la luminescence ou encore la spectrophotométrie UV-visible. A la suite de ces 4 chapitres, une conclusion générale résumant les principaux résultats obtenus au cours de ces travaux et présentant les perspectives en découlant est proposée.

Certains des dispositifs de caractérisation et certaines techniques utilisées sont exposés en annexes.

Chapitre I. : Etude bibliographique

Dans ce chapitre bibliographique, un état de l'art succinct sur l'éclairage à LEDs et la photocatalyse est proposé. Les nanofils de ZnO sont ensuite présentés ainsi que leurs propriétés spécifiques. La dernière partie de ce chapitre est consacrée à une présentation générale du procédé sol-gel, puisque cette méthode a été communément employée pour l'élaboration des trois matériaux étudiés dans ce travail (YAG :Ce, TiO₂ et ZnO).

A. Eclairage à LEDs

A.1/ Etat de l'art et problématiques

Depuis quelques années, des sources d'éclairage à base de Diodes ElectroLuminescentes (DELs ou LEDs en anglais) ont envahi le marché de l'éclairage en tant qu'alternative aux sources classiquement utilisées jusque-là, notamment les ampoules et tubes fluorescents contenant du mercure. En effet, des recherches ont été menées pour substituer les sources lumineuses utilisant du mercure, toxique pour l'Homme et l'Environnement, par des dispositifs utilisant des sources d'excitation dites « propres » qui, combinées à des matériaux luminescents, génèrent de la lumière blanche. Grâce à l'avènement des LEDs bleues à la fin des années 1990^{1,2} la solution technique basée sur l'utilisation des LEDs comme source d'éclairage s'est montrée la plus prometteuse parmi les solutions envisagées jusqu'alors et s'est imposée. Ce choix a notamment été guidé par le besoin de réduire la consommation d'énergie au niveau mondial, l'éclairage représentant un poste de consommation important (environ 19% de la consommation mondiale de l'électricité)³ et les LEDs étant faiblement consommatrices d'énergie.

Si on laisse de côté la méthode consistant à combiner 3 LEDs émettant dans le bleu, le vert et le rouge pour émettre la lumière blanche, cette dernière est obtenue en combinant une LED avec un ou plusieurs luminophores. Les principales associations sont présentées à la Figure 1:

- L'utilisation d'une LED bleue associée à un luminophore jaune (Figure 1a). Il s'agit de la méthode la plus répandue.
- L'association d'une LED bleue avec deux luminophores, un rouge et un vert (Figure 1b).
- L'utilisation de LEDs émettant une lumière UV, convertie en lumière visible par un ou plusieurs luminophores (Figure 1c).

¹ S. Nakamura, S. Pearton, G. Fasol, (2000). The Blue Laser Diode: The Complete Story, 2nd updated and extended (Berlin).

² (1997). Communiqué du Syndicat de l'Éclairage : « Les lampes à décharge et l'environnement », 2nde édition.

³ Agence Américaine de Protection de l'Environnement Projet 2 version 1.0 de la Spécification ENERGY SRTR (Système de Répartition Transparente des Ressources) pour les Lampes, 6 Juillet 2012.

Les dispositifs d'éclairage blanc à base de LEDs commercialisés actuellement utilisent des LEDs bleues associées avec un luminophore jaune: la matrice $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ (YAG :Ce) comme l'illustrent la Figure 2 et la Figure 3 (a)^{4,5}.

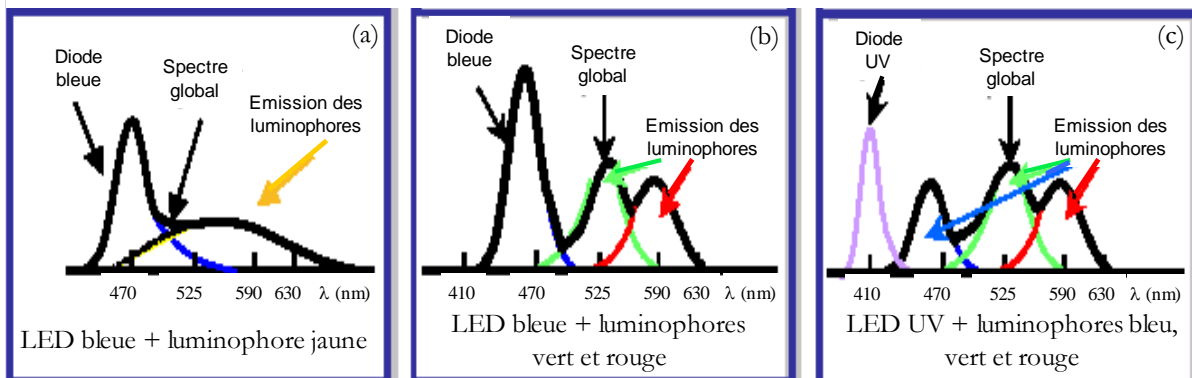


Figure 1 : Représentations schématiques des principales méthodes d'obtention de la lumière blanche par association d'une LED bleue ou UV avec un ou plusieurs luminophore(s).

La Figure 2 présente de façon simplifiée l'architecture d'une LED blanche associant une puce (LED) émettant dans le bleu, alimentée *via* un PCB (Circuit imprimé), et un luminophore jaune. Ce dernier doit respecter plusieurs critères dont les principaux sont :

- ✓ Un spectre d'excitation qui recouvre le spectre d'émission de la LED ;
- ✓ Un bon rendement de conversion ;
- ✓ Une émission stable sous contrainte thermique et/ou photochimique.

L'indice de réfraction du luminophore est également un paramètre très important car il détermine en partie l'efficacité d'extraction de la lumière vers l'extérieur. Une lentille additionnelle ayant pour rôle de mieux diffuser la lumière blanche émise et d'en contrôler l'angle de sortie est généralement ajoutée à l'ensemble.

⁴ Smet, P.F., Parmentier, A.B., and Poelman, D. (2011). Selecting Conversion Phosphors for White Light-Emitting Diodes. *158*, r37–r54.

⁵ J Jang, H.S., Im, W.B., Lee, D.C., Jeon, D.Y., and Kim, S.S. (2007). Enhancement of red spectral emission intensity of $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ phosphor via Pr co-doping and Tb substitution for the application to white LEDs. *Journal of Luminescence* 126, 371–377.



Figure 2 : Représentation schématique succincte d'une LED blanche combinant une puce bleue et un luminophore jaune.

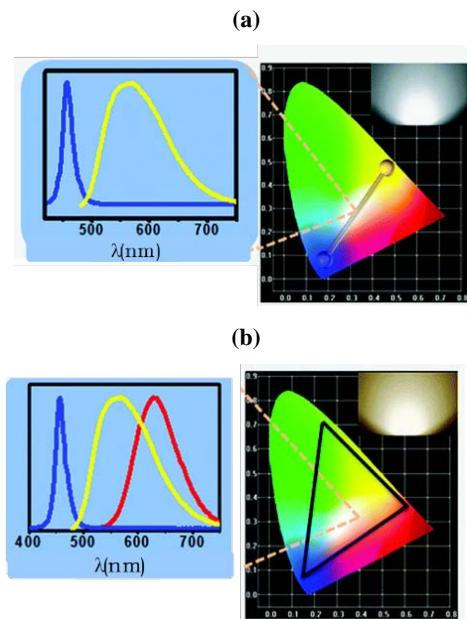


Figure 3: Spectres d'émission et diagrammes de chromaticité d'une LED blanche (a) associant une LED bleue et un luminophore jaune, (b) une LED bleue et deux luminophores : un jaune et un rouge (6).

La Figure 3(a) reprend le spectre d'émission obtenu avec l'association mentionnée ci-dessus ainsi que le diagramme de chromaticité associé. Ce diagramme sert à définir la couleur de la lumière émise en s'appuyant sur les différentes proportions des couleurs primaires ou secondaires. Le blanc de référence est ainsi défini par des coordonnées trichromatiques (1/3 ; 1/3). La combinaison LED bleue + YAG :Ce conduit à un Indice de Rendu des Couleurs (IRC) souvent jugé trop faible (un IRC est jugé correct lorsqu'il est supérieur à 80, la valeur référence de 100 correspondant à la lumière du jour). Le manque d'émission dans le domaine du rouge ($620 \text{ nm} < \lambda < 720 \text{ nm}$) en constitue la principale raison. C'est pourquoi la formulation du luminophore est généralement modifiée afin d'introduire une composante dans le domaine du rouge, améliorant ainsi la qualité colorimétrique du système, notamment l'IRC (cas de la Figure 3 (b)^{6,7}). Enfin, le ou les luminophore(s) est (sont) le plus souvent associé(s) à la LED après avoir été dispersé(s) dans une matrice polymère (silicone en général). Ce mélange composite luminophore/silicone est ensuite soit déposé directement sur la puce semi-conductrice (configuration « on-chip », Figure 4 (a)), soit déporté de cette dernière (configuration « remote phosphor », Figure 4 (b)).

⁶ Li, G., Tian, Y., Zhao, Y., and Lin, J. (2015). Recent progress in luminescence tuning of Ce³⁺ and Eu²⁺-activated phosphors for pc-WLEDs. *Chem. Soc. Rev.* 44, 8688–8713.

⁷ Almeida, A.D., Santos, B., Paolo, B., and Quicheron, M. (2014). Solid state lighting review – Potential and challenges in Europe. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 34, 30–48.

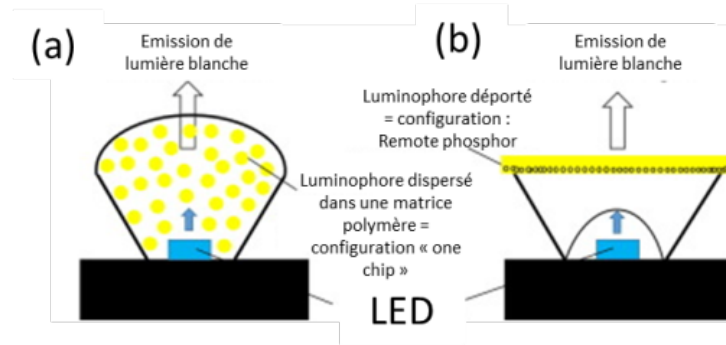


Figure 4 : Représentation schématique d'une LED blanche combinant une puce bleue et un luminophore jaune : (a) configuration "on-chip", (b) configuration " remote phosphor ".

En marge des dispositifs à LEDs bleues, des luminaires associant LEDs UV et luminophore(s), offrant un large panel de couleurs et donc une plus grande modularité des paramètres photométriques (IRC et température de couleur), semblent une alternative prometteuse mais ils ne pénètrent pas encore massivement le marché en raison de leur coût et de leurs performances réduites en termes de lumens/watts comparativement aux dispositifs LEDs bleues + luminophores. En effet, les LEDs bleues sont constituées d'une puce semi-conductrice de type InGaN dont l'élaboration est maîtrisée depuis les années 1990¹, tandis que les LEDs UV reposent sur des puces plus complexes, par exemple InGa_{1-x}Al_xN dopé ou non GaN, qui restent plus difficiles à réaliser et plus chères que les LEDs bleues⁸, même si leur prix a significativement diminué ces dernières années. Des progrès restent encore à faire afin de venir concurrencer les diodes blanches utilisant le YAG : Ce, lesquelles constituent à court et moyen termes la meilleure solution technologique pour l'éclairage à LEDs en termes de performances optiques (efficacité, paramètres photométriques) et de durabilité (tenue en conditions d'usage).

Bien que cette technologie soit mature, les acteurs du monde de l'éclairage travaillent toujours sur l'amélioration des performances des dispositifs existants. Plusieurs points d'amélioration ont été identifiés et en particulier :

- L'ajout d'une contribution dans le domaine du rouge pour obtenir des paramètres photométriques en accord avec l'application visée. Celle-ci a fait l'objet de nombreuses études et plusieurs stratégies sont reportées dans la littérature :
 - Optimisation de la formulation de la matrice YAG :Ce (le cérium étant un ion dopant dont les propriétés optiques sont très dépendantes du champ cristallin). On trouve par exemple des formulations telles que Y₃Mg₂AlSi₂O₁₂:Ce³⁺. La double substitution de

⁸ Mckittrick, J., and E. Shea-Rohwer, L. (2014). Review: Down Conversion Materials for Solid-State Lighting. Journal of the American Ceramic Society 97..

l'aluminium (Al^{3+}) par du silicium et du magnésium (Si^{4+} - Mg^{2+}) conduit à un décalage de l'émission vers les grandes longueurs d'ondes (~600 nm au lieu de 550 nm)^{9, 10}.

o Réalisation d'un codopage $\text{Ce}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$ ^{11,5} ou $\text{Ce}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ ¹² au sein de la matrice YAG ou d'une formulation proche. Ce type de codopage permet d'ajouter une composante rouge grâce à un transfert énergétique entre les ions cérium et les autres ions dopants. Des essais de tri-dopage ($\text{Ce}^{3+}/\text{Pr}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$) ont également été effectués¹³.

o Ajout d'un deuxième luminophore excitable sous rayonnement bleu et émettant dans le rouge uniquement ; cependant, le nombre de luminophores rouges présentant ces caractéristiques reste limité. Dans un premier temps, ce sont surtout des sulfures ($\text{CaS}:\text{Eu}^{2+}$)¹⁴ et des nitrures ($\text{CaAlSiN}:\text{Eu}^{2+}$)^{15,16,17} ou oxynitrures dopés par l'ion Eu^{2+} qui ont été développés. Depuis quelques années, les recherches se sont orientées vers des luminophores sans terres-rares afin d'en diminuer la consommation et de contourner le quasi-monopole de la Chine dans ce domaine. Ainsi, des fluorures de type $\text{A}_2\text{XF}_6:\text{Mn}^{4+}$ ($\text{A}=\text{K}, \text{Ca}\dots$; $\text{X}=\text{Si}, \text{Ti}\dots$)^{18,19,20,21} ont été développés, ainsi que des "quantum dots" (points

⁹ Katelnikovas, A., Bettentrup, H., Uhlich, D., Sakirzanovas, S., Jüstel, T., and Kareiva, A. (2009). Synthesis and Optical Properties of Ce^{3+} -Doped $\text{Y}_3\text{Mg}_2\text{AlSi}_2\text{O}_{12}$ Phosphors. *Journal of Luminescence* 129, 1356–1361.

¹⁰ Katelnikovas, A., Bareika, T., Vitta, P., Jüstel, T., Winkler, H., Kareiva, A., Arturas, Z., and Tamulaitis, G. (2010). $\text{Y}_3\text{-xMg}_2\text{AlSi}_2\text{O}_{12}$: Phosphors - Prospective for Warm-White Light Emitting Diodes. *Optical Materials* 32, 1261–1265.

¹¹ Yang, H., and Kim, Y.-S. (2008). Energy Transfer-Based Spectral Properties of Tb-, Pr-, or Sm-Codoped $\text{YAG}:\text{Ce}$ Nanocrystalline Phosphors. *Journal of Luminescence - J LUMINESC* 128, 1570–1576.

¹² Wang, W., Tang, J., Hsu, S.T. (Victor), Wang, J., and Sullivan, B.P. (2008). Energy transfer and enriched emission spectrum in Cr and Ce co-doped $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ yellow phosphors. *Chemical Physics Letters* 457, 103–105.

¹³ Wang, L., Zhang, X., Hao, Z., Luo, Y., Wang, X., and Zhang, J. (2010). Enriching red emission of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ by codoping Pr^{3+} and Cr^{3+} for improving color rendering of white LEDs. *Opt. Express* 18, 25177–25182.

¹⁴ Zhao, Y., Rabouw, F.T., Puffelen, T. van, Walree, C.A. van, Gamelin, D.R., de Mello Donegá, C., and Meijerink, A. (2014). Lanthanide-Doped CaS and SrS Luminescent Nanocrystals: A Single-Source Precursor Approach for Doping. *J. Am. Chem. Soc.* 136, 16533–16543.

¹⁵ Kimura, N., Sakuma, K., Hirafune, S., Asano, K., Hirotsuki, N., and Xie, R.-J. (2007). Extrahigh color rendering white light-emitting diode lamps using oxynitride and nitride phosphors excited by blue light-emitting diode. *Applied Physics Letters* 90, 051109.

¹⁶ Nizamoglu, S., Ozel, T., Sari, E., and Demir, H.V. (2007). White light generation using CdSe/ZnS core-shell nanocrystals hybridized with InGaN/GaN light emitting diodes. *Nanotechnology* 18, 065709.

¹⁷ Uheda, K., Hirotsuki, N., Yamamoto, Y., Naito, A., Nakajima, T., and Yamamoto, H. (2006). Luminescence properties of a red phosphor, $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$, for white light-emitting diodes. *Electrochemical and Solid State Letters - ELECTROCHEM SOLID STATE LETT* 9,.

¹⁸ Sijbom, H.F., Verstraete, R., Joos, J.J., Poelman, D., and Smet, P.F. (2017). $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ as a red phosphor for displays and warm-white LEDs: a review of properties and perspectives. *Opt. Mater. Express* 7, 3332–3365.

¹⁹ Lin, C.C., Meijerink, A., and Liu, R.-S. (2016). Critical Red Components for Next-Generation White LEDs. *The Journal of Physical Chemistry Letters* 7, 495–503.

²⁰ Nguyen, H.-D., Che Lin, C., and Liu, R.-S. (2015). Waterproof Alkyl Phosphate Coated Fluoride Phosphors for Optoelectronic Materials. *Angewandte Chemie (International Ed. in English)* 127,.

²¹ Zhu, H., Lin, C.C., Luo, W., Shu, S., Liu, Z., Liu, Y., Kong, J., Ma, E., Cao, Y., Liu, R.-S., et al. (2014). Highly efficient non-rare-earth red emitting phosphor for warm white light-emitting diodes. *Nature Communications* 5, 4312.

quantiques) de type CdSe/ZnS²², des pérovskites de type CsPbX₃ (X=Cl, Br ou I)²³ ou encore AlInS₂/ZnS (A=Cu, Ag...)²⁴. Ces luminophores présentent cependant des problèmes de stabilité thermique et / ou photonique. La recherche de solutions visant à optimiser les performances optiques et colorimétriques (IRC élevé) des éclairages à LEDs est donc un sujet d'actualité auquel nous avons tenté de répondre au cours de ce travail de thèse.

➤ L'amélioration de l'efficacité (lm/W). En effet, bien que les luminaires à LEDs présentent déjà une efficacité qui atteint ou dépasse les 150 lm/W pour les luminaires les plus performants²⁵, les travaux de recherche se poursuivent pour accroître l'efficacité des composants et plus globalement des systèmes d'éclairage utilisant des LEDs²⁶. La littérature fait état de plusieurs stratégies²⁷ afin d'améliorer cette efficacité comme par exemple :

- Optimiser le rendement interne de la puce en jouant sur les procédés de croissance des semi-conducteurs
- Optimiser le packaging des luminaires/LEDs blanches : ajout de lentilles ou de réflecteurs arrières, optimisation de la configuration luminophore/puce^{28,29,30}.
- Améliorer l'extraction des photons : au niveau de la puce InGaN ou au niveau du luminophore. **C'est sur cette dernière stratégie que nous nous sommes positionnés durant ce travail de thèse.**

Pour mieux comprendre comment améliorer l'efficacité d'extraction des photons au sein des revêtements luminescents, il convient d'expliquer quels paramètres conditionnent cette grandeur. L'efficacité d'extraction des photons dans les dispositifs à LEDs est limitée par la grande différence d'indices de réfraction pouvant exister entre la puce semi-conductrice et le luminophore. En effet, la lumière incidente arrivant sur une surface plane est totalement réfléchi à l'intérieur de la couche si son angle d'incidence θ_i est supérieur à l'angle critique θ_c déterminé par la **loi de Snell Descartes** pour la réfraction donnée par :

²² Nizamoglu, S., Ozel, T., Sari, E., and Demir, H.V. (2007). White light generation using CdSe/ZnS core-shell nanocrystals hybridized with InGaN/GaN light emitting diodes. *Nanotechnology* 18, 065709.

²³ Zhou, J., Huang, F., Lin, H., Lin, Z., Xu, J., and Wang, Y. (2016). Inorganic halide perovskite quantum dot modified YAG-based white LEDs with superior performance. *J. Mater. Chem. C* 4, 7601–7606.

²⁴ Aboulaich, A., Michalska, M., Schneider, R., Potdevin, A., Deschamps, J., Deloncle, R., Chadeyron, G., and Mahiou, R. (2014). Ce-Doped YAG Nanophosphor and Red Emitting CuInS₂/ZnS Core/Shell Quantum Dots for Warm White Light-Emitting Diode with High Color Rendering Index. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 6, 252–258.

²⁵ <https://www.cstc.be/homepage/index.cfm?cat=publications&sub=bbri-contact&pag=Contact51&art=772>.

²⁶ <https://www.lightzoomlumiere.fr/article/efficacite-lumineuse-quelles-perspectives-led/>.

²⁷ Liu, S., and Luo, X. (2011). *LED Packaging for lighting applications*. (y John Wiley & Sons (Asia) Pte Ltd), pp. 67–148.

²⁸ Almeida, A.D., Santos, B., Paolo, B., and Quicheron, M. (2014). Solid state lighting review – Potential and challenges in Europe. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 34, 30–48.

²⁹ Sun, C.-C., Chang, Y.-Y., Yang, T.-H., Chung, T.-Y., Chen, C.-C., Lee, T.-X., Li, D.-R., Lu, C.-Y., Ting, Z.-Y., Glorieux, B., et al. (2014). Packaging efficiency in phosphor-converted white LEDs and its impact to the limit of luminous efficacy. *Journal of Solid State Lighting* 1, 19.

³⁰ Y. Shih, G. Kim, J. You, and F. G. Shi (2016). Optical Interaction Between LED Backside Reflectors and Die Attach Adhesives. *IEEE Photonics Technology Letters* 28, 1446–1449.

$$\frac{\sin \theta_i}{\sin \theta_t} = \frac{n_2}{n_1} \text{ et } \theta_c = \sin^{-1} \left(\frac{n_2}{n_1} \right)$$

Cette équation décrit la relation entre les angles incident θ_i et réfracté θ_t quand la lumière passe d'un milieu d'indice de réfraction n_1 à un milieu d'indice n_2 avec $n_1 > n_2$ (Figure 5 (a)).

Quand la lumière arrive avec l'angle θ_c , la lumière se réfracte le long de l'interface (Figure 5 (b)). Plus la différence d'indices de réfraction est grande entre les milieux, plus petit sera θ_c . Par exemple, pour un système tel que $n_2=1$ (air) et $n_1=1,82$ (YAG :Ce), l'angle critique θ_c est de l'ordre de 33° ³¹.

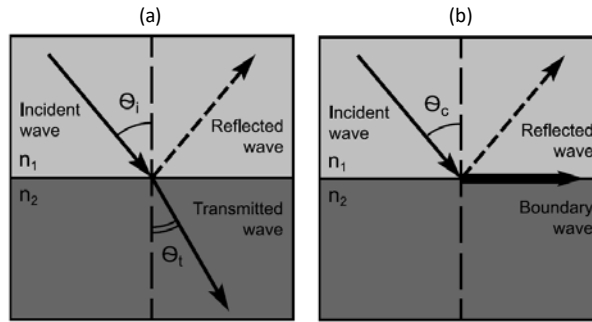


Figure 5 : Définition des angles θ_i , θ_t et θ_c ³².

La valeur de cet angle critique conditionne les trajets optiques de la lumière au sein d'un revêtement luminescent. Tout photon émis en dehors d'un cône de fuite, ou cône de perte (« escape cone » en anglais), défini par son angle solide $\Omega_c = 2\pi \times (1 - \cos\theta_c)$, reste piégé dans la structure comme illustré dans la Figure 6 (milieu 1 : luminophore, milieu 2 : air par exemple). Il est alors réfléchi plusieurs fois dans le matériau (effet de guide d'onde) avant d'être absorbé au travers de processus radiatifs³³. L'efficacité d'extraction est déterminée alors par la fraction de photons émis à l'intérieur de ce cône.

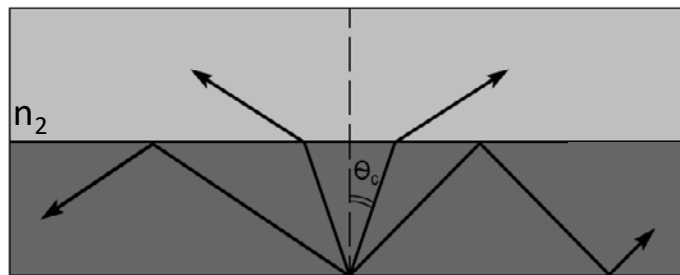


Figure 6 : Représentation schématique du cône de fuite et du trajet optique de la lumière piégée dans la couche³².

Cette efficacité peut donc être améliorée soit en augmentant le nombre de cônes de fuite, soit en élargissant l'angle solide Ω_c . Différentes stratégies sont proposées dans la littérature pour aboutir à cet

³¹ Sun, H., Piquette, A., Raukas, M., and Moustakas, T. (2016). Enhancement of Yellow Light Extraction Efficiency of Y 3 Al 5 O 12 :Ce 3+ Ceramic Converters Using a 2-D TiO 2 Hexagonal-Lattice Nanocylinder Photonic Crystal Layer. IEEE Photonics Journal 8, 1–10.

³² Zhmakin, A.I. (2011). Enhancement of light extraction from light emitting diodes. Physics Reports 498, 189–241.

³³ Kumar, P., Son, S.Y., Singh, R., Balasundaram, K., Lee, J., and Singh, R. (2011). Analytical treatment of light extraction from textured surfaces using classical ray optics. Optics Communications 284, 4874–4878.

objectif et notamment la création d'une structure à la surface des revêtements. Cette structuration a été obtenue par différentes voies parmi lesquelles l'utilisation de substrats structurés³⁴, de cristaux photoniques³⁵ ou encore en s'appuyant sur la chimie du sol-gel³⁶. Ces voies ont été largement étudiées sur les LEDs GaN (ou dérivées)^{37,38} et les OLEDs³⁹. Elles ont permis d'obtenir de bons résultats à la fois sur l'efficacité lumineuse de ces systèmes mais également sur le contrôle angulaire de la lumière émise. En effet, la création d'une structure, qu'elle soit aléatoire ou périodique, à la surface du substrat ou du revêtement, entraîne des changements d'angle de propagation des photons à chaque réflexion, ce qui multiplie leurs chances d'être émis vers l'extérieur (Figure 7(a)). Une représentation schématique de l'évolution du cône de fuite après structuration d'un revêtement est présentée à la Figure 7(b).

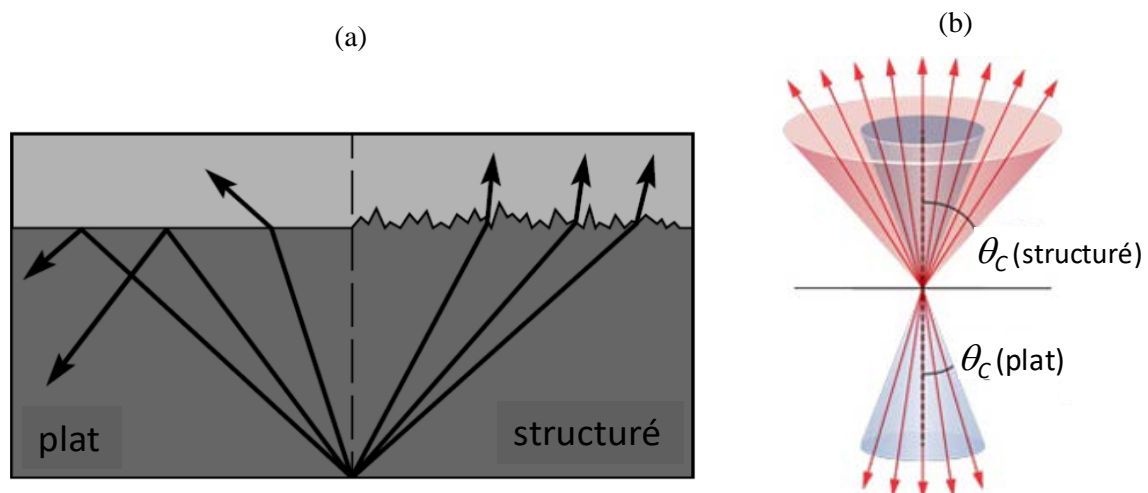


Figure 7 : Représentations schématiques de l'effet d'une structuration sur (a) les chemins optiques des photons et l'extraction de la lumière ainsi que sur (b) leur cône de fuite³².

³⁴ Youn, W., Lee, J., Xu, M., Singh, R., and So, F. (2015). Corrugated Sapphire Substrates for Organic Light-Emitting Diode Light Extraction. *ACS Applied Materials & Interfaces* 7, 8974–8978.

³⁵ Tian, Y., Chen, M., Zhang, J., Tong, Y.-L., Wang, C.-F., Wiederrecht, G.P., and Chen, S. (2018). Highly Enhanced Luminescence Performance of LEDs via Controllable Layer-Structured 3D Photonic Crystals and Photonic Crystal Beads. *Small Methods* 2,.

³⁶ Hyun, W.J., Im, S.H., Park, O.O., and Chin, B.D. (2012). Corrugated structure through a spin-coating process for enhanced light extraction from organic light-emitting diodes. *Organic Electronics* 13, 579–585.

³⁷ Geng, C., Wei, T., Wang, X., Shen, D., Hao, Z., and Yan, Q. (2014). Enhancement of light output power from LEDs based on monolayer colloidal crystal. *Small (Weinheim an Der Bergstrasse, Germany)* 10, 1668–1686.

³⁸ Matioli, E., Fleury, B., Rangel, E., Melo, T., Hu, E., Speck, J., and Weisbuch, C. (2010). High Extraction Efficiency GaN-Based Photonic-Crystal Light-Emitting Diodes: Comparison of Extraction Lengths between Surface and Embedded Photonic Crystals. *Applied Physics Express* 3, 032103.

³⁹ Do, Y.R., Kim, Y.-C., Song, Y.-W., and Lee, Y.-H. (2004). Enhanced light extraction efficiency from organic light emitting diodes by insertion of a two-dimensional photonic crystal structure. *Journal of Applied Physics* 96, 7629–7636.

Ces dernières années, les chercheurs se sont tournés vers la structuration de revêtements luminescents. Différents types de luminophores ont été étudiés : organiques (chélates d'euporium^{40,41}) ou inorganiques (principalement des sesquioxydes de type $Y_2O_3 : RE^{3+}$ ($RE=Er, Eu$)⁴² ou $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$ ⁴³), mais également des sulfures⁴⁴ et récemment la matrice YAG :Ce à laquelle nous nous intéressons⁴⁵.^{46,37}. Par exemple, l'ajout d'un revêtement structuré SiO_x à une couche de YAG :Ce^{46,47} a conduit à une augmentation de 13% de l'efficacité lumineuse (en termes de puissance lumineuse) d'une LED blanche. Parmi ces travaux, rares sont ceux qui ont présenté une structuration directe de la matrice YAG^{45,48}. En effet, il est très difficile de structurer directement la matrice YAG en raison de sa grande résistance mécanique et de son excellente stabilité chimique. Par conséquent, les principaux travaux destinés à améliorer l'émission du YAG :Ce³⁺ sont basés sur l'utilisation de matériaux étrangers tels que SiO_2 , TiO_2 ou SiN_x ^{46,37}. D'autre part, il existe différentes façons de créer une structure à la surface d'un revêtement ou d'un substrat si l'on n'utilise pas de substrat déjà structuré. Par exemple, des techniques de lithographie électronique ou optique sont classiquement utilisées dans ce but³⁷. Ces techniques offrent d'excellentes performances, mais elles sont coûteuses, peu adaptées à une production de masse, et souvent suivies d'une étape de gravure susceptible d'endommager le système et de nuire à sa luminescence. D'autres processus moins coûteux ont été développés tels que l'utilisation de membranes poreuses d'alumine⁴⁹, commerciales ou produites par anodisation électrochimique d'aluminium, qui donne de très bons résultats. On trouve également la lithographie colloïdale ou par nanosphères

⁴⁰ Devys, L., Dantelle, G., Revaux, A., Kubyskyi, V., Paget, D., Benisty, H., and Gacoin, T. (2014). Extraction Length Determination in Patterned Luminescent Sol-Gel Films. *Advanced Optical Materials* 2, 81–87.

⁴¹ Revaux, A., Dantelle, G., Decanini, D., Guillemot, F., Haghiri-Gosnet, A.-M., Weisbuch, C., Boilot, J.-P., Gacoin, T., and Benisty, H. (2011). Photonic crystal patterning of luminescent sol-gel films for light extraction. *Nanotechnology* 22, 365701.

⁴² Sohn, K.-S., Shin, N., Kim, Y.-C., and Do, Y.R. (2004). Effect of corrugated substrates on light extraction efficiency and the mechanism of growth in pulsed laser deposited $Y_2O_3:Eu^{3+}$ thin-film phosphors. *Applied Physics Letters* 85, 55–57.

⁴³ Do, Y.R., Kim, Y.-C., Shin, N., and Sohn, K.-S. (2005). Enhanced Light Extraction Efficiency in Pulse Laser Deposited $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$ Thin-Film Phosphors on 2-D PCLs. *Electrochemical and Solid-State Letters* 8, H43–H45.

⁴⁴ Ko, K.Y., Lee, K.N., Lee, Y.K., and Do, Y.R. (2008). Enhanced Light Extraction from $SrGa_2S_4:Eu^{2+}$ Film Phosphors Coated with Various Sizes of Polystyrene Nanosphere Monolayers. *The Journal of Physical Chemistry C* 112, 7594–7598.

⁴⁵ Wang, S., Li, Y., Feng, L., Zhang, L., Zhang, Y., Su, X., Ding, W., and Yun, F. (2016). Laser patterning of $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ ceramic phosphor platelets for enhanced forward light extraction and angular color uniformity of white LEDs. *Opt. Express* 24, 17522–17531.

⁴⁶ Cho, J., Park, S.-J., Ahn, J., and Lee, H. (2014). Nanopatterned yttrium aluminum garnet phosphor incorporated film for high-brightness GaN-based white light emitting diodes. *Thin Solid Films* 570, 326–329.

⁴⁷ Chik, H., and Xu, J.M. (2004). Nanometric superlattices: non-lithographic fabrication, materials, and prospects. *Materials Science and Engineering: R: Reports* 43, 103–138.

⁴⁸ Nyalosaso, J., Potdevin, A., Réveret, F., Disseix, P., Mahiou, R., and Chadeyron, G. (2020). Enhancement of light extraction in $Y_3Al_5O_{12}:Tb^{3+}$ thin films through nanopatterning. *Chemical Engineering Science* 213, 115416.

⁴⁹ Chik et Xu, « Nanometric superlattices: no Chik, H., and Xu, J.M. (2004). Nanometric superlattices: non-lithographic fabrication, materials, and prospects. *Materials Science and Engineering: R: Reports* 43, 103–138. non-lithographic fabrication, materials, and prospects ».

(« NanoSphere Lithography » ou NSL en anglais). Cette technique a déjà été utilisée avec succès pour améliorer l'efficacité des LED bleues en structurant le substrat en silicium ou la puce GaN³⁷. Elle implique néanmoins plusieurs étapes dont certaines peuvent s'avérer délicates⁴⁸.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons choisi de travailler sur une autre stratégie, inédite dans la littérature et employant des architectures complexes associant des revêtements luminescents de YAG :Ce et des NFs de ZnO obtenus tous deux par des procédés de synthèse bas coût et verts (voies sol-gel, hydrothermale et solvothermale). Etrangement, la littérature portant sur ce type d'alternatives bas coût demeure très sommaire. Nous verrons dans la suite de ce chapitre bibliographique l'apport des NFs de ZnO dans le domaine de l'éclairage à LEDs.

A.2/ Propriétés de la matrice YAG :Ce

En raison de ses bonnes performances mécaniques et de ses propriétés optiques intéressantes lorsqu'elle est dopée par un ion de terres-rares., la matrice YAG ($Y_3Al_5O_{12}$ ou Yttrium Aluminium Garnet) trouve de nombreuses applications, notamment dans le domaine de l'optique. Elle est ainsi employée dans la fabrication des lasers dont elle constitue le milieu amplificateur lorsqu'elle est dopée par l'ion Nd^{3+} ⁵⁰ par exemple. Comme nous l'avons vu précédemment, la matrice YAG dopée par l'ion cérium Ce^{3+} notée « YAG :Ce » est le principal matériau luminescent utilisé dans les dispositifs à LEDs pour produire de la lumière blanche. Etant donné le contexte de la thèse, nous ne décrirons dans ce chapitre bibliographique que les propriétés optiques de la matrice YAG :Ce. D'autres thèses déjà soutenues au sein du groupe ML^{51,52} présentent en détails les propriétés structurales et les différentes voies de synthèse de cette matrice répertoriées dans la littérature. Notons toutefois que cette matrice suscite encore beaucoup d'intérêt et nombreux sont les travaux de recherche consacrés à sa synthèse, sa mise en forme/structuration ou encore à la compréhension des mécanismes de luminescence qui ont lieu en son sein comme en témoignent de récents articles^{53,54,55}. Parmi les nombreuses voies de synthèse de la matrice YAG (voies solide, solvothermale, Pechini, sol-gel, coprécipitation), nous avons choisi de travailler principalement sur la voie sol-gel. Ce procédé étant également utilisé pour les autres matériaux développés lors de ces activités de recherche, son principe sera également détaillé à la fin de ce chapitre.

⁵⁰ Boulesteix, R., Chrétien, L., Maître, A., Sallé, C., Groeninck, D., and Couderc, V. (2015). Céramiques transparentes de YAG:Nd pour applications lasers : performances actuelles et perspectives d'amélioration. p.

⁵¹ Caumont, A. (2007). Synthèse par voie sol-gel et caractérisation de matériaux luminescents nanostructurés applicables dans une nouvelle génération de lampes propres. PhD Thesis.

⁵² Pradal, N. (2012). Synthèses, mise en forme et caractérisations de luminophores nanostructurés pour une nouvelle génération de dispositifs d'éclairage sans mercure. PhD Thesis.

⁵³ Țucureanu, V., and Munteanu, D. (2019). Enhanced optical properties of YAG:Ce yellow phosphor by modification with gold nanoparticles. *Ceramics International* 45, 7641–7648.

⁵⁴ Yuce, H., Guner, T., Balci, S., and Demir, M.M. (2019). Phosphor-based white LED by various glassy particles: control over luminous efficiency. *Opt. Lett.* 44, 479–482.

⁵⁵ Rocha, L.S.R., Foschini, C.R., Silva, C.C., Longo, E., and Simões, A.Z. (2016). Novel ozone gas sensor based on ZnO nanostructures grown by the microwave-assisted hydrothermal route. *Ceramics International* 42, 4539–4545.

La matrice YAG :Ce présente une bande d'absorption principale dans le bleu, caractéristique de la transition $4f \rightarrow 5d$ de l'ion Ce^{3+} au sein de la matrice YAG⁵⁶. De plus, alors que dans la plupart des matrices (oxydes et fluorures), l'émission du Ce^{3+} est localisée dans les domaines UV à bleu^{57,58}, dans le cas de la matrice YAG, cette émission est décalée vers les grandes longueurs d'onde (maximum autour de 550 nm) sous l'effet du champ cristallin⁵⁹. Ceci lui permet, lorsqu'elle est associée avec une LED bleue (excitation à ~ 450- 460 nm), de générer de la lumière blanche résultant de la combinaison de l'émission de la LED bleue non convertie par le luminophore et de l'émission jaune du luminophore YAG :Ce couvrant ainsi un large domaine spectral⁶⁰. C'est ce principe qui est utilisé dans les LEDs, tel que décrit précédemment et schématisé à la Figure 1(a).

Afin de faciliter la compréhension de ces propriétés d'excitation et d'émission de lumière, intéressons-nous ici brièvement aux niveaux d'énergie de l'ion cérium trivalent lorsqu'il se trouve au sein de la matrice YAG :Ce.

La Figure 8 présente le diagramme des niveaux d'énergie de l'ion Ce^{3+} au sein de la matrice YAG. Le cérium trivalent présente une configuration électronique $[Xe]4f^1$. Son niveau fondamental $4f$ est séparé en deux sous-niveaux $^2F_{5/2}$ et $^2F_{7/2}$ (dont la différence d'énergie est d'environ 2000 cm^{-1}) sous l'effet du couplage spin-orbite. Les états excités de configuration $4f^65d^1$, du fait de l'occupation de l'orbitale $5d$, sont très sensibles à la matrice dans laquelle l'ion cérium trivalent se trouve et à la force du champ cristallin imposée par celle-ci. Dans le cas de la matrice YAG, le cérium trivalent se substitue à l'yttrium dans des sites de symétrie cubique.

⁵⁶ Blasse, B.C., G., Grabmaier (1994). *Luminescent Materials* (Springer-Verlag, Berlin,).

⁵⁷ Xia, Z., and Meijerink, A. (2017). Ce^{3+} -Doped garnet phosphors: composition modification, luminescence properties and applications. *Chem. Soc. Rev.* *46*, 275–299.

⁵⁸ Laroche, M. (2001). Ce^{3+} and Pr^{3+} doped materials for all-solid-state tunable UV laser : crystal growth, excited state spectroscopy, laser operation.

⁵⁹ Jouhari, Pr. N. *EL Matériaux Inorganiques Industriels et Ressources Minérales*, Cours: «Luminescence des matériaux».

⁶⁰ Vogel, N., Retsch, M., Fustin, C.-A., Del Campo, A., and Jonas, U. (2015). *Advances in Colloidal Assembly: The Design of Structure and Hierarchy in Two and Three Dimensions*. *Chemical Reviews* *115*,.

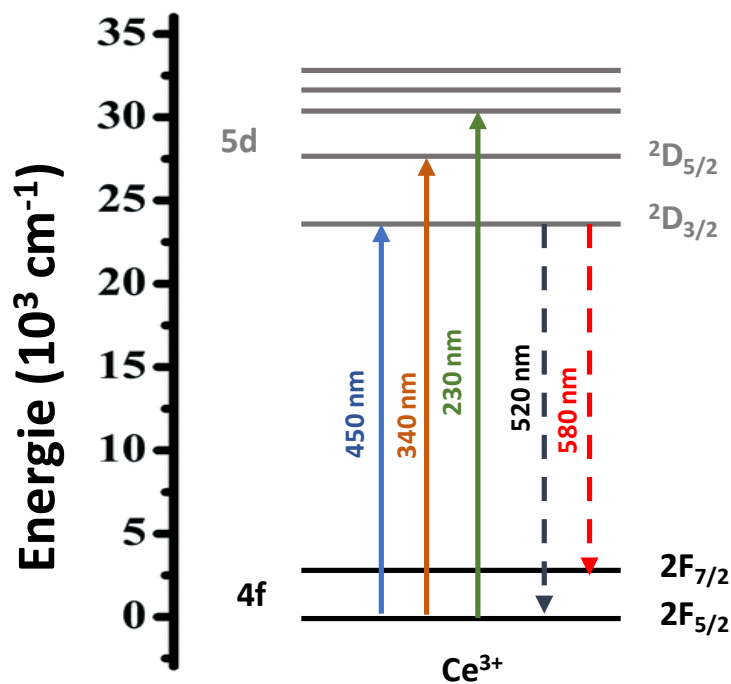


Figure 8 : Diagramme des niveaux d'énergie de l'ion Ce^{3+} au sein de la matrice YAG⁶¹.

On observe sur cette Figure 8 l'éclatement de la configuration 5d en cinq sous niveaux. Les deux sous-niveaux de plus basse énergie sont notés ${}^2\text{D}_{3/2}$ et ${}^2\text{D}_{5/2}$. Cette disposition des niveaux d'énergie explique la position des bandes d'absorption de la matrice YAG : Ce^{3+} et notamment sa large bande d'excitation dans le bleu (transition ${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{D}_{3/2}$). Le signal d'émission enregistré dans le cas de cette matrice est alors situé dans le domaine du vert-jaune et correspond aux transitions $5\text{d} \rightarrow {}^2\text{F}_{5/2}, {}^2\text{F}_{7/2}$ ^{62,63}. C'est cette émission qui, associée à l'émission de la LED bleue, va permettre de générer une lumière blanche.

Le paragraphe suivant est consacré à l'application photocatalyse : des généralités sur la photocatalyse hétérogène appliquée au traitement de divers polluants sont présentées. Les propriétés du dioxyde de titane, le photocatalyseur le plus utilisé dans la littérature pour la dégradation photocatalytique des colorants et des bactéries, et les effets de son dopage sont ensuite détaillés.

⁶¹ Fang, Z., Cao, R., Zhang, F., Ma, Z., Dong, G., and Qiu, J. (2014). Efficient spectral conversion from visible to near-infrared in transparent glass ceramics containing Ce^{3+} - Yb^{3+} codoped $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ nanocrystals. *J. Mater. Chem. C* 2, 2204–2211.

⁶² Uheda, K., Hirosaki, N., Yamamoto, Y., Naito, A., Nakajima, T., and Yamamoto, H. (2006). Luminescence properties of a red phosphor, $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$, for white light-emitting diodes. *Electrochemical and Solid State Letters - ELECTROCHEM SOLID STATE LETT* 9,.

⁶³ Tomiki, T., Akamine, H., Gushiken, M., Kinjoh, Y., Miyazato, M., Miyazato, T., Toyokawa, N., Hiraoka, M., Hirata, N., Ganaha, Y., et al. (1991). Ce^{3+} Centres in $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) Single Crystals. *J. Phys. Soc. Jpn.* 60, 2437–2445.

⁶⁴ . Pan, Y., Wu, M., and Su, Q. (2004). Comparative investigation on synthesis and photoluminescence of YAG:Ce phosphor. *Materials Science and Engineering: B* 106, 251–256.

B. Photocatalyse

B.1/ Généralités sur la photocatalyse hétérogène appliquée au traitement de polluants

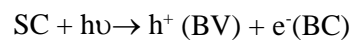
La photocatalyse hétérogène est un procédé qui s'est développé rapidement dans l'ingénierie environnementale ces dernières années. Elle est maintenant présente dans plusieurs secteurs d'activité industrielle. Elle peut être mise en œuvre dans différents milieux (phase gazeuse, aqueuse ou directement sur des surfaces solides). Ses principaux avantages sont : a) un faible coût, b) une faible consommation en énergie, c) une grande variété de polluants dégradables, d) une mise en œuvre simple, e) une élimination rapide des polluants, et f) l'absence de déchets toxiques générés.

B. 1/ a) Principe

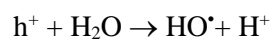
La différence entre cette méthode et la catalyse classique est le mode d'activation du catalyseur dans lequel l'activation thermique est remplacée par une activation photonique (le catalyseur est activé par la lumière). L'irradiation peut se faire naturellement par une lumière solaire ou artificiellement par une lampe. Elle est dite hétérogène si le photocatalyseur et les réactifs sont dans deux phases distinctes (généralement des réactifs en phase liquide et un catalyseur solide) et dans un état physique différent de celui des polluants. Comme pour la catalyse hétérogène classique, l'ensemble du processus par photocatalyse peut être décomposé en 5 étapes :

1. Transfert des réactifs du milieu vers la surface du catalyseur.
2. Adsorption des réactifs à la surface du catalyseur.
3. Activation du catalyseur.
4. Réaction photocatalytique.
5. Désorption des produits.

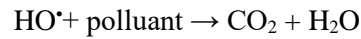
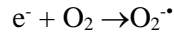
Quand un photocatalyseur semi-conducteur (SC) (TiO_2 , ZnO , ZrO_2 , ZnS , CdS ...) est illuminé par des photons d'énergie égale ou supérieure à la largeur de bande interdite E_g , il y a absorption de ces photons et création d'un exciton (couple électron-trou).



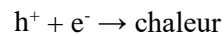
La réaction photocatalytique peut être décrite comme une réaction d'oxydo-réduction catalysée par un SC, à la surface duquel sont adsorbés les réactifs. Une propriété caractéristique des trous photogénérés (h^+) par des oxydes métalliques semi-conducteurs est leur fort pouvoir oxydant. Ces derniers peuvent réagir *via* une simple réaction avec l'eau adsorbée ou les groupes hydroxyles superficiels pour produire des radicaux hydroxyles (HO^\bullet) eux aussi très oxydants. Les trous ainsi que les radicaux HO^\bullet peuvent ainsi décomposer le contaminant organique adsorbé à la surface du SC *via* des processus d'oxydation.



Les électrons photogénérés piégés par l'oxygène moléculaire présent à la surface du photocatalyseur peuvent également former des ions super-oxydes qui sont eux aussi très réactifs et capables d'oxyder les polluants organiques. Les radicaux hydroxyles formés participent aussi à la dégradation des polluants :



Il faut également considérer la réaction de recombinaison électron/trou (dans le volume de la particule ou sur la surface du SC) qui nuit à l'activité photocatalytique en réduisant la disponibilité des porteurs de charge impliqués :



Il existe deux facteurs majeurs dans la détermination de l'efficacité photocatalytique : la surface spécifique et la cristallinité du photocatalyseur. Une grande surface spécifique est un facteur primordial, car le nombre de sites actifs pour la réaction photocatalytique sera proportionnel à la surface de photocatalyseur. La cristallinité élevée est également un facteur crucial, puisque le nombre de défauts, considérés comme une voie majeure de recombinaison entre les électrons photogénérés et les trous, peut ainsi être limité⁶⁵. Cependant, ces deux facteurs sont difficiles à optimiser en même temps, car une cristallinité importante résultant d'un traitement thermique plus élevé est souvent accompagnée par une diminution de la surface spécifique (augmentation de la taille des particules – phénomène de coalescence).

Par ailleurs, d'autres facteurs peuvent interférer, tels que la concentration en molécule polluante. En effet, de nombreux travaux ont montré que la dégradation des substances par photocatalyse hétérogène suit le modèle de Langmuir-Hinshelwood⁶⁶ montrant que la vitesse de dégradation est proportionnelle à la fraction de la surface du SC recouverte par les molécules du substrat (θ) :

$$r = -\frac{dC}{dt} = k\theta = k \frac{KC}{1 + KC}$$

Où k et K sont respectivement les constantes de vitesse de réaction et d'adsorption du substrat, et C la concentration de la substance à dégrader.

Cette équation montre en particulier que, pour les solutions diluées ($KC \ll 1$), la réaction suit une cinétique d'ordre 1 apparent :

$$r = kKC$$

⁶⁵ Delphine SCHAMING, Christophe COLBEAU-JUSTIN, Hynd REMITA (2017). Photocatalyse : des matériaux nanostructurés aux réacteurs photocatalytiques. *Techniques de l'Ingénieur* 1–23.

⁶⁶ Djebbar, K., and Sehili, T. (1998). Kinetics of heterogeneous photocatalytic decomposition of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid over titanium dioxide and zinc oxide in aqueous solution. *Pesticide Science* 54, 269–276.

En notant $k_{\text{abs}} = Kk$ la constante cinétique mesurée expérimentalement, la concentration C d'espèces à décomposer suit alors la loi simplifiée :

$$r = -\frac{dC}{dt} = k_{\text{abs}} * C$$

En intégrant l'équation précédente, on obtient :

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k_{\text{abs}} * t$$

où C_0 représente la concentration en polluant déduite d'une mesure de l'absorbance A_0 à la longueur d'onde caractéristique (correspondant au maximum d'absorbance) au début de l'irradiation (après une période de maintien dans le noir visant à atteindre un équilibre d'adsorption sur le photocatalyseur) et C est la concentration mesurée à partir de l'absorbance A après une exposition de durée t . Ainsi, pour une cinétique d'ordre 1, le terme $\ln(C_0/C)$ augmente linéairement au cours de l'exposition lumineuse.

B. 1/ b) Les photocatalyseurs

Dans les réactions de photocatalyse, les semi-conducteurs jouent le rôle de catalyseurs et ne sont donc pas consommés dans la réaction globale, d'où le terme de « photocatalyseur ». Un bon photocatalyseur doit posséder les propriétés suivantes :

- Être photoactif,
- Être en mesure d'être excité en présence d'UV et/ou de lumière visible,
- Être biologiquement et chimiquement inerte,
- Être photostable (non photocorrosif),
- Être peu coûteux et non toxique.

Pour qu'un SC soit photoactif, le potentiel redox des trous photogénérés dans la bande de valence doit être suffisamment positif pour produire des radicaux OH^\bullet pouvant oxyder le polluant organique ciblé et le potentiel redox des électrons de la bande de conduction doit être suffisamment négatif pour réduire l'oxygène adsorbé en surface en anion super-oxyde $\text{O}_2^{\bullet-}$ ⁶⁷. Le Tableau 1 représente les principales caractéristiques des semi-conducteurs les plus utilisés en photodégradation.

*Tableau 1 : Caractéristiques électroniques des semi-conducteurs usuels en photocatalyse en solution aqueuse*⁶⁸.

Semi- conducteur	Potentiel de la bande de valence (V/ESH)	Potentiel de la bande de conduction (V/ESH)	Gap d'énergie (eV)	λ_{exp} (nm)
TiO ₂ anatase	+3,1	-0,1	+3,2	387
ZnO	+3,0	-0,2	+3,2	387

⁶⁷ Bhatkhande, D.S., Pangarkar, V.G., and Beenackers, A.A.C.M. (2002). Photocatalytic degradation for environmental applications – a review. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 77, 102–116.

⁶⁸ Akpan, U.G., and Hameed, B.H. (2009). Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂-based photocatalysts: A review. *Journal of Hazardous Materials* 170, 520–529.

ZnS	+1,4	-2,3	+3,7	335
SnO	+4,1	+0,3	+3,8	319
CdS	+2,1	-0,4	+2,5	496
WO ₃	+3	+0,2	+2,8	443
GaP	+1,3	-1,0	+2,3	539

B. 1/ c) Les polluants

Plusieurs types de polluants minéraux et organiques ont été identifiés dans les effluents industriels^{69,70} tels que les métaux lourds, les solvants organiques, les pesticides, les médicaments et les colorants. Ces derniers sont classés parmi les polluants les plus dangereux. Ils sont largement utilisés dans les imprimeries, les produits alimentaires, cosmétiques et cliniques, et en particulier dans les industries textiles pour leur stabilité chimique, la facilité de leur synthèse et leur variété de couleurs. Cependant, ces colorants sont à l'origine de pollutions une fois évacués dans l'environnement. La production mondiale de colorants est estimée à plus de 800 000 t par an et les colorants azoïques sont majoritaires (60-70 %). Des études ont montré que plusieurs colorants azoïques sont toxiques et mutagènes. Les traitements physico-chimiques communs (adsorption, coagulation/floculation, précipitation etc.) sont couramment utilisés pour les effluents industriels. Malgré leur rapidité, ces méthodes se sont avérées peu efficaces compte tenu des normes exigées sur ces rejets.

Le bleu de méthylène et le méthylorange sont les colorants organiques les plus utilisés comme polluants modèles dans la plupart des tests photocatalytiques réalisés sous irradiation visible^{71,70}. En particulier, le bleu de méthylène (C₁₆H₁₈C₁N₃S) est parmi les colorants textiles les plus utilisés. C'est un colorant azinique (thiazine) de la famille basique ou cationique, aussi appelé « chlorure de bis-(diméthylamino)- 3,7 phénazathionium ». Il est soluble dans l'eau (50 g/l) et moins soluble dans l'alcool (10 g/l). Il est couramment utilisé comme modèle de contaminant organique en raison de sa structure moléculaire stable mais il peut provoquer des brûlures oculaires responsables de blessures permanentes chez l'Homme et les animaux. Son inhalation peut donner lieu à des difficultés respiratoires, entraîner des cas d'anémie après une absorption prolongée et son ingestion par la bouche produit une sensation de brûlure. Il est aussi toxique pour les algues et les petits crustacés respectivement à partir des concentrations 0,1 et 2 mg/L. Le traitement des rejets industriels contenant ce type de colorant s'avère

⁶⁹ Fujishima, A., and Honda, K. (1972). Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature* 238, 37–38.

⁷⁰ Amine Khodja, A., Sehili, T., Pilichowski, J.-F., and Boule, P. (2001). Photocatalytic Degradation of a 2-Phenyl on TiO₂ and ZnO in Aqueous Suspension. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 141, 231–239.

⁷¹ Sathish, M., Viswanathan, B., Viswanath, R., and Gopinath, C. (2005). Synthesis, Characterization, Electronic Structure, and Photocatalytic Activity of Nitrogen-Doped TiO₂ Nanocatalyst. *Chemistry of Materials - CHEM MATER* 17,.

d'un grand intérêt et les travaux de recherche qui visent sa dégradation sont multiples. **C'est donc ce composé modèle qui sera utilisé dans nos travaux lors des tests de décomposition photocatalytique.**

B.2/ Généralités sur le TiO₂

B. 2/ a) Description des structures cristallines

Le dioxyde de titane TiO₂ est l'un des principaux photocatalyseurs utilisés, c'est pourquoi il a fait l'objet des études menées dans le cadre de cette thèse. Ce composé appartient à la famille chimique des oxydes de métaux de transition. Il est largement utilisé depuis de nombreuses décennies dans l'industrie, par exemple dans la confection des peintures, en papeterie comme pigment blanc, en cosmétique comme écran solaire, en pharmacie dans la fabrication du dentifrice, ou encore dans l'industrie agro-alimentaire en tant que colorant (E171)⁷². Le TiO₂ présente de nombreux avantages : non toxique, stable, peu coûteux. Il cristallise principalement sous trois formes cristallographiques (variétés allotropiques) : l'anatase, le rutile et la brookite. L'anatase est la phase la plus stable à l'échelle nanométrique. Au-delà de l'échelle nanométrique et dans les conditions normales de pression et de température, le rutile est la phase thermodynamiquement stable⁷³. Le Tableau 2 rassemble quelques propriétés de ces trois variétés allotropiques.

Tableau 2 : Quelques propriétés du dioxyde de titane⁷⁴.

Propriétés	Rutile	Anatase	Brookite
Paramètres de maille (Å)			
a	4,587	3,782	9,184
b	-	-	5,447
c	2,954	9,502	5,145
Densité	4,13	3,79	3,99
Energie de la bande interdite (eV)	3	3,2	3,14

B. 2/ a) i. La phase rutile

La structure TiO₂ rutile, dont la maille élémentaire est quadratique (Figure 9(a)), est décrite comme un empilement hexagonal compact d'atomes d'oxygène dont un site octaédrique sur deux est occupé

⁷² Tian, C., Huang, S., and Yang, Y. (2013). Anatase TiO₂ white pigment production from unenriched industrial titanyl sulfate solution via short sulfate process. *Dyes and Pigments* 96, 609–613.

⁷³ Bischoff, B.L., and Anderson, M.A. (1995). Peptization Process in the Sol-Gel Preparation of Porous Anatase (TiO₂). *Chem. Mater.* 7, 1772–1778.

⁷⁴ Simon, P. (2011). Synthèse de nanoparticules \diamond _oxydes de titane par pyrolyse laser - Etude des propriétés optiques et de la structure électronique. p.

par un ion Ti^{4+} . Dans sa forme stœchiométrique, le réseau de Bravais est quadratique et contient six atomes par maille. C'est la forme la plus dense du dioxyde de titane avec une bonne stabilité à haute température et haute pression. Lorsqu'il est stœchiométrique, le TiO_2 rutile est isolant avec une bande interdite d'environ 3 eV ⁷⁵.

B. 2/ a) ii. La phase anatase

L'anatase se caractérise par une structure tétraédrique allongée avec des octaèdres d'oxygène irréguliers (Figure 9(b)). Les distances dans le cristal sont très légèrement raccourcies par rapport à la phase rutile : quatre liaisons quasi-équatoriales courtes (1.933 Å) et deux liaisons apicales longues (1.978 Å) pour chaque atome de titane. Les atomes d'oxygène ont une coordinance triple avec deux liaisons courtes et une liaison longue. L'anatase est également un isolant avec une bande interdite d'environ 3,2 eV. Cette structure est formée à des températures plus basses que celles conduisant à la phase rutile, ce qui favorise en particulier sa synthèse sous la forme de nanoparticules⁷⁶.

B. 2/ a) iii. La phase brookite

La troisième forme cristalline métastable du TiO_2 est la brookite de structure orthorhombique (Figure 9(c)). La synthèse de la brookite pure est très difficile à réaliser et cette phase apparaît surtout en tant qu'impureté dans les deux précédentes. A partir de 750 °C, la phase brookite se transforme en phase rutile.

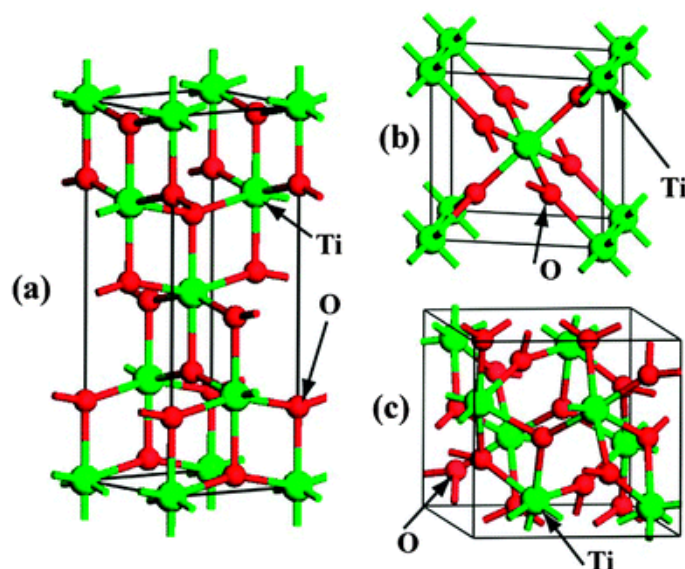


Figure 9 : Phases cristallographiques du TiO_2 (a) rutile, (b) anatase et (c) brookite⁷⁷.

⁷⁵ Mills, A., and Le Hunte, S. (1997). An overview of semiconductor photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 108, 1–35.

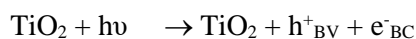
⁷⁶ Mills, A., and Le Hunte, S. (1997). An overview of semiconductor photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 108, 1–35.

⁷⁷ Zhang, J., Zhou, P., Liu, J., and Yu, J. (2014). New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite TiO_2 . *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16, 20382–20386.

D'une manière générale, le dioxyde de titane est très stable grâce à de très fortes liaisons entre les cations Ti^{+4} (tétravalents) et les anions O^{2-} (bivalents). Il est ainsi inerte chimiquement et insoluble dans la plupart des solvants à l'exception de l'acide sulfurique concentré et l'acide fluorhydrique à chaud. Si le rutile est la phase stable à haute température, c'est la phase anatase qui est majoritairement obtenue lors des synthèses par chimie douce, telles que les voies sol-gel ou solvothermale qui seront utilisées dans ce travail, ceci pour des raisons de cinétique, de stœchiométrie et d'énergie de surface.

B. 2/ b) Propriétés photocatalytiques

C'est depuis le milieu des années 80 que la recherche s'est tournée vers l'utilisation du TiO_2 pour la dégradation de polluants par action photocatalytique dans l'eau⁷⁵. Comme indiqué précédemment, le processus photocatalytique repose sur l'excitation du TiO_2 par un rayonnement lumineux d'énergie supérieure à sa largeur de bande interdite, par exemple supérieure à 3,2 eV dans le cas de l'anatase, soit un rayonnement UV de longueur d'onde inférieure à 380 nm. Un électron passe alors de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC), créant un site d'oxydation (un trou h^+) et un site de réduction (un électron e^-) selon l'équation⁷⁸:



La Figure 10 présente un schéma du mécanisme photocatalytique. Les espèces radicalaires hautement actives, produites à la surface du TiO_2 sous rayonnement UV selon les réactions détaillées précédemment, participent à des réactions d'oxydo-réduction provoquant la dégradation des contaminants organiques ou encore l'inactivation des microorganismes^{79,80,81}. Comme nous le verrons par la suite, des phénomènes de dopage permettent également d'étendre l'activité photocatalytique du TiO_2 sous rayonnement visible

⁷⁸ Ameta, Z.J.-I.C.S., S.C./ Ameta, R./ Vardia, J./ Ali (1999). Photocatalysis: A frontier of photochemistry (INDIAN CHEM SOC).

⁷⁹ Rehman, S., Ullah, R., Butt, A.M., and Gohar, N.D. (2009). Strategies of making TiO_2 and ZnO visible light active. *Journal of Hazardous Materials* 170, 560–569.

⁸⁰ Bala, T., Armstrong, G., Laffir, F., and Thornton, R. (2011). Titania–silver and alumina–silver composite nanoparticles: Novel, versatile synthesis, reaction mechanism and potential antimicrobial application. *Journal of Colloid and Interface Science* 356, 395–403.

⁸¹ Ghorai, T.K. (2015). Synthesis of spherical mesoporous titania modified iron-niobate nanoclusters for photocatalytic reduction of 4-nitrophenol. *Journal of Materials Research and Technology* 4, 133–143.

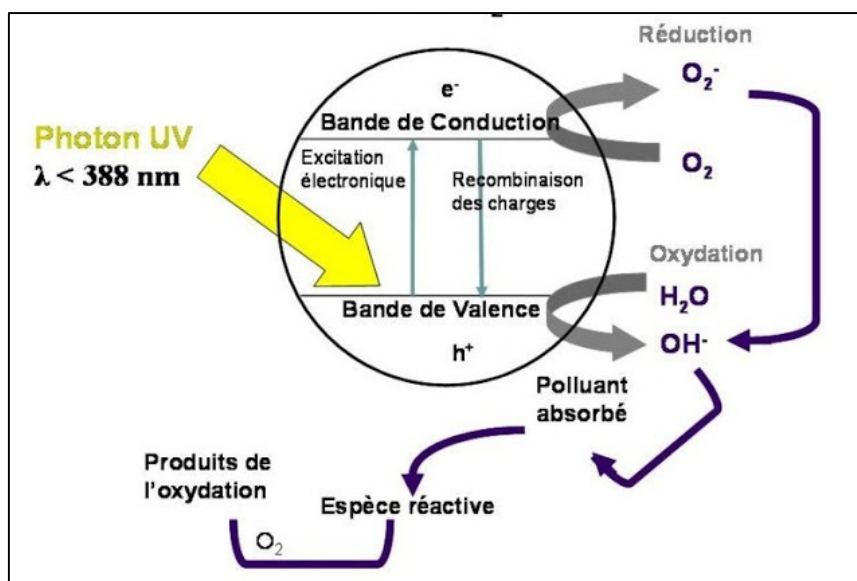


Figure 10 : Schéma du mécanisme de dégradation photocatalytique à la surface d'une nanoparticule de TiO_2 .

Deux formes cristallines du TiO_2 ont une activité photocatalytique, l'anatase et le rutile. L'anatase est la forme cristalline la plus photoactive et c'est celle qui sera étudiée dans cette thèse. A l'inverse, le rutile présente une faible activité photocatalytique⁸². Toutefois, il a été observé qu'un mélange des phases anatase et rutile respectivement dans les proportions 80%-20% possède une meilleure photoactivité que la phase anatase seule⁸³. Ce comportement n'a pas encore été expliqué à ce jour. La différence de photoactivité entre l'anatase et le rutile a été justifiée par le fait que les vitesses de recombinaison électron/trou sont significativement différentes entre ces deux phases, celles-ci étant beaucoup plus grandes pour du TiO_2 rutile. Mais il a été conclu que les propriétés électroniques ne sont pas suffisantes pour expliquer la différence de photoréactivité entre les deux variétés polymorphiques. En effet, plusieurs paramètres physico-chimiques et morphologiques doivent également être considérés :

- la surface hydroxylée du catalyseur : les groupements hydroxyles à la surface du TiO_2 favorisent l'adsorption de O_2 . Par conséquent, quand les particules de TiO_2 se trouvent en suspension, le pH de cette dernière joue un rôle important en photocatalyse car il définit l'état électrique de la surface du TiO_2 qui présente un caractère amphotère⁸⁴. Le point de charge nulle (PCN) ou point isoélectrique (IEP), pH pour lequel la charge de la surface du TiO_2 est nulle, se situe généralement vers 5-6⁸⁵.

⁸² Blake, D.M., Maness, P.-C., Huang, Z., Wolfrum, E.J., Huang, J., and Jacoby, W.A. (1999). Application of the Photocatalytic Chemistry of Titanium Dioxide to Disinfection and the Killing of Cancer Cells. *Null* 28, 1–50.

⁸³ Ohno, T., Sarukawa, K., Tokieda, K., and Matsumura, M. (2001). Morphology of a TiO_2 Photocatalyst (Degussa, P-25) Consisting of Anatase and Rutile Crystalline Phases. *Journal of Catalysis* 203, 82–86.

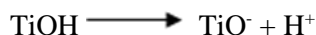
⁸⁴ Fernández, A., Lassaletta, G., Jiménez, V.M., Justo, A., González-Elipe, A.R., Herrmann, J.-M., Tahiri, H., and Ait-Ichou, Y. (1995). Preparation and characterization of TiO_2 photocatalysts supported on various rigid supports (glass, quartz and stainless steel). Comparative studies of photocatalytic activity in water purification. *Applied Catalysis B: Environmental* 7, 49–63.

⁸⁵ Augugliaro, V., Palmisano, L., Schiavello, M., Sclafani, A., Marchese, L., Martra, G., and Miano, F. (1991). Photocatalytic degradation of nitrophenols in aqueous titanium dioxide dispersion. *Applied Catalysis* 69, 323–340.

A $\text{pH} < \text{IEP}$ la surface du catalyseur est chargée positivement :



Alors qu'elle est chargée négativement à $\text{pH} > \text{IEP}$:



Dans ces conditions, la dégradation photocatalytique des composés organiques ionisés ou chargés est très affectée par le pH. Selon l'état électrique de la surface du TiO_2 , les molécules du substrat auront tendance à se rapprocher ou à s'éloigner du catalyseur sous l'action des forces électrostatiques⁸⁶. En revanche, pour les polluants neutres, le procédé photocatalytique est relativement peu sensible aux valeurs de pH entre 3 et 9⁸⁷.

- la taille et la forme des particules : des petites particules fines présentent une meilleure dispersion dans la phase aqueuse en favorisant les interactions photons/catalyseur/polluants ; en effet, il a par exemple été montré que des particules polyédriques de TiO_2 facettées sont de meilleurs photocatalyseurs que des particules sphériques⁸⁸.

- la surface spécifique du catalyseur : une grande surface spécifique augmente les interactions catalyseur/polluants.

B.3/ Stratégies d'amélioration des propriétés photocatalytiques de TiO_2

Depuis la découverte en 1972 de l'effet photocatalytique sur le fractionnement de l'eau par Fujishima et Honda en utilisant une électrode de TiO_2 , de nombreuses recherches ont été menées pour synthétiser ce photocatalyseur à différentes échelles, caractériser ses propriétés physiques et déterminer ses performances photocatalytiques^{69,89,90,91,92}. Il a été démontré que, à l'échelle nanométrique, le TiO_2 est caractérisé par une grande surface spécifique qui permet d'augmenter la séparation des porteurs de

⁸⁶ Chu, W., and Wong, C.C. (2004). The photocatalytic degradation of dicamba in TiO_2 suspensions with the help of hydrogen peroxide by different near UV irradiations. *Water Research* 38, 1037–1043.

⁸⁷ Haque, M.M., and Muneer, M. (2003). Heterogeneous photocatalysed degradation of a herbicide derivative, isoproturon in aqueous suspension of titanium dioxide. *Journal of Environmental Management* 69, 169–176.

⁸⁸ Balázs, N., Srankó, D.F., Dombi, A., Sipos, P., and Mogyorósi, K. (2010). The effect of particle shape on the activity of nanocrystalline TiO_2 photocatalysts in phenol decomposition. Part 2: The key synthesis parameters influencing the particle shape and activity. *Applied Catalysis B: Environmental* 96, 569–576.

⁸⁹ Kondo, Y., Yoshikawa, H., Awaga, K., Murayama, M., Mori, T., Sunada, K., Bandow, S., and Iijima, S. (2008). Preparation, Photocatalytic Activities, and Dye-Sensitized Solar-Cell Performance of Submicron-Scale TiO_2 Hollow Spheres. *Langmuir* 24, 547–550.

⁹⁰ Hosono, K., Tomiyama, M., and Miyagawa, T. (2004). Corporate governance and research and development: Evidence from Japan. *Null* 13, 141–164.

⁹¹ Joo, J., Kwon, S.G., Yu, T., Cho, M., Lee, J., Yoon, J., and Hyeon, T. (2005). Large-Scale Synthesis of TiO_2 Nanorods via Nonhydrolytic Sol–Gel Ester Elimination Reaction and Their Application to Photocatalytic Inactivation of *E. coli*. *J. Phys. Chem. B* 109, 15297–15302.

⁹² Wang, R., Hashimoto, K., Fujishima, A., Chikuni, M., Kojima, E., Kitamura, A., Shimohigoshi, M., and Watanabe, T. (1998). Photogeneration of Highly Amphiphilic TiO_2 Surfaces. *Advanced Materials* 10, 135–138.

charge e^- et h^+ et le piégeage des électrons à sa surface^{93,94}. Grâce à leurs propriétés particulières dues à leur petite taille (propriétés optiques, surface spécifique élevée), les catalyseurs nanométriques à base de TiO_2 ont également révélé une capacité d'oxydation accrue comparée à des catalyseurs massifs⁹⁵. Toutefois, malgré des propriétés attrayantes, la taille des nanoparticules de TiO_2 et leur morphologie demeurent un problème important dans un processus de traitement des eaux à grande échelle car, comme cela sera présenté plus tard, ces particules peuvent être sources d'une pollution additionnelle^{96,97}. De plus, comme nous l'avons déjà précisé, ces photocatalyseurs n'utilisent qu'une très faible portion du spectre solaire (5% du rayonnement solaire) ce qui limite leur usage. Dans ce paragraphe, sont exposées quelques solutions visant à augmenter les performances photocatalytiques du TiO_2 nanométrique en faisant en sorte d'élargir la gamme spectrale d'irradiation du photocatalyseur (entre 290 nm et 800 nm) et/ou de séparer les espèces photo-induites. Ces solutions portent principalement sur la modification de surface ou la création de lacunes d'oxygène en dopant le matériau par des ions métalliques ou non-métalliques afin de modifier l'énergie de la bande interdite du TiO_2 . Ainsi, plusieurs exemples de dopage du TiO_2 sont répertoriés dans la littérature :

➤ *Dopage par des non-métaux (N, S ou C) :*

Le mélange des états de type p du non-métal avec les états $O2p$ décale le bord de la bande de valence vers le haut, rétrécissant ainsi le gap du TiO_2 ^{98,99,100}. Contrairement aux options suivantes qui ont été très largement étudiées, il s'agit ici d'une option prometteuse développée tout récemment dans le domaine de la photocatalyse.

➤ *Dopage par des métaux nobles (Ag, Au) :*

Afin d'éviter la recombinaison des porteurs de charge du TiO_2 photoexcité, c'est-à-dire les paires électron-trou, outre les non-métaux, les métaux nobles sont également utilisés et améliorent l'efficacité

⁹³ Nagaveni, K., Sivalingam, G., Hegde, M.S., and Madras, G. (2004). Solar photocatalytic degradation of dyes: high activity of combustion synthesized nano TiO_2 . *Applied Catalysis B: Environmental* 48, 83–93.

⁹⁴ Kondo, Y., Yoshikawa, H., Awaga, K., Murayama, M., Mori, T., Sunada, K., Bandow, S., and Iijima, S. (2008). Preparation, Photocatalytic Activities, and Dye-Sensitized Solar-Cell Performance of Submicron-Scale TiO_2 Hollow Spheres. *Langmuir* 24, 547–550.

⁹⁵ Siddiquey, I.A., Furusawa, T., Sato, M., Honda, K., and Suzuki, N. (2008). Control of the photocatalytic activity of TiO_2 nanoparticles by silica coating with polydiethoxysiloxane. *Dyes and Pigments* 76, 754–759.

⁹⁶ Yu, J.C., Yu, J., and Zhao, J. (2002). Enhanced photocatalytic activity of mesoporous and ordinary TiO_2 thin films by sulfuric acid treatment. *Applied Catalysis B: Environmental* 36, 31–43.

⁹⁷ Byrne, J.A., Eggins, B.R., Brown, N.M.D., McKinney, B., and Rouse, M. (1998). Immobilisation of TiO_2 powder for the treatment of polluted water. *Applied Catalysis B: Environmental* 17, 25–36.

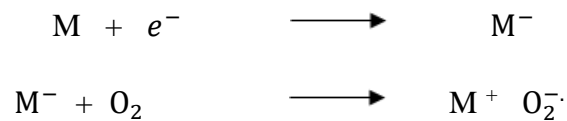
⁹⁸ Li, D., Huang, H., Chen, X., Chen, Z., Li, W., Ye, D., and Fu, X. (2007). New synthesis of excellent visible-light TiO_2-xNx photocatalyst using a very simple method. *Journal of Solid State Chemistry* 180, 2630–2634.

⁹⁹ Gupta, S., and Tripathi, M. (2011). A review of TiO_2 nanoparticles. *Chinese Science Bulletin* 56, 1639–1657.

¹⁰⁰ Li, D., Haneda, H., Hishita, S., and Ohashi, N. (2005). Visible-light-driven nitrogen-doped TiO_2 photocatalysts: effect of nitrogen precursors on their photocatalysis for decomposition of gas-phase organic pollutants. *Materials Science and Engineering: B* 117, 67–75.

photocatalytique globale du TiO_2 ^{101,102}. Le métal noble déposé sur ou incorporé dans des particules de TiO_2 agit comme un piège à électrons, facilitant la séparation électron-trou et favorisant le processus de transfert d'électrons interfaciaux¹⁰³. Les composites métal- TiO_2 montrent ainsi un taux de recombinaison des porteurs de charge plus faible que le TiO_2 pur car les électrons s'accumulent sur le métal et les trous demeurent sur la surface du photocatalyseur. De plus, des résonances de plasmon de surface des particules de métal noble, qui peuvent être excitées par la lumière visible, augmentent le champ électrique autour des particules métalliques et améliorent ainsi l'excitation d'électrons de surface et la séparation électron-trou dans le TiO_2 .

A faible taux de dopage en métal M (jusqu'à quelques %), on peut schématiser les processus induits par les équations suivantes :



Cependant, un taux de dopage trop élevé crée des centres de recombinaison. En effet, la réaction d'oxydation du métal réduit M^- par les trous photogénérés, en consommant ces derniers, entre en compétition avec les réactions données par les équations précédentes.



Par ailleurs, un déplacement de l'absorption du dioxyde de titane vers le visible est observé puisque des niveaux d'énergie sont créés dans la bande interdite du semi-conducteur. Des transitions électroniques à des longueurs d'onde dans le domaine du visible ont donc lieu entre la bande de valence du semi-conducteur et ces niveaux.

En raison de son faible coût associé à son activité antibactérienne et à sa préparation facile¹⁰⁴, l'argent est le métal noble le plus fréquemment étudié pour ce type de dopage. Par exemple, Sung-Suh *et al.*¹⁰⁵

¹⁰¹ Szabó-Bárdos, E., Czili, H., and Horváth, A. (2003). Photocatalytic oxidation of oxalic acid enhanced by silver deposition on a TiO_2 surface. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 154, 195–201.

¹⁰² Sakthivel, S., Shankar, M.V., Palanichamy, M., Arabindoo, B., Bahnemann, D.W., and Murugesan, V. (2004). Enhancement of photocatalytic activity by metal deposition: characterisation and photonic efficiency of Pt, Au and Pd deposited on TiO_2 catalyst. *Water Research* 38, 3001–3008.

¹⁰³ Herrmann, J.M., Disdier, J., and Pichat, P. (1986). Photoassisted platinum deposition on TiO_2 powder using various platinum complexes. *The Journal of Physical Chemistry* 90, 6028–6034.

¹⁰⁴ Yang, D., Sun, Y., Tong, Z., Tian, Y., Li, Y., and Jiang, Z. (2015). Synthesis of Ag/ TiO_2 Nanotube Heterojunction with Improved Visible-Light Photocatalytic Performance Inspired by Bioadhesion. *The Journal of Physical Chemistry C* 119, 5827–5835.

¹⁰⁵ Sung-Suh, H.M., Choi, J.R., Hah, H.J., Koo, S.M., and Bae, Y.C. (2004). Comparison of Ag deposition effects on the photocatalytic activity of nanoparticulate TiO_2 under visible and UV light irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 163, 37–44.

ont travaillé sur le dopage du TiO₂ sous forme de poudre avec l'argent. Ils ont évalué la dégradation d'un colorant en solution, la Rhodamine B (10⁻⁵ mol. L⁻¹), sous irradiation visible pendant 4 h pour différentes teneurs relatives en Ag. L'activité photocatalytique atteint un maximum de dégradation lorsque le rapport atomique Ag/Ti est de 2%. Au-delà, l'effet du dopage devient négligeable. M. Harikishore *et al.*¹⁰⁶ ont quant à eux synthétisé des nanostructures de TiO₂ dopé Ag en utilisant la méthode sol-gel. L'activité photocatalytique du catalyseur a été évaluée en utilisant le bleu de méthylène comme polluant organique sous rayonnement UV. Le dopage Ag, en diminuant le seuil énergétique du TiO₂ (réduction de la largeur de sa bande interdite de 3,2 eV pour TiO₂ pur à 2,9 eV après dopage) et en permettant de retarder le processus de recombinaison des paires électron-trou, résulte en une meilleure photoactivité.

➤ Dopage par les métaux de transition (V, Cr, Mn, Fe, Y, Ni)

Le dopage avec des métaux de transition par substitution sur les sites Ti⁴⁺ ou par insertion dans la structure TiO₂ peut être réalisé par diverses méthodes¹⁰⁷, et c'est l'une des approches les plus répandues. Le point fort de cette approche est de réduire la largeur de la bande interdite, mais il semble aussi que ce type de dopage augmente la recombinaison des électrons-trous photogénérés. En particulier, le cation Fe³⁺ a été largement utilisé, introduit par différentes méthodes telles que des réactions solide-solide¹⁰⁸ ou encore des procédés sol-gel^{109,110}, mais il apparaît que les nombreuses études sur le dopage par les ions Fe³⁺ se contredisent. Si certains auteurs affirment que le dopage par le Fe³⁺ a un effet néfaste sur l'activité photocatalytique¹¹¹, d'autres ont rapporté un effet bénéfique sur cette activité^{112,113}. Ces résultats antagonistes semblent pouvoir s'expliquer selon les procédures d'élaboration. Ainsi, l'effet négatif provoqué par le Fe³⁺ peut provenir de la présence d'un grand nombre de défauts au sein de la structure cristalline. D'une part, en raison de la présence du Fe³⁺, des niveaux électroniques intermédiaires sont créés dans la bande interdite du TiO₂ mais l'excès de défauts peut fournir des centres

¹⁰⁶ Harikishore, M., Sandhyarani, M., Venkateswarlu, K., Nellaippan, T.A., and Rameshbabu, N. (2014). Effect of Ag Doping on Antibacterial and Photocatalytic Activity of Nanocrystalline TiO₂. *Procedia Materials Science* 6, 557–566.

¹⁰⁷ Klosek, S., and Raftery, D. (2001). Visible Light Driven V-Doped TiO₂ Photocatalyst and Its Photooxidation of Ethanol. *The Journal of Physical Chemistry B* 105, 2815–2819.

¹⁰⁸ Kundakovic, L., and Flytzani-Stephanopoulos, M. (1998). Cu- and Ag-Modified Cerium Oxide Catalysts for Methane Oxidation. *Journal of Catalysis* 179, 203–221.

¹⁰⁹ Zhang, Y.-H., and Reller, A. (2001). Nanocrystalline iron-doped mesoporous titania and its phase transition. *Journal of Materials Chemistry - J MATER CHEM* 11, 2537–2541.

¹¹⁰ Litter, M.I., and Navío, J.A. (1996). Photocatalytic properties of iron-doped titania semiconductors. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 98, 171–181.

¹¹¹ Navío, J.A., Testa, J.J., Djedjeian, P., Padrón, J.R., Rodríguez, D., and Litter, M.I. (1999). Iron-doped titania powders prepared by a sol-gel method.: Part II: Photocatalytic properties. *Applied Catalysis A: General* 178, 191–203.

¹¹² Kumbhar, A., and Chumanov, G. (2005). Synthesis of Iron(III)-Doped Titania Nanoparticles and its Application for Photodegradation of Sulforhodamine-B Pollutant. *Journal of Nanoparticle Research* 7, 489–498.

¹¹³ Sabatier, P. (2010). Thèse de doctorat, l'Université Toulouse III.

de recombinaison des porteurs de charges nocifs pour les propriétés photocatalytiques. D'autre part, l'amélioration des propriétés photocatalytiques en présence de Fe^{3+} pourrait être liée à une meilleure absorption dans le visible, conséquence de l'apparition de nouveaux niveaux d'énergie créés par le couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$ au-dessus de la bande de valence de TiO_2 ^{114,115}.

B.4/ Problématique du traitement des eaux usées

Le traitement des eaux usées peut être opéré en utilisant un photocatalyseur fixé/immobilisé sur ou au sein d'un substrat. Toutefois, cette option réduit la quantité de sites actifs du catalyseur et limite également le transfert de matière. Aussi, les photocatalyseurs à base de TiO_2 les plus largement utilisés dans le traitement des eaux usées sont élaborés en suspension, ce qui conduit à un taux accru de sites actifs à la surface des particules de TiO_2 ¹¹⁶. Cependant, une étape de traitement supplémentaire doit alors être envisagée pour la post-récupération des catalyseurs en suspension. Cette étape est cruciale pour éviter l'introduction d'une nouvelle source de contamination dans l'eau traitée¹¹⁷. La récupération du catalyseur peut être réalisée par différentes méthodes telles que la sédimentation¹¹⁸, la filtration conventionnelle¹¹⁹ ou la filtration membranaire^{120,121,122}. Des méthodes récentes ont utilisé des dispositifs solides de taille micronique pour immobiliser TiO_2 et ainsi accroître la surface de contact avec les polluants^{123,124}. Ces dispositifs comprennent entre autres une fixation du catalyseur sur du

¹¹⁴ Nagaveni, K., Hegde, M.S., and Madras, G. (2004). Structure and Photocatalytic Activity of $\text{Ti}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{2\pm\delta}$ ($\text{M} = \text{W}, \text{V}, \text{Ce}, \text{Zr}, \text{Fe}, \text{and Cu}$) Synthesized by Solution Combustion Method. *The Journal of Physical Chemistry B* 108, 20204–20212.

¹¹⁵ Choi, W., Termin, A., and Hoffmann, M.R. (1994). The Role of Metal Ion Dopants in Quantum-Sized TiO_2 : Correlation between Photoreactivity and Charge Carrier Recombination Dynamics. *The Journal of Physical Chemistry* 98, 13669–13679.

¹¹⁶ Pozzo, R.L., Baltanás, M.A., and Cassano, A.E. (1997). Supported titanium oxide as photocatalyst in water decontamination: State of the art. *Catalysis Today* 39, 219–231.

¹¹⁷ Yang, G.C.C., and Li, C.-J. (2007). Electrofiltration of silica nanoparticle-containing wastewater using tubular ceramic membranes. *Separation and Purification Technology* 58, 159–165.

¹¹⁸ Fernández-Ibáñez, P., Blanco, J., Malato, S., and Nieves, F.J. de las (2003). Application of the colloidal stability of TiO_2 particles for recovery and reuse in solar photocatalysis. *Water Research* 37, 3180–3188.

¹¹⁹ Doll, T.E., and Frimmel, F.H. (2005). Removal of selected persistent organic pollutants by heterogeneous photocatalysis in water. *Catalysis Today* 101, 195–202.

¹²⁰ Zhao, Y., Zhong, J., Li, H., Xu, N., and Shi, J. (2002). Fouling and regeneration of ceramic microfiltration membranes in processing acid wastewater containing fine TiO_2 particles. *Journal of Membrane Science* 208, 331–341.

¹²¹ Zhang, X., Du, A.J., Lee, P., Sun, D.D., and Leckie, J.O. (2008). TiO_2 nanowire membrane for concurrent filtration and photocatalytic oxidation of humic acid in water. *Journal of Membrane Science* 313, 44–51.

¹²² al, choo (2001).

¹²³ XI, W., and Geissen, S. (2001). Separation of titanium dioxide from photocatalytically treated water by cross-flow microfiltration. *Water Research* 35, 1256–1262.

¹²⁴ Zhang, X., Pan, J.H., Du, A.J., Fu, W., Sun, D.D., and Leckie, J.O. (2009). Combination of one-dimensional TiO_2 nanowire photocatalytic oxidation with microfiltration for water treatment. *Water Research* 43, 1179–1186.

charbon actif¹²⁵, des argiles mésoporeuses¹²⁶, des fibres¹²⁷ ou encore des membranes photocatalytiques polymères ou métalliques^{128,129,130}. Toutefois, ces différents supports présentent des inconvénients : gonflement des argiles, détérioration des membranes, etc. Ainsi les travaux de recherche se poursuivent pour trouver des supports plus propices à l'application photocatalytique. **Dans le cadre de cette thèse, nous avons choisi une option originale basée sur l'immobilisation du TiO₂ au sein de revêtements de nanofils (NFs) d'oxyde de zinc (ZnO).**

Que ce soit pour les applications dans le domaine de l'optique ou dans le domaine de la photocatalyse, les matériaux actifs (YAG : Ce et TiO₂ respectivement) ont été couplés à des NFs de ZnO dans le but d'améliorer leurs performances. Le paragraphe suivant est donc dédié à la présentation de ces NFs de ZnO qui constituent la matrice commune aux deux types d'architectures complexes développées dans le cadre de cette thèse.

C. NFs de ZnO

Dans cette partie, nous présentons des généralités sur l'oxyde de zinc puis les principales propriétés de ce composé liées à des applications d'éclairage à LEDs et à la photocatalyse.

C.1/ Généralités sur le ZnO

L'oxyde de zinc est un matériau abondant, non toxique, biocompatible et possédant des propriétés intrinsèques intéressantes telles qu'une large bande interdite de 3,37 eV (correspondant à une longueur d'onde de 368 nm) et une forte énergie de liaison excitonique de 60 meV à température ambiante^{131,132,133}. Il est transparent dans le visible, peut émettre ou absorber dans le proche UV et a la particularité

¹²⁵ Lee, D.-K., Kim, S.-C., Cho, I.-C., Kim, S.-J., and Kim, S.-W. (2004). Photocatalytic oxidation of microcystin-LR in a fluidized bed reactor having TiO₂-coated activated carbon. *Separation and Purification Technology* 34, 59–66.

¹²⁶ Chong, M.N., Vimonses, V., Lei, S., Jin, B., Chow, C., and Saint, C. (2009). Synthesis and characterisation of novel titania impregnated kaolinite nano-photocatalyst. *Microporous and Mesoporous Materials* 117, 233–242.

¹²⁷ Zhang, X.-H., Xie, S.-Y., Jiang, Z.-Y., Zhang, X., Tian, Z.-Q., Xie, Z.-X., Huang, R.-B., and Zheng, L.-S. (2003). Rational Design and Fabrication of ZnO Nanotubes from Nanowire Templates in a Microwave Plasma System. *J. Phys. Chem. B* 107, 10114–10118.

¹²⁸ Kim, S.H., Kwak, S.-Y., Sohn, B.-H., and Park, T.H. (2003). Design of TiO₂ nanoparticle self-assembled aromatic polyamide thin-film-composite (TFC) membrane as an approach to solve biofouling problem. *Journal of Membrane Science* 211, 157–165.

¹²⁹ Molinari, R., Pirillo, F., Falco, M., Loddo, V., and Palmisano, L. (2004). Photocatalytic degradation of dyes by using a membrane reactor. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 43, 1103–1114.

¹³⁰ Kleine, J., Peinemann, K.-V., Schuster, C., and Warnecke, H.-J. (2002). Multifunctional system for treatment of wastewaters from adhesive-producing industries: separation of solids and oxidation of dissolved pollutants using doted microfiltration membranes. *Chemical Engineering Science* 57, 1661–1664.

¹³¹ Zhang, X.-H., Xie, S.-Y., Jiang, Z.-Y., Zhang, X., Tian, Z.-Q., Xie, Z.-X., Huang, R.-B., and Zheng, L.-S. (2003). Rational Design and Fabrication of ZnO Nanotubes from Nanowire Templates in a Microwave Plasma System. *J. Phys. Chem. B* 107, 10114–10118.

¹³² Liu, B., and Zeng, H.C. (2003). Hydrothermal Synthesis of ZnO Nanorods in the Diameter Regime of 50 nm. *J. Am. Chem. Soc.* 125, 4430–4431.

¹³³ Liang, S., Sheng, H., Liu, Y., Huo, Z., Lu, Y., and Shen, H. (2001). ZnO Schottky ultraviolet photodetectors. *Journal of Crystal Growth* 225, 110–113.

d'être naturellement dopé n. Cette particularité est due à un excès d'électrons qui peut être généré par des défauts apparents dans la structure cristalline, ce qui induit un déséquilibre stœchiométrique de l'oxyde. Ainsi, des lacunes d'oxygène V_O ou bien un excès de zinc placé dans des sites interstitiels Zn_i , créent des centres donneurs d'électrons dans la structure de ZnO^{134,55}.

D'autre part, le dopage du ZnO peut être réalisé volontairement, de type n ou p, en introduisant respectivement des atomes donneurs ou accepteurs d'électrons. Le dopage fait apparaître de nouveaux niveaux énergétiques entre la bande de conduction E_C et la bande de valence E_V du matériau dopé¹³⁵. Lors d'un dopage n (Figure 11(a)), l'introduction d'atomes donneurs d'électrons entraîne l'apparition d'un pseudo niveau d'énergie E_D situé juste sous la bande de conduction. Ainsi, l'énergie nécessaire pour que les électrons passent dans la bande de conduction est bien plus facilement atteinte que dans un semi-conducteur non dopé. Lors d'un dopage p (Figure 11(b)), l'introduction d'atomes accepteurs d'électrons entraîne, de manière analogue, l'apparition d'un pseudo niveau situé au-dessus de la bande de valence, d'énergie E_A . L'énergie à fournir aux électrons de valence pour passer sur ce niveau accepteur est de nouveau faible, et le départ des électrons entraîne l'apparition de trous dans la bande de valence.

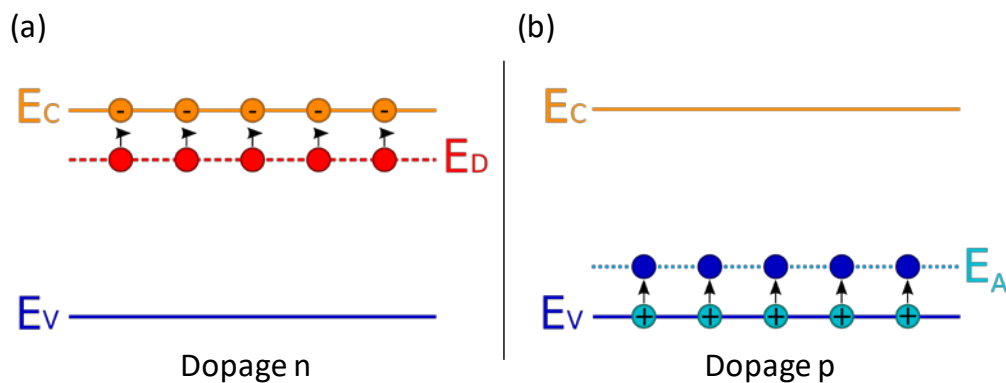


Figure 11 : Représentation du niveau énergétique de l'élément dopant lors d'un dopage de type (a) n ou (b) p.

Le ZnO, semi-conducteur II-VI, est aujourd'hui considéré comme attractif dans des domaines variés tels que l'énergie (cellules solaires, nanogénérateurs piézoélectriques), l'optoélectronique (lasers, LEDs, photodétecteurs), la microélectronique, les capteurs chimiques ou biologiques et la photocatalyse¹³⁶.

Un grand nombre de propriétés du ZnO, en particulier ses propriétés optiques, étant conditionnées par la présence de défauts dans sa structure, les prochains paragraphes seront consacrés à la présentation des structures cristallines du ZnO et aux possibles défauts y apparaissant.

¹³⁴ Kohan, A., Ceder, G., Morgan, D., and Walle, C. (2000). First-Principles Study of Native Point Defects in ZnO. *Physical Review B* 61, 15019–15027.

¹³⁵ SAID, Benramache (2012). Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium (Université de Biskra-Mohamed Khider).

¹³⁶ Wang, J., Chen, R., Xiang, L., and Komarneni, S. (2018). Synthesis, properties and applications of ZnO nanomaterials with oxygen vacancies: A review. *Ceramics International* 44, 7357–7377.

C. 1/ a) Propriétés structurales de ZnO

L'oxyde de zinc peut cristalliser sous trois formes cristallographiques : wurtzite (phase B4)¹³⁷, blende de zinc (phase B3) et cubique ou rocksalt (phase B1) comme l'illustre la Figure 12.

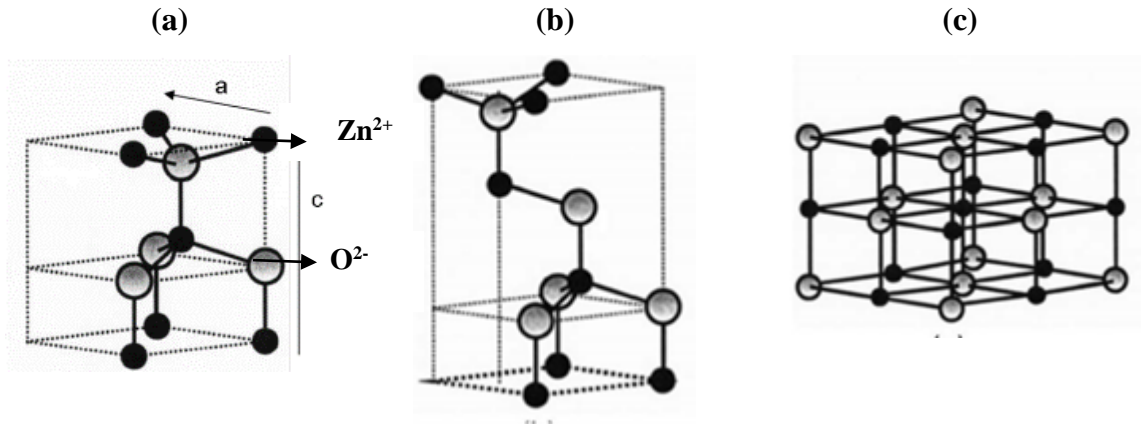


Figure 12: Représentation schématique des trois formes cristallographiques du ZnO (a) wurtzite (hexagonale) (b) blende de zinc (cubique faces centrées) (c) rocksalt (cubique)¹³⁸.

La forme thermodynamiquement stable du ZnO est la phase wurtzite (Figure 12(a)) qui cristallise dans le groupe d'espace à symétrie hexagonale, et c'est celle qui nous concernera par la suite. Dans cette forme, chaque atome de zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène situés aux sommets d'un tétraèdre. La coordinence 4 est typique des liaisons covalentes de type sp^3 . Cependant, la liaison $Zn^{2+}-O^{2-}$ possède également un caractère fortement ionique en raison de la forte électronégativité de l'atome d'oxygène. En fait, l'atome de zinc n'est pas exactement au centre du tétraèdre mais déplacé de 0,11 Å dans une direction parallèle à l'axe c. En effet, les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40 % du volume du cristal, laissant des espaces vides de rayon 0,95 Å. Il est possible que, dans certaines conditions, des atomes de zinc en excès puissent se loger dans ces espaces, c'est-à-dire en position interstitielle comme nous le verrons ensuite.

Dans cette phase, on considère généralement trois faces principales^{139,140} illustrées dans la Figure 13.

¹³⁷ Morkoç, H., and Özgür, Ü. (2009). Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology.

¹³⁸ Özgür, Ü., Alivov, Ya.I., Liu, C., Teke, A., Reshchikov, M.A., Doğan, S., Avrutin, V., Cho, S.-J., and Morkoç, H. (2005). A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of Applied Physics* 98, 041301.

¹³⁹ Wang, X., Li, Q., Liu, Z., Zhang, J., Liu, Z., and Wang, R. (2004). Low-temperature growth and properties of ZnO nanowires. *Appl. Phys. Lett.* 84, 4941–4943.

¹⁴⁰ Coleman, V.A., and Jagadish, C. (2006). Chapter 1 - Basic Properties and Applications of ZnO. In *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures*, C. Jagadish, and S. Pearton, eds. (Oxford: Elsevier Science Ltd), pp. 1–20.

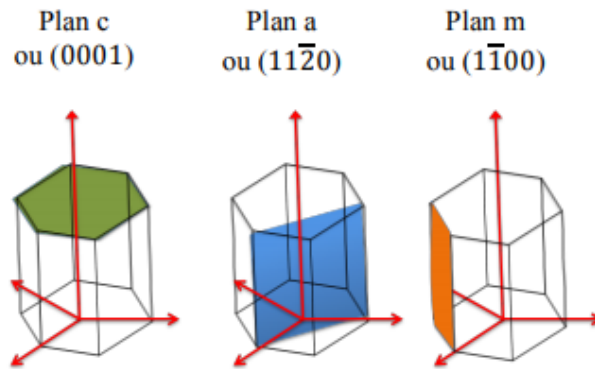


Figure 13 : Faces principales de la structure hexagonale compacte du ZnO.

Les faces basales, notées (0001) et $(000\bar{1})$ ou plans c, sont polaires. Elles se terminent respectivement par des ions zinc et oxygène et sont donc respectivement chargées positivement ou négativement. Ces surfaces ont attiré beaucoup d'attention. En particulier, la réactivité chimique et la stabilité de la surface $(000\bar{1})$ font du ZnO un matériau de choix pour des utilisations dans le domaine de la catalyse.

Les faces latérales, notées $(1\bar{1}00)$ ou plan m et $(11\bar{2}0)$ ou plan a, sont non polaires. En effet, ces faces contiennent autant d'ions zinc qu'oxygène, elles sont donc neutres.

Les faces polaires possèdent une énergie de surface plus élevée que les faces non polaires. La vitesse de croissance selon l'axe c est donc plus élevée ce qui favorise la croissance anisotrope de ZnO selon l'axe c , tout particulièrement sous la forme de NFs¹³⁹.

C. 1/ b) Différents types de défauts dans le ZnO

La matrice ZnO est sujette à l'apparition de défauts structuraux dont la nature et la quantité dépendent directement de son mode de synthèse ou de mise en forme. Ces défauts permettent d'expliquer certaines propriétés du ZnO, liées aux phénomènes de semi-conductivité, photoconductivité et luminescence, ainsi que ses propriétés catalytiques et chimiques¹⁴¹. Par conséquent, la maîtrise de ces défauts et de leurs effets sur les propriétés du matériau représente un point clé pour l'utilisation de ZnO dans ces domaines. Parmi ces défauts, on peut énumérer :

- Les défauts ponctuels ;
 - Lacunaires, lorsqu'un atome est éjecté de son site cristallin : on distingue ainsi les lacunes d'oxygène (V_O) et les lacunes de zinc (V_{Zn})
 - Interstitiels, quand un atome occupe un site différent de celui attribué originellement : il existe ainsi les interstitiels d'oxygène (O_i) et les interstitiels de zinc (Zn_i)
 - Antisites, si un atome d'oxygène (ou de zinc) occupe l'emplacement d'un atome de zinc (ou d'oxygène) : Zn_O et O_{Zn}

¹⁴¹ Jin, B.J., Im, S., and Lee, S.Y. (2000). Violet and UV luminescence emitted from ZnO thin films grown on sapphire by pulsed laser deposition. Thin Solid Films 366, 107–110.

- Les défauts linéaires (dislocations et sous joint de grains) ;
- Les défauts plans (mâcles, joints de grain).
- Les autres défauts d'ordre thermique (phonons) ou électrique (électrons, trous, excitons...) ¹⁴².

Tous ces défauts introduisent des niveaux d'énergie supplémentaires dans la bande interdite du ZnO et ils peuvent être aussi bien donneurs qu'accepteurs d'électrons comme l'illustre la Figure 14.

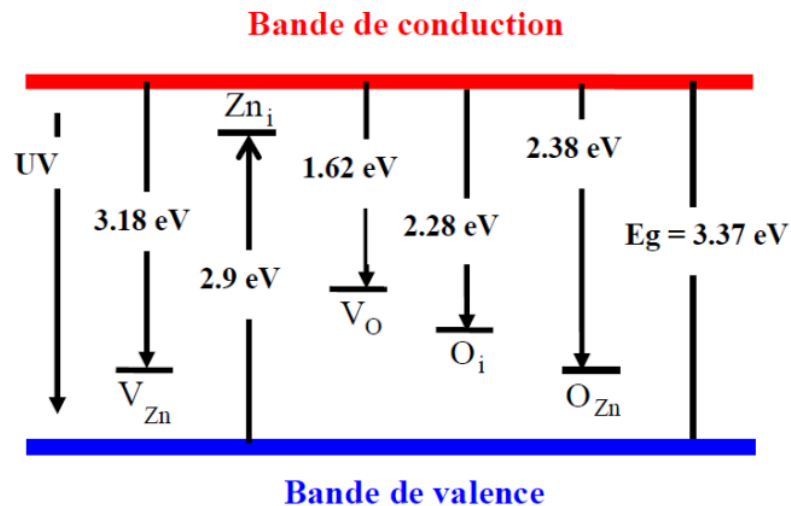


Figure 14 : Diagramme de bande d'énergie du ZnO et niveaux d'énergie des défauts ¹⁴³.

On distingue alors les défauts profonds ou peu profonds selon que le niveau énergétique additionnel est respectivement éloigné ou proche de la bande de conduction ou de la bande de valence.

C. 1/ c) Techniques d'élaboration des nanofils de ZnO

L'oxyde de zinc peut être synthétisé sous la forme de nanoparticules, nanotubes, nanorubans, couches minces nanométriques, et en particulier sous la forme de nanofils (NFs), forme qui nous intéresse particulièrement ici.

Il existe plusieurs voies de synthèse qui aboutissent à des NFs de ZnO de différentes morphologies (taille, forme, densité...). Ces méthodes peuvent être classées en deux catégories :

- Synthèses en phase vapeur telles que la CVD (Dépôt Chimique en phase Vapeur) et la PVD (Dépôt Physique en phase Vapeur). La synthèse des NFs de ZnO par PVD peut être réalisée par différents procédés comme la pulvérisation cathodique ¹⁴⁴, l'évaporation sous vide, l'épitaxie par jet

¹⁴² Dollimore, D. (1983). The Oxide Handbook. Thermochemica Acta - THERMOCHIM ACTA 63.

¹⁴³ M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, Ch.-H. Fischer. (2002). . Appl. Phys. Let.,,

¹⁴⁴ Chiou, W.-T., Wu, W.-Y., and Ting, J.-M. (2003). Growth of single crystal ZnO nanowires using sputter deposition. Diamond and Related Materials 12, 1841–1844.

moléculaire (MBE) ou l'ablation laser (PLD)^{145,146}. Concernant les techniques de CVD, on trouve la méthode Vapeur Liquide Solide (VLS)¹⁴⁷ ainsi que le dépôt chimique à partir de précurseurs organométalliques en phase vapeur (MOCVD)¹⁴⁸ ou assisté plasma (PECVD)^{149,150}. Ces techniques exigent des équipements sophistiqués et coûteux et s'opèrent à température élevée ce qui limite le choix des substrats.

- Synthèses en phase liquide appelées aussi « chimie douce à basse température ». Ces méthodes présentent l'avantage d'être écologiques, peu coûteuses, faciles à mettre en œuvre et extrapolables à grande échelle. On peut citer entre autres la synthèse par voie électrochimique (ECD) ou encore la synthèse hydrothermale^{151,152,153,154} appelée aussi « croissance en bain chimique » (CBD). Ce procédé est un des plus largement employés dans la littérature en raison de la bonne qualité des NFs de ZnO obtenus et de sa reproductibilité. **C'est cette méthode que nous avons utilisée dans ce travail et qui sera détaillée au chapitre suivant.**

C.2/ Apport des NFs de ZnO pour l'éclairage à LEDs

L'oxyde de zinc est connu pour présenter des propriétés de photoluminescence^{155,156}. Selon son mode de préparation (présence de défauts ou non) et les traitements ultérieurs, son spectre d'émission présente soit une bande unique dans le domaine de l'UV, correspondant à l'émission de l'exciton, soit plusieurs bandes allant du proche UV (350 nm – émission de l'exciton) au domaine du visible (400-800 nm – émission liée à la présence de défauts chimiques ou structuraux)¹¹⁶. La luminescence visible est en particulier liée aux émissions des niveaux profonds (niveaux virtuels entre la bande de conduction et la bande de valence), tels que les interstitiels de zinc et les lacunes d'oxygène¹¹⁷. Ces défauts se forment

¹⁴⁵ Tien, L.C., Pearton, S.J., Norton, D.P., and Ren, F. (2008). Synthesis and microstructure of vertically aligned ZnO nanowires grown by high-pressure-assisted pulsed-laser deposition. *Journal of Materials Science* 43, 6925–6932.

¹⁴⁶ Zhang, Y., Russo, R.E., and Mao, S.S. (2005). Femtosecond laser assisted growth of ZnO nanowires. *Appl. Phys. Lett.* 87, 133115.

¹⁴⁷ Huang, M.H., Mao, S., Feick, H., Yan, H., Wu, Y., Kind, H., Weber, E., Russo, R., and Yang, P. (2001). Room-Temperature Ultraviolet Nanowire Nanolasers. *Science* 292, 1897.

¹⁴⁸ S. Muthukumar, Haifeng Sheng, Jian Zhong, Zheng Zhang, N. W. Emanetoglu, and Yicheng Lu (2003). Selective MOCVD growth of ZnO nanotips. *IEEE Transactions on Nanotechnology* 2, 50–54.

¹⁴⁹ Minchev, M., Kitova, S., and Danev, G. (2009). Plasma enhanced chemical vapor deposition of thin ZnO layers at low temperatures. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* 11, 1312–1315.

¹⁵⁰ Liu, X., Wu, X., Cao, H., and Chang, R.P.H. (2004). Growth mechanism and properties of ZnO nanorods synthesized by plasma-enhanced chemical vapor deposition. *Journal of Applied Physics* 95, 3141–3147.

¹⁵¹ Guo, Z. (2011). The research on preparation of ZnO nano-material and photoelectric devices.

¹⁵² Kim, J.-Y., Cho, J.W., and Kim, S.H. (2011). The characteristic of the ZnO nanowire morphology grown by the hydrothermal method on various surface-treated seed layers. *Materials Letters* 65, 1161–1164.

¹⁵³ Xu, S., and Wang, Z.L. (2011). One-dimensional ZnO nanostructures: Solution growth and functional properties. *Nano Research* 4, 1013–1098.

¹⁵⁴ Zhang, Y., Ram, M.K., Stefanakos, E.K., and Goswami, D.Y. (2012). Synthesis, Characterization, and Applications of ZnO Nanowires. *Journal of Nanomaterials* 2012, 624520.

¹⁵⁵ Kumar, V., Ntwaeaborwa, O.M., Soga, T., Dutta, V., and Swart, H.C. (2017). Rare Earth Doped Zinc Oxide Nanophosphor Powder: A Future Material for Solid State Lighting and Solar Cells. *ACS Photonics* 4, 2613–2637.

¹⁵⁶ Yang, L. (2012). Caractérisation de couches minces de ZnO élaborées par la pulvérisation cathodique en continu. PhD Thesis. Université du Littoral Côte d'Opale.

par exemple lors de la transformation du nitrate de zinc en ZnO durant le processus de croissance hydrothermale des NFs de ZnO qui sera détaillé au chapitre II (page 72). Le nitrate de zinc est un réducteur dont la décomposition en composés plus stables nécessite de l'oxygène. Du fait de l'évaporation rapide de l'eau, qui est la source d'oxygène dans le processus de croissance, et de la faible concentration en oxygène dans la solution aqueuse de croissance, les NFs de ZnO sont enrichis en zinc et possèdent une densité importante de lacunes d'oxygène.

Le Tableau 3 rassemble quelques propriétés optiques du ZnO.

Tableau 3 : Propriétés optiques du ZnO¹⁵⁷.

Constante diélectrique	$\epsilon_{//} = 8.7$ $\epsilon_{\perp} = 7.8$
Coefficient d'absorption	10^4 cm^{-1}
Indice de réfraction à 560 nm	1.8-1.9
Indice de réfraction à 590 nm	2.013-2.029
Largeur de la bande excitonique	60 meV
Transmittance (visible)	>90%

Parmi ces propriétés, l'indice de réfraction nous intéresse tout particulièrement pour l'application éclairage à LEDs visée. En effet, à l'état massif, le ZnO possède un indice de réfraction d'environ 2 dans le visible¹⁵⁸ tandis que sous la forme de films minces, cet indice varie selon les conditions d'élaboration entre 1,70 et 2.04^{159,160,161,162}. Cet indice de réfraction, intermédiaire entre celui du nitrure de gallium GaN ($n=2,45$), l'un des matériaux les plus utilisés pour la fabrication de LEDs bleues, et un luminaire tel que le YAG : Ce ($n \sim 1,8$ sous excitation bleue) ou encore l'air ($n=1$), peut permettre de réduire les réflexions internes et d'améliorer ainsi l'extraction de la lumière émise. Cette propriété a déjà été utilisée pour améliorer significativement l'efficacité d'extraction de lumière de différentes LEDs (non couplées avec des luminophores), qu'elles émettent dans le proche UV, dans le bleu ou dans le

¹⁵⁷ Hafdallah, A. (2007). Étude du Dopage des Couches Minces de ZnO Élaborées par Spray Ultrasonique.

¹⁵⁸ (1977). CRC Handbook of Chemistry and Physics (CRC Press, Inc. (1978)).

¹⁵⁹ E.M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet. . (1999). Thin Solid Films.

¹⁶⁰ T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna, (2000). , Cryst. Res. Technol.

¹⁶¹ Ismail, A., and Abdullah, M.J. (2013). The structural and optical properties of ZnO thin films prepared at different RF sputtering power. Journal of King Saud University - Science 25, 209–215.

¹⁶² Guillén, C., and Herrero, J. (2006). Influence of oxygen in the deposition and annealing atmosphere on the characteristics of ITO thin films prepared by sputtering at room temperature. Vacuum 80, 615–620.

vert^{163,164,165,166}. On note également une forte transmittance dans le domaine du visible. Cette propriété, associée aux autres performances optiques du ZnO, en ont fait un matériau de choix pour la fabrication de LEDs¹⁶⁷. Il est même devenu un matériau concurrent direct du nitrure de gallium.

Au cours des dernières années, le ZnO sous la forme de revêtements de NFs a parfois été proposé pour amplifier l'extraction lumineuse du signal émis par les LEDs^{168,164}. Différents phénomènes conduisant à l'extraction lumineuse ont été reportés. Ainsi les NFs, en jouant le rôle de nano-antennes, permettent de propager plus efficacement le signal émis par les LEDs vers l'extérieur^{169,166}. La structuration de surface créée par les NFs de ZnO peut également exalter l'extraction de lumière en contribuant à un élargissement des cônes de fuite des photons et en multipliant les chemins optiques au sein des NFs¹⁶⁴.

On trouve plusieurs études dans la littérature associant des NFs de ZnO à des luminophores. Ainsi, des systèmes à base de NFs ont été associés à des polymères organiques de type p afin de générer de la lumière blanche, mais aucune indication n'est donnée concernant la durabilité des systèmes en conditions d'éclairage standard et le rendement quantique en découlant¹⁷⁰. La croissance de NFs de ZnO (dopés Mg) sur un semi-conducteur p-GaN a permis d'adapter la longueur d'onde d'excitation de la source au domaine d'absorption de deux luminophores rouges ($Y_2O_3 : Eu^{3+}$ et chélate : Eu^{3+})¹⁷¹. Toutefois, les paramètres photométriques de ces systèmes sont éloignés de ceux de la lumière blanche. De plus, la fiabilité de la combinaison la plus performante (chélate : Eu^{3+}) n'est pas étudiée alors que ces luminophores sont connus pour leur sensibilité au photovieillessement. Nous pouvons également souligner l'absence d'informations sur les performances optiques de ces dispositifs^{170,171}. Très

¹⁶³ Mao, P., Mahapatra, A. Krishna, Chen, J., Chen, M., Wang, G., and Han, M. (2015). Fabrication of Polystyrene/ZnO Micronano Hierarchical Structure Applied for Light Extraction of Light-Emitting Devices. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7, 19179–19188.

¹⁶⁴ Park, Y.J., Song, H., Ko, K.B., Ryu, B., Cuong, T., and Hong, C. (2016). Nanostructural Effect of ZnO on Light Extraction Efficiency of Near-Ultraviolet Light-Emitting Diodes. *Journal of Nanomaterials* 2016, 1–6.

¹⁶⁵ Soh, C.B., Tay, C.B., Chua, S.J., Le, H.Q., Ang, N.S.S., and Teng, J.H. (2010). Optimization of hydrothermal growth ZnO Nanorods for enhancement of light extraction from GaN blue LEDs. *Journal of Crystal Growth* 312, 1848–1854.

¹⁶⁶ Jeong, H., and Jeong, M.S. (2016). Confocal electroluminescence investigations of highly efficient green InGaN LED via ZnO nanorods. *Journal of Alloys and Compounds* 660, 480–485.

¹⁶⁷ Kwon, D.-K., Porte, Y., and Myoung, J.-M. (2018). Fabrication of ZnO Nanorods p-n Homojunction Light-Emitting Diodes Using Ag Film as Self-Doping Source for p-Type ZnO Nanorods. *J. Phys. Chem. C* 122, 11993–12001.

¹⁶⁸ Rao, L., Tang, Y., Li, Z., Ding, X., Li, J., Yu, S., Yan, C., and Lu, H. (2017). Effect of ZnO nanostructures on the optical properties of white light-emitting diodes. *Opt. Express* 25, A432–A443.

¹⁶⁹ Soh, C.B., Tay, C.B., Chua, S.J., Le, H.Q., Ang, N.S.S., and Teng, J.H. (2010). Optimization of hydrothermal growth ZnO Nanorods for enhancement of light extraction from GaN blue LEDs. *Journal of Crystal Growth* 312, 1848–1854.

¹⁷⁰ Willander, M., Nur, O., Zaman, S., Zainelabdin, A., Bano, N., and Hussain, I. (2011). Zinc oxide nanorods/polymer hybrid heterojunctions for white light emitting diodes. *Journal of Physics D: Applied Physics* 44, 224017.

¹⁷¹ Lupan, O., Viana, B., Pauporté, T., Dhaouadi, M., Pellé, F., Devys, L., and Gacoin, T. (2013). Controlled Mixed Violet–Blue–Red Electroluminescence from Eu:Nano-Phosphors/ZnO-Nanowires/p-GaN Light-Emitting Diodes. *The Journal of Physical Chemistry C* 117, 26768–26775.

récemment, des structures multi-matériaux associant un revêtement de NFs de ZnO imprégnés de nanoparticules (NPs) d'or avec un luminophore commercial (silicate) encapsulé dans un polymère ont été décrites¹⁷². Les auteurs y mentionnent l'action complémentaire du revêtement de NFs, agissant comme guide d'onde, et de l'effet plasmon des NPs d'or pour augmenter l'intensité d'émission des luminophores (+18 % dans le meilleur cas). Ils ne se sont cependant pas intéressés à la distribution angulaire de la lumière, aspect que nous avons traité dans le cadre de cette thèse.

Au travers de ces exemples, nous pouvons voir que l'intérêt des revêtements de NFs de ZnO a déjà été mis en évidence en vue d'amplifier l'extraction lumineuse de dispositifs à LEDs. En revanche, les architectures de NFs auto-organisés (réseaux) telles que celles que nous avons envisagées dans cette thèse n'ont, à notre connaissance, pas été étudiées dans cet objectif. Ce constat est d'autant plus surprenant que ce type d'architecture devrait probablement jouer un rôle notable dans l'extraction lumineuse et en particulier sur la distribution angulaire de la lumière émise. Il a par exemple été reporté que des architectures constituées de billes hémisphériques de polystyrène (PS) dispersées dans un dispositif à LEDs et recouvertes de colonnes poreuses constituées de NPs de ZnO constituent une voie prometteuse basée sur une synergie entre plusieurs effets¹⁶³. D'une part, la forme hémisphérique des billes de PS qui jouent le rôle de microlentilles permet d'accroître l'angle solide des cônes de fuite des photons. D'autre part, l'indice de réfraction des plots PS-NPs permet de réduire l'écart d'indice entre le support (LED) et son environnement. Enfin, des phénomènes de diffusion Rayleigh ont lieu au sein des colonnes poreuses de NPs de ZnO. Ces phénomènes contribuent tous à réduire les pertes par réflexion interne. Dans le cadre de cette thèse, nous avons voulu mettre en œuvre ces phénomènes à travers les associations NFs ZnO/YAG : Ce proposées. L'une des originalités de ce travail réside sur les méthodes d'élaboration employées : en effet, les approches conduisant à des architectures de NFs de ZnO auto-organisés emploient généralement des procédures photolithographiques multi-étapes consommatrices de temps (utilisant des résines photosensibles sacrificielles), complexes et coûteuses (gravure RIE (Reactive-Ion Etching) ou ICP (Inductively Coupled Plasma) - RIE), contrairement à la stratégie que nous avons utilisée. Par ailleurs, concernant l'aspect « amélioration des paramètres photométriques » lié à l'apport d'une composante rouge émise par les NFs de ZnO (luminescence due à certains défauts structuraux), nous n'avons pas connaissance de travaux publiés y faisant référence.

C.3/ Apport des NFs de ZnO pour la photocatalyse

Grâce à son pouvoir oxydo-réducteur, le ZnO a été largement utilisé comme catalyseur pour le traitement des eaux¹⁰⁵. En effet, en suspension aqueuse et sous excitation UVA, ce composé peut jouer le rôle de photocatalyseur pour un certain nombre de réactions comme l'oxydation de l'oxygène en ozone, l'oxydation de l'ammoniaque en nitrate, la réduction de nitrates, la réduction du bleu de

¹⁷² Kwon, O. H., et al. (2019). ACS Appl. Mater. Interfaces. 1004-1012.

méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène, l'oxydation des phénols¹⁷³, ou encore la dégradation des polluants organiques (pesticides, colorants,...)^{174,175,176}. L'oxyde de zinc a également été utilisé en tant que piège et capteur chimique de gaz (H₂S, CO₂, H₂, CH₄) ou d'humidité^{177,178,179}.

Le ZnO est de plus en plus reconnu comme une alternative appropriée au TiO₂. Il présente un gap ($E_g=3,37\text{eV}$) comparable à celui du TiO₂ anatase ($E_g=3,2\text{eV}$) et les mécanismes de dégradation photocatalytique liés à ces deux composés sont très comparables¹⁸⁰. Le ZnO a ainsi fait l'objet de recherches intensives concernant ses propriétés et les phénomènes photo-induits qui en découlent. L'efficacité photocatalytique de l'oxyde de zinc dépend de son mode de préparation. Elle est essentiellement liée au degré de perfection du réseau cristallin et à ses propriétés semi-conductrices (présence de défauts : lacunes, atomes en position interstitielle...)¹⁸¹.

Les nanostructures d'oxyde de zinc sous la forme de NFs figurent parmi les photocatalyseurs les plus étudiés au cours des dernières années en raison de propriétés uniques évoquées précédemment. Il a ainsi été reporté que l'utilisation de ces NFs pour la photodégradation de polluants organiques dans l'eau est plus efficace que l'utilisation de NPs ou de films minces de ZnO en raison d'une surface spécifique plus importante. Cette efficacité s'accompagne de l'absence de problème d'agrégation en solution et de la possibilité d'augmenter l'activité photocatalytique grâce à la présence de défauts superficiels dans la structure des NFs. Dans ce cas, la surface spécifique accrue conduit à un nombre de sites disponibles plus important pour l'adsorption d'une molécule organique, favorisant ainsi sa dégradation¹⁸². Par

¹⁷³ Markham, M.C., Hannan, M.C., and Evans, S.W. (1954). Factors Influencing the Oxidation of Phenols, Catalyzed by Zinc Oxide and Light. *Journal of the American Chemical Society* 76, 820–823.

¹⁷⁴ Byrappa, K., Subramani, A.K., Ananda, S., Rai, K.M.L., Dinesh, R., and Yoshimura, M. (2006). Photocatalytic degradation of rhodamine B dye using hydrothermally synthesized ZnO. *Bulletin of Materials Science* 29, 433–438.

¹⁷⁵ Kansal, S., Singh, M., and Sud, D. (2007). Studies on Photodegradation of Two Commercial Dyes in Aqueous Phase Using Different Photocatalysts. *Journal of Hazardous Materials* 141, 581–590.

¹⁷⁶ Navarro, S., Fenoll, J., Vela, N., Ruiz, E., and Navarro, G. (2009). Photocatalytic degradation of eight pesticides in leaching water by use of ZnO under natural sunlight. *Journal of Hazardous Materials* 172, 1303–1310.

¹⁷⁷ Mortezaali, A., and Moradi, R. (2014). The correlation between the substrate temperature and morphological ZnO nanostructures for H₂S gas sensors. *Sensors and Actuators A: Physical* 206, 30–34.

¹⁷⁸ Korniyushchenko, A.S., Jayatissa, A.H., Natalich, V.V., and Perekrestov, V.I. (2016). Two step technology for porous ZnO nanosystem formation for potential use in hydrogen gas sensors. *Thin Solid Films* 604, 48–54.

¹⁷⁹ Rocha, L.S.R., Foschini, C.R., Silva, C.C., Longo, E., and Simões, A.Z. (2016). Novel ozone gas sensor based on ZnO nanostructures grown by the microwave-assisted hydrothermal route. *Ceramics International* 42, 4539–4545.

¹⁸⁰ Daneshvar, N., Salari, D., and Khataee, A.R. (2004). Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO₂. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 162, 317–322.

¹⁸¹ Katto, H., and Koga, Y. (1971). Preparation and Properties of Aluminum Oxide Films Obtained by Glow Discharge Technique. *Journal of The Electrochemical Society* 118, 1619.

¹⁸² Cheng, A.-J. (2008). One Dimensional Zinc Oxide Nanostructures for Optoelectronics Applications: Solar Cells and Photodiodes. PhD Thesis.

exemple, la capacité de dégradation sous irradiation UV du naphthalène par des NFs de ZnO est apparue plus importante comparée à une poudre commerciale constituée de NPs de ZnO⁹⁵. Dans une autre étude, des NFs de ZnO élaborés par la méthode de réduction carbothermique modifiée ont montré une très bonne activité photocatalytique pour la dégradation du BM sous irradiation UV¹⁸³.

En nous basant sur ces études, nous avons choisi dans le cadre de ces travaux de thèse de combiner des NPs de TiO₂ avec des NFs de ZnO afin d'en accroître l'efficacité photocatalytique par synergie entre les deux types de matériaux.

D. Le procédé sol-gel

Après avoir présenté les enjeux de ces travaux de thèse ainsi que les principales caractéristiques des trois matériaux qui seront étudiés (TiO₂ / ZnO / YAG : Ce), la dernière partie de ce chapitre est consacrée aux grands principes de la voie sol-gel qui a été utilisée pour l'élaboration de ces trois types de matériaux. Selon la nature de ces matériaux, des adaptations spécifiques de la voie sol-gel seront abordées dans les chapitres qui leur sont consacrés.

D.1/ Principe

D. 1/ a) Généralités

Les principes exposés ci-après sont tirés de l'ouvrage de Brinker et Scherer¹⁸⁴ qui fait référence en la matière et auquel le lecteur pourra se reporter pour plus de détails. Le procédé sol-gel, dénomination correspondant à l'abréviation « solution-gélification », est une méthode de « chimie douce » en solution permettant l'élaboration de nombreux composés inorganiques ou hybrides organiques/inorganiques dans une large variété de mises en forme telles que des films minces, des fibres optiques, des verres monolithiques ou encore des nanopoudres calibrées, comme le présente la Figure 15. Le qualificatif de chimie douce est lié au fait que les réactions chimiques en solution liquide ont lieu à des températures nettement plus basses que celles des voies classiques de synthèse (par exemple voie solide par céramisation). Ces conditions offrent également la possibilité d'associer des espèces organiques et minérales pour former de nouvelles familles de composés hybrides organo-minéraux possédant des propriétés inédites. Ce procédé peut être utilisé dans différents domaines tels que l'élaboration de nanomatériaux poreux ainsi que dans la réalisation de revêtements ou l'encapsulation.

Cette technique a été choisie pour l'élaboration des matériaux étudiés dans le cadre de ce travail car elle présente différents avantages tels que :

- la pureté et l'homogénéité des produits élaborés ;
- sa facilité de mise en œuvre ;

¹⁸³ Ma, C., Zhou, Z., Wei, H., Yang, Z., Wang, Z., and Zhang, Y. (2011). Rapid large-scale preparation of ZnO nanowires for photocatalytic application. *Nanoscale Research Letters* 6, 536.

¹⁸⁴ Brinker, C., and Scherer, G.W. (1990). *The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing 3, 581–585.

- sa compatibilité avec le revêtement de surfaces larges et/ou complexes ;
- son faible coût énergétique ;
- la possibilité d'élaborer des matériaux sur mesure grâce à un contrôle fin des paramètres expérimentaux.

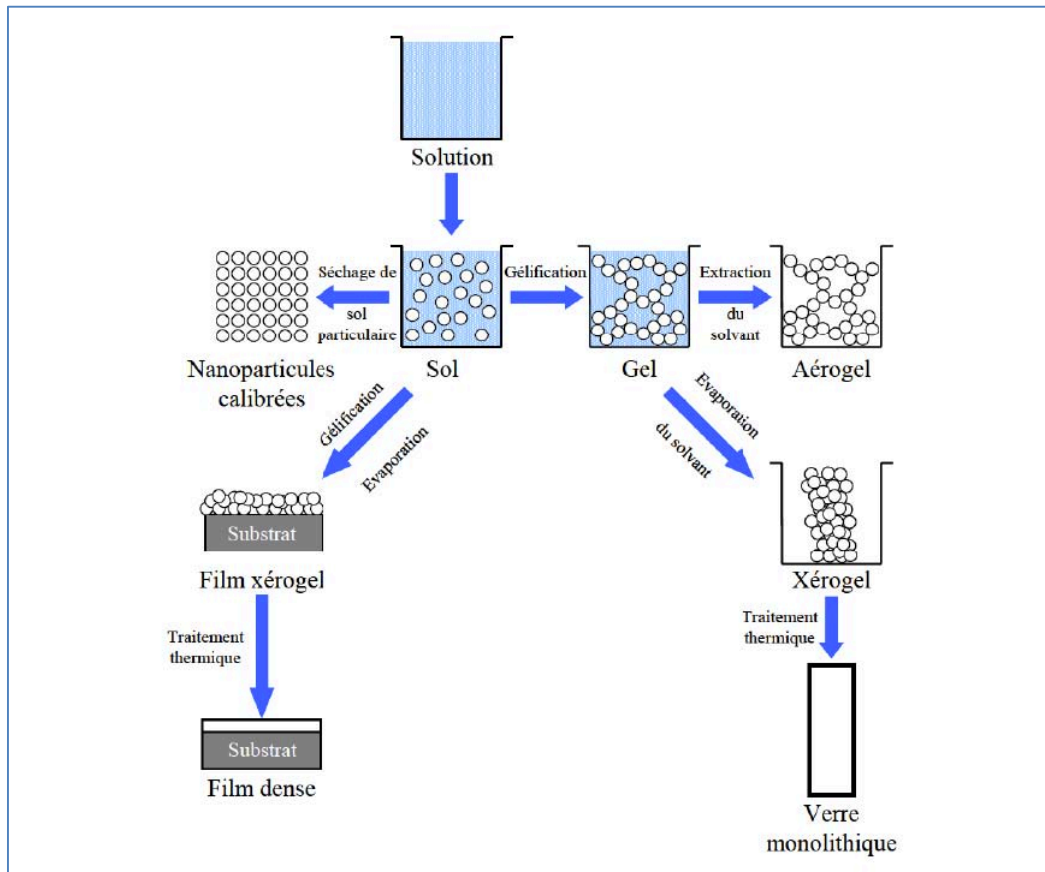


Figure 15 : Potentiel de la chimie sol-gel, d'après¹⁸⁵.

L'obtention d'un matériau solide par voie sol-gel découle de réactions chimiques en phase liquide en partant d'une solution à base de réactifs chimiques, responsables de l'amorçage des réactions sol-gel et appelés « précurseurs moléculaires ». Ces réactions procèdent en deux étapes : la synthèse du « sol » puis la formation du « gel ». A ce stade, il convient de définir deux termes principalement employés en chimie sol-gel :

* Un **sol** est une dispersion stable de particules colloïdales dans un liquide. La taille des particules solides (1-1000 nm), plus denses que le liquide, doit être suffisamment petite pour que les forces responsables de la dispersion ne soient pas surpassées par la gravitation.

¹⁸⁵ Brinker, C., and Scherer, G.W. (1990). The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing 3, 581–585.

* Un **gel** correspond à un réseau tridimensionnel de liaisons de Wan der Waals à viscosité infinie, dans lequel le solvant (eau, alcool) est emprisonné dans les pores. Lorsque, le liquide est de l'eau, on parle d'un « aquagel » ou « hydrogel », et s'il s'agit d'un alcool, on parle d'« alcogel ». On distingue le gel colloïdal, lorsque le réseau est constitué de particules tridimensionnelles, et le gel polymérique si le réseau est constitué de macromolécules. Le temps nécessaire au sol pour se transformer en gel est appelé « temps de gel » ou « point de gel ».

Selon le type de précurseur utilisé, il existe deux voies principales de synthèse sol-gel :

* Voie **inorganique** ou **colloïdale** : obtenue à partir de sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures...) en solution aqueuse, elle est peu chère et facile à mettre en œuvre. Toutefois la taille et la distribution de taille des poudres est difficile à contrôler. C'est pour cette raison qu'elle est assez peu utilisée. C'est toutefois la voie privilégiée pour l'élaboration de matériaux céramiques.

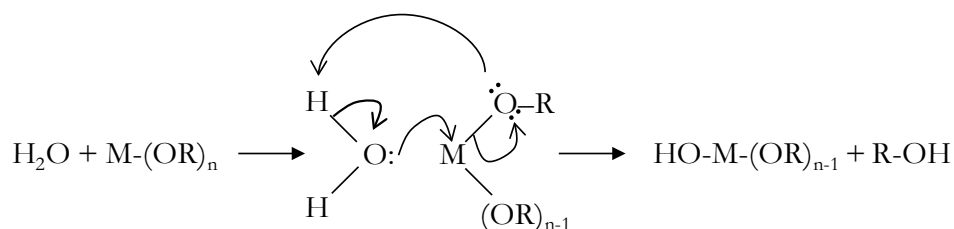
* Voie **métallo-organique** ou **polymérique**¹⁸⁶ : obtenue à partir d'alcoxydes métalliques de formule (MOR)_n, où M désigne un métal de valence n, et R un radical organique de type alkyl (de formule C_nH_{2n+1}) lié à un ion oxygène sous la forme d'un groupement alcoxyde OR. Cette voie est plus coûteuse que la précédente mais elle permet un contrôle fin de la granulométrie. Elle est particulièrement adaptée à des mises en forme variées comme le dépôt de couches minces. Le groupe ML (ICCF) et le groupe CLeFS (LMGP) ont une expertise reconnue dans ce domaine, et c'est donc cette voie qui a été utilisée lors de ces travaux de recherche.

➤ Mécanismes réactionnels

Tout d'abord, l'alcoxyde métallique est mélangé avec une solution constituée d'un solvant organique (usuellement un alcool), d'eau, et généralement d'un catalyseur (acide ou basique). La transformation sol-gel des alcoxydes (solution → sol → gel) intervient *via* un mécanisme de polymérisation inorganique en deux étapes : l'hydrolyse puis la (poly-) condensation.

➤ **L'hydrolyse :**

L'hydrolyse est une étape d'initiation du processus de polymérisation et conduit à la formation de groupes M-OH selon la réaction :



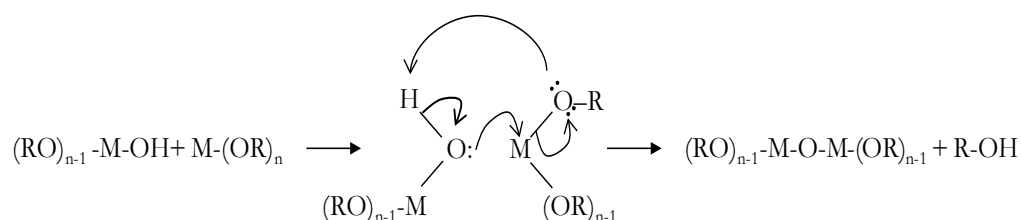
¹⁸⁶ Livage, J., and Sanchez, C. (1992). Sol-gel chemistry. *Journal of Non-Crystalline Solids* 145, 11–19.

Elle repose sur une substitution des groupements OR par des groupements OH au cours de laquelle le métal subit une attaque nucléophile en raison de l'électronégativité du groupe alcoxo. On a donc addition nucléophile de la molécule d'eau sur le métal puis transfert d'un proton vers l'alcoolate. Cette étape d'hydroxylation, qui s'accompagne d'une libération d'alcool, peut être totale ou partielle selon la quantité d'eau, mais généralement l'alcoxyde n'est que partiellement hydrolysé.

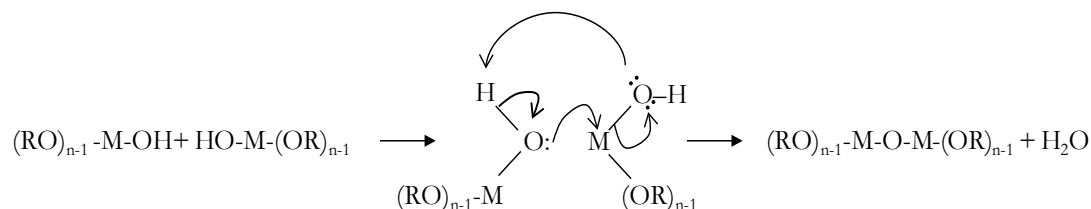
➤ La condensation

Les espèces réactives $(RO)_{n-1}-M-OH_n$ générées au cours de l'hydrolyse sont de bons nucléophiles et peuvent, au cours de la condensation qui s'ensuit, réagir avec une molécule semblable ou une molécule d'alcoxyde non hydrolysée. Deux mécanismes entrent alors en compétition :

- *L'alcoxolation* consiste à former un pont oxygène M-O-M entre deux atomes métalliques tout en libérant une molécule d'alcool :



- *L'oxolation* consiste à former un pont oxygène M-O-M entre deux atomes métalliques conduisant à une déshydratation.



Cette réaction a lieu continûment au cours du temps, conduisant à la formation de chaînes polymériques de type $(M-O-M)_n$ (polycondensation). Tout comme l'hydrolyse, la condensation modifie la sphère de coordination du métal, mais elle n'augmente pas sa coordinance. Lorsque ces deux réactions sont achevées, on obtient un gel. La transformation de la solution en un amas polymérique solide est alors généralement appelée la transition "sol-gel" ou gélification.

D. 1/ b) La transition "sol-gel"

Cette transition consiste en la formation d'un réseau inorganique piégeant le solvant (milieu de haute viscosité), *i.e.* un composite inorganique/solvant. La phase gel obtenue est ainsi caractérisée par un « squelette » solide en 3D inclus dans une phase liquide. Le processus réactionnel ne s'arrête évidemment pas au point de gel. L'évolution ultérieure du gel au cours du temps est appelée « vieillissement ». Ce vieillissement se traduit par des modifications physico-chimiques qui ont lieu après la gélification. Plusieurs processus peuvent se produire incluant :

- la polymérisation inorganique (renforcement du réseau grâce à de nouvelles liaisons) ;
- le phénomène de synérèse ou transformation de phase (réticulation conduisant au rétrécissement du gel avec expulsion du solvant) ;
- le mûrissement d'Ostwald (phénomène de dissolution et précipitation des particules).

Le vieillissement du gel conduit donc à une évolution structurale se traduisant par une modification du diamètre des pores et des forces capillaires internes.

D. 1/ c) Le séchage du gel

L'obtention d'un matériau solide à partir du gel passe par une étape de séchage conduisant à l'évacuation du solvant en dehors du réseau polymérique en même temps que la solidification du gel. Le procédé d'évaporation se produit grâce aux pores et aux canaux existant dans le matériau sol-gel poreux ce qui peut entraîner un rétrécissement important du volume (retrait). À partir d'une même solution et en fonction du mode de séchage du gel, on peut obtenir un matériau sous deux formes différentes :

- **le xérogel** : obtenu par séchage classique dans les conditions atmosphériques (évaporation normale) entraînant une réduction de volume importante. Les liquides résiduels provoquent en effet des forces de capillarité qui mènent à la destruction de la macroporosité et aboutissent finalement à l'obtention d'une structure vitreuse. Cependant, le xérogel obtenu, dont la texture est très différente du gel de départ, est encore très poreux. Il est donc possible de lui faire subir un traitement thermique à plus ou moins haute température dépendant du type de matériau et des propriétés recherchées. Selon la température, ce traitement thermique permet d'obtenir un xérogel, ou un matériau tout oxyde, plus dense.
- **l'aérogel** : obtenu lors du séchage supercritique (dans un autoclave sous pression élevée) n'entraînant pas ou que peu de rétrécissement de volume. Il s'agit d'une structure très ouverte avec une grande macroporosité. L'aérogel permet entre autres d'obtenir des nanopoudres de taille contrôlée. Ce mode de séchage sera en particulier utilisé pour la synthèse des nanopoudres à base de TiO_2 pour la photocatalyse.

D. 1/ d) Paramètres influençant la cinétique des réactions

Dans le cas des précurseurs alcoxydes, la transition sol-gel n'est pas réversible. La structure finale du gel se forme au moment des réactions d'hydrolyse et polycondensation, et par conséquent, elle détermine déjà ses propriétés à venir. Seules quelques caractéristiques pourront être modifiées au cours des étapes suivantes (dépôt, séchage, recuit). Ainsi, les cinétiques relatives de l'hydrolyse et de la condensation, responsables de la croissance des amas polymériques qui engendrent le réseau inorganique, imposent les caractéristiques du gel obtenu. Ces vitesses de réaction, et par suite la viscosité du sol obtenu, dépendent de plusieurs paramètres dont il faudra tenir compte lors du choix d'un

processus d'élaboration. Ces paramètres sont généralement : la température, le choix de l'alcoxyde et sa concentration, le solvant, le pH du sol (choix du catalyseur) et la quantité d'eau.

- La température : une élévation de température rend les réactions d'hydrolyse et de condensation plus rapides et accélère le vieillissement des sols/gels.
- Le choix de l'alcoxyde et sa concentration¹⁸⁷ : ces paramètres vont être importants pour contrôler les vitesses de réaction car plus un alcoxyde est réactif, plus les réactions d'hydrolyse et de condensation seront rapides. De même, avec une concentration en alcoxyde élevée, les espèces en présence seront plus proches les unes des autres, accélérant ainsi les réactions.
- Le solvant¹⁸⁸ : on travaille généralement avec l'alcool correspondant au ligand -OR de l'alcoxyde, ceci afin d'éviter d'éventuelles réactions entre les différents composants susceptibles de modifier les cinétiques de réactions. Le solvant de départ est donc généralement de l'alcool. L'eau nécessaire à l'hydrolyse n'est introduite qu'en quantité contrôlée et limitée.
- Le pH du sol (choix du catalyseur) : un pH acide accélère les réactions d'hydrolyse et conduit à une solution polymérique. Sous catalyse acide, le gel formé est appelé "gel polymérique" qui est de structure ouverte.

Contrairement au pH acide, un pH basique favorise les réactions de condensation et la formation d'espèces tridimensionnelles. Le gel formé dans ce cas est appelé "gel colloïdal" et possède une structure à larges pores (clusters).

Dans le cadre de ce travail de thèse, la voie sol-gel alcoxydes a été employée pour :

- **L'élaboration du sol précurseur de ZnO**
- **L'élaboration du sol précurseur de YAG :Ce utilisé pour réaliser des imprégnations et des revêtements**
- **L'élaboration du sol précurseur de TiO₂ ainsi que des nanoparticules de TiO₂ pures et dopées avec un séchage dans des conditions supercritiques.**

Les protocoles spécifiques utilisés pour l'élaboration de chaque type de matériau seront détaillés dans les chapitres suivants. Ces matériaux ont en particulier été déposés en couche mince *via* des techniques que nous présentons ci-après.

D.2/ Dépôt de couches minces par voie sol-gel

L'obtention d'un sol stable est une étape cruciale pour l'élaboration des couches minces par voie sol-gel. Ceci nécessite un contrôle des étapes réactionnelles du procédé sol-gel qui passe souvent par l'utilisation d'agents chélatants (molécules nucléophiles, XOH). Les acides organiques (acides acétique,

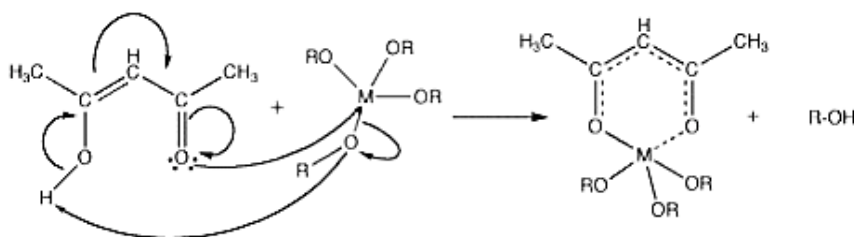
¹⁸⁷ Rajaram, P., Goswami, Y.C., Rajagopalan, S., and Gupta, V.K. (2002). Optical and structural properties of SnO₂ films grown by a low-cost CVD technique. *Materials Letters* 54, 158–163.

¹⁸⁸ Thangaraju, B. (2002). Structural and electrical studies on highly conducting spray deposited fluorine and antimony doped SnO₂ thin films from SnCl₂ precursor. *Thin Solid Films* 402, 71–78.

citrique, malique...), les β -dicétones, ou encore les ligands polyhydroxyles sont très efficaces pour contrôler la réactivité des alcoxydes des métaux de transition^{189, 190, 55}. En particulier, les β -dicétones possèdent un groupe hydroxy très réactif qui permet à ces ligands de réagir facilement avec les alcoxydes métalliques. Par exemple, l'acétylacétone (acacH) a fait l'objet de plusieurs brevets¹⁹¹ et il est couramment utilisé dans les laboratoires¹⁹². Cet agent chélatant peut se présenter sous deux formes :



La forme énolique est très réactive vis -à-vis des alcoxydes métalliques et sa liaison avec le métal M est plus forte que la liaison M-OR, ce qui facilite la substitution nucléophile. Le pseudo cycle aromatique ainsi formé crée un effet de conjugaison qui conduit alors à une structure stabilisée telle que schématisée ci-dessous.



La présence de ce cycle freine les réactions de condensation car il agit comme une ceinture autour du métal et le protège d'autres attaques nucléophiles par effet stérique. Ceci conduit à des particules généralement plus petites que celles obtenues sans acacH. De plus, le groupement acac, grâce à une électronégativité plus importante^{193,194}, est plus difficilement hydrolysable que la plupart des groupements alcools ce qui freine également le processus d'hydrolyse. L'ajout de ce modificateur

¹⁸⁹ Judeinstein, P., and Sanchez, C. (1996). Hybrid organic-inorganic materials: a land of multidisciplinary. *J. Mater. Chem.* 6, 511-525.

¹⁹⁰ Sanchez, C., Livage, J., Henry, M., and Babonneau, F. (1988). Chemical Modification of Alkoxide Precursors. *Journal of Non-Crystalline Solids* 100, 65-76.

¹⁹¹ MURILLO, A.G. (2002). Elaboration, propriétés structurales, optiques et spectroscopiques de films sol-gel scintillants de Gd₂O₃ et Lu₂O₃ dopés Eu³⁺. PhD Thesis. Université Claude Bernard LYON1.

¹⁹² Ribot, F., Toledano, P., and Sanchez, C. (1991). Hydrolysis-condensation process of .beta.-diketonates-modified cerium(IV) isopropoxide. *Chem. Mater.* 3, 759-764.

¹⁹³ M. Henry, J.P. Jolivet & J. Livage, (1992). *Ultrastructure Processing of Advances Materials*, John Wiley & Sons, « Role of complexation in the sol-gel chemistry of metal oxides » (New York).

¹⁹⁴ Livage, C. Sanchez & J. (1990). « Sol-gel chemistry from metal alkoxide precursors ». *New J. Chem* 513-521.

chimique abaisse donc la réactivité du précurseur. Nous verrons au chapitre suivant que d'autres types de β -dicétones peuvent aussi être avantageusement utilisés.

Grâce à l'utilisation de ce type d'agent chélatant, il est donc possible de contrôler chimiquement les propriétés rhéologiques des sols obtenus ainsi que les processus d'hydrolyse-condensation qu'ils subissent, ce qui permet d'optimiser la morphologie et la structure du matériau final mais également sa mise en forme.

Différentes techniques peuvent être utilisées pour former des couches minces par voie sol-gel. Les plus répandues, à savoir le spin-coating (ou « enduction centrifuge ») et le dip-coating (ou « trempage-retrait »), permettent d'obtenir des films uniformes et d'épaisseur contrôlée (de quelques dizaines à plusieurs centaines de nanomètres d'épaisseur par dépôt). Le choix de la technique dépend des caractéristiques du substrat, telles que sa géométrie ou sa taille, ainsi que des propriétés spécifiques qu'on veut donner à la couche mince (transparence, épaisseur, etc...).

D. 2/ a) Spin-coating

Cette méthode se caractérise par quatre étapes¹⁹⁵ résumées dans la Figure 16 : (1) dépôt d'une quantité contrôlée de sol sur un substrat ; (2) mise en rotation à vitesse élevée provoquant l'écoulement du liquide vers l'extérieur du substrat sous l'action de la force centrifuge ; (3) rotation à vitesse constante conduisant à l'éjection de l'excès de liquide sous la forme de gouttelettes et à la diminution de l'épaisseur du film de façon uniforme ; (4) évaporation des solvants les plus volatils favorisant la transformation liquide-solide (sol-gel) et réduisant l'épaisseur du film déposé.

Le contrôle de l'épaisseur du film est possible grâce à la modification de certains paramètres liés au spin-coater (vitesse de rotation, accélération...) et/ou au sol déposé (volume, concentration et viscosité du sol en particulier). En effet, plus la vitesse, l'accélération ou le temps de rotation sont élevés, plus le film est mince. En revanche, plus le volume, la concentration ou la viscosité du sol déposé sont élevés, plus la couche est épaisse.

¹⁹⁵ Birnie, D. (2004). Spin Coating Technique. pp. 49–55.

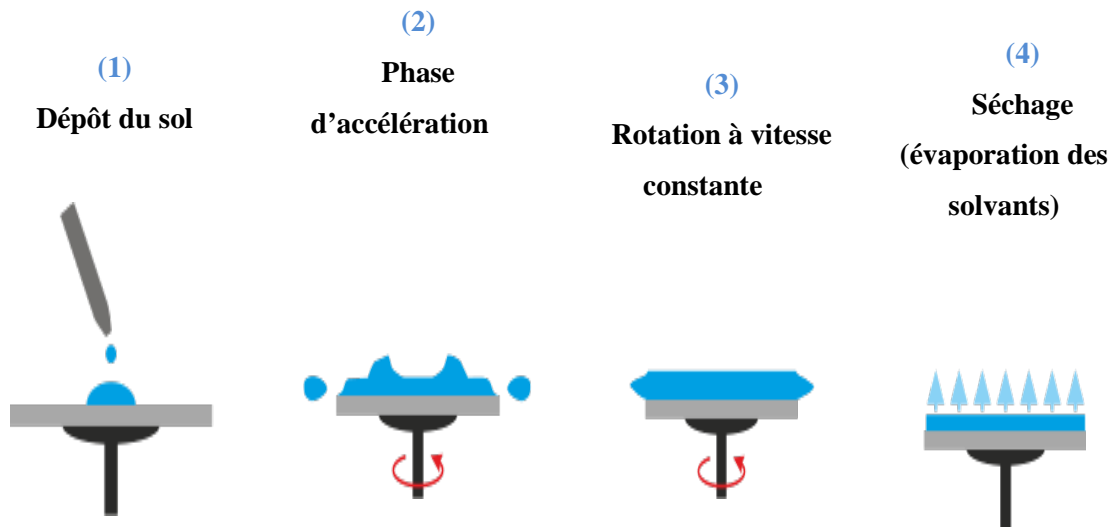


Figure 16 : Principe du spin-coating.

Cette technique est facile à mettre en œuvre, rapide, reproductible et elle donne d'excellents résultats sur des substrats plans de petite ou grande taille, de préférence centro-symétriques (ronds, carrés).

D. 2/ b) Dip-coating

Cette méthode de mise en forme des couches minces consiste simplement à immerger à vitesse contrôlée le substrat dans la solution contenant le sol stabilisé et à le retirer après un certain temps d'immersion, toujours à vitesse contrôlée, pour obtenir un film d'épaisseur régulière¹⁹⁶. Lors du retrait, le liquide va s'écouler sur le substrat qui sera recouvert d'une couche uniforme à la fin de l'écoulement. Les trois étapes de cette méthode sont illustrées dans la Figure 17.

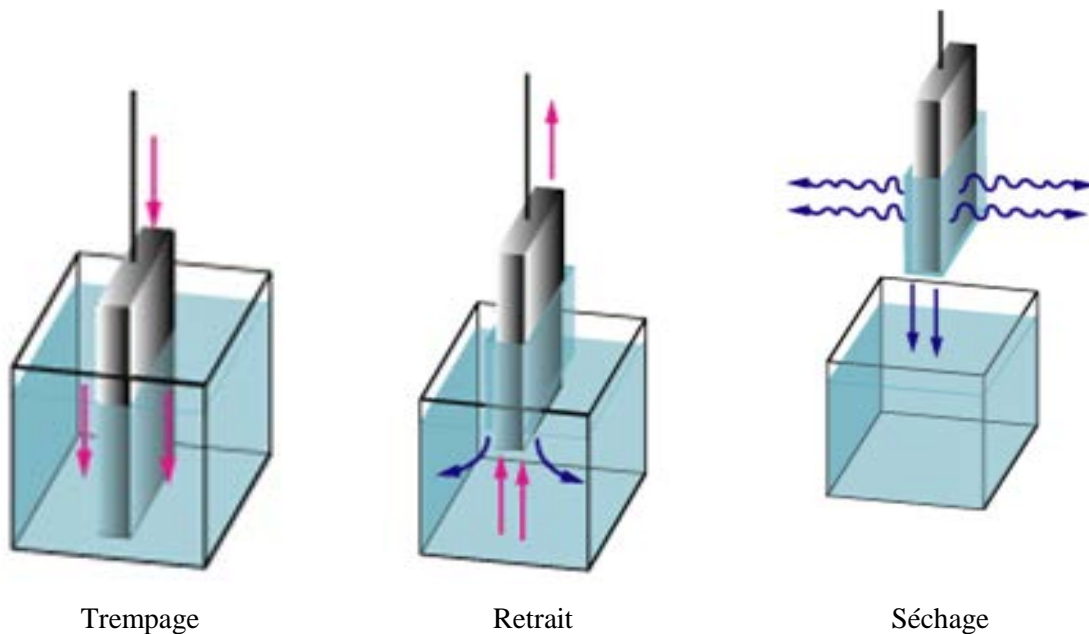


Figure 17 : Principe du dip-coating.

¹⁹⁶ Brinker, C. (2013). Dip Coating. Chemical Solution Deposition of Functional Oxide Thin Films 233–261.

Le dip-coating offre de nombreux avantages tels qu'une installation peu coûteuse, la simplicité du processus, l'uniformité du dépôt et la possibilité de revêtir des substrats de forme complexe (tubes, cylindres...).

La viscosité, la concentration de la solution, la vitesse de retrait ainsi que le temps d'immersion affectent l'épaisseur du film. D'autres conditions techniques, telles que la régularité du déplacement et l'inclinaison du substrat, peuvent aussi influencer dans des proportions plus au moins importantes l'épaisseur des dépôts.

Dans le cadre de cette thèse, les techniques de dip-coating et de spin-coating ont toutes les deux été utilisées. *Les protocoles sol-gel employés, optimisés lors de travaux antérieurs au sein des différents groupes de recherche, seront détaillés dans les chapitres suivants.*

Chapitre II.

Elaboration de matrices à base de NFs de ZnO

Ce chapitre concerne l'élaboration de NFs de ZnO sous la forme de revêtements pleine plaque ou de réseaux auto-organisés destinés à servir de matrices pour l'intégration de NPs de TiO₂ ou de YAG :Ce. Dans un premier temps, nous décrivons les principes des protocoles expérimentaux utilisés dans ce travail. Nous décrivons tout d'abord le protocole développé au LMGP et conduisant à des revêtements pleine plaque de NFs. Ces revêtements ont servi à l'imprégnation de NPs pour des études en photocatalyse au LCI et en photoluminescence à l'ICCF et visaient à démontrer l'apport des NFs sur ces propriétés. Dans ce travail, nous nous sommes tout particulièrement focalisés sur la croissance sélective des NFs de ZnO sous la forme de réseaux auto-organisés. Les effets de diffraction induits par ces réseaux sont en particulier susceptibles de favoriser l'extraction de la lumière émise par des NPs de YAG :Ce dans le cadre d'applications pour l'éclairage à LEDs. Ainsi, dans une deuxième partie du chapitre, nous décrivons les étapes du protocole utilisé pour la croissance sélective des NFs puis, dans une troisième partie, nous détaillons les études conduisant à la mise au point de ce protocole. Ce chapitre se termine brièvement par la caractérisation de quelques propriétés essentielles des revêtements de NFs élaborés dans ce travail et qui serviront de base pour les travaux décrits dans les chapitres III (page 93) et IV (page 127).

A. Revêtements pleine plaque de NFs

De façon générale, ce travail vise à faire croître des NFs de ZnO selon un protocole mis au point au LMGP. La croissance des NFs a été effectuée par synthèse hydrothermale à pression atmosphérique. Cette méthode nécessite la formation préliminaire d'une couche mince cristallisée de ZnO servant à la germination des NFs. Cette dernière a été élaborée par voie sol-gel. L'ensemble du protocole est illustré dans la Figure 18 et détaillé dans ce qui suit.

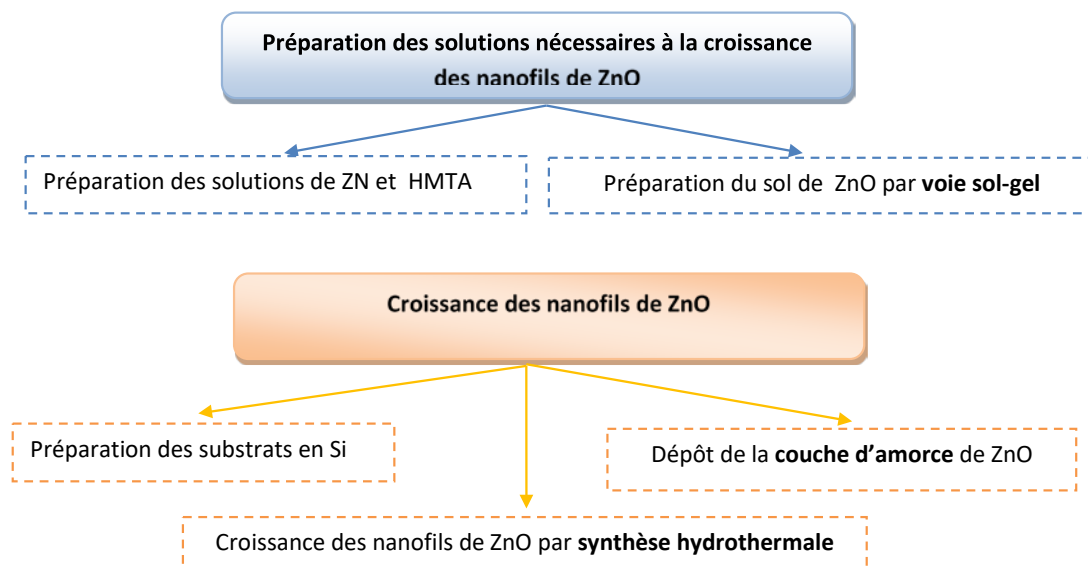


Figure 18 : Méthodologie utilisée pour l'élaboration de la matrice à base de NFs de ZnO.

A.1/ Sol et films minces de ZnO par voie sol-gel

L'élaboration du sol de ZnO par voie sol-gel suit les grands principes décrits au chapitre I (page 56), mais avec quelques variantes. Au cours des dernières années, un nombre important d'études ont été menées afin d'identifier la meilleure combinaison précurseur/solvant/additif relativement à la problématique récurrente de l'élaboration de couches minces d'oxyde de zinc cristallines, le but étant d'obtenir un sol stable qui pourra être transformé en gel par l'intermédiaire d'une étape de dépôt. Généralement, de l'acétate de zinc dihydraté $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ (ZAD) et de la monoéthanolamine (MEA) ou de la diéthanolamine (DEA) sont mélangés dans un alcool tel que l'éthanol, le 2-propanol, le butanol ou le 2-méthoxyméthanol. Parmi les combinaisons proposées, le mélange ZAD-MEA-butanol semble particulièrement prometteur et c'est ce système qui a été optimisé lors d'études antérieures au LMGP¹⁹⁷. En particulier, le choix du butanol tient au fait que ce solvant présente à la fois une haute constante diélectrique (17,5) garante d'une dilution efficace du ZAD et un haut point d'ébullition (118°C) permettant un contrôle précis de la gélification.

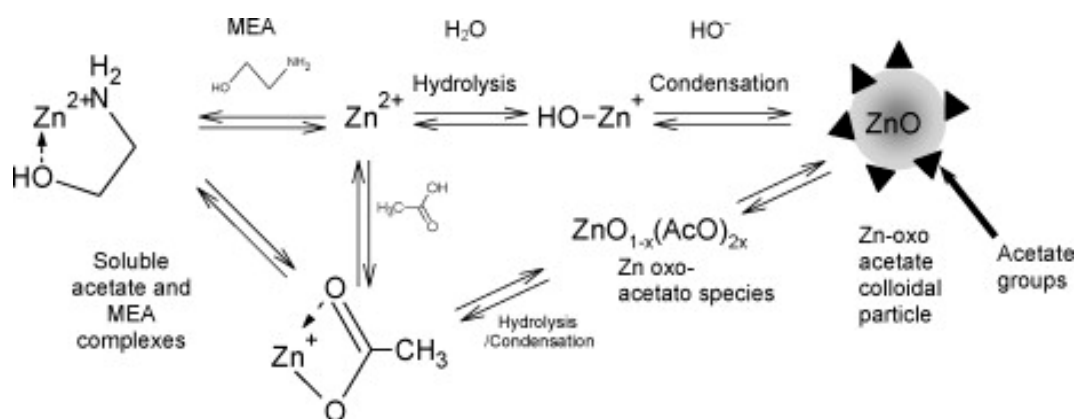


Figure 19 : Réactions d'hydrolyse/condensation conduisant à la formation du sol de ZnO par voie sol-gel.

Comme l'indique la Figure 19, plusieurs voies réactionnelles sont envisageables à partir du ZAD. L'ion Zn^{2+} issu du ZAD dans le solvant (ici butanol) peut se chélater soit avec le MEA soit avec l'acétate. L'ion Zn^{2+} peut aussi se déchélater et s'hydrolyser puis condenser pour former des particules de ZnO entourées de groupements acétates. L'étape de déchélation peut être évitée en hydrolysant et en condensant préliminairement l'acétate de zinc, ce qui conduit à la formation de molécules de zinc oxo-acétate. Ces molécules vont ensuite réagir entre elles pour former des particules de ZnO entourées de groupements acétates.

Le protocole expérimental basé sur ces réactions est illustré dans la Figure 20. Il consiste à mélanger dans une bouteille ambrée 0,0169 mol de ZAD et 0,0169 mol de MEA dans 40 ml de butanol. Après 20

¹⁹⁷ Demes, T., Ternon, C., Riassetto, D., Roussel, H., Rapenne, L., Gélard, I., Jimenez, C., Stambouli, V., and Langlet, M. (2016). New insights in the structural and morphological properties of sol-gel deposited ZnO multilayer films. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 95, 43–55.

min d'agitation magnétique, le ZAD se dissout et on obtient un sol complètement limpide. A ce point, on ajoute 0,0169 mol de BzAc comme agent photosensibilisant (qui servira par la suite pour la croissance sélective des NFs, voir B.2/ page 76) avec 10 ml de butanol et 0,5 ml d'eau. Après 15 min d'agitation magnétique, ce mélange est mis en chauffe à 90°C pendant 3 heures sous agitation magnétique. Le sol obtenu est finalement laissé au repos dans une armoire ventilée pendant une nuit afin d'éliminer les microbulles provoquées par l'agitation.

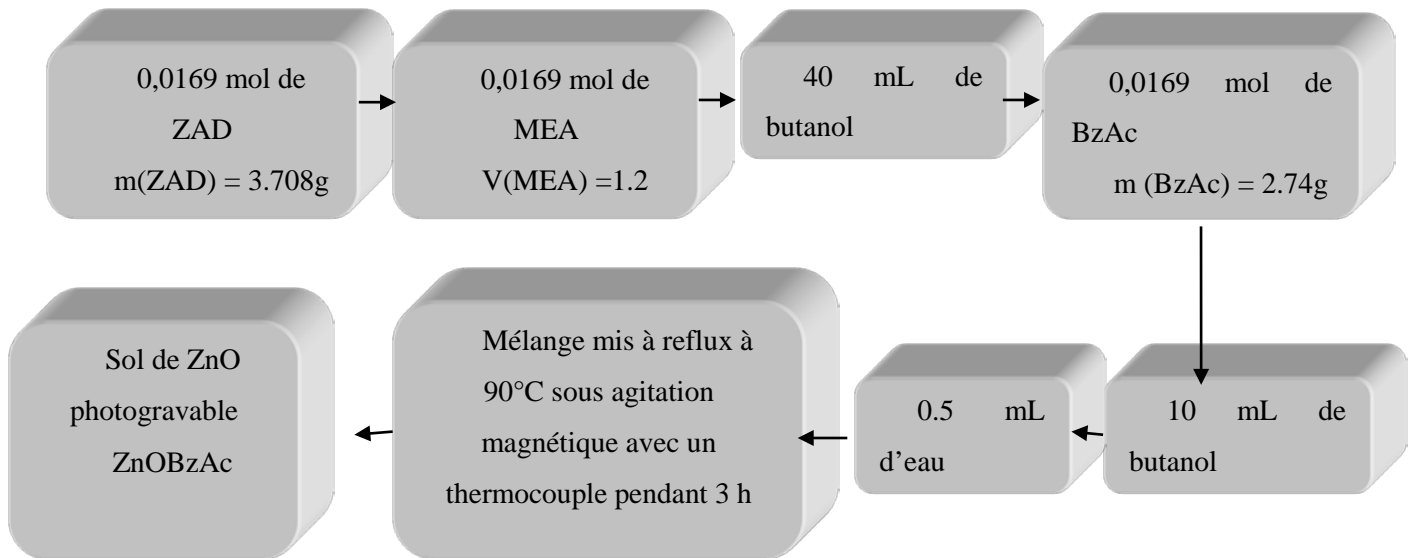


Figure 20 : Schéma illustrant le protocole d'élaboration du sol de ZnO.

Le sol ainsi élaboré peut ensuite être déposé en couches minces par différentes méthodes. Ici, c'est le spin-coating qui a été utilisé car il s'agit d'une méthode rapide, reproductible et conduisant à des films minces xérogel parfaitement homogènes. Cette homogénéité s'apprécie visuellement via l'uniformité des couleurs d'interférences causées par les réflexions multiples aux interfaces film/air et film/substrat. De plus, ces films minces présentent une excellente qualité optique qui, sur des substrats réfléchissants comme le silicium, se traduit par un effet miroir dénué de défauts de diffusion optique. L'appareil utilisé est un spin-coater Suss Microtec RC8. Les paramètres standards choisis initialement sont les suivants :

- Durée de rotation : 10s
- Vitesse de rotation : 3000rpm/min
- Temps d'évaporation : 10s à température et atmosphère ambiantes

Selon le protocole mis au point au LMGP, le film xérogel obtenu subit ensuite un recuit sous air à 540°C pendant 1 heure afin d'obtenir une couche d'amorce de ZnO cristallisée sur laquelle on fera croître les NFs de ZnO par synthèse hydrothermale. Avant croissance, la couche d'amorce subit un nettoyage par plasma d'oxygène. Pour résumer, le protocole d'élaboration des NFs de ZnO consiste en quatre étapes principales illustrées dans la Figure 21 :

- 1) Dépôt du sol de ZnO par spin-coating.
- 2) Formation d'un film xérogel de ZnO.

- 3) Formation d'une couche d'amorce de ZnO cristallisée.
- 4) Croissance hydrothermale des NFs de ZnO.

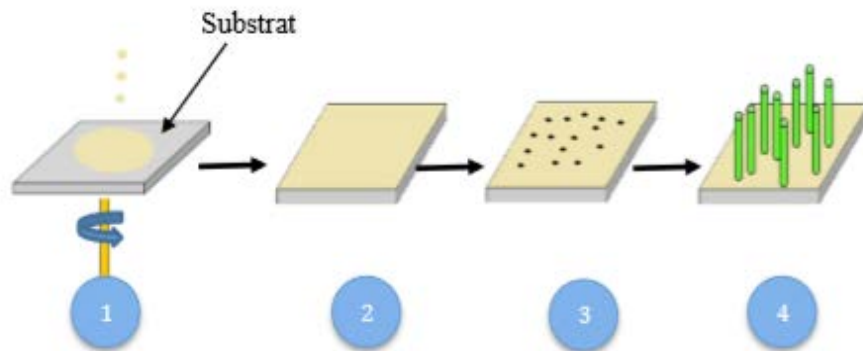


Figure 21 : Etapes du protocole d'élaboration des NFs de ZnO.

Trois types de substrats ont été utilisés dans ce travail : des wafers de silicium (100) pour l'ensemble des essais de mise au point, des substrats de verre pour quelques essais ponctuels préliminaires, et des échantillons de quartz revêtus d'un revêtement de YAG :Ce déposé à l'ICCF (voir chapitre IV page 172) pour des mesures de photoluminescence. En ce qui concerne les wafers de Si, ils subissent tout d'abord un traitement thermique sous air pendant 2 heures à 500°C afin d'oxyder leurs surfaces. Ensuite, ils sont clivés en échantillons carrés de 3x3cm², soufflés à l'azote afin d'éliminer les particules induites par le clivage, rincés à l'eau distillée puis stockés dans de l'eau distillée jusqu'à leur utilisation. Ce stockage permet de fonctionnaliser leur surface avec des groupements OH qui favoriseront une bonne adhérence entre le film et le substrat via des réactions de polycondensation. Pour les substrats de verre et YAG :Ce sur quartz, leur surface naturellement oxydée ne nécessite aucun traitement préalable. Avant dépôt, les substrats sont rincés à l'éthanol et nettoyés avec un papier spécifique à cet emploi.

A.2/ Croissance des NFs de ZnO par synthèse hydrothermale

La synthèse hydrothermale des NFs de ZnO peut être réalisée à pression ambiante, à des températures inférieures à 100°C, ou à pression contrôlée en autoclave, à des températures pouvant aller jusqu'à 200°C^{198,199}. Dans le cadre de ces travaux, nous avons utilisé la synthèse hydrothermale à pression ambiante. C'est l'une des méthodes les plus utilisées pour l'élaboration des NFs de ZnO. Cette technique, très écologique, présente différents avantages parmi lesquels, on peut citer²⁰⁰ :

- ✓ Une faible température de croissance ;

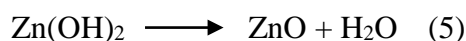
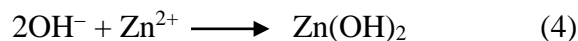
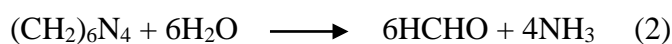
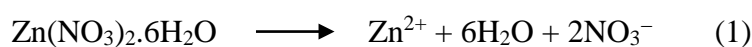
¹⁹⁸ Xu, S., and Wang, Z.L. (2011). One-dimensional ZnO nanostructures: Solution growth and functional properties. *Nano Research* 4, 1013–1098.

¹⁹⁹ Zhang, Y., Ram, M.K., Stefanakos, E.K., and Goswami, D.Y. (2012). Synthesis, Characterization, and Applications of ZnO Nanowires. *Journal of Nanomaterials* 2012, 624520.

²⁰⁰ Chevalier César, C., Leprince-Wang, Y., and Capochichi-Gnambodoe, M. (2013). Growth mechanism study of ZnO nanowire arrays via hydrothermal method. *Applied Physics A* 115.

- ✓ Un faible coût de mise en œuvre adapté à des problématiques d'application industrielle ;
- ✓ Une bonne maniabilité adaptée à une extension à grande échelle ;
- ✓ L'obtention de nanostructures de bonne qualité cristalline avec différentes formes et tailles.

De façon générale, la méthode met en œuvre une solution de croissance en milieu aqueux composée d'un sel de zinc ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, ZnCl_2 , ZnSO_4 ...) apportant les ions Zn^{2+} et d'une solution à base de groupements hydroxydes (NaOH , KOH , NH_4OH ...) ou contenant une espèce aminée (HMTA, EA, DETA...) apportant les ions OH^- . Dans ce travail, c'est le nitrate de zinc hexahydrate ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) et l'hexaméthylènetétramine (HMTA, $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$) qui ont été choisis respectivement comme réservoir d'ions Zn^{2+} et OH^- . Le substrat muni de sa couche d'amorce est plongé dans cette solution et la croissance des NFs s'opère par les réactions suivantes :



La réaction (1) conduit à la dissociation du ZAD dans l'eau et à la formation des ions Zn^{2+} , tandis que le HMTA se dissocie sous la forme de formaldéhyde CH_2O et d'ammoniac NH_3 selon l'équation (2), et ce dernier en réagissant avec l'eau produit des ions OH^- selon l'équation (3). Ces derniers réagissent à leur tour avec les ions Zn^{2+} pour former du ZnO selon l'équation (5), cette réaction pouvant éventuellement être précédée par la formation du composé intermédiaire $\text{Zn}(\text{OH})_2$ selon l'équation (4). La formation des NFs de ZnO au sein du bain de croissance procède *via* deux types de réaction en perpétuelle compétition : la nucléation hétérogène lorsqu'on a formation des NFs à la surface du substrat, et la nucléation homogène lorsqu'on a formation de particules en solution. Cette dernière réaction, plus rapide que la nucléation hétérogène, conduit à l'épuisement des réactifs en solution *via* la formation de particules de taille micrométrique constituées d'agrégats de NFs sous la forme de « bâtonnets » ou d'« oursins ». Ces particules sont susceptibles de venir polluer la surface du substrat où vont croître les NFs par réaction hétérogène, et il est donc indispensable d'adapter un dispositif s'affranchissant de cette pollution. Il est à noter que la nucléation hétérogène est quant à elle favorisée par la couche d'amorce de ZnO qui réduit l'énergie d'interface cristal/substrat et la rend plus faible que l'énergie d'interface cristal/solution.

D'un point de vue expérimental, on prépare tout d'abord un bain de croissance en mélangeant deux solutions aqueuses de ZAD à 0,05 M et d'HMTA à 0,05 M. Ce mélange est ensuite mis en chauffe. Après homogénéisation du mélange lorsque la température atteint environ 86°C (le mélange devient « floconneux »), on immerge le substrat revêtu de sa couche mince d'amorce dans le milieu réactionnel. Le substrat est fixé sur un porte-échantillon en téflon selon un angle d'inclinaison de 45° , la face revêtue

étant orientée vers le bas. Cette configuration a été optimisée pour favoriser la croissance hétérogène tout en s'affranchissant de la pollution causée par la nucléation homogène. La température est ensuite maintenue à 90°C tout au long de la croissance des NFs grâce à une sonde thermique plongée dans le bain (Figure 22). En fin de procédure, le substrat est sorti du bain, rincé à l'eau distillée puis séché à la soufflette d'azote.

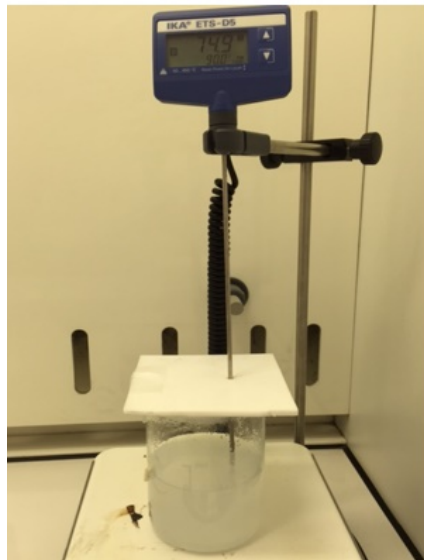


Figure 22 : Dispositif expérimental adopté pour la croissance hydrothermale des NFs de ZnO.

B. Réseaux de NFs auto-organisés

B.1/ La lithographie optique

Les NFs de ZnO peuvent être élaborés sélectivement sous la forme de réseaux auto-organisés. Cette alternative nécessite une technique de structuration de surface conduisant à la formation de motifs cristallisés de ZnO permettant la croissance localisée des NFs par synthèse hydrothermale. Il existe diverses techniques de structuration de surface dont la plus connue est la lithographie. Dans cette technique, il s'agit en premier lieu de recouvrir le substrat avec une résine sensible soit à un rayonnement lumineux (résine photosensible), le plus souvent UV (vers 365 nm (UVA) ou 193 nm (UV profonds)), on parle alors de « lithographie optique » ou « photolithographie », soit à un faisceau électronique (résine électro-sensible), on parle alors de « lithographie électronique ». La résine va ainsi être gravée pour former un masque permettant ensuite des réactions localisées. Le choix de la résine se fait non seulement en fonction du type d'insolation (optique ou électronique) mais aussi en fonction du procédé auquel devra servir le masque de résine (gravure chimique ou sèche, implantation ionique, métallisation...). Dans ce travail, nous avons exploité la lithographie optique, cette méthode de structuration étant la technique utilisée par excellence pour la fabrication à grande échelle de circuits intégrés en raison de sa productivité élevée.

Le principe de la lithographie optique repose généralement sur le dépôt d'une couche de résine photosensible par spin-coating. Pour une viscosité donnée, l'épaisseur de cette couche est contrôlée par la vitesse de rotation. Ensuite, on insole la résine sous UV à travers un masque contenant les motifs que l'on désire inscrire sur le substrat (Figure 23). Il s'agit généralement d'un masque en quartz (matériau transparent aux UV) structuré avec des motifs en chrome, opaques aux UV. Après insolation, on retire le masque et on plonge le substrat dans un solvant adéquat pour révéler les motifs souhaités.

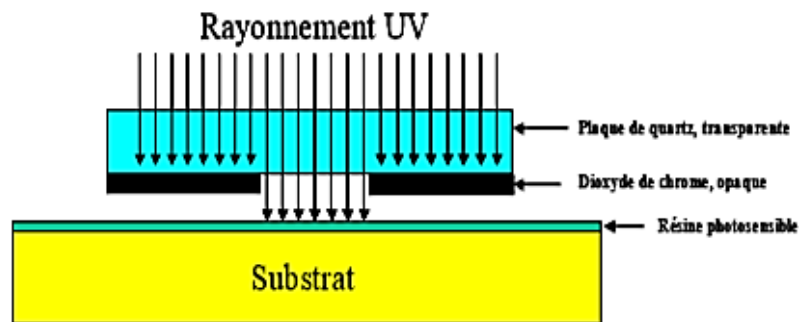


Figure 23 : Principe de la lithographie optique.

Il existe deux types de résine : résine positive et résine négative (Figure 24). Pour la première, c'est la partie exposée aux UV qui devient soluble dans le solvant révélateur, la seconde présentant un comportement inverse. En d'autres termes, lors d'une insolation à travers un masque, la première reproduit les motifs du masque alors que la seconde en reproduit les motifs inverses.

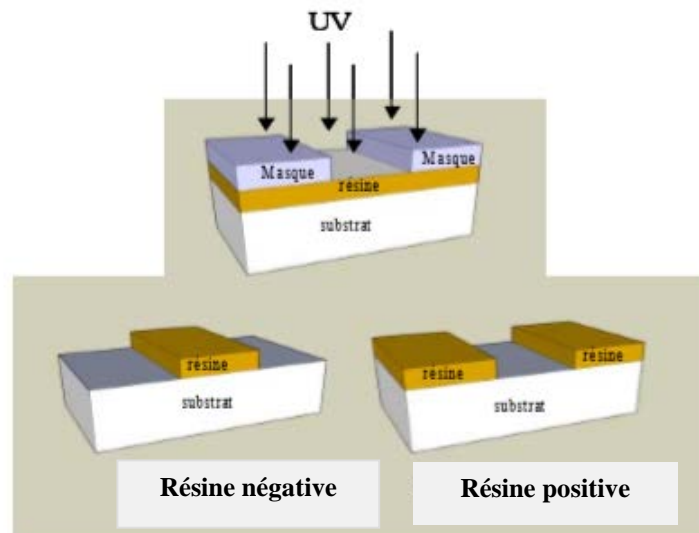


Figure 24 : Comportement des résines positives et négatives après développement post-insolation.

De nombreuses résines photosensibles peuvent être considérées, dont la plupart consistent en des matériaux tout-organiques. Plus ponctuellement, des résines sol-gel hybrides organiques-inorganiques ou tout-inorganiques ont également été proposées. Le choix des résines repose sur deux critères essentiels :

- ✓ Offrir une bonne réponse à l'exposition radiative afin d'assurer la reproduction fidèle et précise de l'image du masque.
- ✓ Protéger efficacement le substrat durant la gravure, ce qui implique une certaine résistance aux agents utilisés (acides, plasmas...) et une épaisseur suffisante.

Notre objectif étant de réaliser des réseaux auto-organisés de NFs de ZnO, nous nous sommes appuyés sur un protocole développé au LMGP et conduisant à une résine sol-gel photosensible tout-inorganique de ZnO.

B.2/ Résine photosensible de ZnO et croissance sélective des NFs

La photosensibilité de la résine de ZnO développée au LMGP repose sur une modification du sol de ZAD, présenté dans ce qui précède, avec du Benzoylacétone (BzAc). Le BzAc est un agent chélatant qui va réagir avec les molécules d'oxo-acétate de zinc contenues dans le sol pour donner un complexe via la formation d'un anneau de chélation entre le BzAc et le zinc (Figure 25).

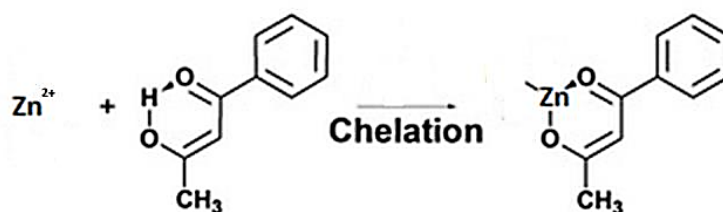


Figure 25 : Formation de l'anneau de chélation entre le BzAc et le zinc.

Le BzAc absorbant la lumière dans le domaine de l'UVA, il confère au complexe de zinc des propriétés photo-induites. Ainsi, lors de l'irradiation de l'anneau de chélation Zn-BzAc à une longueur d'onde adaptée (autour de 365 nm), il se produit une transition électronique des liaisons liantes C-C du groupement phényl du BzAc aux liaisons anti-liantes C=O, ce qui rend l'anneau de chélation sensible à l'hydrolyse en présence d'eau (photo-hydrolyse) (Figure 26).

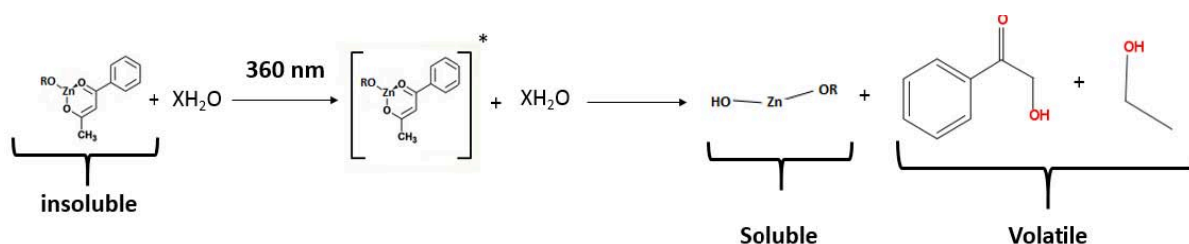


Figure 26 : Photo-hydrolyse de l'anneau de chélation Zn-BzAc.

Lors d'une insolation sélective sous UVA à travers un masque, on obtient alors des zones insolées chimiquement instables, qui peuvent être décapées dans une solution acide (HNO₃ dans ce qui suit), à l'inverse des zones non insolées qui demeurent chimiquement stables. La résine de ZnO se comporte donc comme une résine positive reproduisant les motifs du masque (Figure 27).

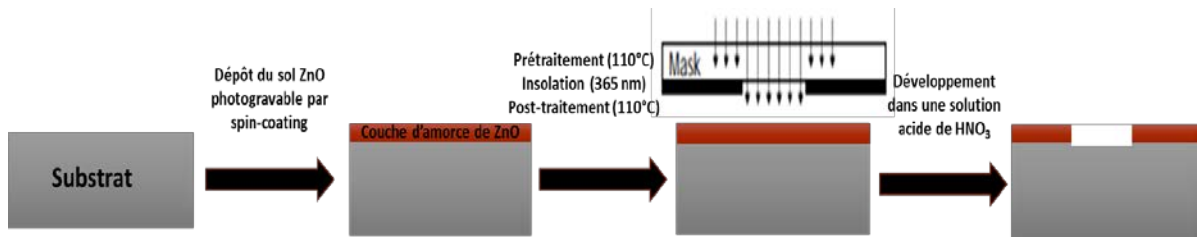


Figure 27 : Schéma illustrant la photogravure de la résine de ZnO.

Après un recuit de cristallisation à suffisamment haute température (540°C dans ce qui suit), les motifs photogravés vont servir de couche d'amorce permettant la croissance sélective de NFs par synthèse hydrothermale. Ce principe nécessite toutefois la mise au point d'un protocole multi-étapes spécifique qui a fait l'objet du travail décrit dans le paragraphe suivant.

C. Mise au point du protocole de croissance sélective des NFs

C.1/ Procédure expérimentale

La croissance sélective des NFs de ZnO sur une résine sol-gel de ZnO photogravée est réalisée en se basant sur un protocole multi-étapes impliquant une grande quantité de paramètres. Ce protocole est détaillé ci-après et illustré à la Figure 28. Dans ce travail, certains paramètres ont été fixés sur la base d'études antérieures menées au LMGP et d'autres paramètres, signalés en gras dans ce qui suit, ont été étudiés.

On dépose tout d'abord la résine de ZnO photosensible sur des substrats de silicium de 3x3 cm² par spin-coating à 3000 rpm (**durée de rotation variable**). Ce film subit par la suite un prétraitement à 110°C (**durée variable**) puis une insolation sous UVA pendant 40 min à une longueur d'onde de 365 nm à travers un masque. Il subit ensuite un post-traitement à 110°C pendant 8 min. Les motifs photogravés sont ensuite révélés lors d'une étape de développement dans une solution aqueuse d'acide nitrique (HNO₃, pH =3,5, **durée variable**). Un traitement thermique à 540°C pendant 1 heure est ensuite réalisé afin de cristalliser les motifs de ZnO photogravés, puis l'échantillon subit un nettoyage au plasma d'oxygène. On effectue ensuite la croissance hydrothermale des NFs (**durée variable**) à pression atmosphérique à 90°C dans un bain de ZNH-HMTA. Enfin, l'échantillon est rincé à l'eau déionisée et séché à l'azote.

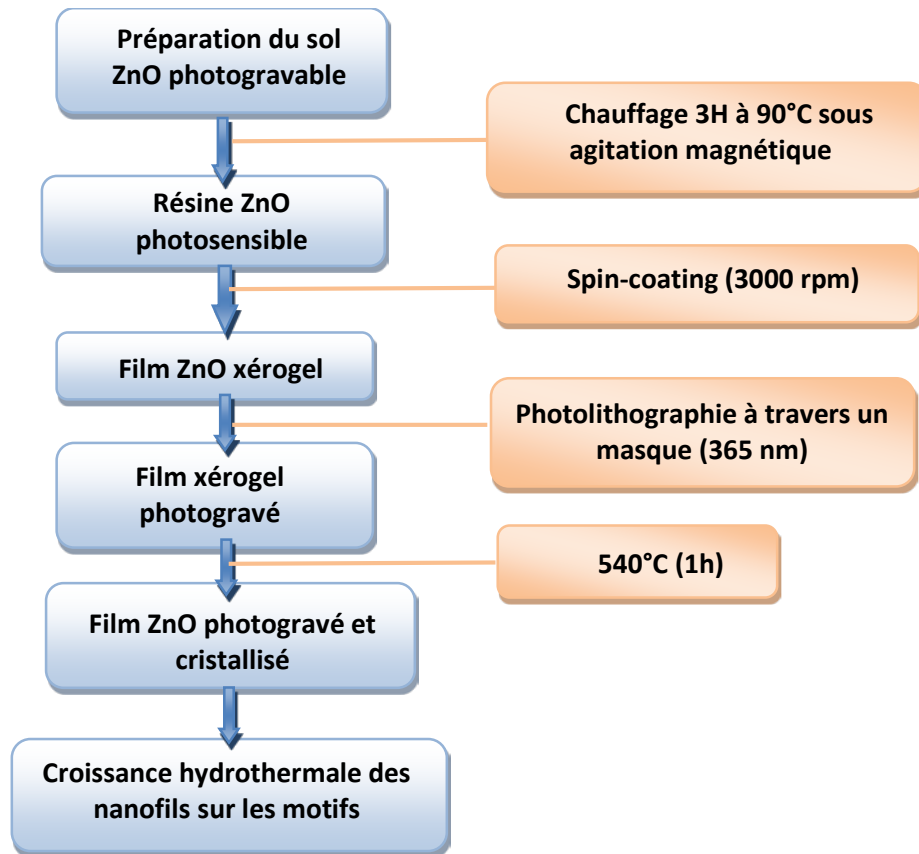


Figure 28 : Protocole multi-étapes adopté pour l'élaboration des réseaux de NFs de ZnO.

Afin d'étudier l'influence des paramètres listés, nous avons tout d'abord étudié des motifs macrométriques puis optimisé les conditions expérimentales sur des réseaux micrométriques de NFs de ZnO. Pour ce faire, deux types de masques ont été utilisés. Les tests préliminaires de macro-gravure ont été réalisés avec un masque en plastique transparent aux UV sur lequel sont inscrits des motifs carrés noirs de $1,5 \times 1,5 \text{ cm}^2$ ne transmettant pas les UV (Figure 29, gauche). Les essais de micro-gravure ont été effectués avec un masque standard de photolithographie. Il s'agit d'un masque en quartz transparent aux UV revêtu d'un film de chrome opaque aux UV constitué de bandes de 2 mm de largeur alternant des bandes non structurées et des bandes structurées. Ces dernières sont constituées de réseaux présentant une largeur/périodicité de $2/4 \text{ }\mu\text{m}$ (insert de la Figure 29 à droite) conduisant à des effets de diffraction, comme en témoignent les couleurs illustrées dans l'image macroscopique de la Figure 29 principale à droite.

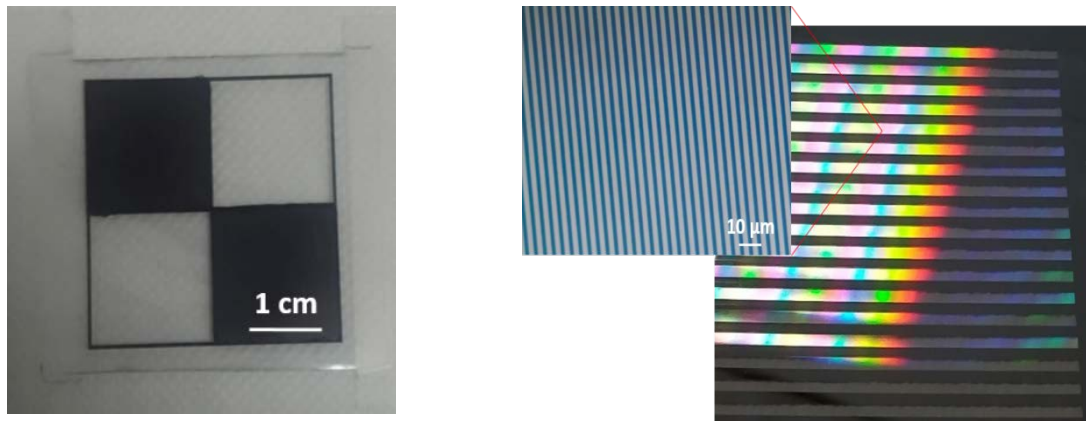


Figure 29 : Masques utilisés pour la macro-gravure (gauche) et la micro-gravure (droite) de la résine de ZnO.

La machine de photolithographie utilisée (UV-KUB de KLOE) permet trois modes d'insolation selon la distance fixée entre l'échantillon et le masque :

- **Mode hard contact** : Ce mode est assuré par l'application d'une force imposant un contact parfait entre l'échantillon et le masque et assurant un transfert optimal du modèle du masque sur l'échantillon insolé. Cependant, il engendre une pollution du masque par la résine photosensible, ce qui nécessite son nettoyage fréquent faute de quoi les essais peuvent être faussés par les effets de pollution.
- **Mode soft contact** : Ce contact direct mais sans application de force assure une durée de service du masque plus longue mais peut engendrer un moins bon transfert du modèle dans le cas de motifs micrométriques en raison d'effets de diffraction sur les bords des motifs.
- **Mode proximité** : La distance entre l'échantillon et le masque est ajustable, ce qui peut permettre l'obtention de motifs variables à partir d'un motif de masque unique.

Dans ce travail, nos essais de macro- et micro-gravures ont été réalisés en mode hard contact.

C.2/ Essais préliminaires

Des essais préliminaires ont tout d'abord été effectués par macro-gravure en utilisant le masque en plastique. Avant croissance des NFs, les effets de photogravure obtenus après insolation sous masque sont observables sur les clichés macroscopiques de la Figure 30 grâce aux couleurs d'interférences liées à l'épaisseur de la résine. Pour les conditions illustrées dans cette figure, avec un prétraitement de 30 min et un lavage d'une durée inférieure à 10 s, on observe clairement un contraste entre les motifs incolores indiquant la disparition de la résine dans les zones insolées et des motifs marrons illustrant la rémanence de la résine dans les zones non insolées. Ces contrastes s'estompent pour des durées de lavage plus longues et on n'observe plus aucune couleur d'interférence pour une durée supérieure à 20 s, ce qui suggère que la résine a été totalement lavée même dans les zones non insolées. Ce lavage total peut être contrecarré en augmentant la durée de prétraitement (cf. Figure 30, 60 min pour une durée de lavage de 25 s).

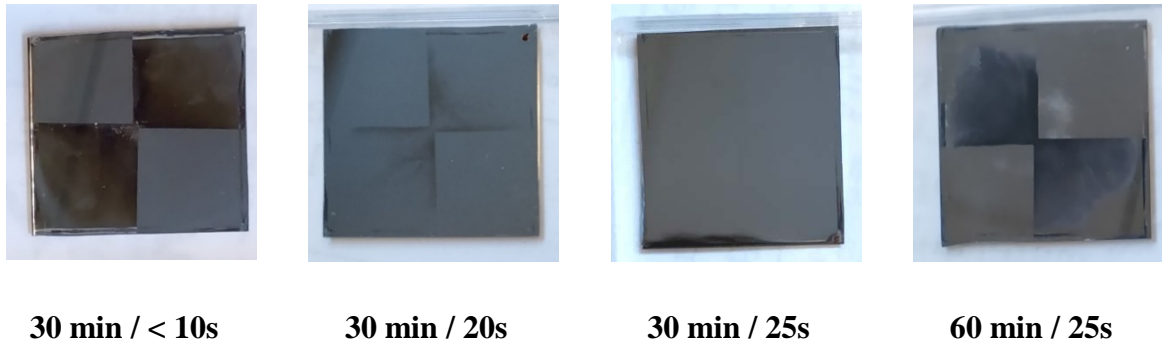


Figure 30 : Observations macroscopiques avant croissance des NFs en fonction des durées de prétraitement / lavage.

Alors que, avant croissance des NFs et dans les conditions de prétraitement et de lavage illustrées précédemment, la résine sol-gel semblait avoir été fortement voire totalement décapée lors du lavage post-insolation, après croissance on observe malgré tout des effets liés à la photogravure (Figure 31). Ces effets sont observables dans une zone centrale de l'échantillon. Leur absence sur le pourtour des échantillons est probablement liée à une photogravure inhomogène découlant des imperfections du masque en plastique utilisé. Dans la zone centrale, on observe clairement des contrastes reproduisant les motifs du masque. Ceci indique que :

- ✓ Même si avant croissance, l'absence de couleurs d'interférences ne permettait pas d'apprécier visuellement la résine, celle-ci est toujours présente sous la forme d'une couche extrêmement fine.
- ✓ Le lavage sélectif de cette couche est influencé par l'insolation sous masque et conditionne ensuite l'aspect des échantillons obtenus après croissance des NFs.



Figure 31 : Observations macroscopiques après croissance des NFs en fonction des durées de prétraitement / lavage.

À la suite de ces tests préliminaires, les durées de prétraitement et de lavage ont été fixées respectivement à 30 min et 25s puis, la qualité du masque utilisé ne permettant pas d'obtenir des échantillons « propres » et donc de tirer des conclusions précises, nous avons ensuite optimisé les conditions expérimentales avec des études de micro-gravure utilisant le masque au chrome.

C.3/ Influence de la durée de rotation par spin-coating

Après croissance des NFs, les clichés macroscopiques de la Figure 32 mettent en évidence des effets de diffraction optique apparaissant (en bleu clair) sur les bandes de 2 mm de large et découlant de la structuration du masque utilisé pour la photogravure. Pour une durée de rotation par spin-coating de 10 s, ces effets apparaissent uniformément sur une très large zone centrale de l'échantillon. Pour une durée de rotation croissante, on observe toujours une zone centrale diffractante uniforme mais son taux de recouvrement sur le substrat tend à diminuer. Dans ce qui suit, les motifs photogravés ont été analysés au centre et en bordure des zones diffractantes.

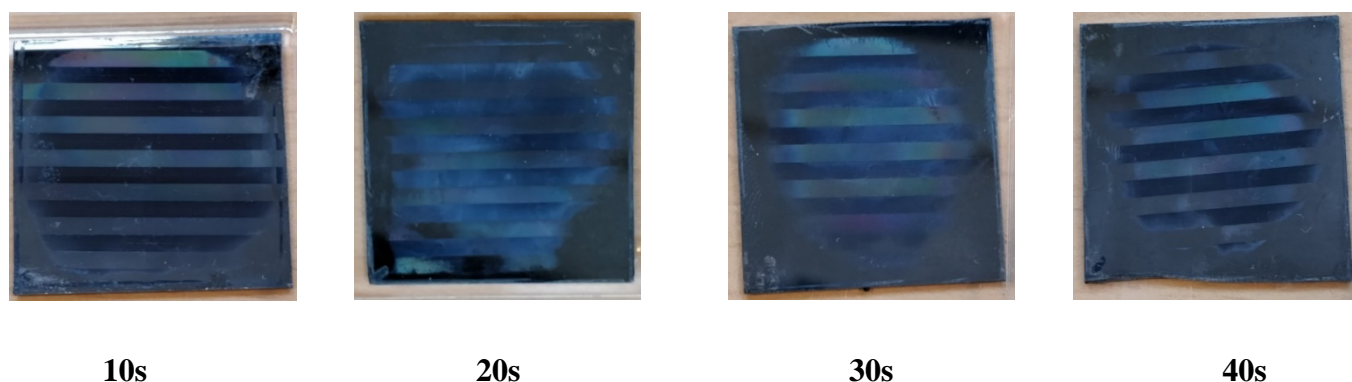


Figure 32 : Observations macroscopiques des réseaux de NFs de ZnO pour des durées variables de dépôt de la résine sol-gel par spin-coating.

Les images de microscopie optique (MO) et de microscopie électronique à balayage (MEB) de la Figure 33 illustrent des réseaux linéaires de NFs (en clair sur les images MEB et en sombre sur les images MO) reproduisant la géométrie des réseaux du masque. Par ailleurs, on n'observe que de très rares NFs entre les réseaux ce qui indique que la résine de ZnO a été totalement lavée. Les rares NFs présents dans les interstices ont probablement été décrochés de l'échantillon lors de son rinçage / séchage post-croissance. La propreté des réseaux de NFs est reproduite quelles que soient les conditions testées, ce qui indique que l'ensemble du protocole est globalement bien maîtrisé. Toutefois, si les réseaux de NFs reproduisent assez bien la largeur / périodicité du masque, on observe tout de même quelques variations dans la largeur entre différentes zones d'un même échantillon et d'un échantillon à un autre. Ceci indique que le protocole pourrait encore être amélioré afin d'optimiser la reproductibilité et l'uniformité des échantillons.

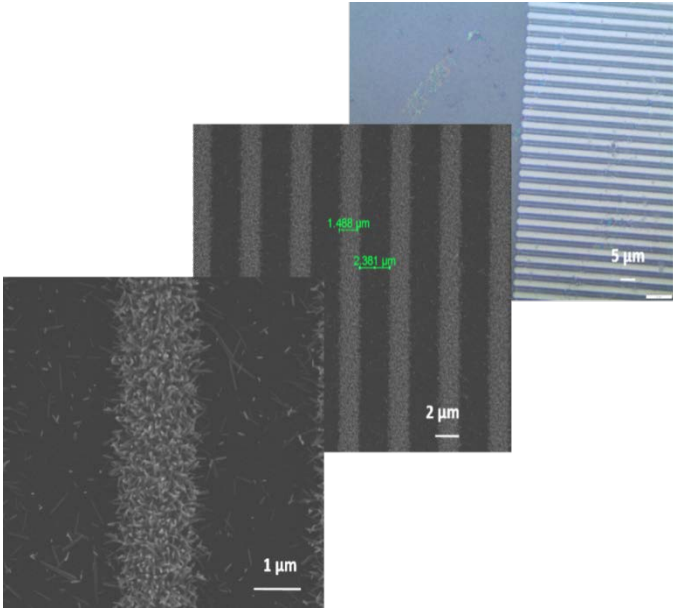
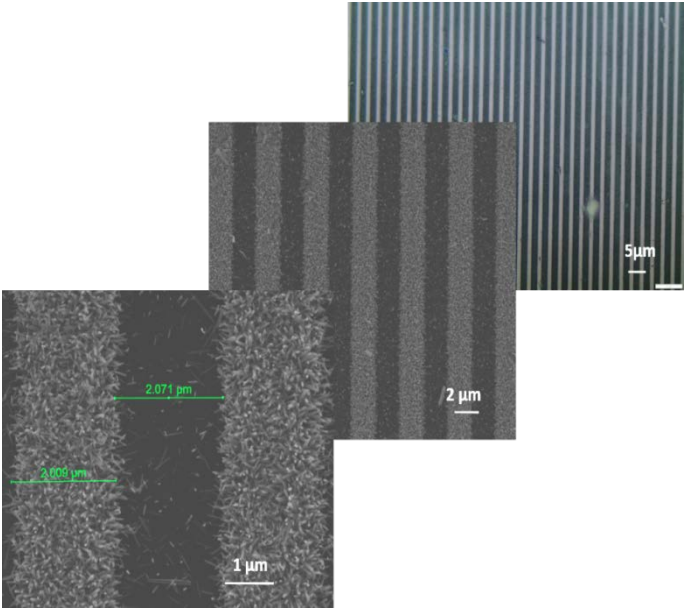
On observe également une nette influence de la durée de rotation par spin-coating. Si la rotation pendant 10 ou 20 s ne modifie pas notablement les résultats, après 30 s de rotation, on observe une surstructuration des réseaux présents sur les bords de la zone diffractante et se traduisant par leur dédoublement. Cette surstructuration sur les bords est de nouveau observée pour une rotation de 40 s et elle commence également à apparaître au centre de l'échantillon. Ce phénomène est attribué à des effets de diffraction à travers le masque au cours de la photogravure, lesquels peuvent conduire à l'insolation partielle des zones non directement exposées aux UVA. Il pourrait à son tour être conditionné par la

durée de rotation selon des mécanismes qui restent à élucider. Cette structuration est intéressante car elle pourrait jouer un rôle bénéfique sur les effets de diffraction influençant l'extraction de la lumière pour des applications à l'éclairage à LEDs.

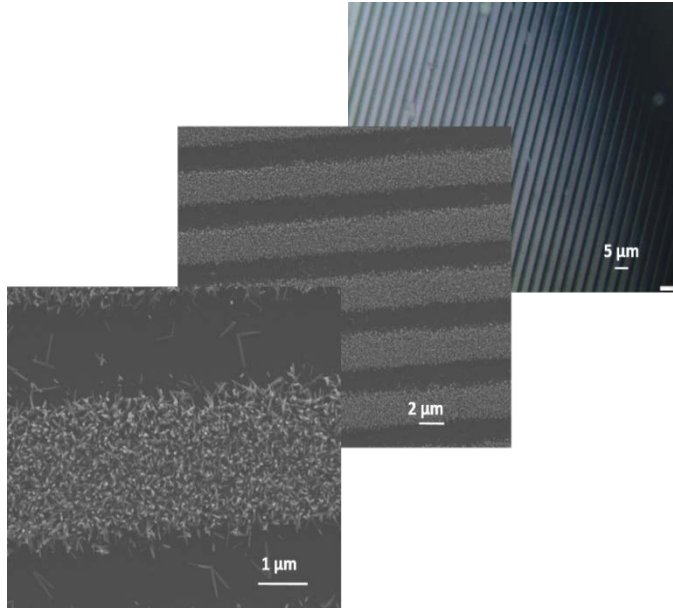
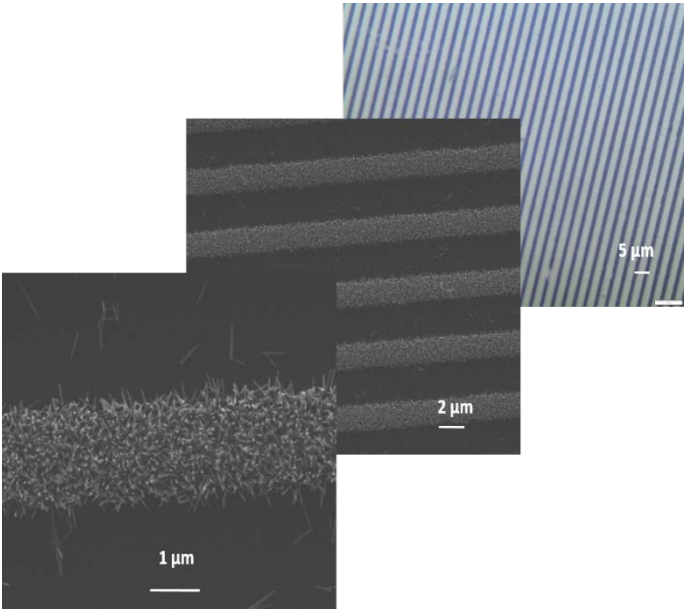
Centre

Bord

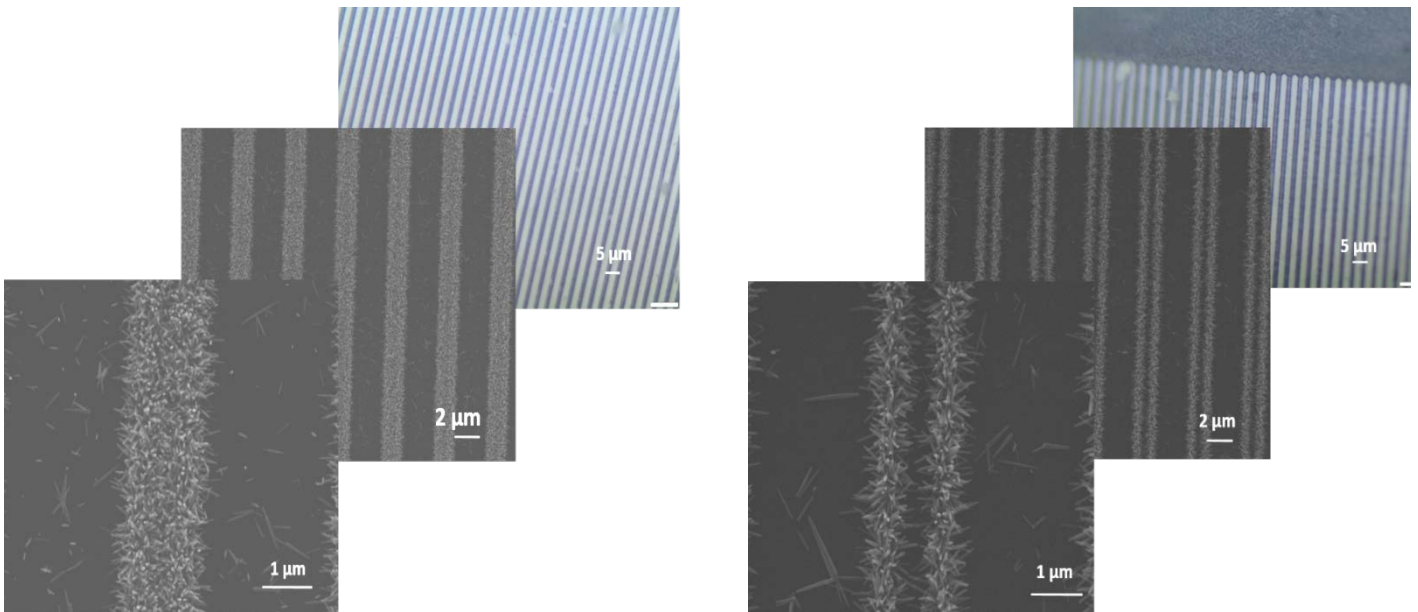
Rotation de 10 s



Rotation de 20 s



Rotation de 30 s



Rotation de 40 s

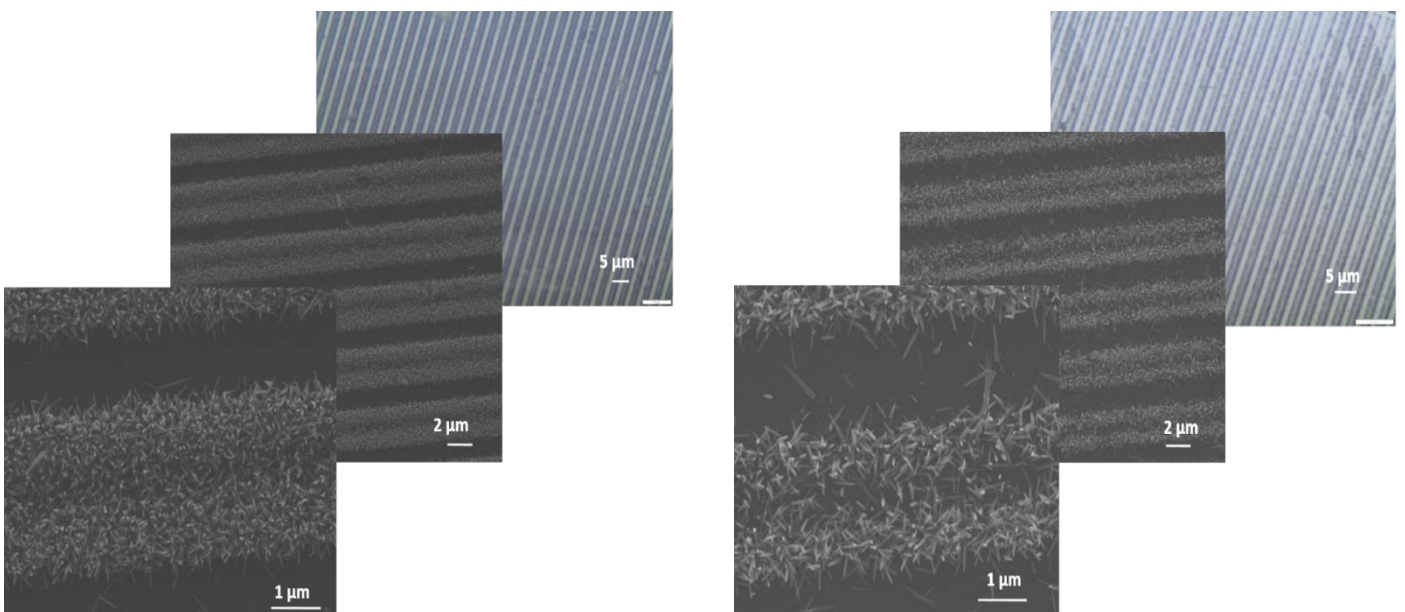


Figure 33 : Clichés MEB et MO des réseaux de NFs obtenus pour des durées variables de dépôt de la résine sol-gel par spin-coating.

C.4/ Robustesse du protocole

De nouveaux tests ont été effectués afin d'évaluer la robustesse du protocole expérimental. Ces tests sont illustrés à la Figure 34 et à la Figure 35 sur la base d'images MEB prises au centre des échantillons. La croissance des NFs a été effectuée sur des résines photogravées déposées à partir de trois sols différents et de vieillissement variable en fixant la durée de rotation par spin-coating à 10 s et 40 s.

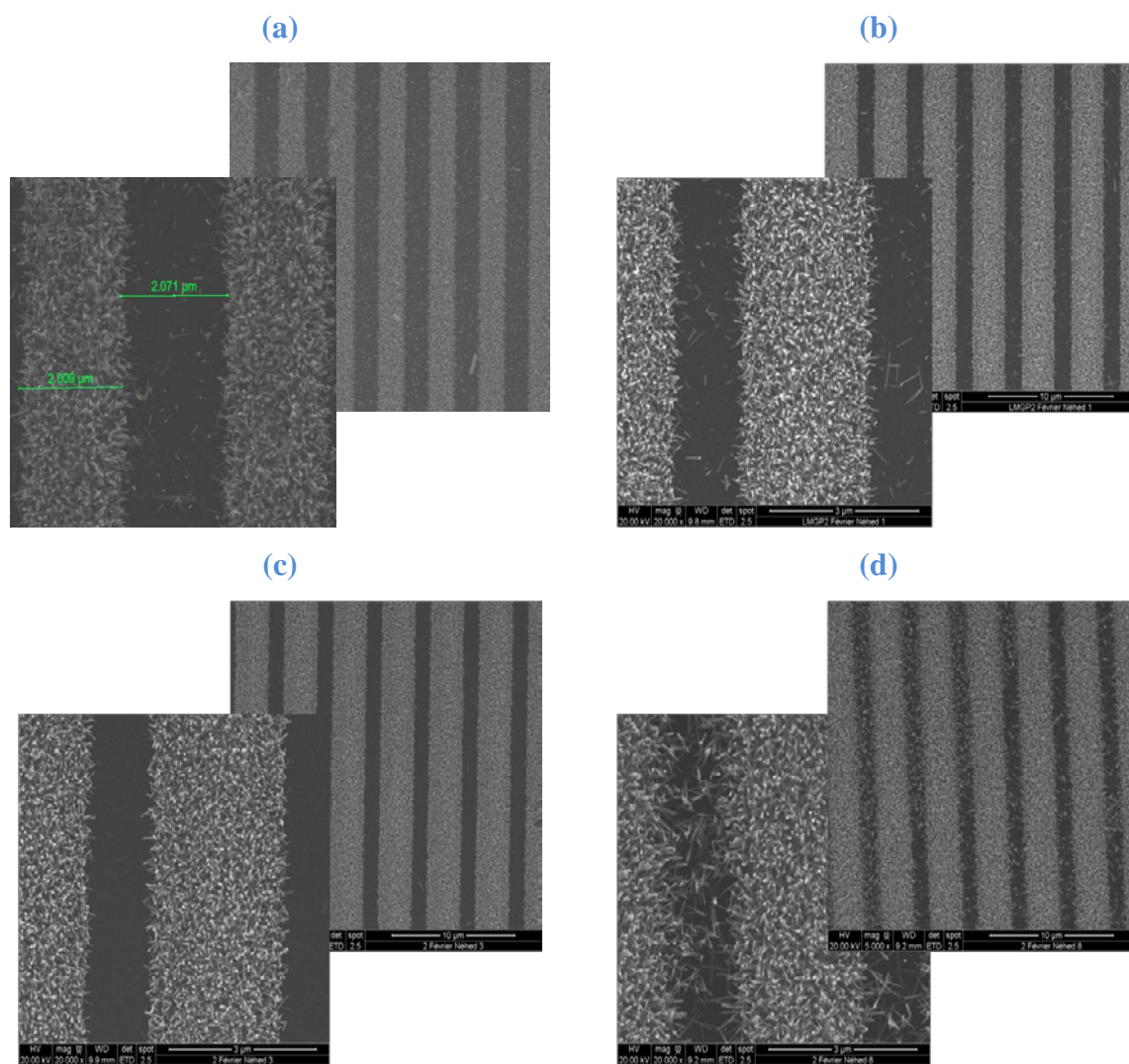


Figure 34 : Clichés MEB des réseaux de NFs obtenus après croissance sur une résine photogravée déposée avec une durée de rotation de 10 s à partir de sols différents et de vieillissements variables : (a) sol 1 neuf, (b) sol 2 neuf, (c) sol 1 vieilli 13 jours, et (d) sol 3 vieilli 2 mois.

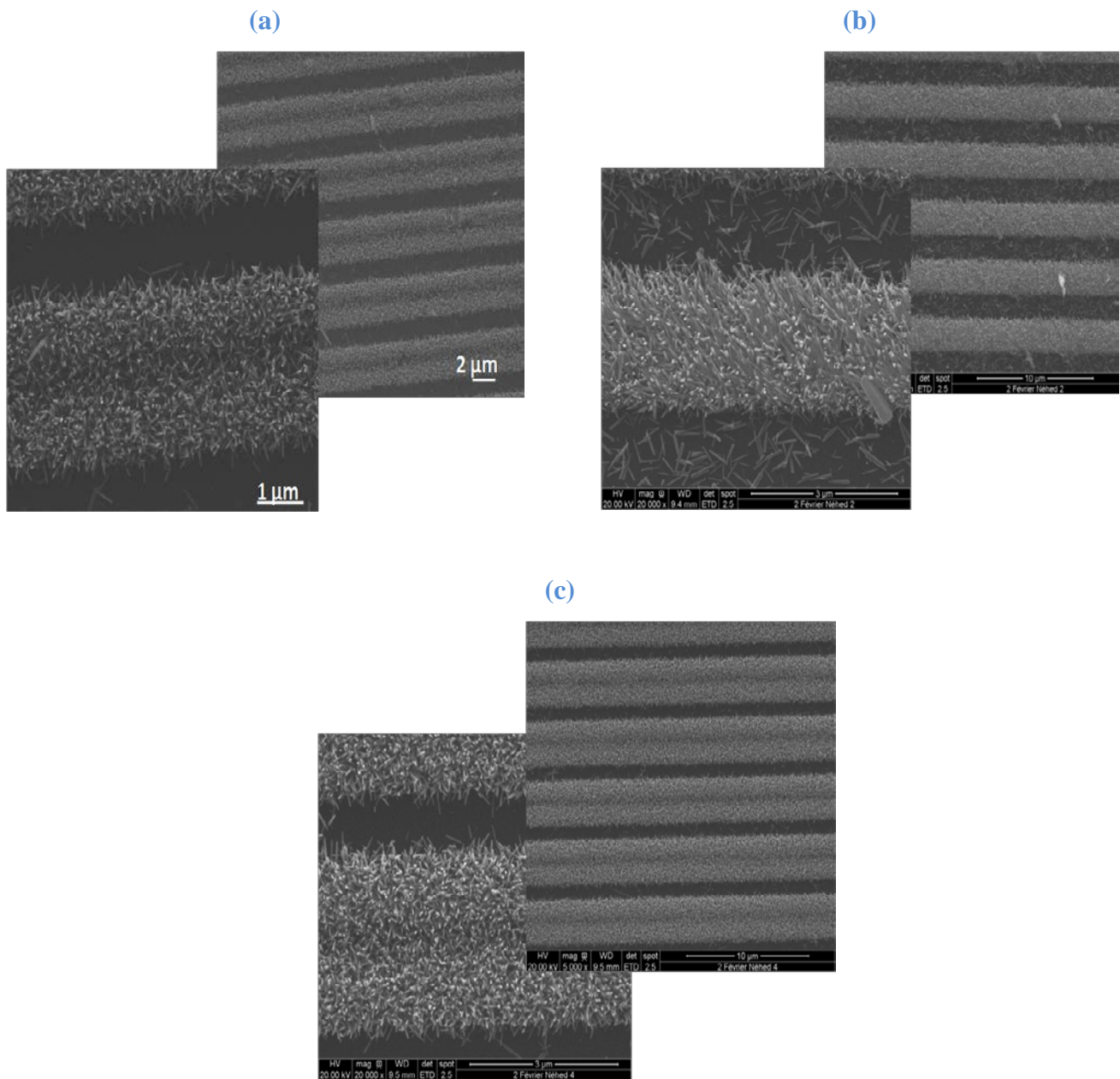


Figure 35 : Clichés MEB des réseaux de NFs obtenus après croissance sur une résine photogravée déposée avec une durée de rotation de 40 s à partir de sols différents et de vieillissements variables : (a) sol 1 neuf, (b) sol 2 neuf, et (c) sol 1 vieilli 13 jours.

Les clichés MEB montrent que la largeur des réseaux de NFs varie d'un échantillon à l'autre entre 2,1 et 2,7 μm . Cette largeur est donc un peu supérieure à la largeur de 2 μm attendue d'après les motifs du masque, ce qui indique que dans tous les cas les échantillons semblent avoir été « sous lavés » après insolation sous masque. Les variations de largeur observées au MEB ne semblent ni liées à la reproductibilité du sol, ni à des effets de son vieillissement au moins sur une période d'environ deux semaines, ce qui permet d'envisager l'utilisation d'un même sol sur une période relativement prolongée. Ces variations de largeur semblent plutôt liées à l'influence interactive des nombreux paramètres impliqués au cours de différentes étapes du protocole. Il est en particulier apparu que l'élaboration des

réseaux diffractants au cours du lavage post-insolation n'est pas intrinsèquement liée à la durée de lavage (fixée à 25 s dans ces essais) mais nécessite un contrôle visuel de l'opérateur, ce qui demeure assez aléatoire. Par ailleurs, alors que la sur-structuration observée précédemment avec une rotation de 40 s a été reproduite à partir du sol n°1 neuf et vieilli 13 jours, elle n'a pas été observée à partir du sol n°2 neuf.

L'optimisation du protocole nécessiterait de parfaire les contrastes de solubilité entre les zones insolées ou non, ceci en favorisant la photo-hydrolyse sous insolation et donc la sélectivité du lavage des zones insolées de la résine. Une solution pour favoriser la photo-hydrolyse serait d'augmenter la teneur en eau dans le sol. Dans les tests précédents, cette teneur en eau a été fixée à 0,5 mL pour un volume total de solution de 50 ml. Afin d'évaluer en quoi les conditions de photogravure sélective et la reproductibilité des réseaux de NFs pourraient être améliorées, et éventuellement étendues au contrôle de la sur-structuration observée précédemment, nous avons donc testé un volume d'eau de 2 mL. Mais, malgré différents essais visant à contrecarrer ce phénomène, nous avons systématiquement observé une précipitation du sol avant dépôt de la résine et aucune information fiable n'a pu être tirée de ces essais. De nouvelles études permettraient peut-être d'ajuster la teneur en eau, mais à ce stade nous avons décidé de restreindre nos ambitions dans ce programme afin de ne pas retarder l'avancée des autres programmes au LCI et à l'ICCF. Nous avons donc abandonné les objectifs visant à contrôler la sur-structuration des réseaux de NFs.

C.5/ Influence de la durée de croissance

Nous avons ensuite testé deux nouveaux échantillons avec une durée de croissance des NFs de 30 min (durée adoptée jusqu'à présent) et de 3 heures. En effet, un de nos objectifs est d'imprégner des NPs de TiO₂ ou de YAG/Ce dans les NFs pour des mesures de photocatalyse et de photoluminescence. Les études antérieures menées au LMGP sur des revêtements pleine plaque de NFs ont montré qu'augmenter la durée de croissance de 30 min à 3 heures permet d'accroître la longueur des NFs d'environ 1 à 2,5 µm. Cet accroissement de longueur permettrait d'imprégner une plus grande quantité de NPs au sein des NFs et pourrait donc jouer un rôle favorable en photocatalyse et en photoluminescence.

Les images MEB et MO en vue de dessus de la Figure 36 montrent que la largeur des réseaux de NFs (en clair sur les images MEB et en sombre sur les images MO) élaborés après 30 min de croissance s'inscrit dans la gamme des valeurs des échantillons précédents élaborés dans des conditions similaires. Après une croissance de 3 heures, la Figure 37 illustre de nouveaux des réseaux linéaires « propres ». Leur largeur est cette fois-ci de 3,3 µm, ce qui indique que, quelles que soient les fluctuations observées précédemment, la durée de croissance influence significativement la largeur des réseaux de NFs.

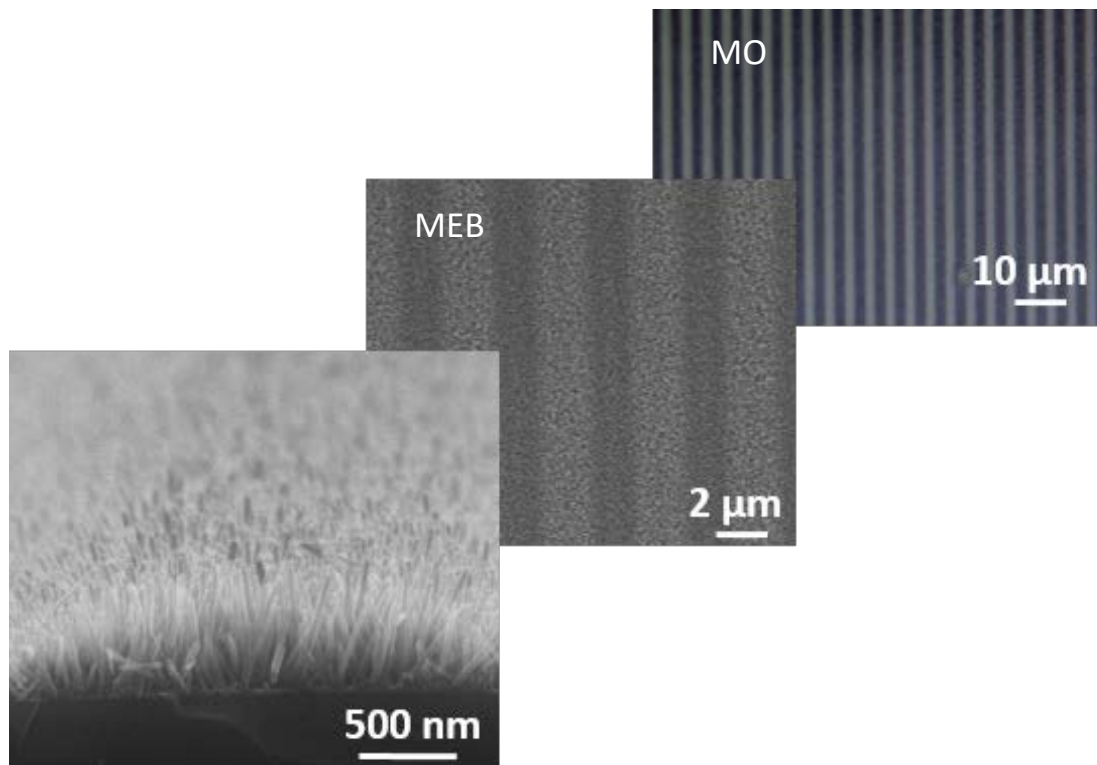


Figure 36 : Clichés MEB (en vue de coupe et vue de dessus) et MO d'un réseau de NFs de ZnO obtenus avec une croissance de 30 min.

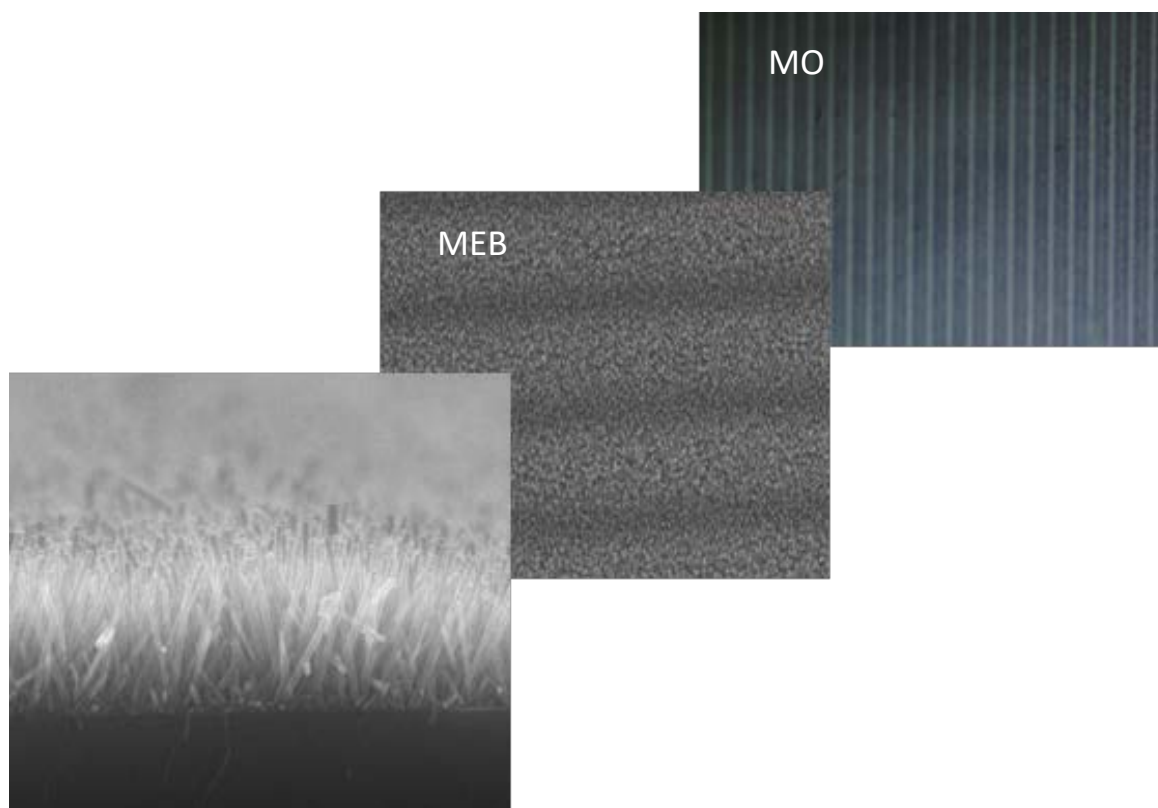


Figure 37: Clichés MEB (en vue de coupe et vue de dessus) et MO d'un réseau de NFs de ZnO obtenus avec une croissance de 3 heures (mêmes échelles que la Figure 36).

Les images MEB en coupe de la Figure 36 et de la Figure 37 permettent d'analyser le mode de croissance sélective des NFs sur la résine photogravée. Pour une durée de croissance courte (30 min), la croissance de NFs verticaux est privilégiée au centre des réseaux. Sur les bords des réseaux, on observe la croissance de NFs plus courts et inclinés. Pour une durée de croissance prolongée (3 heures), la longueur des NFs augmente assez faiblement (850 nm vs 600 nm après 30 min de croissance). Il faut noter que la longueur des NFs est beaucoup plus faible comparée à ce qui avait été observé antérieurement pour des croissances sur des couches pleine plaque. En revanche, la quantité de NFs augmente notablement. On observe la croissance de NFs verticaux sur une zone considérablement élargie des réseaux et qui tendent même à s'étendre dans les interstices où la résine sol-gel a été décapée. Ces observations indiquent que la croissance des NFs ne procède pas de façon similaire sur une couche d'amorce pleine plaque ou photogravée. Il est possible que, sur la première, une immersion prolongée du substrat dans le bain réactif privilégie la croissance des NFs alors que, dans le deuxième cas, une immersion prolongée favoriserait plutôt la nucléation de cristallites de ZnO suivie de la croissance de nouveaux NFs s'étendant au-delà des zones où la couche d'amorce photogravée est susceptible d'induire la croissance.

Par ailleurs, les données illustrées dans ces figures indiquent que les fluctuations de largeur des réseaux sont non seulement attribuables à l'influence des paramètres impliqués dans les étapes de photogravure et lavage de la résine, mais pourraient aussi découler de certaines fluctuations dans le processus de croissance des NFs. Quoiqu'il en soit, ces derniers essais démontrent que l'obtention de réseaux de diffraction est possible même après une croissance prolongée des NFs.

D. Caractérisation des revêtements de NFs de ZnO

D.1/ Caractérisation structurale

La Figure 38 présente le diffractogramme de rayons X des NFs de ZnO sur silicium (Figure 38(b)) comparé à celui d'un substrat en Si seul (Figure 38(a)). La plupart des pics de diffraction sont relatifs au substrat en Si mais plusieurs pics observés peuvent être attribués à la structure hexagonale (wurtzite) du ZnO (plans (002), (101), (102) et (103)). En particulier, le pic autour de $2\theta=34,8^\circ$, correspondant au plan (002) du ZnO hexagonal, est de loin le plus intense alors que le principal pic de diffraction du ZnO correspond généralement au plan (101) pour une poudre non orientée (fiche JCPDS 36-1451)²⁰¹. Cela suggère que les NFs de ZnO ont une orientation moyenne selon l'axe *c* perpendiculairement au substrat, même si la présence de pics de diffraction secondaires indique une certaine dispersion dans cette orientation. Ces résultats sont en concordance avec des travaux antérieurs réalisés sur des nanotubes ou

²⁰¹ Rocha, L.S.R., Foschini, C.R., Silva, C.C., Longo, E., and Simões, A.Z. (2016). Novel ozone gas sensor based on ZnO nanostructures grown by the microwave-assisted hydrothermal route. *Ceramics International* 42, 4539–4545.

nanofils de ZnO synthétisés par voie hydrothermale ²⁰²⁻²⁰³ (7; 8; 9), et ils corroborent les observations faites sur les clichés MEB en vue de coupe présentés à la Figure 36 et à la Figure 37.

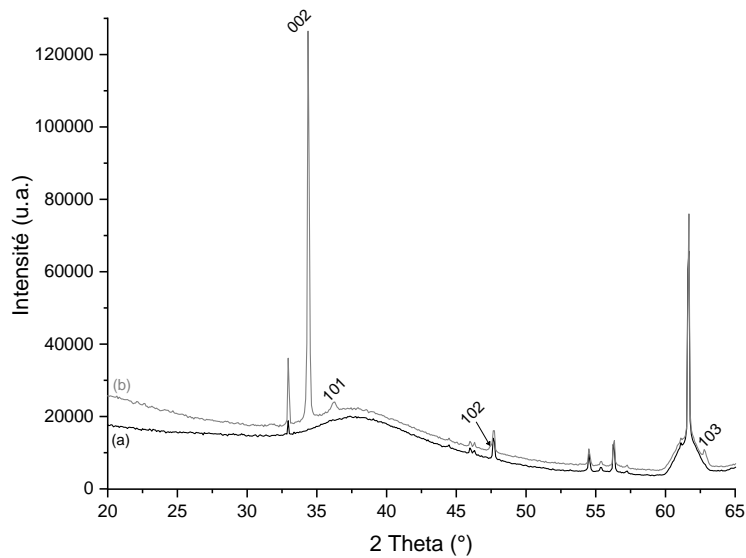


Figure 38 : Diffractogrammes de rayons X du substrat de silicium nu (a) et des NFs de ZnO sur Si (b).

D.2/ Photoluminescence

Nous nous sommes intéressés aux propriétés d'émission des NFs seuls dans le domaine du visible principalement car ce sont ces propriétés qui nous intéressent dans le cadre des applications visées (éclairage, visualisation, etc...).

La Figure 39 présente le spectre d'émission enregistré sur un revêtement de NFs de ZnO sous forme de réseaux auto-organisés sur un substrat en Si, après une croissance de 30 min, sous excitation UV ($\lambda_{exc}=375$ nm) avec un montage décrit en annexes page 204 (impliquant une lampe Xénon comme source d'excitation).

²⁰² Sun, Y., Gu, X., Zhao, Y., Wang, L., and Qiang, Y. (2018). Temperature-dependent photoluminescence analysis of ZnO nanowire array annealed in air. *Superlattices and Microstructures* 117, 520–526.

²⁰³ Willander, M., Nur, O., Zaman, S., Zainelabdin, A., Bano, N., and Hussain, I. (2011). Zinc oxide nanorods/polymer hybrid heterojunctions for white light emitting diodes. *Journal of Physics D: Applied Physics* 44, 224017.

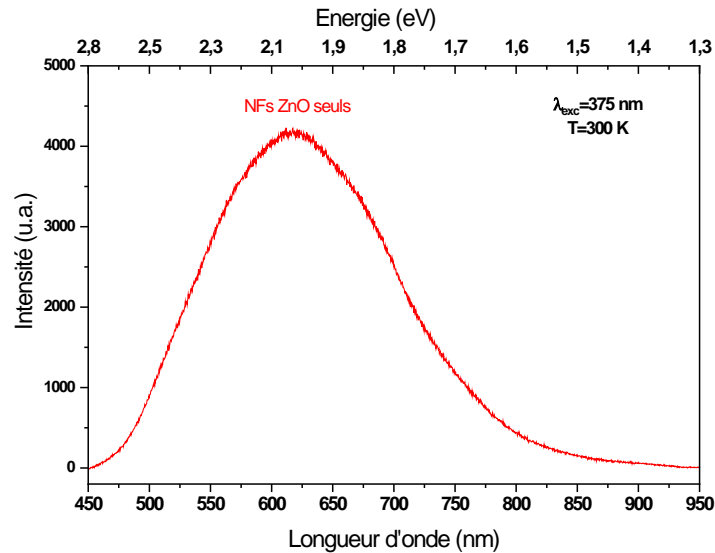


Figure 39: Spectre d'émission des NFs de ZnO sur Si.

Le spectre d'émission est caractérisé par une très large bande d'émission dans le visible entre 450 et 900 nm dont le maximum se situe autour de 610-620 nm. Cette émission dans le visible est connue pour être liée aux défauts présents en surface des NFs de ZnO. Selon la littérature^{204,205}, on peut réaliser une déconvolution de cette bande en trois bandes d'émission moins larges situées aux alentours de 545, 600 et 650 nm (18349 , 16667 et 15384 cm^{-1}) attribuées respectivement aux transitions impliquant les lacunes en oxygène (émission dans le vert), les oxygènes interstitiels (émission dans le jaune-orange) et les zinc interstitiels (émission dans le rouge). Cette bande d'émission très large dans le visible, avec une part non négligeable dans le domaine du rouge, est très intéressante pour des applications dans le domaine de l'optique et en particulier pour l'éclairage et la visualisation (signalétique par exemple) d'autant plus qu'elle implique un luminophore sans terre-rare, ce qui sera exploité au chapitre IV, paragraphe 3, page 155.

D.3/ Activité photocatalytique

Le ZnO est un photocatalyseur qui a été largement étudié en particulier pour établir les relations entre son activité photocatalytique et ses propriétés physico-chimiques, structurales et morphologiques. Dans ce travail, nous avons suivi la dégradation du bleu de méthylène (BM) en présence des NFs de ZnO en pleine plaque (30 min de croissance). D'après la Figure 40, on remarque que le taux de dégradation du BM en présence des NFs de ZnO seuls est d'environ 50% après une durée d'exposition de 3 heures sous UV. Conformément aux descriptions présentées au chapitre I (page 33), la linéarité illustrée sur cette figure exprime une cinétique de dégradation photocatalytique d'ordre 1. Cette activité photocatalytique

²⁰⁴ Nandi, R., Joshi, P., Singh, D., Mohanta, P., Srinivasa, R.S., and Major, S.S. (2014). Structural and optical properties of ZnO nanorods grown chemically on sputtered GaN buffer layers. *Thin Solid Films* 555, 122–125.

²⁰⁵ Tam, K.H., Cheung, C.K., Leung, Y.H., Djurišić, A.B., Ling, C.C., Beling, C.D., Fung, S., Kwok, W.M., Chan, W.K., Phillips, D.L., et al. (2006). Defects in ZnO Nanorods Prepared by a Hydrothermal Method. *J. Phys. Chem. B* 110, 20865–20871.

sera présentée plus en détails au chapitre III et nous étudierons comment elle peut être influencée par l'association des NFs de ZnO avec du TiO₂, un autre photocatalyseur bien connu.

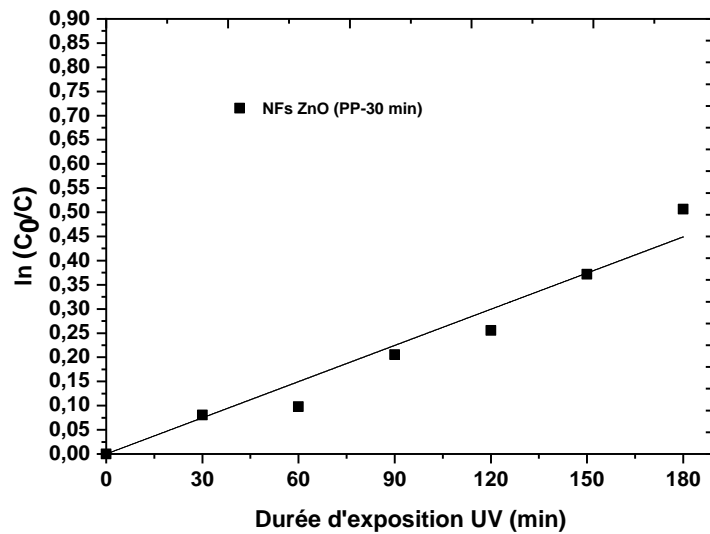


Figure 40: Cinétique de dégradation du BM en milieu aqueux en présence des NFs de ZnO

E. Conclusion du chapitre

A l'issue de ce travail, des échantillons de NFs de ZnO pleine plaque ont été élaborés sur des substrats de silicium pour poursuivre les études au LCI (cf. chapitre III page 93) et à l'ICCF (cf. chapitre IV page 127). Dans ce deuxième cas, des échantillons sur quartz nu ou recouvert d'une couche mince de YAG :Ce ont également été fournis au laboratoire. Par ailleurs, ce travail a permis de mettre au point un protocole complet répondant à la croissance sélective de NFs de ZnO. Ce protocole multi-étapes et multi-paramètres conduit dorénavant à l'obtention de réseaux micrométriques auto-organisés de NFs. Si certains aspects nécessiteraient encore des optimisations (contrôle accru de la largeur des réseaux de NFs, études sur la sur-structuration des réseaux...), les résultats répondent à nos objectifs et ils ont permis l'élaboration de nouveaux échantillons pour des études de photoluminescence à l'ICCF. Mais, comme on le verra, ces échantillons n'ont pu être que très partiellement exploités dans ce travail.

Chapitre III.
Nanoparticules de
 TiO_2 dopées et
revêtements
nanocomposites
 TiO_2 / NFs de ZnO
pour la
photocatalyse

A. Introduction

Dans ce chapitre, nous étudions deux approches visant à augmenter et optimiser l'activité du TiO_2 sous la forme de nanoparticules (NPs). La première, essentiellement traitée dans ce travail, consiste à fabriquer des NPs de TiO_2 dopées avec des ions métalliques (ici Ag^+ et Fe^{3+}). Le dopage est susceptible de réduire le gap du TiO_2 et ainsi d'augmenter l'activité photocatalytique sous rayonnement UVA et d'étendre cette activité au domaine du rayonnement visible.

La deuxième approche est directement en lien avec le travail décrit au chapitre II. Elle vise à imprégner des NPs de TiO_2 dans des revêtements pleine plaque (non photogravés) de NFs de ZnO sur silicium. L'objectif est de tirer profit de la surface spécifique élevée des revêtements nanocomposites ainsi obtenus afin d'accroître la surface de contact entre le TiO_2 et l'analyte à décomposer, et ainsi augmenter l'activité photocatalytique, et éventuellement de tirer aussi parti d'un éventuel effet de synergie entre les deux photocatalyseurs TiO_2 et ZnO.

L'association NFs de ZnO / NPs de TiO_2 peut alors être envisagée selon deux stratégies (Figure 41) :

- Stratégie 1 : Elaboration d'un sol polymérique de TiO_2 par voie sol-gel puis imprégnation par spin-coating et post-traitement thermique conduisant à la cristallisation des NPs de TiO_2 .
- Stratégie 2 : Elaboration de NPs de TiO_2 dopées ou non par voie sol-gel suivie d'un séchage dans les conditions supercritiques de l'éthanol, mise en suspension des NPs cristallisées ainsi obtenues puis imprégnation par spin-coating.

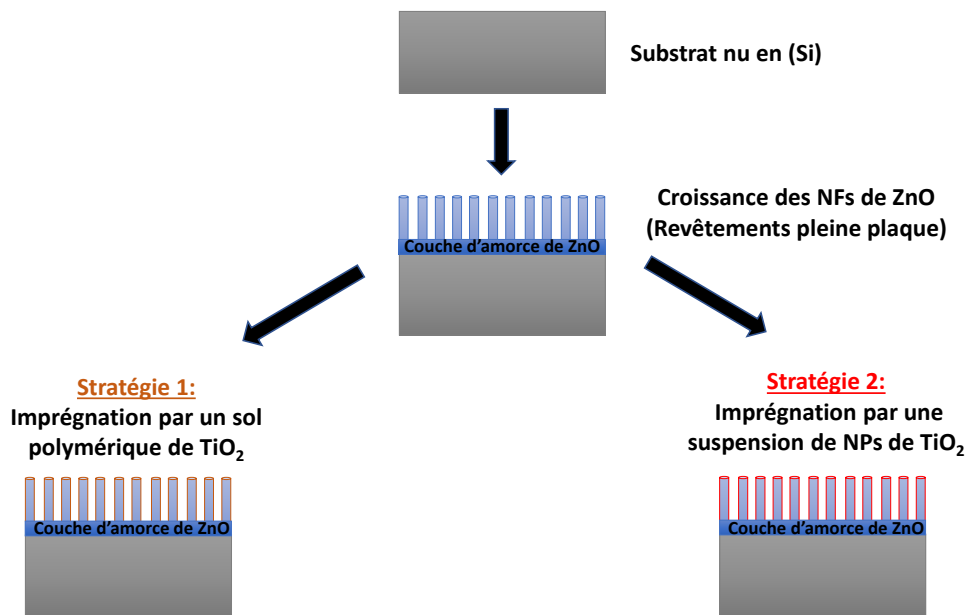


Figure 41: Stratégie envisagée pour l'association nanofils de ZnO/ NPs de TiO_2 .

Malheureusement, compte-tenu du temps consacré d'une part à la synthèse et à la caractérisation des NPs de TiO_2 et d'autre part aux travaux décrits dans les chapitres II et IV, seuls quelques essais ponctuels ont pu être consacrés à l'approche nanocomposite NFs de ZnO / NPs de TiO_2 , et ceci uniquement selon la stratégie 1.

En résumé, le chapitre qui suit décrit dans un premier temps les nombreux protocoles expérimentaux mis en œuvre dans ce travail (synthèse, caractérisation). Ensuite, nous détaillerons les propriétés structurales et morphologiques des matériaux synthétisés en nous intéressant tout particulièrement à leur activité photocatalytique.

B. Synthèse de nanomatériaux à base de TiO₂ pour des suspensions

Le procédé sol-gel est la méthode choisie pour la synthèse des nanopoudres de TiO₂ dopées ou non par des ions métalliques. Il est important de noter que la rapidité de l'hydrolyse lorsqu'on ajoute de l'eau d'une manière directe engendre des tailles de grain micrométriques. L'obtention d'une structure nanométrique pour le composé final dépendra donc de la manière dont on peut contrôler les taux de réactions d'hydrolyse et de condensation. Pour cela, l'équipe de recherche du LCI a mis au point un protocole expérimental qui permet de contrôler la quantité d'eau introduite au cours de la réaction d'hydrolyse²⁰⁶. Le protocole utilisé est principalement basé sur deux étapes :

- 1) Préparation d'un sol polymérique par voie sol-gel ;
- 2) Séchage dans les conditions supercritiques de l'éthanol pour la formation d'un aérogel.

B.1/ Préparation des sols

B. 1/ a) Sol TiO₂ non dopé

Le précurseur tétraisopropoxide de titane (TIPT), choisi comme précurseur métallo-organique pour la synthèse des nanoparticules de TiO₂, a été introduit dans un mélange de méthanol et d'acide acétique préalablement préparé, avec un rapport volumique final TIPT/méthanol/acide acétique de 1/1/1. Le mélange est ensuite maintenu sous agitation magnétique continue à température ambiante pendant 30 minutes afin de permettre la dissolution totale du précurseur TIPT et l'homogénéisation des réactifs.

B. 1/ b) Sol TiO₂ dopé

Pour le dopage, les ions dopants (Ag⁺ ou Fe³⁺) sont rajoutés au sol TiO₂ avec un rapport molaire (cations/TIPT) de 0.1%, 1% et 5%. Une masse adéquate de nitrate d'argent ou de chlorure de fer est dissoute dans l'éthanol par agitation magnétique. La solution est ensuite rajoutée à un mélange méthanol-acide acétique sous agitation magnétique pendant 10 minutes. Enfin, le TIPT est introduit au mélange obtenu. Après 5 minutes d'agitation à 700tr/min, un sol homogène est obtenu.

B.2/ Séchage supercritique

Pour obtenir des nanopoudres sous formes d'aérogel, le sol obtenu dans la première étape est introduit dans un autoclave où il est immergé dans un excès de solvant (éthanol) (Figure 42). L'autoclave est fermé, puis chauffé et mis sous pression pour atteindre le domaine supercritique de l'éthanol (T=243 ±2°C, P=63 ± 1bar). Une détente très lente (dépressurisation) est ensuite pratiquée jusqu'à la pression atmosphérique. Puis, un balayage à l'azote sous faible débit pendant 5 minutes est nécessaire pour évacuer le reste du solvant.

²⁰⁶ Salhi, R., and Deschanvres, J.-L. (2016). Efficient green and red up-conversion emissions in Er/Yb co-doped TiO₂ nanopowders prepared by hydrothermal-assisted sol-gel process. *Journal of Luminescence* 176, 250–259.

L'autoclave dont nous disposons est en acier inoxydable 316 et l'étanchéité est assurée par un joint plat en téflon. L'inox 316 contient du molybdène (2 à 3%), et il est plus particulièrement utilisé en raison de sa résistance accrue aux températures élevées et à la corrosion, spécialement dans les milieux pollués, agressifs, humides et exposés à d'autres matières telles que l'iode et tout autre type d'impureté.

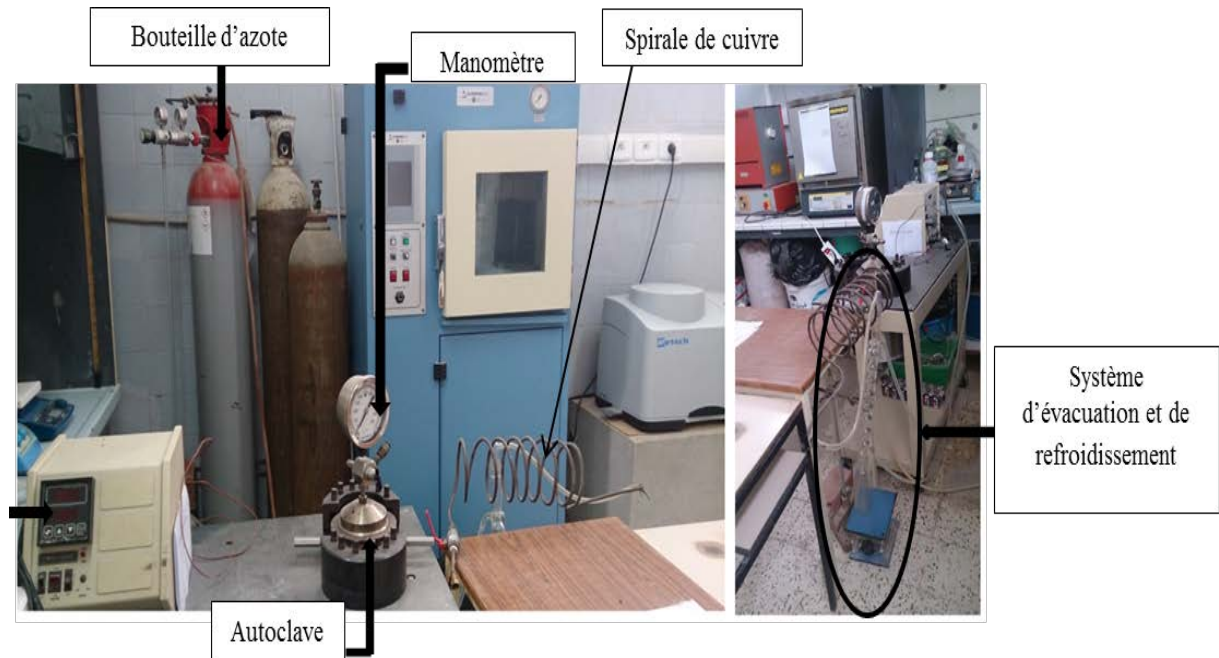


Figure 42: Autoclave utilisé pour l'élaboration des NPs de TiO₂.

C. Elaboration d'un sol de TiO₂ pour imprégnation des NFs de ZnO

Dans cette partie, afin de maîtriser l'imprégnation des NFs de ZnO par un sol de TiO₂, nous avons mis à profit un protocole d'élaboration sol-gel mis au point antérieurement au LMGP²⁰⁷. La procédure vise, à terme, à préparer par voie sol-gel une solution mère (MS) fluide et stable dans le temps. La préparation de la MS consiste à mélanger du TIPT avec de l'eau millipore et de l'acide chlorhydrique dans de l'éthanol absolu comme solvant. La concentration en TIPT dans la solution est de 0,4M, et la composition molaire en TIPT/H₂O/HCl est 1/0,82/0,13. Ensuite, la solution est murie pendant 2 jours à température ambiante avant utilisation. Il en découle une solution fluide et très stable qui peut être utilisée pendant de nombreux mois de façon reproductible. Cette solution est en particulier compatible avec le dépôt de films xérogel, puis de films TiO₂ cristallisés moyennant un traitement post-dépôt à 400°C ou plus, d'excellente qualité optique. Dans notre cas, nous avons aussi tiré profit de la fluidité et de la stabilité de cette solution pour imprégner les revêtements de NFs de ZnO par spin-coating afin d'aboutir, après cristallisation du TiO₂ à 500°C pendant 1 heure, à des revêtements nanocomposites NPs de TiO₂ / NFs de ZnO.

²⁰⁷ Langlet, M., Burgos, M., Coutier, C., Jimenez, C., Morant, C., and Manso, M. (2001). Low Temperature Preparation of High Refractive Index and Mechanically Resistant Sol-gel TiO₂ Films for Multilayer Antireflective Coating Applications. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 22, 139–150.

D. Mesure de l'activité photocatalytique

Comme nous l'avons expliqué dans le chapitre I, la photocatalyse repose sur des mécanismes d'oxydoréduction photo-induits qui engendrent la décomposition (minéralisation) de molécules organiques adsorbées à la surface d'un semi-conducteur. Dans notre cas, l'évaluation de l'activité photocatalytique des nanoparticules de TiO₂ est réalisée :

- En suspension pour évaluer l'activité des NPs de TiO₂ élaborées et étudier l'effet du dopage (sous irradiation UVA et Visible) ;
- Sur du TiO₂ immobilisé dans des revêtements de NFs de ZnO pour étudier l'effet de la structuration nanofilaire ainsi qu'un possible effet synergique entre les deux photocatalyseurs, ZnO et TiO₂ (sous irradiation UVA).

D.1/ Mesures en suspension

Pour les mesures de la cinétique de dégradation photocatalytique d'un analyte modèle, 100 mL d'une solution aqueuse de BM de concentration initiale de 12,5 mg/l et une masse adéquate de nanopoudre de TiO₂ (0,025 mg) sont mélangées magnétiquement dans un bécher après ajout de 100 ml d'eau distillée. Les concentrations massiques de ce photocatalyseur et du colorant ont été optimisées par l'équipe dans le cadre de travaux antérieurs²⁰⁸. Le pH de ce mélange, initialement de 5,5, est ensuite ajusté à 11 par l'ajout goutte à goutte sous agitation d'une solution de soude (NaOH, 1 M), le tout suivi d'une agitation magnétique pendant 10 min. Les raisons de cet ajustement de pH seront discutées dans la suite du chapitre. La suspension obtenue est soumise à un traitement dans un bain à ultrasons pendant 30 min pour assurer une bonne dispersion des nanopoudres. La durée d'ultrasonication a été optimisée lors d'une étude préliminaire. Le traitement des suspensions par ultrasons est basé sur un phénomène de dispersion par cavitation acoustique. Cette cavitation procède par l'apparition d'une population de bulles de gaz sous l'influence d'une onde acoustique. Sous certaines conditions, des bulles implosent, engendrant des températures et des pressions locales très élevées, des chocs sphériques divergents dans leur voisinage proche, et des jets liquides supersoniques au voisinage des parois solides. Ces conditions extrêmes sont responsables de la désagglomération granulaire et de la dispersion des nanopoudres en solution.

Le mélange BM / NPs est ensuite positionné 15 cm en-dessous d'une lampe (Figure 43). Deux types de lampes ont été utilisées : une lampe BulBrite (75W, $\lambda=325$ nm) pour des essais sous exposition UVA avec une intensité lumineuse au niveau de l'échantillon d'environ 7 mW/cm² et, pour des essais sous irradiation visible, le mélange est positionné sous une lampe de type halogène (500W) émettant sur une large gamme spectrale allant des UVA aux IR, avec une intensité lumineuse au niveau de l'échantillon d'environ 18 μ W/cm² à $\lambda=365$ nm. Afin d'homogénéiser la solution et maintenir des conditions constantes d'adsorption/désorption durant l'exposition lumineuse de 2 heures, la solution est agitée magnétiquement

²⁰⁸ Messaoud, M., Trabelsi, F., Kumari, P., Merenda, A., and Dumée, L.F. (2020). Recrystallization and coalescence kinetics of TiO₂ and ZnO nano-catalysts towards enhanced photocatalytic activity and colloidal stability within slurry reactors. *Materials Chemistry and Physics* 252, 123235.

avec une vitesse de 500 tr/min. Un prélèvement de 2 ml du mélange BM / NPs se fait chaque 15 min afin de mesurer par spectrométrie UV-visible l'évolution de la concentration du BM. Après quoi, le prélèvement est systématiquement remis dans la solution initiale de BM pour une poursuite de l'exposition lumineuse.

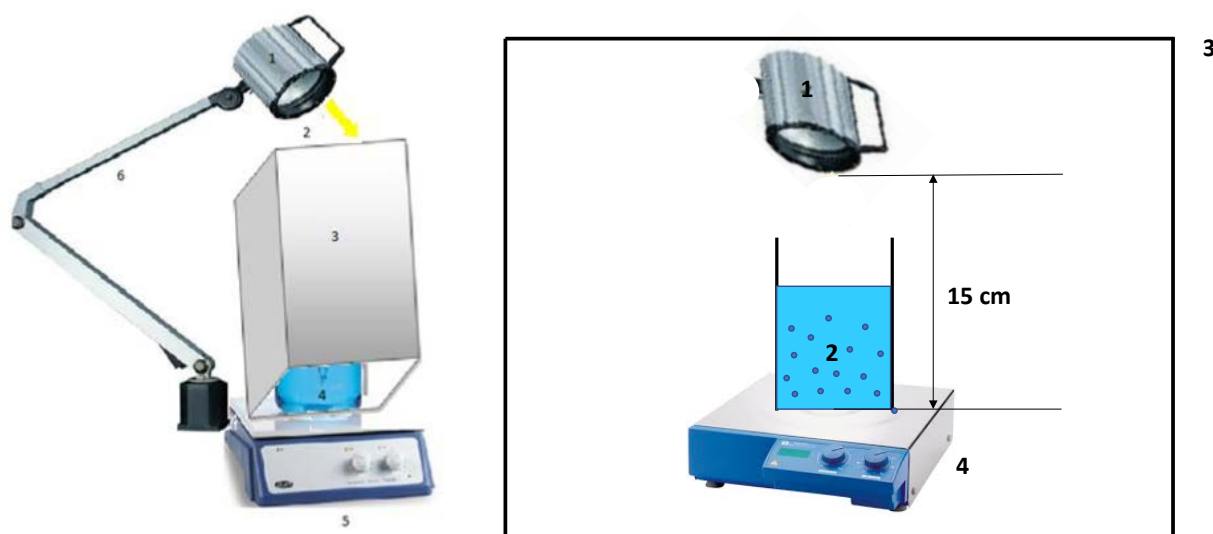


Figure 43: Schéma du dispositif utilisé pour la mesure de l'activité photocatalytique (1 : Lampe UV/ou halogène, 2 : lumière incidente, 3 : socle de protection, 4 : Solution (BM + photocatalyseur), 5 : agitateur magnétique et 6 : Bras de fixation de la lampe).

D.2/ Mesures sur couches minces et revêtements de NFs

Il s'agit ici d'étudier l'activité photocatalytique d'échantillons en couche mince déposés sur silicium à partir de la MS, ou encore de revêtements de NFs sur Si imprégnés ou non de TiO_2 , en utilisant le BM comme analyte modèle. Un réacteur adapté à cet objectif et permettant de travailler sur des échantillons de $1,5 \times 1,5 \text{ cm}^2$ a été mis au point (Figure 44(a)). Un porte-échantillon a en particulier été fabriqué en ABS (Acrylonitrile Butadiène Styrène) par impression 3D afin de faciliter la manipulation des substrats et garantir une distance constante par rapport aux lampes (Figure 44(b)).

Pour les mesures, 100 ml d'une solution aqueuse de BM (concentration 12.5 mg/l, pH ajusté à 11) sont versés dans un bécher. Le substrat est inséré dans le porte-échantillon et l'ensemble est placé au fond du bécher. La distance entre la face active du substrat (recouverte par TiO_2 ou TiO_2 +NFs) orientée vers le bas et le fond du bécher est de 10 mm. Le bécher est ensuite positionné dans le réacteur de photocatalyse à 20 mm au-dessus des lampes UVA. Afin d'homogénéiser la solution et de garder des conditions constantes d'adsorption/désorption durant l'exposition lumineuse, la solution est maintenue sous agitation magnétique (400 tr/min). Avant irradiation, le système est maintenu dans le noir durant une heure afin d'obtenir un équilibre d'adsorption du BM à la surface des photocatalyseurs (NFs de ZnO et NPs de TiO_2). Durant cette étape préliminaire de stabilisation, aucune variation significative de la concentration du BM n'a été observée quelle que soit la nature de l'échantillon test. Ces observations suggèrent que, dans nos conditions expérimentales, la quantité du BM adsorbé à la surface du photocatalyseur est extrêmement faible et que le BM est chimiquement stable en l'absence d'UV et de photocatalyseur. Après la mise en place du dispositif, les échantillons sont irradiés durant trois heures avec des prélèvements intermédiaires (2 ml) toutes les 30

minutes afin de mesurer la concentration de BM par spectrométrie UV-visible. Après quoi le prélèvement est systématiquement remis dans la solution initiale de BM pour une poursuite de l'exposition.

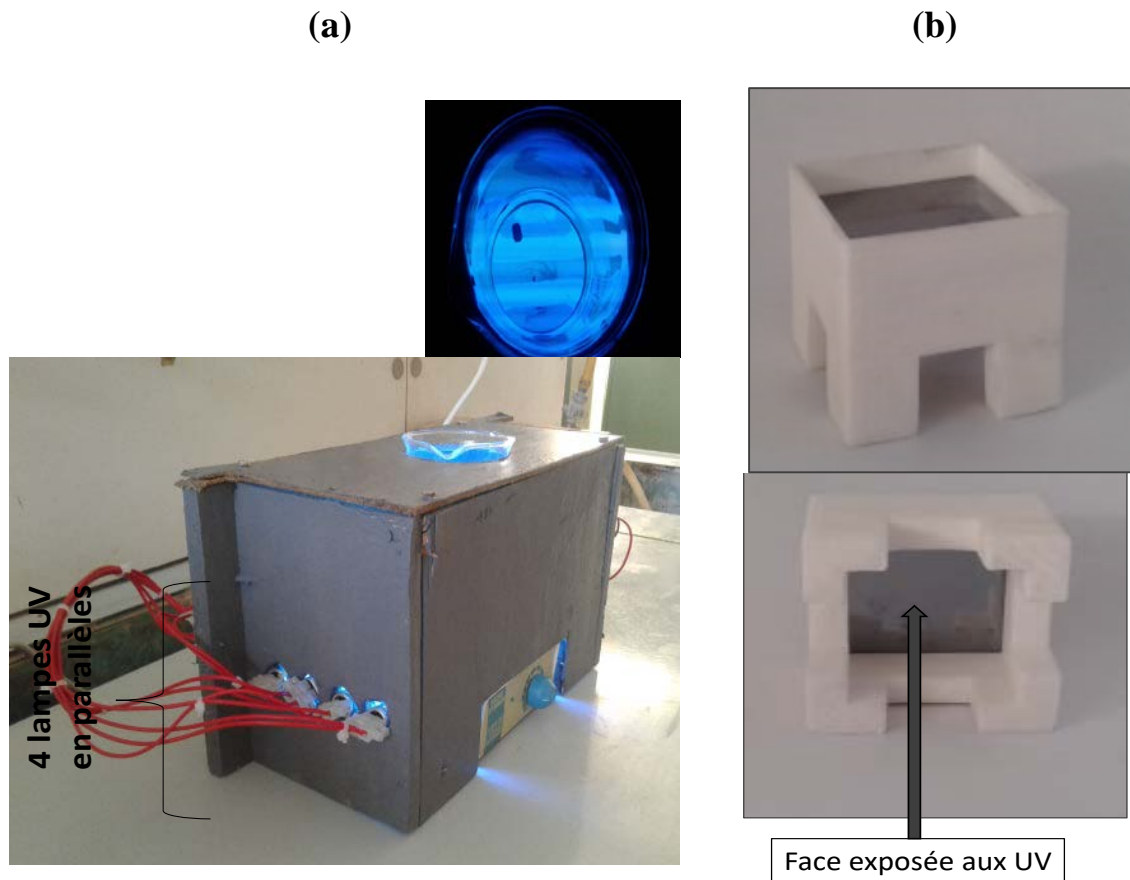


Figure 44: Dispositif utilisé pour la photocatalyse des couches minces (a) et Porte-échantillon en ABS fabriqué par impression 3D (b).

D.3/ Etude cinétique

L'étude cinétique de la dégradation photocatalytique du BM est basée sur des mesures de concentration par spectrométrie UV-Visible. D'après la loi de Beer- Lambert, la concentration de BM est une fonction de l'absorbance mesurée A (équation 1) :

$$A = \alpha \cdot l \cdot C \text{ (Équation 1)}$$

où α est le coefficient d'absorption molaire à la longueur d'onde mesurée et l le trajet de lumière dans la solution (1 cm dans notre cas). Dans cette étude, la mesure de A est réalisée à 665 nm, ce qui correspond au maximum d'absorption du BM qui lui confère sa couleur bleue. Dans nos conditions, les paramètres l et α sont constants ce qui signifie que A est directement proportionnelle à C. Le suivi de la concentration de BM au cours de l'exposition lumineuse permet ensuite de déduire l'activité photocatalytique selon l'équation 2 :

$$\ln \left(\frac{A_0}{A} \right) = \ln \left(\frac{C_0}{C} \right) = k * t_{UV} \text{ (Équation 2)}$$

où k décrit une constante cinétique apparente du système, C_0 représente la concentration en BM déduite d'une mesure de l'absorbance A_0 à 665 nm au début de l'irradiation et C est la concentration mesurée à partir de l'absorbance A après une exposition d'une durée t_{UV} . Le tracé de $\ln(C_0/C)$ en fonction de t_{UV} donne généralement une variation linéaire, décrivant une cinétique réactionnelle d'ordre 1, dont la pente conduit à une détermination de la valeur k rendant compte de l'activité photocatalytique.

E. Caractérisations des NPs de TiO₂

E.1/ Diffraction des rayons X

Dans cette étude, la diffraction des rayons X (DRX) a été utilisée pour évaluer la pureté, la structure et la taille des cristallites des aérogels de TiO₂ élaborés par voie sol-gel avec un séchage dans des conditions supercritiques. Les résultats obtenus permettent d'étudier l'effet du dopage (pourcentage et nature) sur les propriétés structurales du TiO₂. L'identification des diffractogrammes est effectuée par une comparaison avec une base de données ICDD (International Center for diffraction Data) ou JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). L'analyse par DRX a été effectuée dans la gamme de $2\theta = 10-90^\circ$ pour différents pourcentages molaires en argent et fer et pour des nanopoudres brutes de traitement ou calcinées à 500°C pendant 2 heures.

E. 1/ a) Diffractogrammes de rayons X

Les diffractogrammes des aérogels de TiO₂ sans et avec recuit sont représentés respectivement dans les Figures 45(a) et (b) pour le dopage Ag⁺ et les Figures 46(a) et (b) pour le dopage Fe³⁺. Pour les deux types de dopants, on met en évidence des pics de diffraction localisés à $2\theta = 25,40$ (plan 101) ; 38,55 (004) ; 47,91 (200) ; 55,05 (105) ; 62,94 (211) ; 70 (204) ; 75,29 (216) et 82,94 (220), aussi bien avant qu'après calcination. Tous ces pics sont attribués à la phase anatase de structure quadratique (ICDD PDF 00- 021-1272) et la phase rutile du TiO₂ n'est jamais observée. Selon Chelbi *et al* ²⁰⁹, la transformation anatase-rutile a lieu à 600°C ou plus. On peut en conclure que les NPs de TiO₂ élaborées (pures ou dopées) sont de structure purement anatase. Il a en particulier été reporté que le dopage Fe³⁺ ne modifie pas la structure anatase du TiO₂ ni sa stabilité thermique²¹⁰. Par ailleurs, on ne note aucune phase additionnelle liée à des espèces cationique fer ou argent en excès, même pour des taux de dopage élevés (5%). De la même manière, dans le cas du dopage Ag⁺, on n'observe aucun pic indiquant la présence de particules d'argent métallique qui auraient pu être formées par thermo-réduction d'espèces Ag⁺ en excès lors de la synthèse des nanoparticules en raison du pouvoir réducteur de l'éthanol. Toutefois, ceci n'indique pas nécessairement que le dopant a été totalement incorporé dans la structure TiO₂ et que des phases en excès n'existent pas. L'absence de détection peut simplement être due à leur présence en quantité minimale en raison du faible taux de dopage, ou encore découler du fait que ces phases sont présentes à l'état amorphe. Pour finir, on observe également une légère

²⁰⁹ Chelbi, S., Hammiche, L., and Djouadi, D. (2015). CARACTERISATIONS STRUCTURALE ET OPTIQUE DE L'AEROGEL DE TiO₂ ELABORE DANS L'ETHANOL SUPERCRITIQUE. 2, 5.

²¹⁰ Li, Z., Shen, W., He, W., and Zu, X. (2008). Effect of Fe-doped TiO₂ nanoparticle derived from modified hydrothermal process on the photocatalytic degradation performance on methylene blue. *Journal of Hazardous Materials* 155, 590–594.

amélioration de la cristallinité avec une calcination à 500°C-2h. Ces conditions de calcination ont été optimisées dans des travaux précédents²⁰⁸.

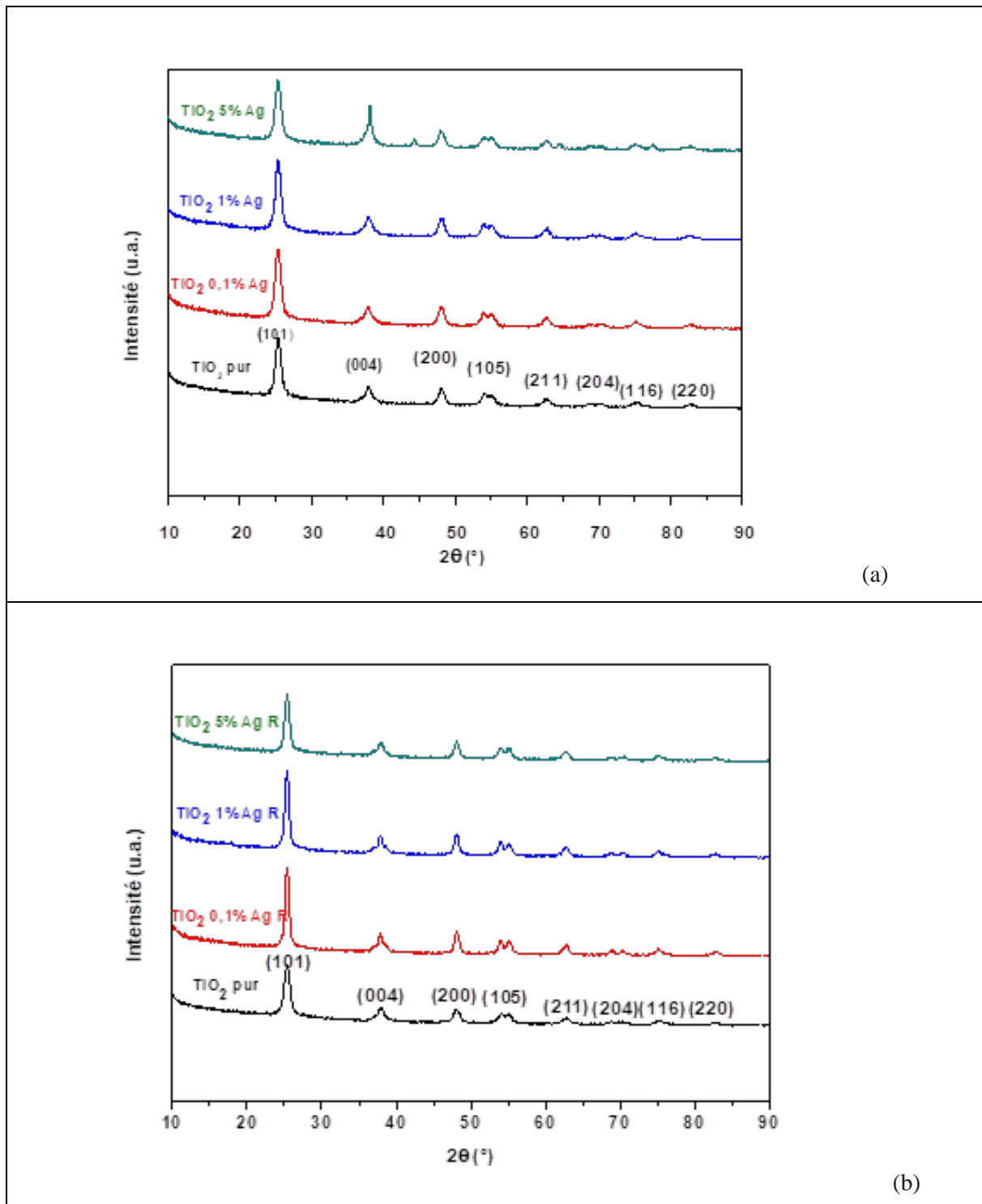


Figure 45 : Diffractogrammes X des NPs de TiO₂ dopées Ag avant (a) et après recuit à 500°C pendant 2h (b).

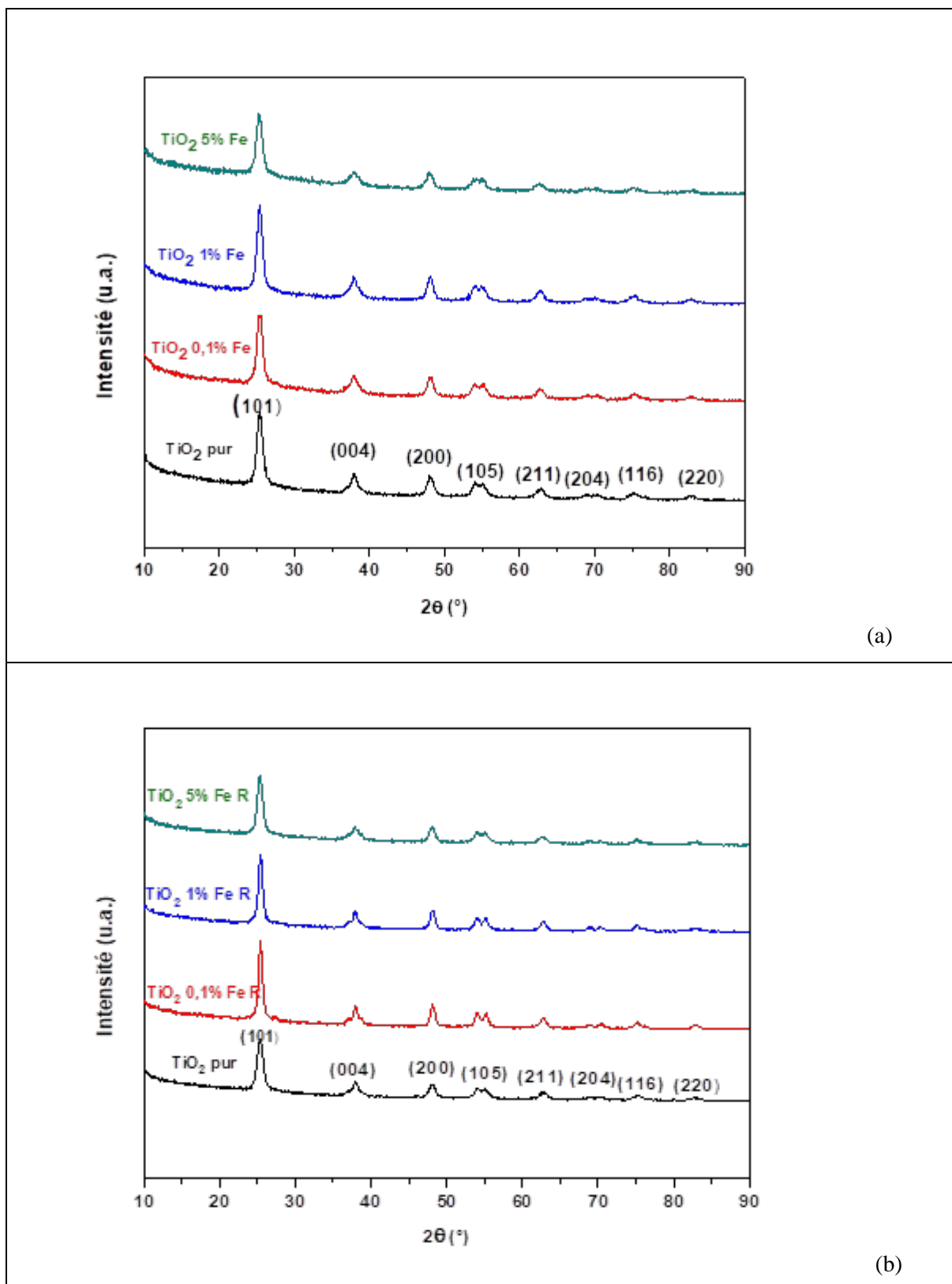


Figure 46 : Diffractogrammes X des NPs de TiO₂ dopées Fe avant (a) et après recuit à 500°C pendant 2h (b).

E. 1/ b) Analyse des données

Le contrôle de la taille des cristallites et de leur cristallinité lors de la synthèse des nanomatériaux est très intéressant d'un point de vue fondamental pour l'évaluation de l'activité photocatalytique. Ces deux

paramètres sont les deux facteurs majeurs conditionnant cette activité. Par exemple, il a été reporté que l'incorporation d'ions Fe^{3+} dans la structure anatase du TiO_2 diminue la cristallinité des nanoparticules et la taille des cristallites ce qui va influencer l'activité photocatalytique des nanopoudres^{210,211}. Par ailleurs, la surface spécifique, et donc la taille de cristallite, définit la réactivité du matériau. Néanmoins, il faut mentionner que plus cette taille est faible plus cela favorise l'agglomération des particules ce qui diminue par conséquent leur activité photocatalytique. L'un des avantages de la méthode de synthèse sol-gel est d'obtenir des poudres de taille fine et homogène. Il est donc intéressant de déterminer la taille de cristallites des nanopoudres élaborées dans cette étude ainsi que l'effet du taux de dopage en Fe^{3+} et en Ag^+ .

La taille moyenne des cristallites de la phase anatase a été déterminée en utilisant l'équation de Laue-Scherrer. Les résultats illustrés dans la Figure 47 montrent que cette taille augmente légèrement après recuit, quels que soient le taux de dopage et sa nature, ce qui traduit probablement un frittage partiel de cristallites voisins. D'autre part, on peut remarquer que la taille des cristallites diminue avec le dopage, similairement pour les deux types de dopants, ce qui est conforme à la littérature indiquant que généralement le dopage avec des ions métalliques réduit la croissance des cristallites²¹². Ainsi après recuit, la taille de cristallite, initialement d'environ 20 nm pour des particules non dopées, chute à environ 15 nm pour des particules dopées à 0,1% en fer ou en argent, puis un taux de dopage plus élevé conduit à une chute plus lente de cette taille qui est finalement d'environ 12 nm pour un dopage à 5%. Le fait que la taille de cristallite soit influencée par le dopage signifie que le dopant a bien été incorporé au moins partiellement dans la maille TiO_2 , même à fort taux de dopage. Toutefois, la réduction de taille étant atténuée pour les forts taux de dopage, cela signifie également qu'une part non négligeable de dopant n'est pas incorporée et demeure fixée en surface des NPs sous la forme d'espèce cationique Ag^+ et Fe^{3+} , voire de clusters métalliques Ag^0 . Par ailleurs, la faible taille de cristallites illustrée dans la Figure 47 peut partiellement expliquer le retard à la formation de la phase rutile car une taille de cristallite suffisamment élevée est nécessaire pour favoriser la transformation anatase-rutile²¹³. En résumé, ces observations fournissent une première preuve de l'incorporation au moins partielle des dopants dans la structure TiO_2 .

Les distances inter-réticulaires extraites des diffractogrammes nous permettent par ailleurs de déduire les paramètres $a = b$ et c de la maille élémentaire quadratique de la phase anatase en appliquant les équations suivantes combinées avec la loi de Bragg :

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

²¹¹ Xia, X.H., Gao, Y., Wang, Z., and Jia, Z.J. (2008). Structure and photocatalytic properties of copper-doped rutile TiO_2 prepared by a low-temperature process. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 69, 2888–2893.

²¹² Ahmad, A., Thiel, J., and Shah, S.I. (2007). Structural effects of niobium and silver doping on titanium dioxide nanoparticles. *Journal of Physics: Conference Series* 61, 11–15.

²¹³ Ali, T., Tripathi, P., Azam, A., Raza, W., Ahmed, A.S., Ahmed, A., and Muneer, M. (2017). Photocatalytic performance of Fe-doped TiO_2 nanoparticles under visible-light irradiation. *Materials Research Express* 4, 015022.

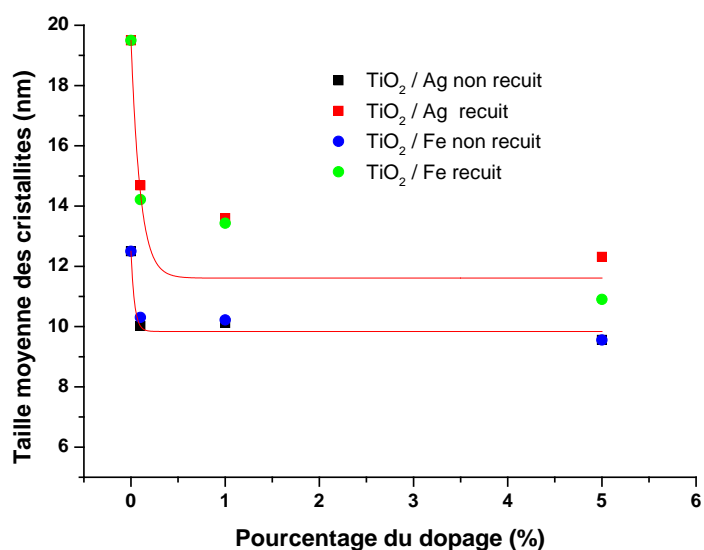


Figure 47 : Evolution de la Taille moyenne des cristallites en fonction du type/ pourcentage de dopage du TiO₂.

On ne note toutefois aucune variation significative des paramètres de maille en fonction du taux de dopage, ceci quel que soit le dopant. Dans tous les cas, les paramètres $a = b$ et c sont respectivement estimés à $3,78 \text{ \AA} \pm 0,15 \%$ et $9,49 \text{ \AA} \pm 0,35\%$. Etant donné que les rayons des ions Ti^{4+} ($0,68 \text{ \AA}$) et Fe^{3+} ($0,64 \text{ \AA}$) sont très similaires, les ions Fe^{3+} peuvent être incorporés dans le réseau de TiO_2 par substitution d'ions Ti^{4+} sans modification de la maille cristalline^{213,214}, même si une diminution de la distance réticulaire (110) a déjà parfois été reportée dans ce cas²¹¹. En revanche, toujours pour un dopage par substitution, le rayon ionique plus élevé de l'argent ($1,26 \text{ \AA}$) devrait conduire à un accroissement des paramètres de maille ce qui n'est pas observé. Par ailleurs, un dopage par insertion des cations Ag^+ devrait quant à lui provoquer une distorsion de la maille cristallographique, ce qui n'est pas observé non plus. On ne peut donc tirer aucune conclusion précise sur le dopage à partir des paramètres de maille et il est probable qu'un éventuel effet de dopage rentre dans l'erreur de mesure par XRD.

Pour la suite de cette étude, on s'intéressera aux NPs obtenues après recuit ($500^\circ\text{C}/2\text{h}$) puisque, en toute logique, ce traitement thermique, en favorisant un degré de cristallisation accru, va permettre une meilleure activité photocatalytique.

E.2/ Spectroscopie Raman

L'interaction rayonnement-matière conduit à de nombreux phénomènes physiques : la réflexion, la transmission, l'absorption et la diffusion (élastique ou inélastique) de la radiation excitatrice par le milieu. La diffusion Raman (diffusion inélastique de la lumière) est une technique de spectroscopie optique permettant d'obtenir des informations chimiques, électroniques et structurales sur des systèmes à l'état solide, liquide ou gazeux. Cette technique permet en particulier d'observer les énergies de certaines vibrations

²¹⁴ Liu, T., and Zhang, H. (2013). Novel Fe-doped anatase TiO₂ nanosheet hierarchical spheres with 94% 001 facets for efficient visible light photodegradation of organic dye. RSC Adv. 3, 16255–16258.

caractéristiques d'un nanomatériau. Dans le cas du TiO₂, la maille anatase est quadratique et possède 15 modes optiques possibles. La théorie des groupes donne la représentation suivante :

$$T = A_{1g} + A_{2u} + 2B_{1g} + B_{2u} + 3E_g + 2E_u$$

Les modes A_{1g}, B_{1g} et E_g sont actifs en spectroscopie Raman et les modes A_{2u} et E_u sont actifs en spectroscopie infrarouge. Le mode B_{2u} est inactif en spectroscopie Raman et en spectroscopie infrarouge. Il y a donc 6 modes de vibration permis en spectroscopie Raman pour le TiO₂-anatase (A_{1g}, 2B_{1g}, 3E_g). Les modes A_{1g} (ν₃), B_{1g} (ν₂) et E_g (ν₁) correspondent aux vibrations d'élongation de la liaison Ti-O et les modes B_{1g} (ν₄) et E_g (ν₅, ν₆) aux vibrations par déformation des liaisons O-Ti-O²¹⁵.

E. 2/ a) Spectres Raman

La Figure 48 et la Figure 49 illustrent respectivement les spectres Raman des nanopoudres de TiO₂ dopées Ag⁺ et Fe³⁺. Dans les deux cas, on note la présence des bandes principales correspondant aux modes de vibration de la phase anatase de TiO₂ à environ 150, 200, 400, 515, et 640 cm⁻¹, la bande principale étant localisée à 150 cm⁻¹ (mode E_g). On ne note aucune bande associée à la phase rutile ni aucune bande additionnelle liée à des espèces à base de fer ou d'argent en excès. Toutes ces observations sont en accord avec les résultats de DRX. Mais ici encore, ceci n'indique pas nécessairement que ces phases n'existent pas puisqu'elles pourraient être présentes à l'état amorphe, donc sous la forme de phases non actives en spectrométrie Raman. Il en va de même pour la présence d'éventuelles particules Ag⁰ dans le cas du dopage Ag⁺, puisque la structure centrosymétrique de l'argent métallique n'est pas active en spectrométrie Raman. On note également une diminution de l'intensité de la bande principale avec le taux de dopage en Ag⁺ (voir insert de la Figure 48, ce qui pourrait traduire une réduction de cristallinité par rapport au TiO₂ pur²¹⁶, mais cette conclusion n'est pas confirmée par DRX. A l'inverse, on ne note aucune variation significative de l'intensité de cette bande dans le cas d'un dopage par l'ion Fe³⁺ (voir insert de la Figure 49).

²¹⁵ Balachandran, U., and Eror, N.G. (1982). Raman spectra of titanium dioxide. *Journal of Solid State Chemistry* 42, 276–282.

²¹⁶ Mosquera, A.A., Albella, J.M., Navarro, V., Bhattacharyya, D., and Endrino, J.L. (2016). Effect of silver on the phase transition and wettability of titanium oxide films. *Scientific Reports* 6, 32171.

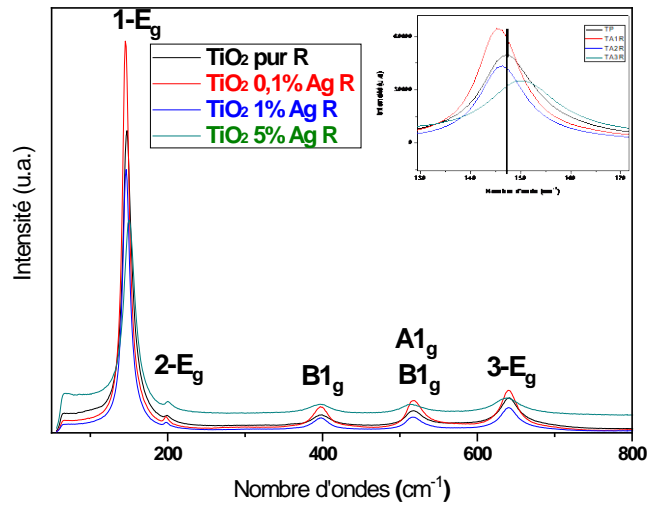


Figure 48 : Spectres Raman des nanoparticules de TiO₂ pures et dopées par l'ion Ag⁺ après recuit à 500°C-2h.

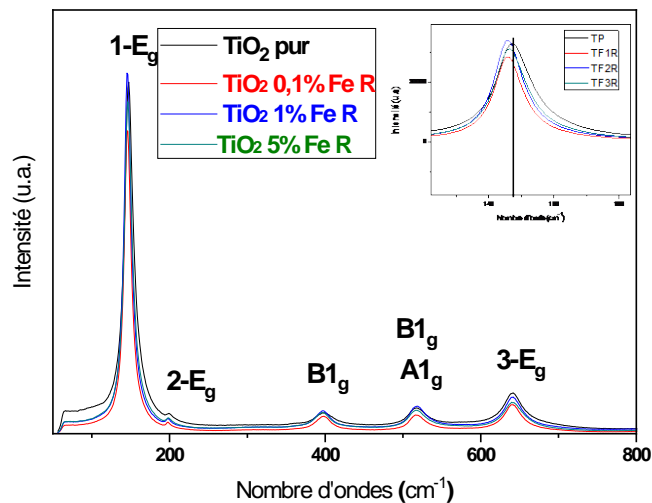


Figure 49 : Spectres Raman des nanoparticules de TiO₂ pures et dopées par l'ion Fe³⁺ après recuit à 500°C-2h.

E. 2/ b) Analyse des données

Dans ce qui suit, on s'intéresse aux variations de la bande principale à 150 cm⁻¹ en fonction du taux de dopage. De multiples facteurs (taille de grain, stœchiométrie, effets de contrainte) peuvent être responsables du déplacement et de l'élargissement de la bande E_g dans le dioxyde de titane²¹⁷. Ces facteurs sont à leur tour conditionnés par le mode de synthèse du matériau. Pour les synthèses par chimie douce (par exemple sol-

²¹⁷ Pighini, C. (2006). Syntheses of TiO₂ anatase nanocrystals with controlled size distribution. Influence of the crystallites size on the Raman spectrum and investigation of surface properties.

gel), la variation de taille des cristallites apparaît comme le paramètre prépondérant²¹⁸. En effet, ce type de synthèse conduit à des poudres stœchiométriques ou très peu sous-stœchiométriques et une éventuelle sous-stœchiométrie n'aurait pas d'effet significatif sur la position de la bande à 150 cm^{-1} ²¹⁹. Dans ce cas, une réduction de la taille de cristallite est susceptible de se traduire par un élargissement de cette bande et par son décalage vers les grands nombres d'onde^{213,220}.

En ce qui concerne la position de la bande à 150 cm^{-1} , il n'est pas possible de tirer de conclusions claires. En effet, les inserts de la Figure 48 et de la Figure 49 illustrent une position fluctuante, en particulier dans le cas du dopage à l'argent, qui ne peut pas être corrélée avec le taux de dopage. A l'inverse, un examen de la largeur à mi-hauteur de cette bande est beaucoup plus instructif. Pour les deux types de dopants, la Figure 50 illustre un élargissement progressif de la bande lorsque le taux de dopage augmente et cet effet est particulièrement marqué pour un dopage Ag^+ . Cet élargissement peut en partie être attribué à une réduction de la taille de cristallite²¹⁷, ce qui apparaît en accord avec les données de DRX (Figure 47 page 105). Il existe toutefois certaines divergences entre ces données et celles déduites de la spectrométrie Raman. En effet, la réduction de taille mise en évidence par DRX est similaire pour les deux dopants et elle ne suit pas une tendance linéaire, contrairement à l'élargissement de la bande Raman qui suit une tendance à peu près linéaire avec le taux de dopage et apparaît beaucoup plus marqué pour un dopage à l'argent. Donc il est probable que d'autres effets soient aussi à considérer dans l'analyse des données Raman et qu'ils entrent en compétition avec l'influence de la taille de cristallites. Une augmentation de la largeur de la bande Raman peut en particulier signer des défauts structuraux de type lacunes d'oxygène induites par le dopage cationique²²¹. En photocatalyse, de tels défauts sont présumés affecter le processus de recombinaison électron-trou et il est bien connu que la concurrence entre la recombinaison, le piégeage et le transfert des paires électron-trou photogénérées détermine l'efficacité photocatalytique globale. Ainsi, il a été montré que des lacunes d'oxygène et des défauts Ti^{3+} sont formés après dopage au fer et que ce type de dopage améliore considérablement l'activité photocatalytique du TiO_2 ²²². Cette amélioration a été attribuée à une utilisation efficace de l'énergie photonique UV, une mobilité des porteurs de charges plus élevée et une recombinaison fortement atténuée.

²¹⁸ Andrieux - Ledier, A. (2012). Elaboration of silver nanoparticles by reduction of metallo-organic salts : size-control, stability, organization and physical properties. PhD Thesis. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI.

²¹⁹ Cerium, I. (2011). influence of calcination temperature on growth kinetics , morphology and properties of ceo 2 nanoparticles. pp. 22–42.

²²⁰ Ali, T., Ahmed, A., Alam, U., Uddin, I., Tripathi, P., and Muneer, M. (2018). Enhanced photocatalytic and antibacterial activities of Ag-doped TiO_2 nanoparticles under visible light. *Materials Chemistry and Physics* 212, 325–335.

²²¹ Santos, A., Deen, M.J., and Marsal, L.F. (2015). Low-cost fabrication technologies for nanostructures: state-of-the-art and potential. *Nanotechnology* 26, 042001.

²²² Gharagozlu, M., and Bayati, R. (2014). Photocatalytic activity and formation of oxygen vacancies in cation doped anatase TiO_2 nanoparticles. *Ceramics International* 40, 10247–10253.

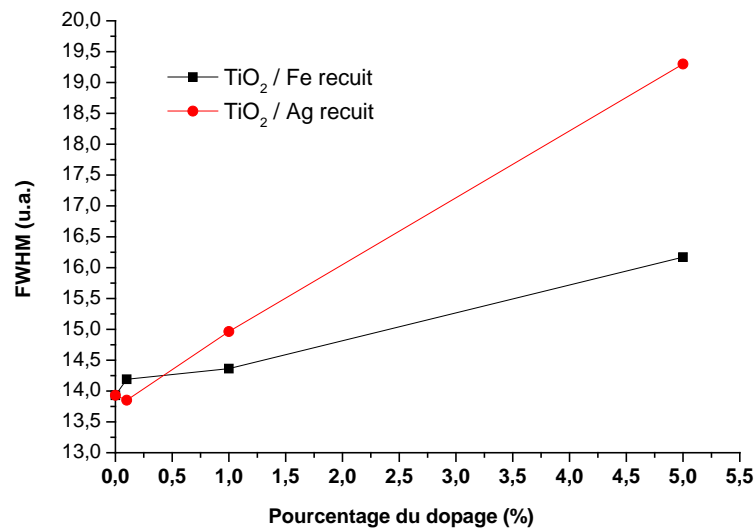


Figure 50 : Largeur de la bande à 150 cm⁻¹ en fonction du type et du pourcentage de dopant.

E.3/ Spectrophotométrie UV-Visible

Le dopage du TiO₂ au fer et à l'argent s'est traduit par un changement de couleur des suspensions qui est illustré dans l'insert de la Figure 51 dans le cas de l'argent. Pour mettre en évidence ce changement de couleur et le corrélérer avec les analyses précédentes, des suspensions des nanopoudres élaborées pures et dopées ont été analysées par spectrophotométrie UV-Visible. Dans cette partie, on présente uniquement les résultats concernant le dopage à l'argent sachant que des conclusions similaires ont été tirées dans le cas du dopage au fer.

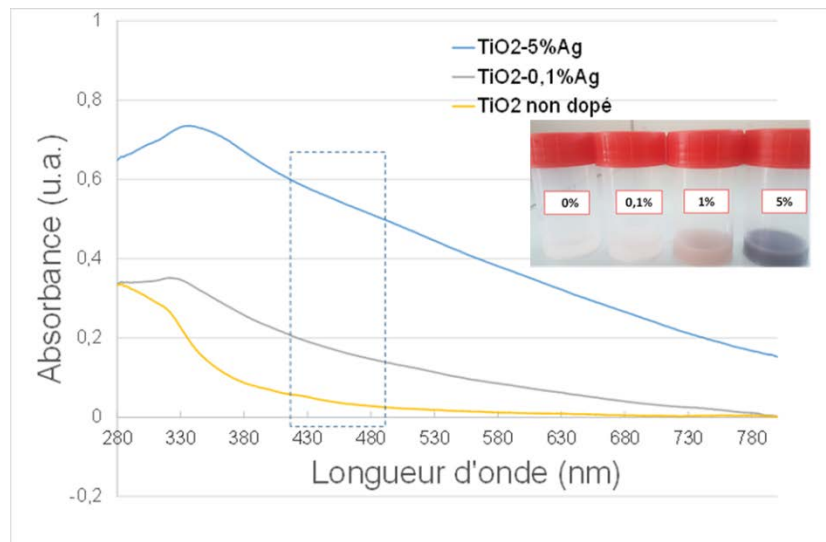


Figure 51: Spectres d'absorbance UV-Visible de nanopoudres TiO₂ dopées Ag⁺ en suspension dans l'éthanol.

Le spectre des NPs de TiO₂ non dopées se traduit par une bande d'absorption couvrant la gamme d'émission de la lampe UVA utilisée pour les mesures de photocatalyse dans ce travail. Le dopage et une augmentation du taux de dopage conduisent non seulement à une absorption accrue dans les UVA mais aussi

à un élargissement de la bande d'absorption vers les grandes longueurs d'onde (la gamme du visible), ce qui est en bon accord avec le changement de couleur des suspensions. Globalement, ces modifications spectrales illustrent la création de niveaux intermédiaires dans la bande interdite du TiO_2 due à l'incorporation au moins partielle du dopant dans la structure TiO_2 ²²³. Par ailleurs, le fait que ces modifications s'accroissent continûment avec le taux de dopage illustre que l'incorporation au moins partielle du dopant est effective même pour un taux de dopage élevé (5%), ce qui confirme les données de DRX et de spectrométrie Raman. Dans le cas d'un dopage Ag^+ , il faut également noter qu'on n'observe aucun phénomène d'absorption autour de 420-440 nm qui pourrait indiquer une bande de plasmon liée à la présence de particules métalliques Ag° dans la suspension. Ce résultat confirme les conclusions déjà tirées des données de DRX et de spectrométrie Raman. Mais ici encore, on ne peut pas affirmer que de telles particules n'aient pas été formées par thermo-réduction d'espèces cationiques en excès lors de l'élaboration des NPs TiO_2 . En effet, il est possible que la réaction inverse ait lieu en l'absence d'irradiations UV. Cette irradiation pourrait favoriser la stabilisation ou la formation de clusters métalliques Ag° par réduction de cations Ag^+ causée par les électrons photogénérés, et les clusters Ag° sont susceptibles de se réoxyder sous rayonnement visible. Ce phénomène a été décrit comme étant l'origine du photochromisme de composites $\text{TiO}_2\text{-Ag}^\circ$ ²²⁴.

E.4/ Microscopie électronique à balayage

La morphologie et la taille des particules sont deux facteurs qui influencent grandement la cinétique et l'efficacité de dégradation d'un polluant par un photocatalyseur. Aussi, des études par MEB ont tout d'abord été menées dans le cas de poudres non dopées. Ces études révèlent une morphologie caractéristique d'un aérogel conduisant à des particules sphériques avec un diamètre compris entre 1 et 5 μm (Figure 52(a)). Ces sphères sont creuses (Figure 52(b)) et elles consistent en des agrégats de grains d'environ 20 nm de diamètre comme illustré dans l'insert de la Figure 52(b). Ce diamètre est en accord avec la taille de cristallites déduite par DRX. Les images MEB de la Figure 53 montrent également que la morphologie des particules n'est pas modifiée par le dopage. Enfin, des mesures EDS et une cartographie des éléments chimiques réalisées à titre d'exemple sur des particules dopées à l'argent ont montré une pureté élevée des nanopoudres et une bonne dispersion de l'argent dans les sphères de TiO_2 (Figure 54).

²²³ Yoon, J.-W., Sasaki, T., Koshizaki, N., and Traversa, E. (2001). Preparation and characterization of M/TiO₂ (M = Ag, Au, Pt) nanocomposite thin films. *Scripta Materialia* 44, 1865–1868.

²²⁴ Bois, L., Chassagneux, F., Battie, Y., Bessueille, F., Mollet, L., Parola, S., Destouches, N., Toulhoat, N., and Moncoffre, N. (2010). Chemical Growth and Photochromism of Silver Nanoparticles into a Mesoporous Titania Template. *Langmuir* 26, 1199–1206.

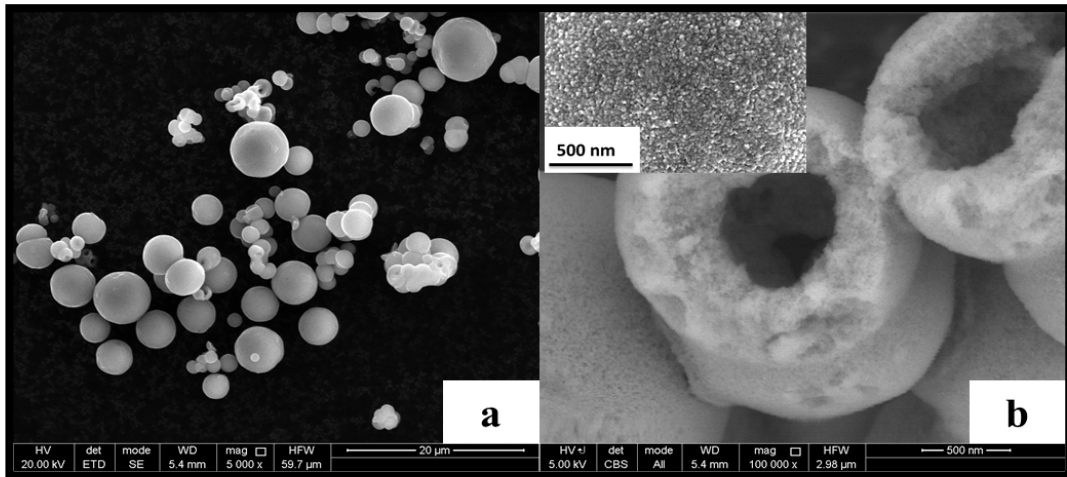


Figure 52 : Images MEB de la poudre de TiO₂ à faible (a) et fort grossissement (b).

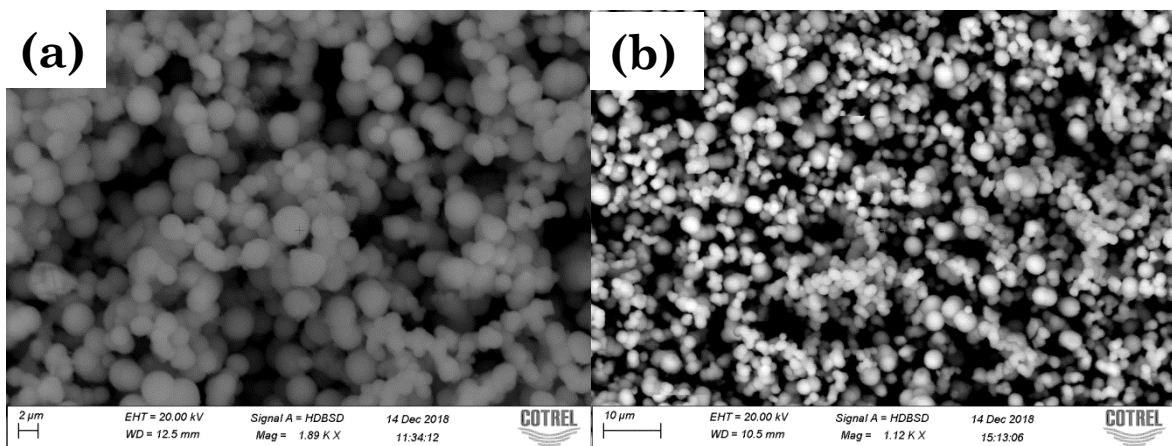


Figure 53: Images MEB de particules TiO₂ dopées 0,1% Ag⁺ (a) et 0,1% Fe³⁺ (b).

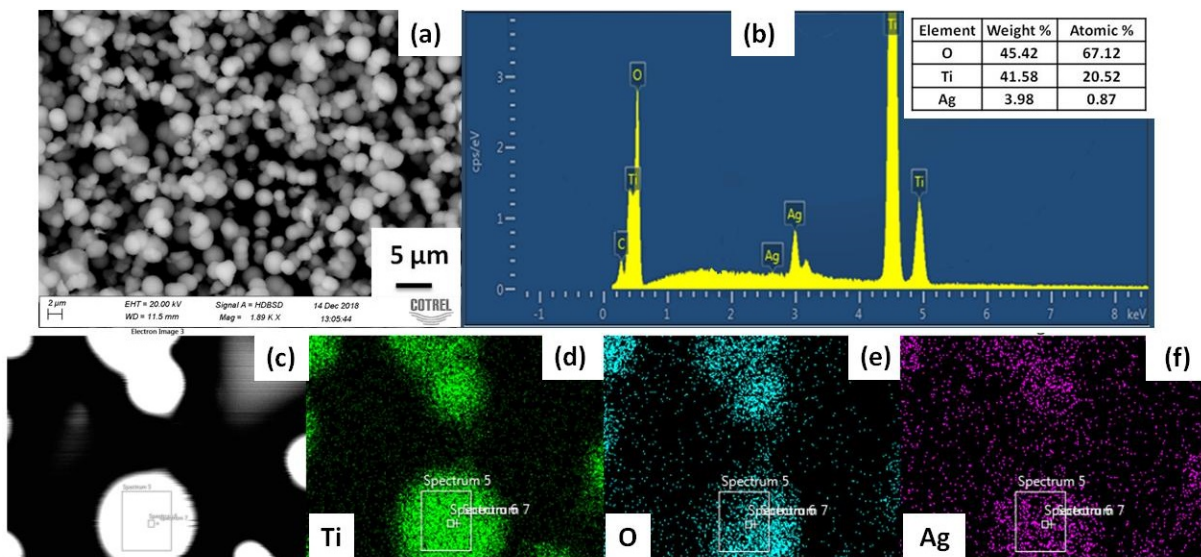


Figure 54: Mesures EDS pour des particules TiO₂ dopées 1% Ag⁺.

E.5/ Photoluminescence

La Figure 55 présente l'évolution de l'intensité de luminescence à 380 nm en fonction du taux de dopage Ag^+ et Fe^{3+} . Pour les deux dopants, les courbes montrent globalement une réduction d'intensité quand le taux de dopage augmente. Toutefois, ces intensités sont très fluctuantes et les tendances ne sont pas claires. Il est donc difficile de tirer des conclusions précises de ces mesures. Il est connu qu'une réduction de l'intensité de luminescence d'un semi-conducteur peut être associée à une meilleure séparation des porteurs de charge photo-induits. Mais la décroissance apparente observée dans notre cas lorsque le taux de dopage augmente est en contradiction avec les tendances reportées dans la littérature qui montrent que, hormis à très faible taux, un dopage cationique crée des centres de recombinaison des porteurs de charge. C'est la raison pour laquelle, au cours des années 2000-2010, les chercheurs se sont plutôt intéressés au dopage anionique pour étudier des effets sur la photocatalyse dans le visible. Par ailleurs, les conclusions sur une séparation accrue des porteurs de charge induite par le dopage, phénomène qui devrait favoriser une meilleure activité photocatalytique, sont en contradiction globale avec les tendances observées dans nos études de photocatalyse (cf. ci-après).

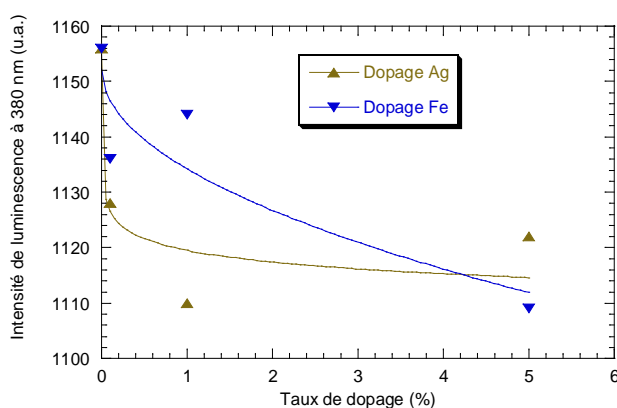


Figure 55 : Evolution de l'intensité de luminescence à 380 nm en fonction du taux de dopage Ag^+ et Fe^{3+} .

D'autres phénomènes sont donc probablement à prendre en compte dans l'interprétation des intensités de luminescence. Par exemple, un phénomène d'auto-absorption pourrait expliquer la décroissance d'intensité de luminescence. En effet, ces mesures d'intensité ont été réalisées à 380 nm. Or, les NPs de TiO_2 absorbent à cette longueur d'onde et l'absorption augmente avec le taux de dopage conformément aux spectres d'absorbance UV-Visible présentés à la Figure 51 page 109. Il est donc possible que le signal de luminescence émis par des NPs de TiO_2 soit absorbé par des NPs voisines et que ce mécanisme prenne d'autant plus place que le taux de dopage augmente. Les variations d'intensité de luminescence illustreraient ainsi un phénomène compétitif complexe entre émission et absorption du signal de luminescence.

E.6/ Caractérisations photocatalytiques des nanopoudres de TiO_2 en suspension

Dans cette partie, on évalue l'activité photocatalytique des NPs en suspension afin d'étudier l'impact du dopage (type et pourcentage de dopant) sur l'activité photocatalytique du TiO_2 sous irradiations UV puis visible.

E. 6/ a) Etude préliminaire avec des NPs de TiO₂ pur

Il est connu que la vitesse de dégradation photocatalytique des polluants organiques est très largement dépendante du pH de la solution. Dans le cas du BM, le fait de fixer le pH des suspensions (pH = 11) a contribué efficacement aux résultats obtenus. Tout d'abord, une étude préliminaire de la cinétique de photodégradation du BM (25 mg/L) en présence de nanoparticules de TiO₂ (0,5 g/L) sous UV a montré que l'activité photocatalytique est respectivement de 85 %, 88% et 90% à pH = 2, 7 et 11. Mais l'intérêt d'un pH basique réside également dans son influence sur les propriétés de la suspension de NPs. Cet aspect a été mis en évidence en mesurant le potentiel zêta et la taille hydrodynamique de NPs de TiO₂, non dopées et calcinées à 500°C pendant 2 heures, en suspensions, pour différentes valeurs de pH (2, 4, 7, 10 et 11). Les résultats sont illustrés dans la Figure 56. Avant les mesures, les suspensions ont été traitées dans un bain ultrasons pendant 45 minutes pour assurer la dispersion des NPs, puis agitées magnétiquement pendant 5 minutes.

En ce qui concerne les valeurs du potentiel zêta, deux régions sont identifiées. Tout d'abord, une région à potentiel zêta positif est identifiée pour des pH acides. Dans cette région, les espèces protonées telles que TiOH²⁺ dominent. Ensuite, avec l'augmentation du pH, une inversion progressive de la charge de surface des NPs se produit, passant de positif à neutre puis à négatif. Le point isoélectrique (IEP), où les NPs ne présentent aucune charge nette et où la taille des particules est maximale, a été déterminé à pH 5,1. Ces résultats sont similaires à ceux rapportés par Berg *et al.* (IEP = 5,19)²²⁵. Lorsque le pH augmente au-dessus du IEP, on entre dans une région à potentiel zêta négatif où les espèces TiO₂(OH)⁻ prédominent²²⁶. En valeur absolue, la valeur maximale du potentiel zêta (environ 30 mV) est atteinte pour un pH de l'ordre de 10-11. Dans ces conditions, la probabilité de collision et donc d'agglomération est minime et la stabilité des suspensions est optimale. Ainsi, comme illustré par les mesures de diamètre hydrodynamique de la Figure 56, une bonne dispersion et une taille minimale des NPs sont obtenues pour des pH de l'ordre de 10-11. Ces résultats vont directement affecter les performances photocatalytiques des NPs de TiO₂ testées dans ce travail. En effet, dans des conditions alcalines (ici pH=11), la surface du photocatalyseur est chargée négativement et des interactions de nature attractive entre le BM (colorant cationique) et la charge de surface du catalyseur vont se produire, augmentant ainsi l'activité photocatalytique des nanoparticules²²⁷. De plus, dans ces conditions de pH, les radicaux hydroxyles OH[•] photoinduits sont considérés comme les espèces prédominantes. Ces radicaux très oxydants sont d'autant plus faciles à générer lorsque les ions hydroxyle

²²⁵ Berg, J.M., Romoser, A., Banerjee, N., Zebda, R., and Sayes, C.M. (2009). The relationship between pH and zeta potential of ~ 30 nm metal oxide nanoparticle suspensions relevant to in vitro toxicological evaluations. *Null* 3, 276–283.

²²⁶ Yin, H., Wada, Y., Kitamura, T., Kambe, S., Murasawa, S., Mori, H., Sakata, T., and Yanagida, S. (2001). Hydrothermal synthesis of nanosized anatase and rutile TiO₂ using amorphous phase TiO₂. *J. Mater. Chem.* 11, 1694–1703.

²²⁷ Messaoud, M., Chadeau, E., Brunon, C., Ballet, T., Rappenne, L., Roussel, F., Leonard, D., Oulahal, N., and Langlet, M. (2010). Photocatalytic generation of silver nanoparticles and application to the antibacterial functionalization of textile fabrics. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 215, 147–156.

$\text{TiO}_2(\text{OH})^-$ sont présents en surface du photocatalyseur en raison du pH alcalin, et l'efficacité du processus en est d'autant renforcée ²²⁸.

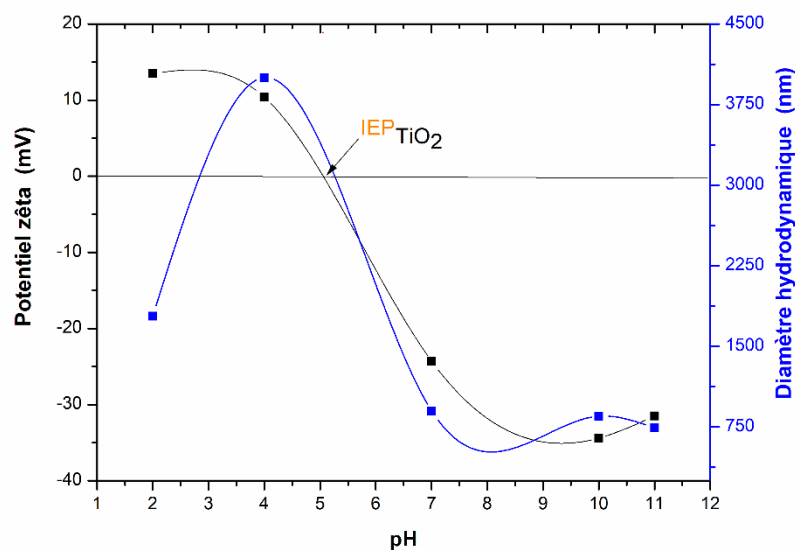


Figure 56 : Evolution du potentiel zêta et de la taille hydrodynamique des NPs de TiO_2 à différents pH.

E. 6/ b) Effet du dopage

E. 6/ b) i. Sous irradiation UVA

La Figure 57(a) et la Figure 57(b) illustrent respectivement l'évolution de la concentration du colorant dans le milieu en fonction du temps d'irradiation et en présence des NPs de TiO_2 dopé argent et fer (0,1, 1 et 5 % mol). Les courbes cinétiques en $\ln(C_0/C)$ ne suivent pas une tendance linéaire en fonction du temps comme cela serait le cas pour une cinétique de décomposition photocatalytique d'ordre 1. Cette évolution est tout d'abord linéaire (régime initial d'ordre 1) puis, dans un deuxième régime, elle tend vers un ralentissement qui suppose que l'activité photocatalytique décroît au cours de l'exposition UVA.

Une explication possible à ces tendances repose sur des phénomènes d'adsorption naturelle ou photo-induite du BM utilisé comme analyte. Le BM est un colorant cationique et, dans les conditions de mesure adoptées dans cette étude (pH = 11), la surface des NPs de TiO_2 est chargée négativement. Durant l'étape initiale de mise en équilibre dans le noir, le BM va donc s'adsorber à la surface des NPs. Mais, à l'issue de cette étape la surface n'est probablement pas saturée en BM.

²²⁸ Riassetto, D., Roussel, F., Rapenne, L., Roussel, H., Coindeau, S., Chaix, O., Micoud, F., Chatenet, M., and Langlet, M. (2010). Synthesis and functionalities of noble metal nanoparticles formed through simple all-inorganic photochemical procedures. *Journal of Experimental Nanoscience* 5, 221–243.

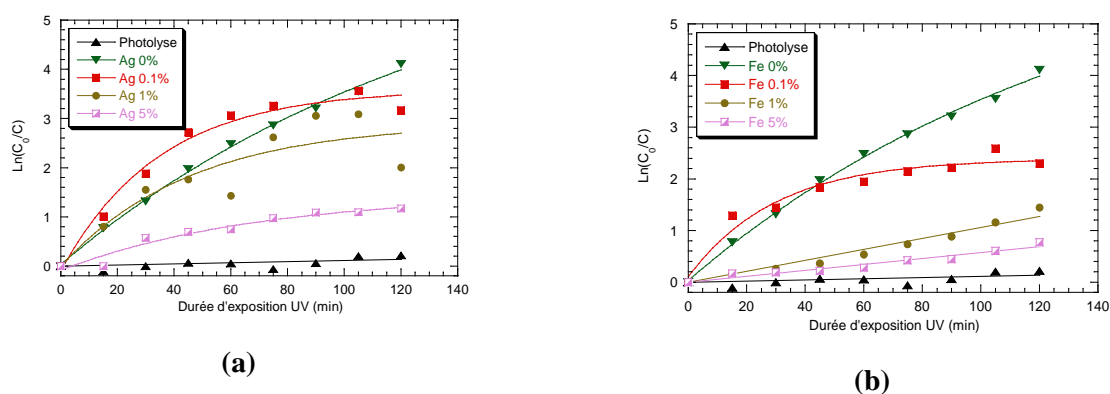


Figure 57 : Cinétique de décomposition photocatalytique du BM à la surface des NPs de TiO₂ dopées Ag⁺ (a) et Fe³⁺ (b).

Sous exposition UVA, des trous sont photogénérés et la décomposition photocatalytique du BM adsorbé est par conséquent entamée. En parallèle, les électrons photogénérés vont augmenter la charge négative de la surface de TiO₂ pas encore saturée, et donc favoriser une adsorption supplémentaire du BM (photo-adsorption). De ce point de vue, on peut conclure i/ que ce mécanisme favorise dans un premier temps la séparation des porteurs de charge, les trous participant à la décomposition du colorant cationique et les électrons à la photo-adsorption, et ii/ que le régime linéaire observé traduit un équilibre entre photo-adsorption et décomposition photocatalytique. Mais, au cours de ce premier régime, la surface tend progressivement à se saturer avec le BM photo-adsorbé et les premiers produits de décomposition, ce qui réduit les chemins permettant de réagir avec les électrons photogénérés. Donc, la probabilité de recombinaison des porteurs de charge augmente au cours du temps, ce qui conduit à la réduction d'activité photocatalytique observée au cours du deuxième régime. Sur la base de cette explication, on peut supposer que la concentration initiale en BM (25 mg/L) dans la solution était probablement trop élevée, et qu'une réduction de cette concentration aurait permis de prolonger un régime d'ordre 1 sur une plus longue durée d'exposition UVA. Dans le deuxième régime, on peut également évoquer l'hypothèse suivante. Au cours d'une exposition prolongée aux UVA (au-delà de 45 min), le milieu réactionnel change de conditions (pH, température, dispersion des NPs, etc.) ce qui peut engendrer une modification au niveau de la charge de surface des nanoparticules de TiO₂ (avec et sans dopage) et diminuer la surface spécifique suite à une agglomération des nanoparticules, d'où une décroissance de l'activité photocatalytique.

A ce stade de notre étude et afin de comparer les effets de dopage, on va s'intéresser uniquement à l'étude du régime initial en ne considérant que les résultats de suivi de la cinétique de photodégradation pendant les 45 premières minutes d'exposition pour lesquelles les variations sont linéaires (Figure 58(a) et (b)). Ceci permet de déduire les constantes cinétiques initiales comme illustré dans la Figure 59. L'évolution des constantes cinétiques initiales en fonction du taux de dopage permet de mettre en évidence et de discuter les tendances suivantes. Pour un taux de dopage de 0,1 mol%, on note un léger gain d'activité photocatalytique par rapport à des NPs TiO₂ pures. Ce gain est très faible pour un dopage au fer et un peu plus important pour

un dopage à l'argent. Lorsque le taux de dopage augmente, on note une chute de l'activité, très rapide avec le fer et moins marquée avec l'argent.

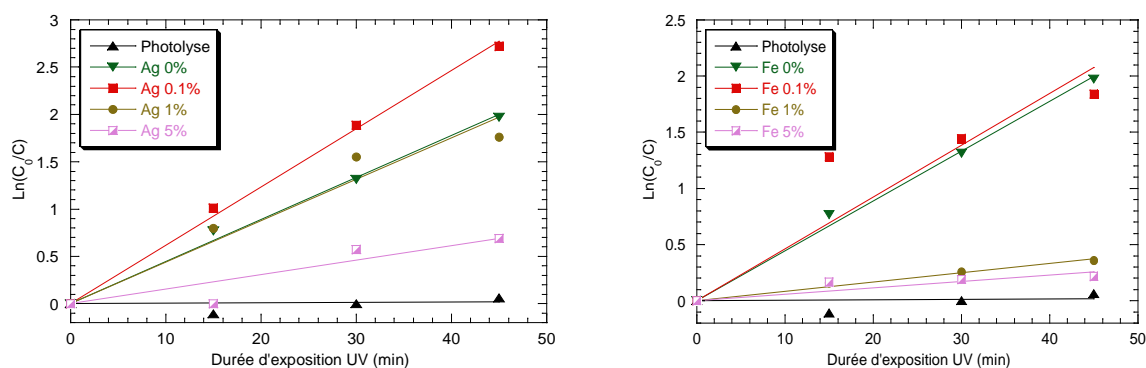


Figure 58 : Cinétique de décomposition photocatalytique du BM sous irradiation UVA à la surface des NPs de TiO_2 dopées Ag^+ (a) et Fe^{3+} (b) pendant les 45 premières min d'exposition.

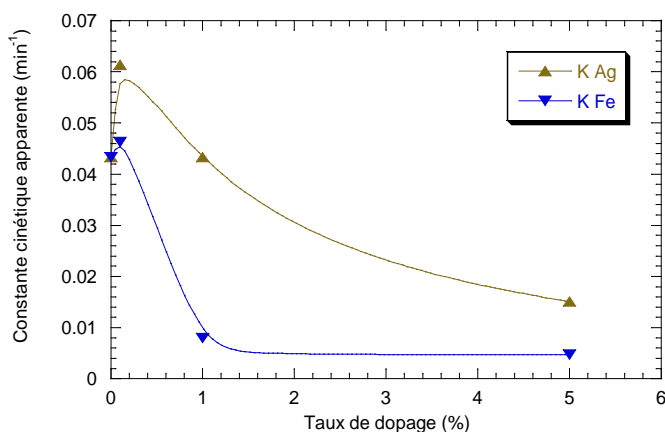


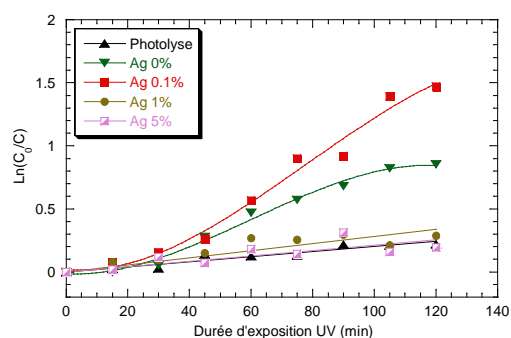
Figure 59 : Evolution de la constante cinétique initiale en fonction du taux de dopage.

La spectrophotométrie a montré que l'absorption des UVA augmente avec le taux de dopage, ce qui doit favoriser une plus forte activité photocatalytique (Figure 51 page 109). Toutefois, comme indiqué précédemment, le dopage est censé créer des centres de recombinaison des porteurs de charge, phénomène qui s'oppose au précédent. Dans le cas du fer, il résulte de cette description une très faible augmentation de l'activité pour un taux de dopage de 0,1% suivi d'une chute rapide de l'activité. Par ailleurs, il est probable que, quelle que soit sa nature, le dopant ne soit pas totalement incorporé dans la structure TiO_2 et qu'il forme des espèces cationiques en excès fixées sur les NPs de TiO_2 , même si ces espèces n'ont pas été détectées par DRX ou spectrométrie Raman. Cette description peut alors expliquer que l'effet du dopage à l'argent diffère de celui au fer. En effet, au cours de l'exposition aux UVA, tandis que les trous photogénérés participent à la décomposition photocatalytique, les espèces cationiques Ag^+ potentiellement présentes en surface des NPs de TiO_2 peuvent quant à elles être réduites par les électrons photogénérés pour donner des molécules d'argent

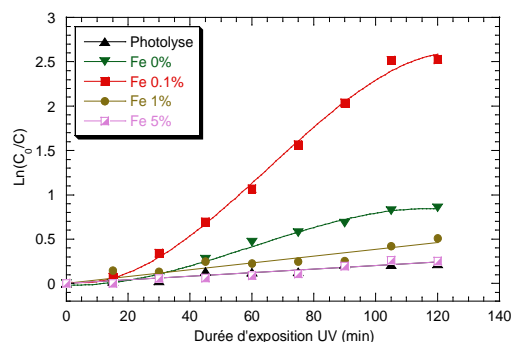
métallique (Ag°). Ce phénomène de photo-métallisation, qui n'est pas envisageable dans le cas du fer, a déjà été exploité au LMGP pour former des NPs métalliques Ag° ²²⁹. Une bande de plasmon vers 420-440 nm, qui aurait confirmé la présence initiale et/ou la formation de ces NPs, n'a pas été observée par spectrophotométrie à l'issue des tests de photocatalyse. Mais, comme expliqué précédemment, ceci n'invalide pas l'hypothèse d'une photo-réduction au cours de l'exposition UVA, car les espèces Ag° peuvent rapidement se ré-oxyder après coupure des UVA²²⁴. Lorsque des espèces Ag° se forment au cours de l'exposition UVA en surface des NPs TiO_2 , elles conduisent à une barrière Schottky à l'interface Ag° - TiO_2 , laquelle induit une séparation accrue des porteurs de charge favorisant un accroissement de l'activité photocatalytique. Ce phénomène a déjà été décrit au LMGP dans le cas d'interface Pt° - TiO_2 et Ag° - TiO_2 ²³⁰. Les tendances illustrées ci-dessus dans le cas de l'argent peuvent donc décrire une compétition entre séparation des porteurs de charge induite par les espèces Ag° en surface des NPs TiO_2 et recombinaison des porteurs de charge induite par les cations Ag^+ incorporés dans la structure TiO_2 . Dans le cas d'un dopage à l'argent, et comparé à un dopage au fer, cette compétition conduirait i/ à un plus fort accroissement d'activité photocatalytique pour un taux de dopage de 0,1%, et ii/ à une chute moins rapide de l'activité lorsque le taux de dopage augmente.

E. 6/ b) ii. Sous exposition à une lampe halogène

D'après la Figure 60, la décomposition photocatalytique du BM sous irradiation visible ne suit de nouveau pas une cinétique d'ordre 1. Dans un premier temps, on observe un régime lent s'établissant sur les trente premières minutes au cours duquel la cinétique s'accélère progressivement. Cette accélération est attribuée aux conditions favorables à la photodégradation du BM liées à l'échauffement progressif de la solution en raison de l'émission importante de la lampe halogène dans l'IR. Cet échauffement, qui n'est pas observé avec la lampe UVA, s'opère dans les trente premières minutes d'exposition lumineuse après quoi la température de la solution se stabilise à 55°C.



(a)



(b)

²²⁹ Sahel, K., Perol, N., Dappozze, F., Bouhent, M., Derriche, Z., and Guillard, C. (2010). Photocatalytic degradation of a mixture of two anionic dyes: Procion Red MX-5B and Remazol Black 5 (RB5). *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 212, 107–112.

²³⁰ Rathouský, J., Kalousek, V., Kolář, M., Jirkovský, J., and Barták, P. (2011). A study into the self-cleaning surface properties—The photocatalytic decomposition of oleic acid. *Catalysis Today* 161, 202–208.

Figure 60 : Cinétique de décomposition photocatalytique du BM sous irradiation visible à la surface des NPs de TiO₂ dopées Ag⁺ (a) et Fe³⁺ (b).

Généralement, un échauffement de la température s’oppose au mécanisme d’adsorption mais favorise la réaction de décomposition photocatalytique par activation thermique. Le premier régime observé traduit donc l’activation thermique progressive de cette réaction. Dans un deuxième temps, on retrouve des variations similaires à celles observées avec la lampe UVA, avec un régime linéaire pendant environ 75 minutes d’exposition lumineuse, suivi d’un ralentissement de la cinétique.

Afin de tirer des conclusions de ces données, il est donc préférable d’étudier le régime linéaire à l’équilibre thermique. La Figure 61(a) et la Figure 61(b) illustrent ce régime où on a pris comme nouvelle valeur de C₀ la valeur C atteinte au bout de 30 minutes. La pente des droites ainsi obtenues au cours des 75 minutes suivantes d’exposition lumineuse permet une nouvelle fois de déduire la constante cinétique dans ce régime linéaire pour les deux dopants et les différents taux de dopage (Figure 62).

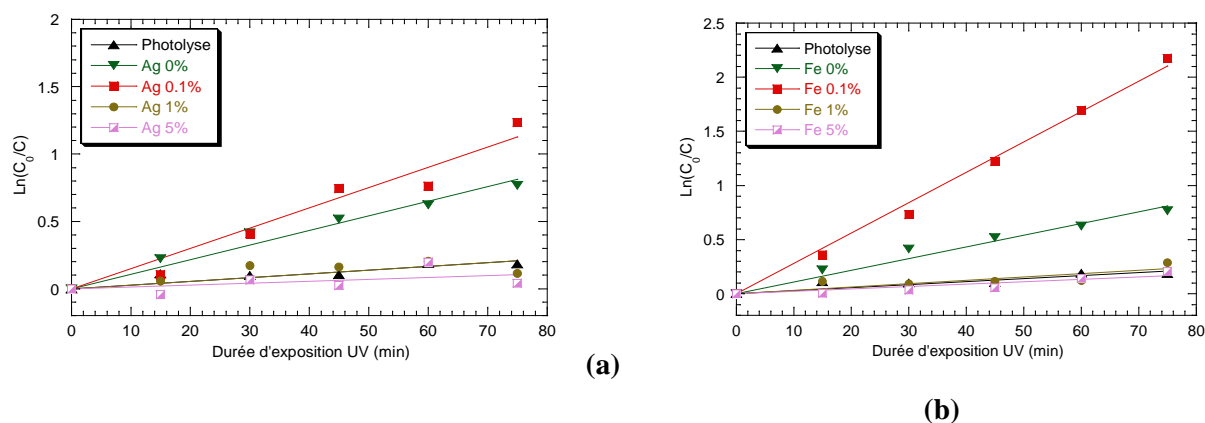


Figure 61 : Cinétique de décomposition photocatalytique du BM sous irradiation visible à la surface des NPs de TiO₂ dopées Ag⁺ (a) et Fe³⁺ (b) pendant les 75 min d’exposition en régime linéaire.

On observe ici encore des tendances assez claires avec, comme pour la lampe UVA, un maximum d’activité pour un taux de dopage de 0,1% en argent ($K = 0,012 \text{ min}^{-1}$) ou en fer ($K = 0,024 \text{ min}^{-1}$) suivi d’une chute d’activité pour des taux plus importants. Ces résultats mènent aux mêmes observations et conclusions que celles décrites dans des travaux antérieurs. Sung-Suh *et al.* ont travaillé sur le dopage du TiO₂ avec l’argent²³¹. Ils ont évalué la dégradation d’un colorant en solution (Rhodamine B, $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) sous irradiation visible pendant 4 heures pour différentes teneurs relatives en argent (entre 1 et 10 %). L’activité photocatalytique atteint un maximum lorsque le rapport Ag/Ti est de 2%. Au-delà, l’effet du dopage devient négligeable. De même, il a été rapporté par Aurora *et al.* que ce dopage est efficace pour la dégradation photocatalytique du colorant Orange II sous exposition visible²³². Dans cette étude, la constante de vitesse a

²³¹ Sung-Suh, H.M., Choi, J.R., Hah, H.J., Koo, S.M., and Bae, Y.C. (2004). Comparison of Ag deposition effects on the photocatalytic activity of nanoparticulate TiO₂ under visible and UV light irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 163, 37–44.

²³² Ammari, Y., Elatmani, K., Qourzal, S., Bakas, I., Ejakouk, E., and Ait-Ichou, Y. (2016). Kinetic study of the photocatalytic degradation of methylene blue dye in the presence of titanium dioxide (TiO₂), in aqueous suspension. 7, 671–678.

augmenté de $0,0047 \text{ min}^{-1}$ pour le TiO_2 non dopé à $0,011 \text{ min}^{-1}$ avec un dopage de 2,71% d'argent. Pour le dopage au fer, Zhu *et al.* ont reporté que l'activité photocatalytique du TiO_2 dopé avec une teneur minime en Fe^{3+} dépasse nettement celle du TiO_2 et du pigment commercial P25 non dopés, tant sous irradiation UV que sous exposition à la lumière visible²³³.

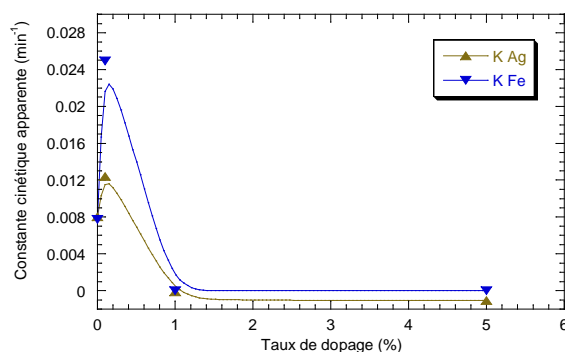


Figure 62 : Evolution de la constante cinétique en fonction du taux de dopage.

E. 6/ b) iii. Analyse des résultats

A ce stade de l'étude, une analyse plus précise des données obtenues avec les différents tests de photocatalyse devient nécessaire. Tout d'abord, les activités mesurées avec la lampe halogène sont beaucoup plus faibles que celles mesurées avec la lampe UVA. Ceci provient du fait que la contribution des UVA à la décomposition photocatalytique est extrêmement réduite avec la lampe halogène en raison d'une très faible puissance lumineuse ($18 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ vs $7\text{mW}/\text{cm}^2$). Mais, on mesure tout de même une activité photocatalytique des NPs TiO_2 pures avec cette lampe. Or, en l'absence de dopant, ces NPs de TiO_2 ne sont pas censées avoir d'activité sous rayonnement visible. Ces données illustrent donc que, malgré une faible émission dans les UVA, ce rayonnement participe de façon non négligeable à l'activité photocatalytique des NPs illuminées avec la lampe halogène. Cette contribution est d'autant plus significative que l'échauffement induit par la lampe halogène active les mécanismes de décomposition photocatalytique. Ce constat amène aussi à la conclusion que, les tests n'étant pas réalisés à la même température, on ne peut pas directement comparer les activités mesurées avec les deux lampes. Afin de progresser dans l'analyse, il est donc intéressant de définir une « efficacité de dopage » en considérant pour chaque lampe l'activité des NPs TiO_2 dopées normalisée par rapport à celle des NPs non dopées. Les tendances illustrées dans la Figure 63 reproduisent celles présentées dans la Figure 62, mais cette normalisation permet d'établir des comparaisons claires sur l'effet des deux dopants en fonction de la lampe utilisée.

²³³ Zhu, J., Chen, F., Zhang, J., Chen, H., and Anpo, M. (2006). Fe^{3+} - TiO_2 photocatalysts prepared by combining sol-gel method with hydrothermal treatment and their characterization. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 180, 196–204.

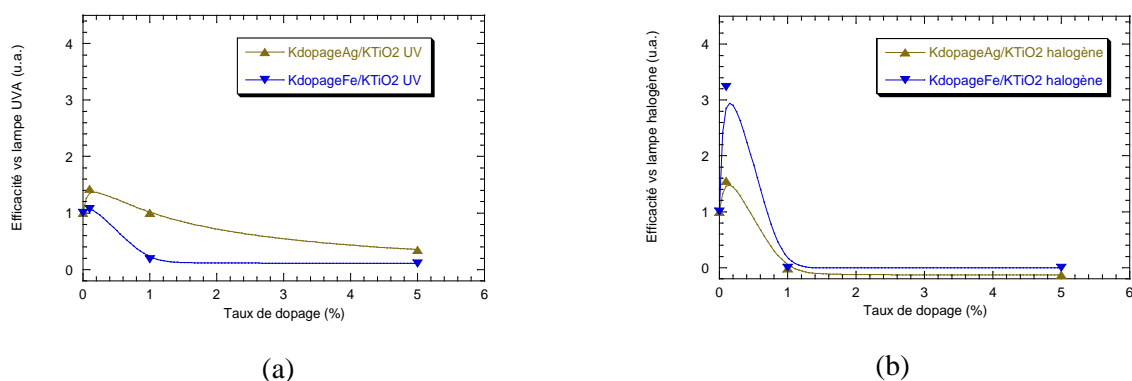


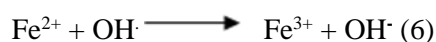
Figure 63 : Efficacité de la lampe UVA (a) et de la lampe halogène (b) en fonction du taux de dopage.

Tout d'abord, avec la lampe halogène et contrairement à ce qui est observé avec la lampe UVA, la chute d'activité lorsque le taux de dopage augmente au-dessus de 0,1% est similairement rapide pour les deux dopants. Ceci peut s'expliquer par le fait que sous exposition à un rayonnement visible (en négligeant la contribution des UVA à l'émission de la lampe halogène), la photo-réduction des cations Ag^+ conduisant à des espèces Ag^0 n'a pas eu lieu. Pour les deux dopants, la décomposition photocatalytique est donc gouvernée uniquement par la recombinaison des porteurs de charge induite par les cations incorporés dans la structure TiO_2 , ce qui conduit à une chute rapide d'activité lorsque le taux de dopage augmente. La comparaison des efficacités de dopage montre par ailleurs que, si un maximum d'activité est obtenu pour les deux dopants avec un taux de dopage de 0,1%, l'apport du dopant est très faible sous UVA alors qu'il apparaît plus important avec la lampe halogène. Ceci illustre clairement que le dopage favorise une activité photocatalytique sous rayonnement visible grâce à la formation de niveaux énergétiques intermédiaires dans la bande interdite du TiO_2 , ceci quelle que soit la contribution des UVA à l'émission de la lampe halogène et les effets d'échauffement causés par cette lampe. Toutefois, l'apport du dopage à l'argent demeure encore assez limité avec la lampe halogène alors que, avec le dopage au fer, l'efficacité avec cette lampe est plus de trois fois supérieure à celle observée avec la lampe UVA. Ce résultat suppose que la recombinaison des porteurs de charge est moins marquée avec le dopage au fer comparé à celui à l'argent, et il traduit donc le véritable intérêt de doper les NPs avec des cations ferriques pour induire une activité photocatalytique dans le visible.

Swati *et al.*²³⁴ ont proposé un mécanisme réactionnel pour l'activité photocatalytique du TiO_2 dopé Fe^{3+} sous rayonnement visible. Les électrons et les trous sont tout d'abord photogénérés (équation 1), entraînant l'oxydo-réduction du cation Fe^{3+} en cations Fe^{2+} et Fe^{4+} (équations 2 et 3). Les cations Fe^{2+} ainsi formés réagissent avec l'oxygène (accepteur d'électrons) adsorbé à la surface du TiO_2 pour donner le radical super-oxyde $\text{O}_2^{\bullet-}$ (équation 4). Ce dernier agit comme intermédiaire réactionnel dans le processus photocatalytique à la surface du TiO_2 . Les cations Fe^{3+} peuvent également être régénérés par réactions entre les cations Ti^{4+} et

²³⁴ Sood, S., Umar, A., Mehta, S.K., and Kansal, S.K. (2015). Highly effective Fe-doped TiO_2 nanoparticles photocatalysts for visible-light driven photocatalytic degradation of toxic organic compounds. *Journal of Colloid and Interface Science* 450, 213–223.

Fe^{2+} (équation 5). Les cations Fe^{4+} réagissent quant à eux avec des espèces susceptibles de donner des électrons, comme les molécules d'eau ou les ions hydroxydes, pour former des radicaux hydroxyles OH^\bullet à fort pouvoir oxydant qui vont eux aussi participer à la décomposition photocatalytique (équation 6). Par ailleurs, et outre le fait qu'elles conduisent à des espèces très actives dans la dégradation d'espèces organiques, les réactions décrites par les équations 4 et 6 jouent également un rôle essentiel dans le sens où elles vont favoriser la séparation des porteurs de charges photogénérés et ainsi limiter leur recombinaison qui réduirait l'activité photocatalytique.



Ce travail expérimental a donc démontré l'intérêt d'un dopage au fer pour proposer un photocatalyseur actif sous rayonnement visible, mais l'approche proposée pour un dopage à l'argent présente également un grand intérêt pour des applications visant la décontamination des eaux usées riches en micro-organismes. En effet, plusieurs travaux de recherche ont mis en évidence les propriétés antibactériennes de l'argent sous la forme métallique ou cationique. Dans notre cas les cations Ag^+ , ou éventuellement les clusters Ag° , formés en excès à la surface du TiO_2 peuvent jouer le rôle d'agent antimicrobien capable de perturber la membrane extracellulaire de bactéries selon différents mécanismes décrits dans la littérature. Au sein de l'équipe du LCI, les NPs de TiO_2 dopées argent ont déjà été utilisées avec succès pour le traitement des lixiviats, riches en microorganismes, en combinaison avec un traitement biologique²³⁵.

F. Activité photocatalytique des couches minces TiO_2 et des revêtements nanocomposites NFs de $\text{ZnO} / \text{TiO}_2$

F.1/ Etude préliminaire

Afin de de valider la démarche expérimentale à suivre pour les tests photocatalytiques (sous UVA uniquement) avec des photocatalyseurs immobilisés (TiO_2 en couches minces par dépôt d'une MS ou imprégné dans des revêtements de NFs de ZnO), nous nous sommes tout d'abord intéressés à des couches minces de TiO_2 . Ces couches ont été déposées par spin-coating sur un substrat de silicium à partir de la MS selon une procédure multicouche. Après dépôt de chaque monocouche, le revêtement a été stabilisé et cristallisé par un traitement thermique court à 500°C , puis le revêtement final a été recuit à 500°C pendant 2 heures. La Figure 64(a) illustre l'évolution typique du spectre du BM au cours de l'exposition aux UVA en

²³⁵ Elleuch, L., Messaoud, M., Djebali, K., Attafi, M., Cherni, Y., Kasmi, M., Elaoud, A., Trabelsi, I., and Chatti, A. (2020). A new insight into highly contaminated landfill leachate treatment using Kefir grains pre-treatment combined with Ag-doped TiO_2 photocatalytic process. *Journal of Hazardous Materials* 382, 121119.

présence du photocatalyseur en couche mince. En suivant la bande à 665 nm, qui correspond au maximum d'absorption du BM, on note une diminution progressive de l'absorbance au cours de l'exposition lumineuse, ce qui illustre la dégradation photocatalytique du BM en milieu aqueux à pH basique (pH=11). En parallèle, on note une augmentation progressive dans l'absorbance d'une bande située à 610 nm. Cette bande signe probablement l'apparition de produits de décomposition photocatalytique du BM. De plus, la température de la solution de BM a été mesurée par deux fois au cours du temps d'exposition aux UVA. D'après la Figure 64(b), on note un léger échauffement de la solution et la température se stabilise lentement (au bout de 90 min) autour de 45 °C. On peut donc conclure de cet échauffement limité que la température n'influence que de façon minimale la cinétique de dégradation photocatalytique et cette étude préliminaire nous permet ainsi de valider le dispositif expérimental mis en place pour l'évaluation du photocatalyseur en couche mince.

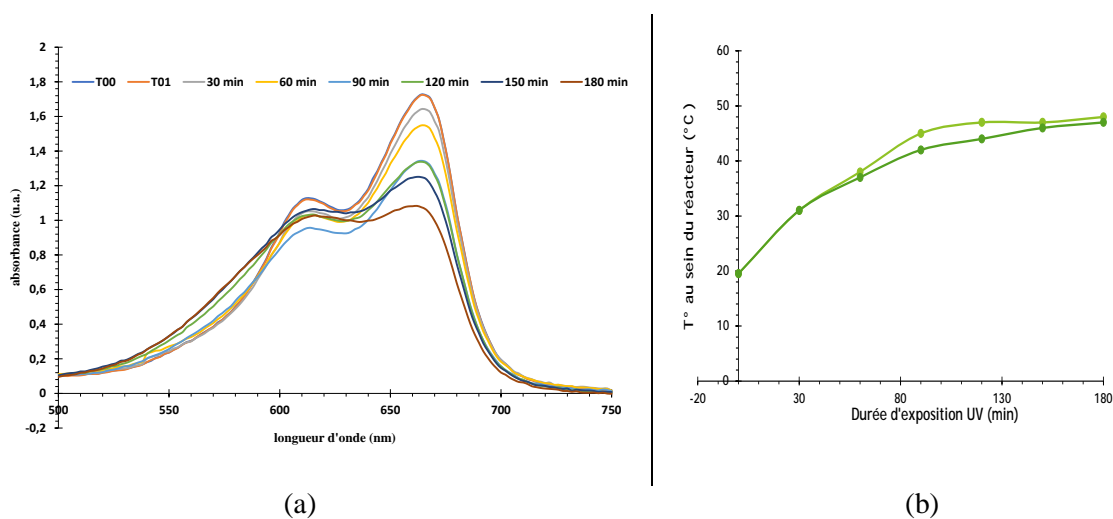


Figure 64 : Spectres d'absorbance (a) et évolution de la température (b) de la solution de BM au cours de l'exposition aux UVA en présence d'une couche de TiO₂ (7 dépôts de MS) sur un substrat de silicium.

La Figure 65 présente la cinétique de dégradation photocatalytique du BM en milieu aqueux à pH 11 en présence de couches minces TiO₂ (1 et 7 monocouches). La dégradation suit une cinétique d'ordre 1, ce qui semble confirmer que l'échauffement de la solution au cours de l'exposition lumineuse n'a pas d'influence significative. Par ailleurs, après 180 min d'exposition aux UVA, la constante cinétique de dégradation du BM est multipliée par un facteur 3 lorsque l'épaisseur du photocatalyseur en couche mince augmente par un facteur 7. Ceci concorde avec des études antérieures menées au LMGP et montrant que l'activité photocatalytique n'augmente pas linéairement avec l'épaisseur d'une couche mince. En effet, plus celle-ci est importante, plus le trajet des porteurs de charges photogénérés dans les couches profondes et se dirigeant vers la surface du photocatalyseur en contact avec l'analyte à décomposer va être long, ce qui augmente leur probabilité de recombinaison.

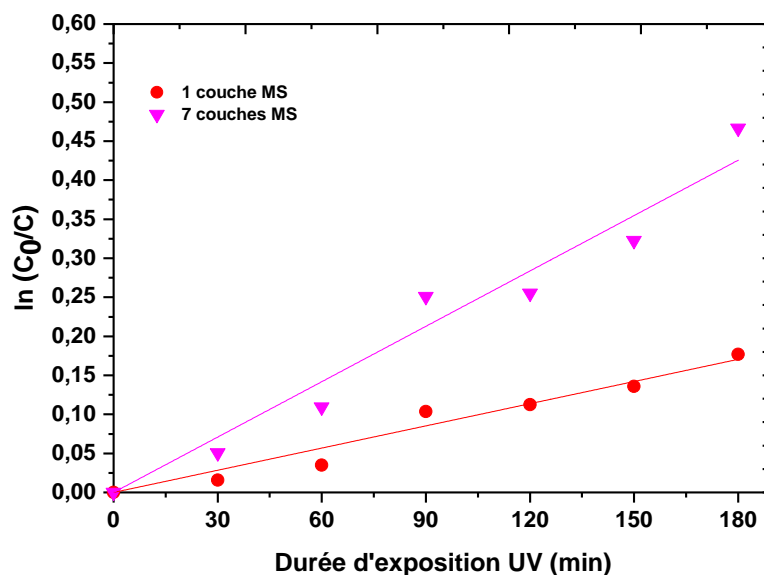


Figure 65 : Cinétique de dégradation photocatalytique du BM en milieu aqueux à pH basique en présence de couches minces TiO_2 (1 et 7 monocouches).

F.2/ Imprégnation des NFs de ZnO par un sol polymérique de TiO_2

L'imprégnation des NFs de ZnO (revêtement pleine plaque avec 30 min de croissance) par le sol MS a ensuite été réalisée par spin-coating à 3000 rpm. La Figure 66 compare la cinétique de décomposition photocatalytique du BM en présence d'une monocouche de TiO_2 , un revêtement de NFs seul et un même revêtement après imprégnation de la MS (une seule imprégnation). Dans les trois cas, on note de nouveau des cinétiques d'ordre 1. Par ailleurs, l'activité photocatalytique diffère énormément entre les trois échantillons.

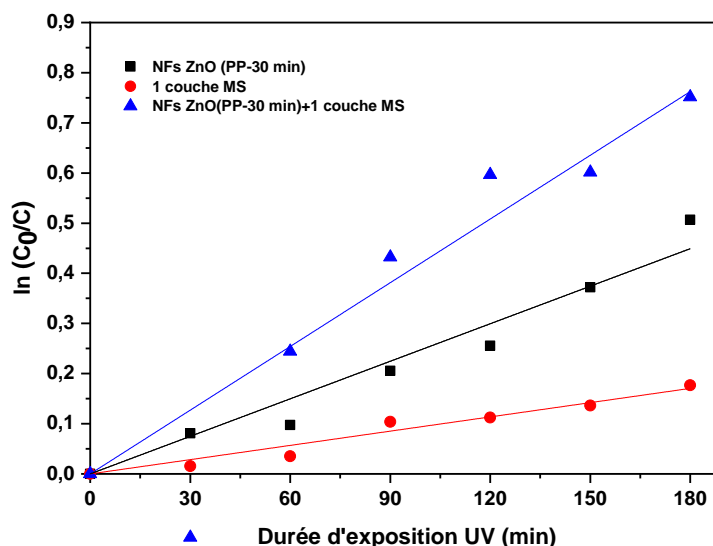


Figure 66 : Cinétique de dégradation du BM en milieu aqueux à pH basique en présence d'une monocouche de TiO_2 , un revêtement de NFs seul et un même revêtement après imprégnation de la MS (une seule imprégnation).

Tout d'abord l'activité du revêtement de NFs est très nettement supérieure à celle de la monocouche TiO₂. En fait, une comparaison entre la Figure 65 et la Figure 66 montre que cette activité est similaire à celle d'un dépôt constitué de 7 monocouches de TiO₂. Ces performances sont à relier à la surface spécifique élevée des revêtements de NFs. En effet, la notion de surface spécifique est très importante en photocatalyse hétérogène car elle augmente le nombre de sites disponibles en surface du photocatalyseur pour l'adsorption de la molécule à décomposer. Plus les molécules auront la possibilité de s'adsorber, plus leur dégradation sera favorisée. Par ailleurs, étant donné le faible diamètre des NFs (quelques dizaines de nanomètres), le trajet des porteurs de charge photogénérés vers les parois en contact avec l'analyte imprégné est réduit, ce qui limite leur probabilité de recombinaison. La Figure 66 illustre par ailleurs que, après imprégnation de la MS, l'activité du revêtement de NFs est amplifiée d'environ 50%. Cette amplification est nettement supérieure à l'activité d'une monocouche de TiO₂. Ceci suggère que les NPs de TiO₂ ont au moins imprégné en partie les parois des NFs et participent grandement à la dégradation photocatalytique en bénéficiant à leur tour de la surface spécifique des revêtements de NFs. On met ainsi en évidence un effet synergique entre les deux photocatalyseurs.

Pour aller plus loin dans l'analyse de ces résultats, nous avons étudié la morphologie des revêtements de NFs avant et après imprégnation de la MS. Avant imprégnation, l'image MEB en vue de dessus de la Figure 67(a) illustre des NFs conformes à ceux qui ont été présentés dans le chapitre II. Après imprégnation, l'image MEB de la Figure 67(b) montre quelques différences notables.

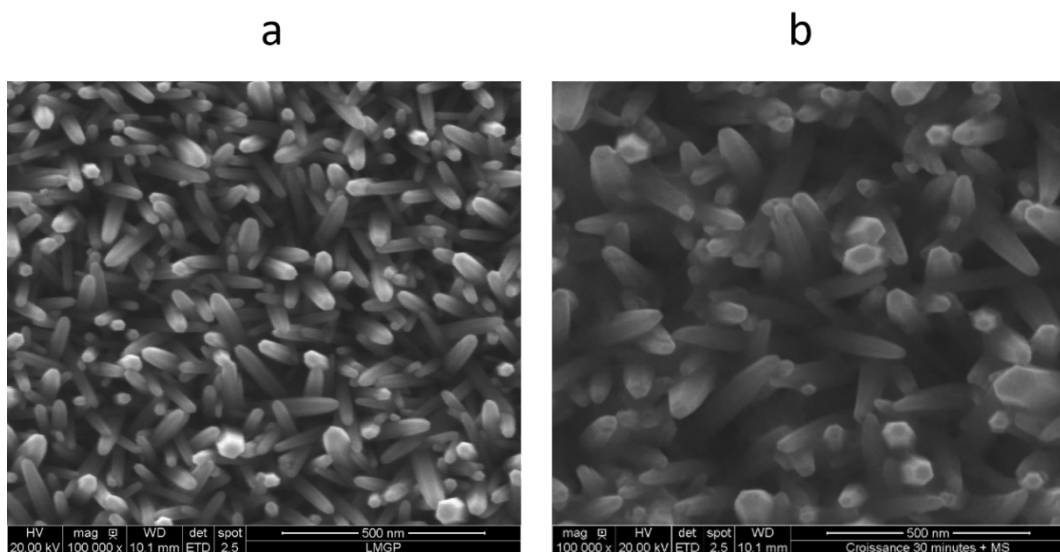


Figure 67 : Images MEB en vue de dessus de revêtements de NFs (a) avant et (b) après imprégnation de MS.

Tout d'abord, le sommet de certains NFs n'est plus observé et une sorte de halo diffus apparaît à la place. Ce halo est attribué à la MS qui se serait infiltrée entre les NFs et recouvrirait partiellement ceux qui ne débouchent pas à l'extrême surface de l'échantillon. Par ailleurs, le diamètre des NFs encore observables est plus grand qu'avant imprégnation. Ceci est probablement dû au fait que la MS recouvre les parois des NFs. Ces deux observations indiquent donc que la MS a bien imprégné les revêtements de NFs sans pour autant

boucher complètement les espaces entre eux. Les revêtements composites résultants présentent donc une surface spécifique élevée qui va favoriser la forte activité photocatalytique telle qu'illustrée dans la Figure 66.

G. Conclusion

Ce chapitre décrit de nombreuses études ayant conduit à des résultats prometteurs. Nous avons tout d'abord mis au point un protocole original d'élaboration de suspensions liquides stables à base de NPs de TiO_2 pur ou dopé avec des cations Ag^+ et Fe^{3+} . Les études structurales, optiques et morphologiques ont montré que le dopage est effectif, i.e. les dopants cationiques sont au moins partiellement incorporés dans la maille TiO_2 par un mécanisme de substitution ou d'insertion, même pour des taux de dopage élevés (jusqu'à 5%). Mais ces études suggèrent aussi qu'une partie des dopants n'ont pas été incorporés et restent présents en surface des NPs sous la forme d'espèce cationiques Ag^+ ou Fe^{3+} , voire de clusters métalliques Ag^0 . Des mesures photocatalytiques ont ensuite été réalisées sous lampe UVA et lampe halogène pour évaluer l'influence du dopage. Ces mesures mettent tout particulièrement en évidence l'efficacité d'un dopage au fer en vue d'étendre l'activité photocatalytique des NPs de TiO_2 au domaine du visible. De ce point de vue, il serait intéressant d'affiner le taux de dopage (entre 0,1 et 1%) afin d'optimiser l'activité sous rayonnement UVA et visible. Par ailleurs, des premiers essais d'imprégnation de revêtements de NFs de ZnO ont été réalisés à partir d'un sol polymérique de TiO_2 . Ces essais apparaissent très encourageants car ils ont mis en évidence i/ l'intérêt du photocatalyseur ZnO sous la forme de NFs du fait de la surface spécifique élevée d'un revêtement de NFs, et ii/ la synergie entre les deux photocatalyseurs ZnO et TiO_2 . C'est cette voie qui devra être privilégiée à l'avenir. Il conviendra tout d'abord d'optimiser les conditions d'imprégnation du sol polymérique en lien avec les performances photocatalytiques sous UVA. Il conviendra ensuite d'extrapoler ces conditions à l'imprégnation des NPs de TiO_2 en suspension, et tout particulièrement avec des NPs dopées par l'ion Fe^{3+} en vue de proposer un photocatalyseur immobilisé sur un substrat solide et actif sous rayonnements UVA et visible.

Chapitre IV.
Revêtements
nanostructurés
YAG :Ce / NFs ZnO
pour des
applications dans le
domaine de
l'optique

Après une brève introduction détaillant les stratégies envisagées pour la combinaison de nanofils (NFs) de ZnO avec la matrice YAG :Ce³⁺, nous décrirons les voies d'élaboration retenues pour cette matrice ainsi que les protocoles choisis pour réaliser le couplage entre les NFs et le luminophore. Les caractérisations structurales, morphologiques et optiques des différents échantillons (poudres, suspensions de nanoparticules ou encore revêtements) seront également présentées et discutées au sein de ce chapitre.

A. Introduction

Deux stratégies schématisées sur la Figure 68 ont été utilisées pour l'association ZnO/YAG : Ce³⁺ :

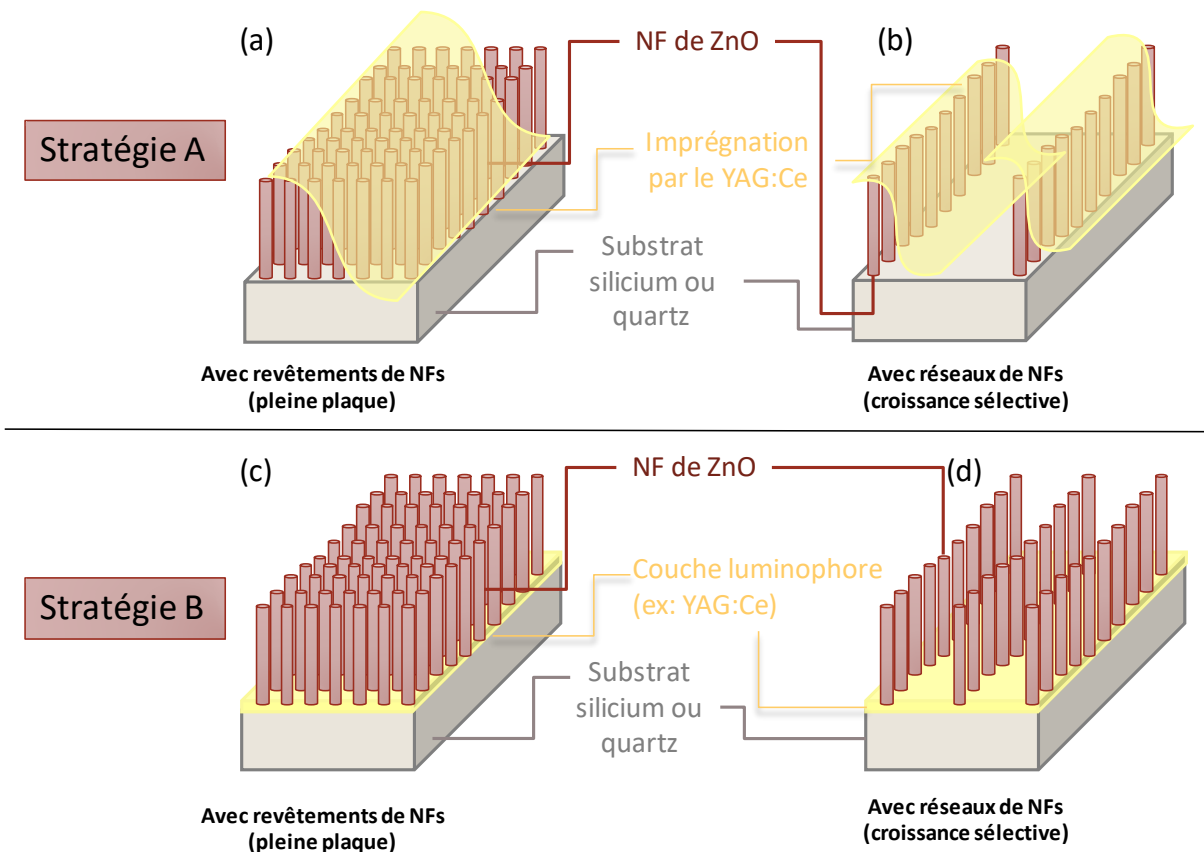


Figure 68 : Stratégies envisagées pour l'association nanofils de ZnO/YAG :Ce³⁺.

Pour la stratégie A, les NFs de ZnO, dont la croissance a été réalisée sur un substrat de silicium, ont été imprégnés :

- Soit par un sol de YAG : Ce³⁺ synthétisé par voie sol gel ;
- Soit par une suspension stable de nanoparticules de YAG :Ce³⁺ cristallisées.

Dans le cas de la stratégie B, la croissance des nanofils de ZnO a été réalisée sur une couche de YAG :Ce³⁺ élaborée par dip-coating à partir d'un sol issu de la voie sol-gel. Pour cette configuration, deux protocoles ont été étudiés : la croissance sur une couche amorphe (matériau précurseur de la

matrice YAG :Ce³⁺) traitée à 400°C et la croissance sur une couche de YAG :Ce³⁺ cristallisée (traitée thermiquement à 1100°C).

Pour ces deux stratégies, nous avons travaillé sur des NFs présentant soit une croissance pleine plaque (Figure 68(a) et (c)) soit une croissance sélective sous la forme de réseaux (Figure 68 (b) et (d)), même si nous verrons que, dans ce deuxième cas, seules des études très ponctuelles ont pu être menées. La durée de croissance des NFs est toujours de 30 min.

Comme nous l'avons indiqué en introduction de ce chapitre, la matrice YAG : Ce³⁺ synthétisée par voie sol-gel a servi à la fois pour la stratégie A et pour la stratégie B. Les prochaines pages de ce manuscrit seront donc dédiées à l'élaboration, la mise en forme et la caractérisation de cette matrice issue de la voie sol-gel.

B. Elaboration de la matrice YAG :Ce³⁺

B.1/ Synthèse de la matrice YAG :Ce³⁺ par voie sol-gel

B. 1/ a) Elaboration du sol

La Figure 69 schématise le protocole de synthèse par voie sol-gel retenu pour la matrice YAG : Ce³⁺. La matrice YAG : Ce³⁺ est étudiée depuis de nombreuses années par le groupe Matériaux Luminescents (ML), le protocole de synthèse suivi a donc été celui établi dans le cadre de travaux antérieurs²³⁶. De même, la concentration optimale en ions cérium pour la matrice YAG : Ce³⁺ élaborée par cette voie est connue et correspond à un dopage de 1% molaire (Y_{2,97} Ce_{0,03} Al₅O₁₂) pour une excitation dans le bleu ($\lambda_{exc} \sim 450$ nm). Ce dopage a donc été celui choisi pour l'ensemble de ce travail.

Les intermédiaires réactionnels mis en jeu dans le cadre de ce protocole sont des alcoxydes métalliques, très sensibles à l'humidité. Il a donc été nécessaire d'opérer sous atmosphère inerte (sous flux d'argon) en utilisant à la fois des précurseurs et un solvant anhydres afin de ne pas altérer les alcoxydes formés en cours de synthèse.

La première étape consiste à synthétiser l'alcoxyde d'yttrium et de cérium par dissolution des chlorures anhydres YCl₃ et CeCl₃ (2,97 et 0,03 éq. respectivement, pesés en boîte à gants sous atmosphère d'argon) dans l'isopropanol anhydre dans un ballon tricol à température ambiante et sous agitation vigoureuse. Afin de favoriser la dissolution du CeCl₃, le mélange est porté à reflux à environ 85°C ce qui correspond à la température d'ébullition de l'isopropanol. On obtient alors la solution A.

²³⁶ Caumond, A. (2007). Synthèse par voie sol-gel et caractérisation de matériaux luminescents nanostructurés applicables dans une nouvelle génération de lampes propres. PhD Thesis.

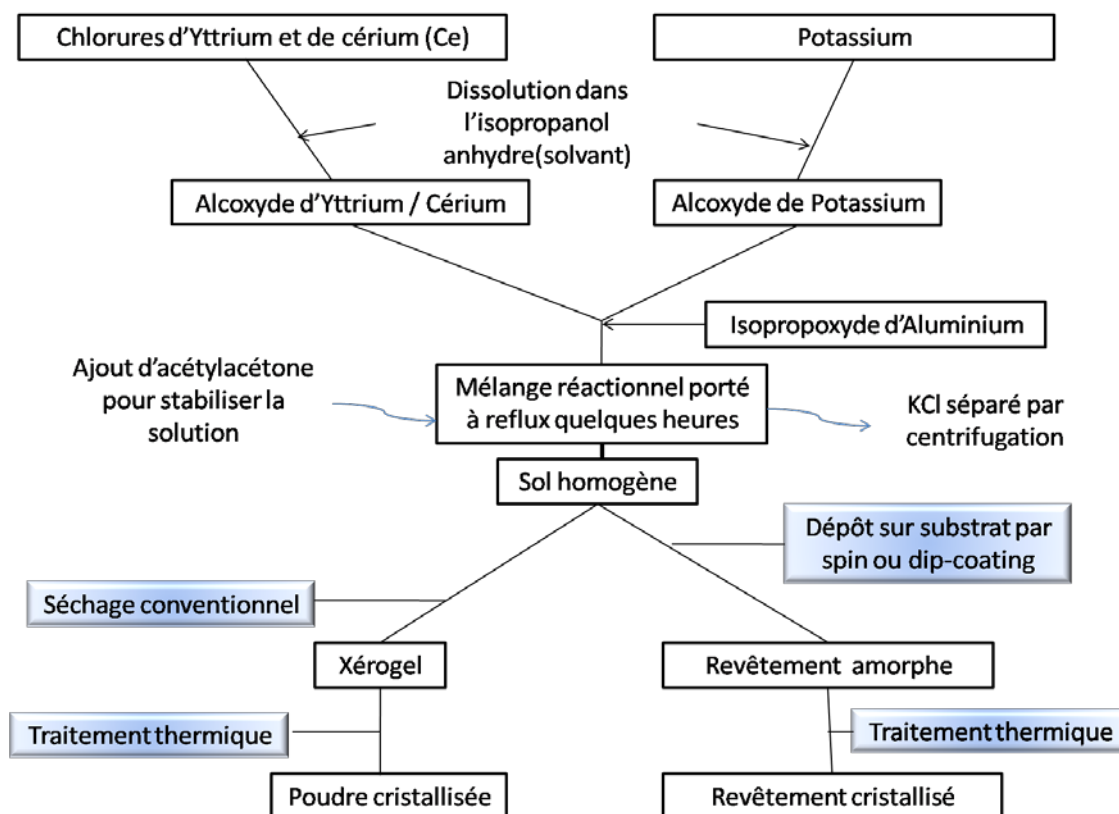


Figure 69 : Schéma du protocole de synthèse de la matrice YAG :Ce³⁺ par voie sol-gel.

D'autre part, des morceaux de potassium métallique (9 éq.) sont mis en solution dans l'isopropanol anhydre sous atmosphère d'argon et sous agitation magnétique : on obtient la solution B d'isopropoxyde de potassium. Il est nécessaire de nettoyer soigneusement les morceaux de potassium métallique initialement conservés dans de l'huile minérale en les débarrassant de leur « croûte » superficielle.

Une fois les deux solutions limpides et homogènes, on ajoute la solution B d'isopropoxyde de potassium à la solution A sous agitation. On assiste alors à la formation instantanée d'un précipité blanc de KCl. Après une heure de reflux à 85°C, une quantité déterminée d'isopropoxyde d'aluminium Al(OiPr)₃ (5 éq.), également pesée en boîte à gants, est ajoutée.

L'acétylacétone (acacH) est ajoutée au mélange réactionnel après deux heures de reflux à 85°C. La quantité d'acacH ajouté (5 éq.) a été optimisée lors de travaux antérieurs réalisés au laboratoire²³⁷. Ce modificateur chimique diminue fortement le risque d'hydrolyse (voir mécanisme dans le chapitre bibliographique) et conduit à l'obtention d'un sol stable et homogène. Il est ajouté si l'on veut élaborer des revêtements ou utiliser le sol pour réaliser des imprégnations^{238,239}. En effet, l'obtention d'un sol

²³⁷ Potdevin, A., Briois, V., Caperaa, N., Santilli, C.V., Chadeyron, G., and Mahiou, R. (2016). A thorough spectroscopic study of luminescent precursor solution of Y3Al5O12:Tb3+: influence of acetylacetonate. RSC Adv. 6, 41962–41971.

²³⁸ Potdevin, A., Lechevallier, S., Chadeyron, G., Caperaa, N., Boyer, D., and Mahiou, R. (2009). Waveguiding terbium-doped yttrium aluminum garnet coatings based on the sol-gel process. Thin Solid Films 517, 4610–4614.

²³⁹ Aboulaich, A., Caperaa, N., El Hamzaoui, H., Capoen, B., Potdevin, A., Bouazaoui, M., Chadeyron, G., and Mahiou, R. (2015). In situ synthesis of a highly crystalline Tb-doped YAG nanophosphor using the mesopores of silica monoliths as a template. J. Mater. Chem. C 3, 5041–5049.

stable pouvant être utilisé pour répondre aux stratégies illustrées sur la Figure 68 est primordiale. La réaction se poursuit durant deux heures supplémentaires après l'ajout d'acacH. La Figure 70 présente le dispositif expérimental utilisé pour réaliser ces synthèses.



Figure 70 : Photographie du dispositif expérimental de synthèse du sol YAG :Ce³⁺ par voie sol-gel.

Après retour à température ambiante, le mélange réactionnel est centrifugé ($v=3500$ tr/min, $t=15$ min) afin d'éliminer le précipité de KCl. Le sol obtenu est alors filtré à l'aide d'un filtre seringue. On obtient une solution limpide et homogène du précurseur de la matrice YAG:Ce³⁺ : « le sol ».

Afin de vérifier la bonne qualité du sol précurseur, une petite quantité de ce dernier est prélevée puis est placée dans une étuve à 80°C durant une nuit (séchage conventionnel) afin d'obtenir un xérogel. Ce gel sec est alors broyé avant d'être calciné à 1100°C pendant 4 heures dans une nacelle d'alumine. Les conditions de calcination ont été choisies en se basant sur les travaux antérieurs menés au laboratoire²³⁶. Elles doivent conduire à la formation de la matrice YAG :Ce³⁺ cristallisée dont la pureté sera vérifiée par l'enregistrement d'un diffractogramme de rayons X. Le but est de valider le protocole de synthèse précédemment décrit.

Comme nous l'avons indiqué en début de ce chapitre, le sol de YAG :Ce³⁺ a été utilisé pour imprégner des revêtements de NFs dans le cadre de la stratégie A (Figure 68(a) et Figure 68 (b)) et pour réaliser des revêtements qui ont servi de couche support pour la croissance des NFs dans le cadre de la stratégie B (Figure 68 (c) et Figure 68 (d)). Nous allons maintenant détailler la réalisation de ces revêtements de YAG :Ce³⁺.

B. 1/ b) Mise en forme : élaboration de couches minces de YAG :Ce³⁺

La première étape du protocole conduisant à l'obtention de revêtements de qualité optique réside dans la préparation du substrat à revêtir. En effet, afin de garantir un dépôt sans impuretés, sans poussières, d'épaisseur uniforme et dont l'adhérence soit la meilleure possible, il est indispensable de nettoyer le substrat avec une grande précaution.

Pour ce faire, chaque substrat est soumis à un protocole de nettoyage systématique à l'aide de produits de lavage adaptés. Il est ensuite rincé à l'eau distillée et à l'éthanol absolu puis séché et

débarrassé des poussières résiduelles grâce au passage d'un papier optique imbibé d'éthanol absolu. Les revêtements de YAG :Ce³⁺ ont ensuite été réalisés en utilisant la technique de dip-coating.

Le substrat (en silicium ou en quartz) se trouve sous forme de lame rectangulaire de surface 75*25 mm² et d'environ 1 mm d'épaisseur. D'autre part, le sol déjà filtré est placé dans un réservoir en Téflon® dont la forme permet de limiter les effets de bords. Le substrat nettoyé est immergé et retiré du sol à vitesses contrôlées (voir principe de la technique dans le chapitre I – page 64). Le dépôt obtenu est ensuite placé dans une étuve pendant 5 min à 80°C avant d'être introduit dans un four tubulaire pendant 2 min à 400°C sous air. Ces étapes, nécessaires à l'évaporation du solvant et à l'obtention de revêtements multicouches bien homogènes, sont répétées plusieurs fois jusqu'à l'obtention de l'épaisseur désirée. En nous basant sur des études précédemment réalisées au sein du groupe ML²³⁸, nous avons réalisé 20 cycles de dépôt afin d'avoir une épaisseur de plusieurs centaines de nm (avant cristallisation). Les couches minces ont été élaborées sur des substrats en quartz.

Afin d'étudier l'influence de l'état de surface de la sous-couche sur la croissance et l'aspect des NFs de ZnO, deux types de sous-couches luminescentes ont été élaborées :

- 20 dépôts avec un traitement thermique final à 1100°C afin d'obtenir la phase YAG: Ce³⁺ cristallisée *avant* dépôt de la couche d'amorce conduisant à la croissance des NFs de ZnO.
- 20 dépôts sans traitement thermique final. Le traitement thermique intermédiaire à 400°C permet d'obtenir un revêtement amorphe relativement lisse²³⁸ sur lequel ont été élaborés les NFs de ZnO. La phase YAG :Ce³⁺ cristallisée est alors obtenue par un traitement thermique *après* croissance des NFs. Cet échantillon a été découpé en plusieurs morceaux et trois températures de calcination ont été utilisées : 800, 950 et 1100°C. Un échantillon non traité thermiquement a également été conservé et étudié. Ces échantillons étaient destinés à voir à la fois l'influence de l'état de surface de la sous-couche et celle du traitement thermique sur l'aspect des NFs de ZnO et les propriétés optiques de la combinaison ZnO / YAG :Ce³⁺.

Notons que des échantillons de YAG :Ce³⁺ seul ont également été préparés dans les mêmes conditions (400°C – non traité, 800, 950 et 1100°C) afin de servir de références pour mettre en évidence l'influence de la présence des NFs de ZnO sur les propriétés du système.

Les revêtements réalisés par cette technique ainsi que les conditions d'élaboration sont référencés dans le Tableau 4 ci-dessous.

Tableau 4 : Revêtements élaborés par dip-coating : conditions d'élaboration.

Echantillon	Nombre de couches	Temps de séchage à 80°C	Temps et T° de recuit intermédiaire	Temps et T° des recuits finaux
Substrat en quartz	20 couches de YAG : Ce	5 min	2 min à 400°C	Néant
Substrat en quartz	20 couches de YAG : Ce	5 min	2 min à 400°C	1100°C (4h-5°C/min)
Substrat en quartz	20 couches de YAG :Ce	5 min	2 min à 400°C	800°C (4h-5°C/min)
Substrat en quartz	20 couches de YAG :Ce	5 min	2 min à 400°C	950°C (4h-5°C/min)

Les revêtements obtenus par dip-coating semblent homogènes à l'œil nu. On note toutefois des effets de bords sur quelques mm en haut et en bas du dépôt. Ces zones ont été retirées par la suite afin de n'utiliser pour la croissance des NFs que les parties homogènes des revêtements.

B. 1/ c) Caractérisations structurales, morphologiques et optiques.

B. 1/ c) i. Caractérisation de la poudre de YAG:Ce³⁺ issue de la voie sol-gel

➤ *Diffraction des rayons X (DRX)*

Afin de vérifier la pureté et la cristallinité de la poudre YAG :Ce³⁺ issue de la voie sol-gel, une analyse par DRX a été réalisée.

Le diffractogramme X obtenu est donné sur la Figure 71. Tous les pics de diffraction présents sur ce diffractogramme correspondent à la phase YAG pure (fiche JCPDS 088-2048). On peut remarquer que l'incorporation d'un faible pourcentage d'ions Ce³⁺ comme dopant ne modifie pas la structure de la matrice YAG et qu'aucune phase parasite n'est observée.

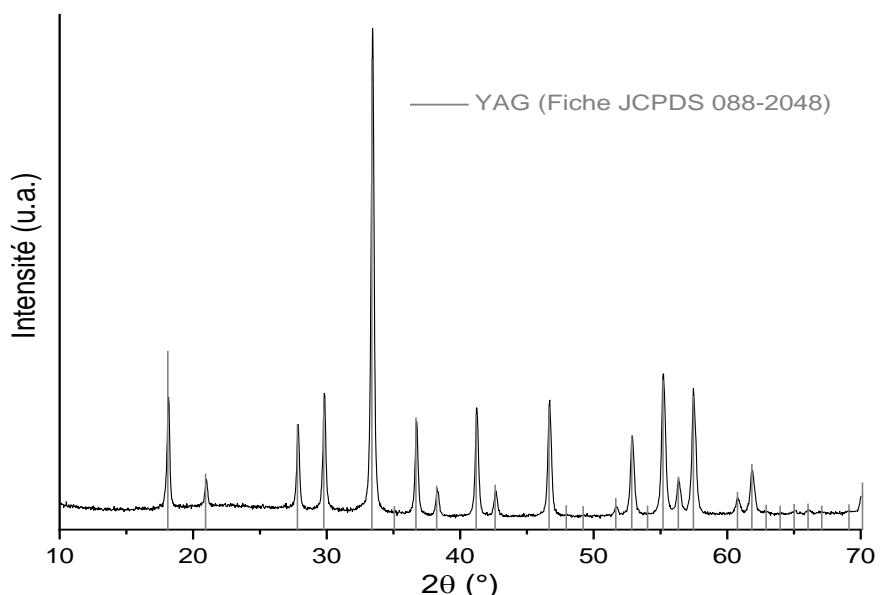


Figure 71 : Diffractogramme X de la poudre YAG :Ce³⁺ élaborée par voie sol-gel calcinée à 1100°C pendant 4h.

➤ *Spectroscopie en réflexion totale atténuée (ATR)*

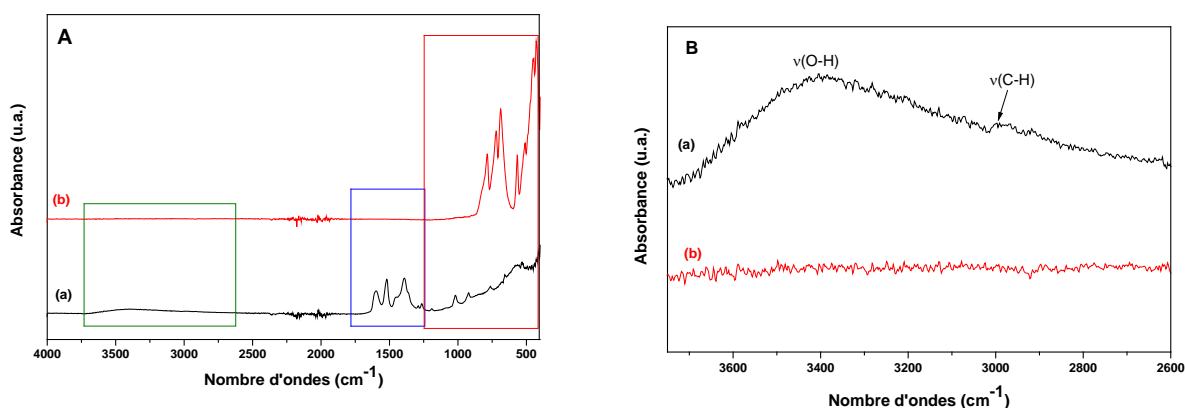
Les poudres sol-gel non calcinée et calcinée à 1100°C pendant 4h ont été analysées par spectroscopie en réflexion totale atténuée (ATR). Les spectres enregistrés sont donnés à la Figure 72. Afin de mieux visualiser les signaux obtenus, des zooms sur des zones d'intérêts sont proposés en Figure 72B, Figure 72C et Figure 72D. Sur le spectre correspondant au xérogel (a), des bandes caractéristiques des résidus organiques^{236,240}, sont observées. En effet, la large bande située entre 2800 et 3700 cm⁻¹ (Figure 72 B(a))

²⁴⁰ Potdevin, A., Chadeyron, G., Briois, V., Leroux, F., Santilli, C.V., Dubois, M., Boyer, D., and Mahiou, R. (2010). Modifications induced by acetylaceton in properties of sol-gel derived Y₃Al₅O₁₂ : Tb³⁺ - I: structural and morphological organizations. Dalton Trans. 39, 8706–8717.

est attribuable à la vibration des liaisons O-H des isopropoxydes et du solvant (isopropanol) tandis que le signal vers 2996 cm^{-1} est lié aux vibrations de liaisons C-H (isopropoxydes, isopropanol et acétylacétonates liés à l'usage de l'acétylacétone comme agent chélatant). La zone comprise entre 1200 et 1500 cm^{-1} présente des bandes caractéristiques des liaisons C-CH₃ (Figure 72 C(a)) de ces mêmes résidus organiques et l'on peut attribuer les bandes situées autour de 1520 et 1600 cm^{-1} à la vibration des liaisons C=C et C=O de la fonction carbonyle chélatée de l'acétylacétone (décalage du nombre d'ondes par rapport aux signaux de l'acétylacétone libre) liée aux atomes métalliques. D'autre part, on observe de larges signaux sur le domaine de nombre d'ondes 400-900 cm^{-1} (Figure 72 D(a)) correspondant aux liaisons M-O (M=Al ou Y) observées dans des matériaux précurseurs de la matrice YAG^{240,241}.

Après un traitement de calcination à 1100°C pendant 4 h, les bandes relatives aux liaisons Y-O et Al-O au sein de la matrice YAG apparaissent nettement entre 400 et 800 cm^{-1} (Figure 72 D(b))^{240,242}. En parallèle, les bandes relatives aux groupements organiques disparaissent (Figure 72 B(b) et Figure 72 C(b)). Ces résultats sont en accord avec l'étude DRX présentée dans le paragraphe précédent où l'on a cristallisation de la matrice YAG après un traitement thermique à 1100°C.

Le signal bruité situé entre 1900 et 2300 cm^{-1} et observé sur les deux spectres (Figure 72A) est lié au détecteur (pointe diamant) utilisé pour l'enregistrement des spectres ATR.



²⁴¹ Boyer, D., Bertrand-Chadeyron, G., and Mahiou, R. (2004). Structural and optical characterizations of YAG:Eu³⁺ elaborated by the sol-gel process. *Optical Materials* 26, 101–105.

²⁴² Lopez-Quintela, P.V. & M.A. (1998). Synthesis of yttrium aluminium garnet by the citrate gel process. *J. Mater. Chem* 161–163.

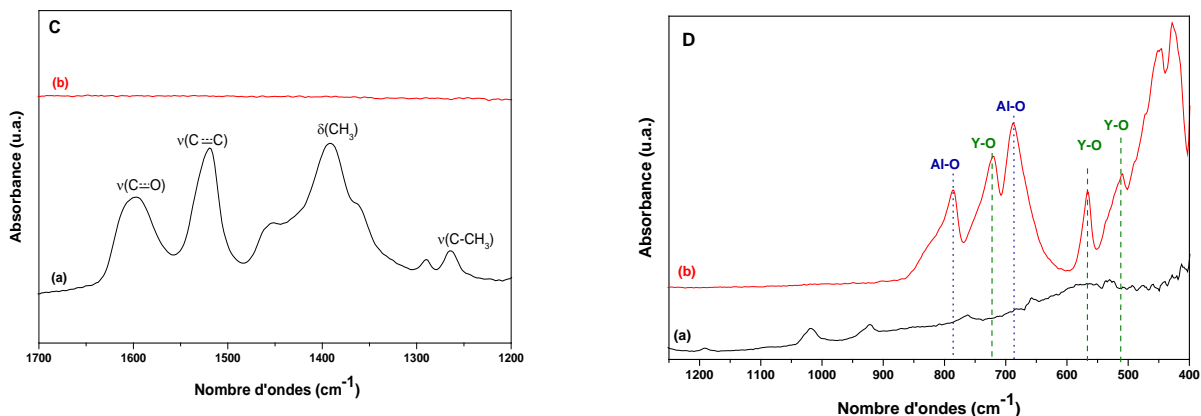


Figure 72 : (A) Spectres ATR de la poudre YAG :Ce³⁺ (a) non calcinée (b) calcinée à 1100°C pendant 4h, (B)zone 1250-400 cm⁻¹, (c) zone 1800-1250 cm⁻¹, (d) 3750-2600 cm⁻¹.

➤ Etude optique

Les propriétés optiques de la poudre calcinée à 1100°C pendant 4h ont été analysées à l'aide de différents montages. Dans un premier temps, cette poudre a été étudiée à température ambiante à l'aide d'un dispositif comprenant une lampe au Xénon comme source d'excitation ainsi que deux monochromateurs permettant de régler précisément les longueurs d'onde d'excitation ou d'émission (voir détails en annexes page 204).

Pour les spectres d'émission, nous avons utilisé une longueur d'onde d'excitation dans le domaine du bleu puisque l'on sait, d'après la littérature, que la matrice YAG :Ce présente une large bande d'excitation dans ce domaine (voir chapitre I, partie A.2/ page 30). Le spectre d'émission enregistré sous excitation bleue ($\lambda_{exc} = 458 \text{ nm}$) est présenté à la Figure 73. On observe sur ce spectre une large bande d'émission avec un maximum localisé vers 550 nm. Elle est attribuée aux transitions électroniques $^2D_{3/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ et $^2D_{3/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ de l'ion cérium trivalent au sein de la matrice YAG^{243,244}. Elle regroupe ainsi 2 signaux difficilement différenciables à 300 K du fait de leur recouvrement spectral (l'un centré autour de 525 nm et l'autre autour de 575 nm) ce qui explique l'asymétrie observée sur le spectre global.

²⁴³ Blasse, B.C., G., Grabmaier (1994). Luminescent Materials (Springer-Verlag, Berlin,).

²⁴⁴ Zych, E., Brecher, C., and Glodo, J. (2000). Kinetics of cerium emission in a YAG:Ce single crystal: the role of traps. Journal of Physics: Condensed Matter 12, 1947.

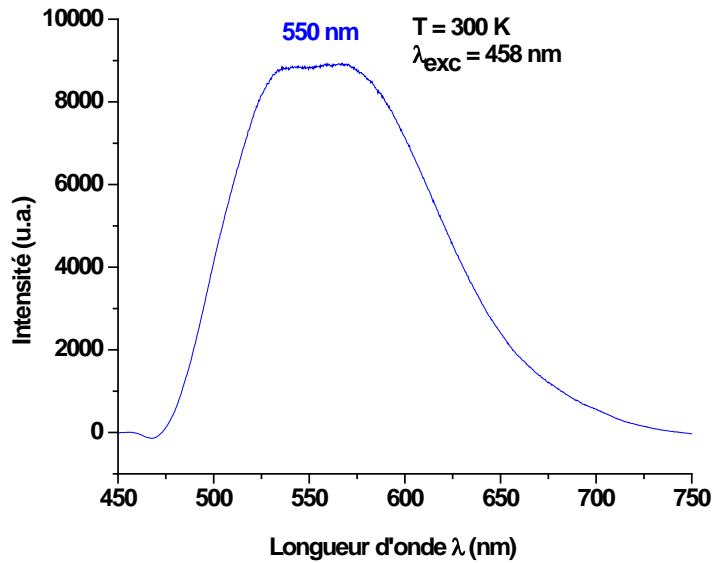


Figure 73 : Spectre d'émission de la poudre YAG :Ce³⁺ issue de la voie sol-gel calcinée à 1100°C.

Le spectre d'excitation de cette poudre de YAG :Ce³⁺, enregistré à température ambiante dans le domaine 250-520 nm en monitorant les transitions 4f→5d ($\lambda_{em}=560$ nm), est représenté sur la Figure 74. On observe deux bandes d'absorption dont les maxima d'intensité sont localisés aux alentours de 340 nm et 460 nm. Ces bandes sont attribuées aux transitions électroniques entre le niveau fondamental $^2F_{5/2}$ et les niveaux excités $^2D_{3/2}$ (460 nm) et $^2D_{5/2}$ (340 nm) de l'ion Ce³⁺ au sein de la matrice YAG^{243,244}. La bande d'excitation la plus intense centrée à 460 nm coïncide parfaitement avec le signal d'émission d'une LED bleue classique, ce qui confirme que notre poudre YAG :Ce synthétisée par voie sol-gel, émettant dans le vert-jaune, est un bon candidat à l'obtention de lumière blanche à partir de ce type de source d'excitation.

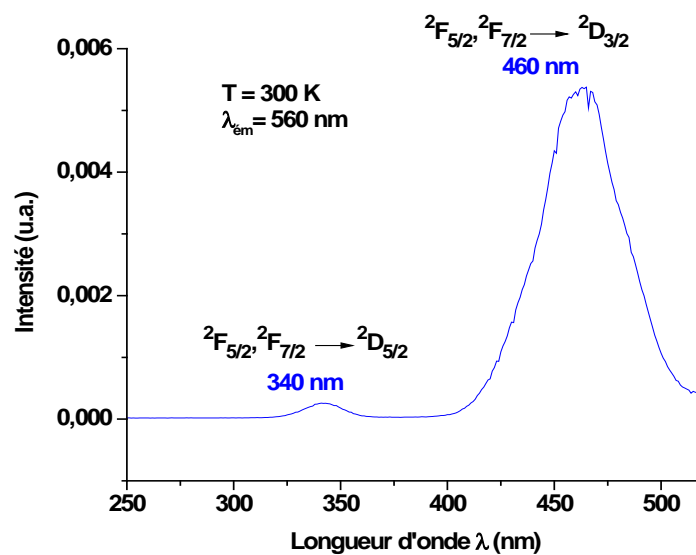


Figure 74 : Spectre d'excitation de la poudre YAG :Ce³⁺ issue de la voie sol-gel calcinée à 1100°C pendant 4h .

D'autre part, des analyses ont été réalisées à température ambiante à l'aide d'un dispositif Hamamatsu comprenant une sphère d'intégration (dispositif C9920-02G). Cet appareil est décrit en détails en annexes page 204. Il permet l'enregistrement des données suivantes :

- ✓ Rendement quantique (rapport entre photons émis et absorbés),
- ✓ Coordonnées trichromatiques,
- ✓ Spectre d'émission,
- ✓ Evolution du rendement quantique absolu de fluorescence en fonction de la longueur d'onde d'excitation.

Les courbes représentant l'évolution des rendements quantiques de photoluminescence ainsi que l'absorption de la poudre YAG :Ce³⁺ en fonction de la longueur d'onde d'excitation sont présentées sur la Figure 75. Rappelons que le rendement quantique externe ou absolu noté EQY (pour External Quantum Yield) est obtenu en multipliant le rendement quantique interne IQY (pour Internal Quantum Yield) par le coefficient d'absorption Abs (voir annexe page 204). Pour les courbes représentant l'évolution des rendements quantiques externes et internes, on retrouve les deux bandes déjà observées à la Figure 74 aux alentours de 340 nm et 460 nm correspondant respectivement aux transitions électroniques $^2F_{5/2} \rightarrow ^2D_{5/2}$ et $^2F_{5/2} \rightarrow ^2D_{3/2}$ de l'ion Ce³⁺ au sein de la matrice YAG. Le rendement interne maximal est de l'ordre de 90%, il est observé pour une longueur d'onde d'excitation proche de 460 nm tandis que le rendement quantique externe atteint 32% pour cette même longueur d'onde qui correspond à la longueur d'onde d'émission d'une LED bleue classique InGaN-GaN.

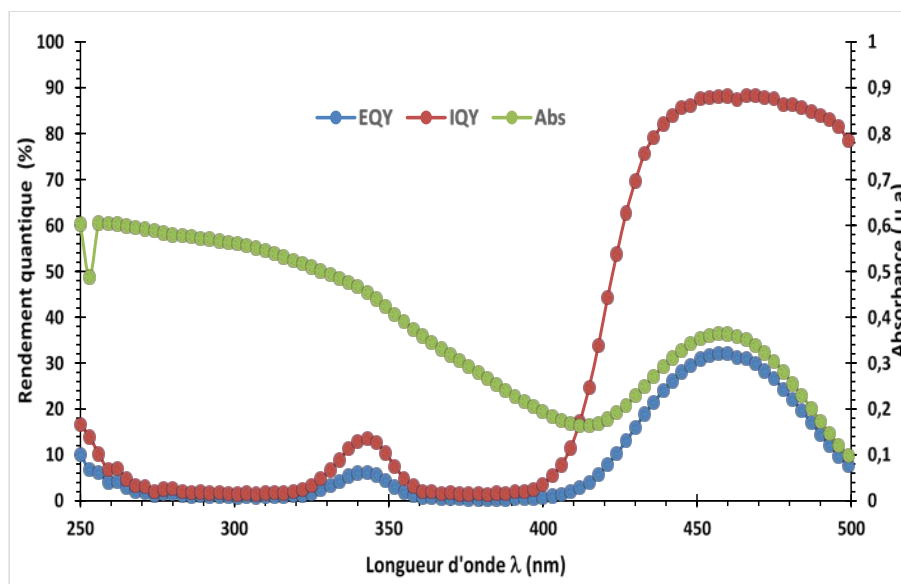


Figure 75 : Evolution du rendement quantique de la poudre YAG :Ce³⁺ issue de la voie sol-gel calcinée à 1100°C pendant 4h en fonction de la longueur d'onde d'excitation .

Maintenant que les principaux résultats concernant la poudre YAG :Ce sol-gel ont été présentés, intéressons-nous aux films minces de YAG :Ce utilisés dans les couplages YAG :Ce/ZnO.

B. 1/ c) ii. Caractérisation des films minces YAG:Ce³⁺ élaborés par dip-coating

➤ DRX

Les propriétés structurales des dépôts de 20 couches de sol précurseur de YAG :Ce ont été étudiées par DRX. Les diffractogrammes enregistrés pour des échantillons traités à 400°C et à 1100°C sont présentés à la Figure 76 et comparés à celui du substrat en quartz.

On distingue parfaitement la bande correspondant au substrat en quartz centrée autour de 22° (2θ), quel que soit le traitement thermique. Cette bande est relativement intense du fait de la faible épaisseur du dépôt. D'autre part, l'échantillon recuit à 400°C ne présente aucun autre signal, ce qui confirme son caractère amorphe. L'échantillon calciné à 1100°C présente quant à lui des pics de diffraction bien définis relatifs à la phase YAG (fiche JCPDS 33-0040). Aucune autre phase parasite n'est décelable.

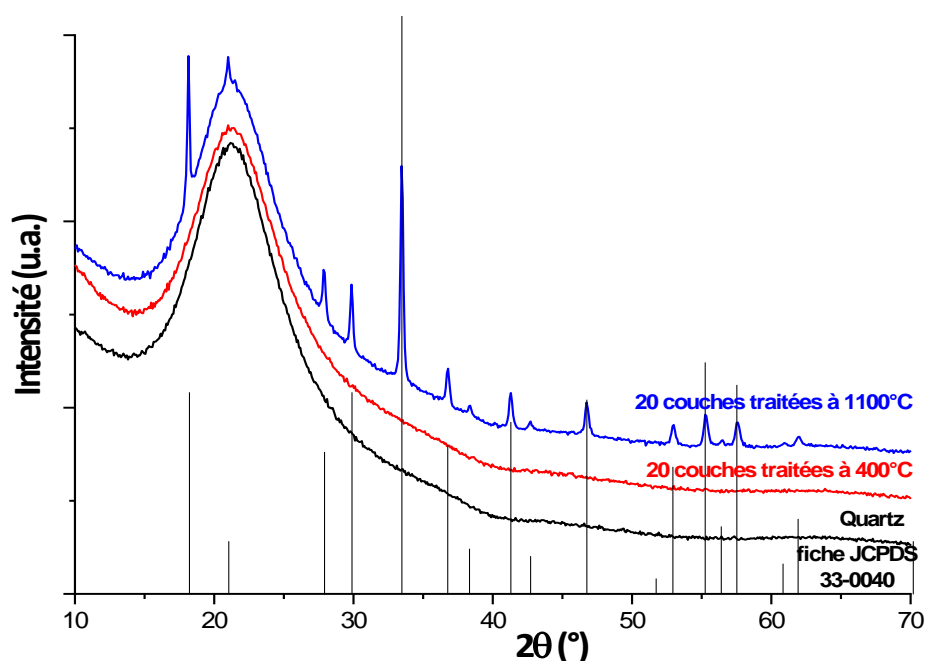


Figure 76 : Diffractogrammes X de 20 couches de YAG :Ce³⁺ élaborées par dip-coating.

➤ MEB

Afin de connaître la morphologie et la topographie de surface des revêtements sur lesquels nous avons fait croître les NFs de ZnO, nous avons étudié leurs propriétés morphologiques grâce au MEB. Les images MEB obtenues sur les revêtements calcinés à 400°C et à 1100°C sont présentées à la Figure 77. Après calcination à 400°C (Figure 77(a)), on obtient un revêtement très lisse avec très peu de défauts. Après calcination à 1100°C, le revêtement cristallisé est caractérisé par un aspect type « peau d'éléphant » et on note la présence de craquelures. La largeur des fissures observées est de l'ordre de 50 à 100 nm. Cet aspect craquelé et la présence de fissures sont liés à la densification accompagnant la cristallisation de la matrice YAG. Ces morphologies sont caractéristiques des revêtements de YAG issus de la voie sol-gel et obtenus par dip-coating²³⁸. D'autre part, d'après des travaux antérieurs menés au laboratoire, l'épaisseur de ces revêtements est estimée à 400-500 nm.

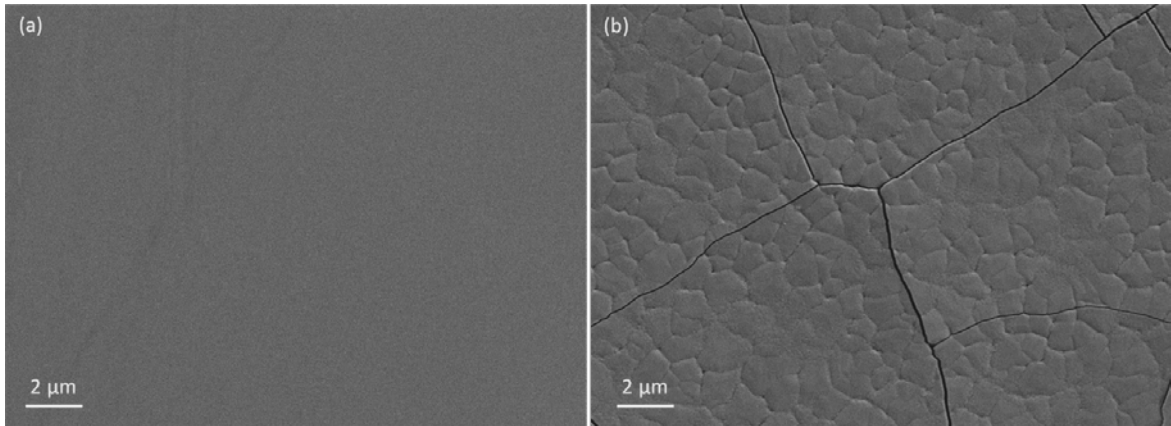


Figure 77 : Images MEB de revêtements YAG :Ce après calcination à (a) 400°C et (b) 1100°C.

➤ *Etude optique*

Les propriétés optiques des revêtements YAG dopés par les ions Ce^{3+} ont été analysées à l'aide des appareillages précédemment évoqués.

Le spectre d'émission du revêtement YAG :Ce (20 couches) élaboré par dip-coating et calciné à 1100°C pendant 4h a été enregistré à température ambiante sous excitation à 458 nm à l'aide du montage décrit à la page 204 de ce mémoire. Ce spectre (Figure 78) présente un profil similaire à celui de la poudre cristallisée (Figure 73). Il est en effet caractérisé par une large bande d'émission, s'étalant de 475 nm à 700 nm avec un maximum localisé vers 550 nm qui correspond aux transitions ${}^2\text{D}_{3/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{5/2}$ et ${}^2\text{D}_{3/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$ des ions Ce^{3+} au sein de la matrice YAG.

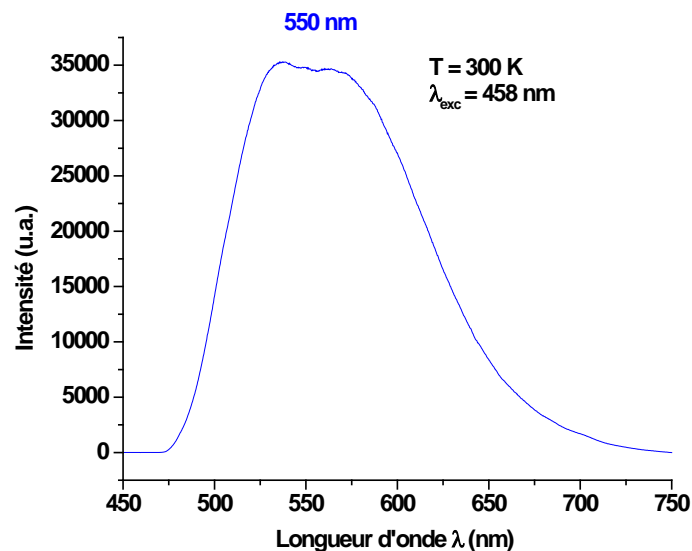


Figure 78 : Spectre d'émission d'un revêtement à 20 couches de YAG : Ce^{3+} élaboré par dip-coating calciné à 1100 °C .

Pour mettre en œuvre la stratégie A, outre l'utilisation du sol précurseur de YAG : Ce^{3+} (qui n'a pas fourni les résultats escomptés, comme nous le verrons rapidement dans la suite de ce manuscrit), nous nous sommes également intéressés à l'utilisation de suspensions stables de nanoparticules (NPs)

crystallisées de YAG :Ce³⁺ afin de réaliser l'imprégnation des NFs de ZnO (stratégie A). Nous avons travaillé sur une approche « top-down » consistant en un broyage humide d'une poudre de YAG : Ce³⁺ commerciale. L'obtention d'une suspension optimisée de NPs de YAG :Ce en suivant cette approche est présentée au paragraphe suivant.

B.2/ Obtention de poudres nanométriques par broyage de la poudre commerciale

Les NPs de YAG :Ce élaborées ici sont destinées à la stratégie A (imprégnation des NFs de ZnO). L'objectif de cette approche top-down est de travailler avec des NPs de YAG :Ce³⁺ déjà cristallisées ne nécessitant pas de traitement thermique supplémentaire (contrairement au sol). Elle a été privilégiée par rapport à une approche bottom-up telle que la synthèse glycothermale de NPs de YAG :Ce car cette dernière conduit à des rendements quantiques externes faibles pour les protocoles développés au sein du laboratoire (entre 5 et 15%)²⁴⁵. L'amélioration de ces performances optiques aurait alors nécessité l'optimisation de différents paramètres, ce qui aurait été très consommateur de temps. L'objectif de ces travaux de thèse étant l'association YAG :Ce/NFs ZnO, nous avons donc choisi de travailler sur l'approche top-down/broyage.

Afin de définir un objectif de tailles pour les NPs de YAG :Ce, nous nous sommes intéressés à l'espacement entre les NFs dont l'élaboration a été décrite au chapitre II. Les clichés MEB présentés à la Figure 79 montrent que cet espacement varie entre 50 et 150 nm.

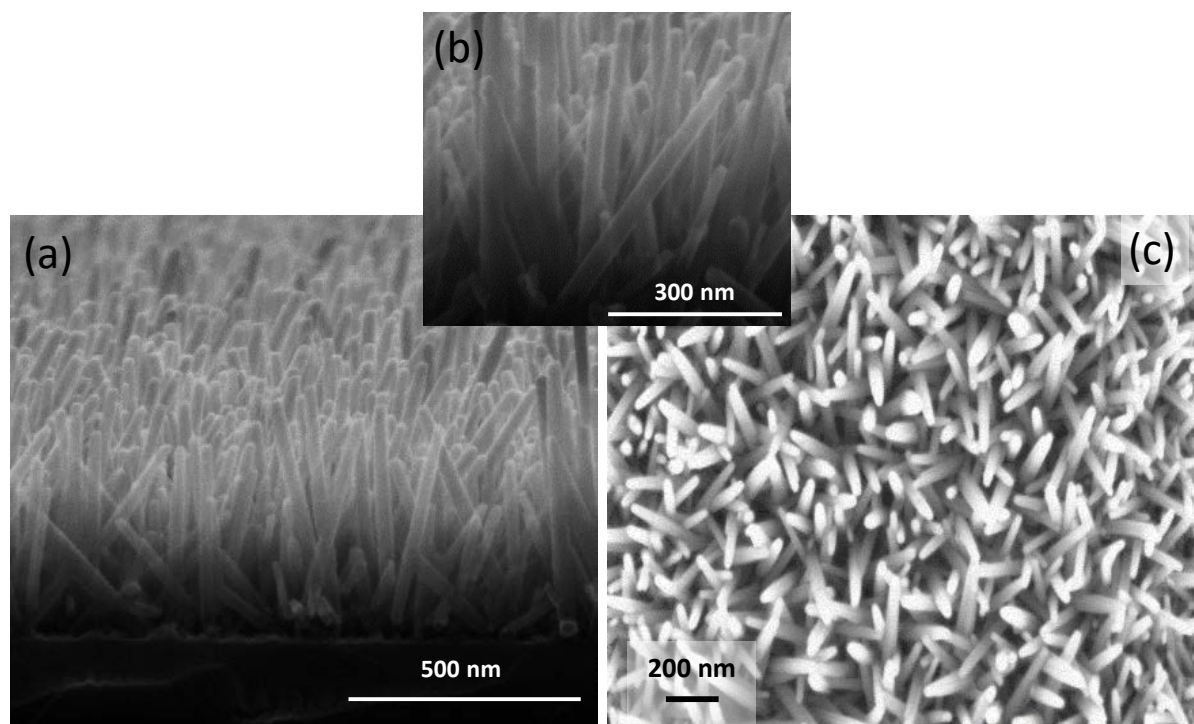


Figure 79 : Clichés MEB de NFs de ZnO seuls réalisés (a) et (b) en coupe, (c) en vue de dessus

²⁴⁵ Pradal, N., Chadeyron, G., Potdevin, A., Deschamps, J., and Mahiou, R. (2013). Elaboration and Optimization of Ce-Doped Y3Al5O12 Nanopowder Dispersions. *Journal of the European Ceramic Society* 33, 1935–1945.

Ceci nous fournit une gamme de diamètre cible pour les NPs broyées : leur taille doit être inférieure à 100 nm et idéalement inférieure à 50 nm et leur distribution de taille doit être la plus étroite possible. Ces caractéristiques devraient en effet permettre une imprégnation homogène et efficace des NFs de ZnO.

B. 2/ a) Optimisation des conditions de broyage

B. 2/ a) i. Etude par microscopie électronique (MEB et MET)

Contrairement à d'autres luminophores tels que $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ par exemple²⁴⁶, la matrice YAG :Ce est peu sensible à l'humidité ce qui nous permet de réaliser le broyage dans un solvant, conduisant ainsi directement à des suspensions de NPs utilisables pour l'imprégnation des NFs de ZnO.

Le broyeur utilisé (Emax de Retsch) permet d'atteindre des tailles nanométriques à partir de poudres micrométriques. Les billes sphériques de broyage utilisées sont en ZrO_2 . Leur qualité a été choisie afin de limiter les risques de pollution du luminophore lors du broyage (pas de détérioration des billes). En jouant sur la *taille* de ces *billes* ainsi que sur la *durée du broyage*, il est possible de contrôler la taille des poudres obtenues après broyage ainsi que leur distribution de taille. D'autres paramètres peuvent également influencer la taille des particules après broyage. Nous pouvons citer par exemple :

- la vitesse de rotation du mélange à broyer ;
- le volume de remplissage du bol de mixage ;
- l'ajout d'additifs à la formulation luminophore + solvant.

Parmi les additifs de broyage les plus communément utilisés lors du broyage d'oxydes (carbonate de calcium CaCO_3 , sulfate de baryum BaSO_4 ,...) on trouve par exemple les surfactants, les polymères neutres ou chargés. L'utilisation de ces additifs doit se faire dans les proportions faibles de manière à améliorer le broyage tout en le rendant économiquement intéressant²⁴⁷.

Afin d'éviter toute contamination du luminophore ou d'ajouter des composés organiques susceptibles de se détériorer avec le temps, nous avons choisi de travailler sans ajout d'additif. En effet, dans le cadre de cette thèse, nous ne nous sommes intéressés qu'aux deux premiers paramètres mentionnés ci-dessus : la taille des billes de broyage et la durée de broyage. Ces paramètres ont été optimisés de façon à obtenir des suspensions de NPs offrant une distribution de taille étroite et dont le diamètre moyen permette une imprégnation correcte des NFs de ZnO (diamètre idéalement inférieur à 50 nm).

La poudre de YAG : Ce^{3+} commerciale utilisée (Phosphor Technology QMK/F-U) est caractérisée par des particules microniques ou sub-microniques bien facettées formant des agrégats pouvant atteindre plusieurs dizaines de microns comme illustré par le cliché MEB de la Figure 80.

²⁴⁶ Rojas-Hernandez, R.E., Rubio-Marcos, F., Enríquez, E., De La Rubia, M.A., and Fernandez, J.F. (2015). A low-energy milling approach to reduce particle size maintains the luminescence of strontium aluminates. RSC Adv. 5, 42559–42567.

²⁴⁷ Ouattara, S. (2010). Nanobroyage d'actifs organiques en suspensions concentrées dans un broyeur à billes agité. PhD Thesis. UNIVERSITÉ DE TOULOUSE.

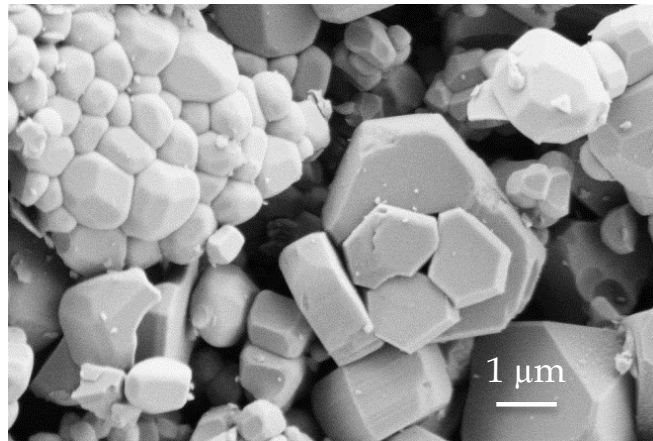


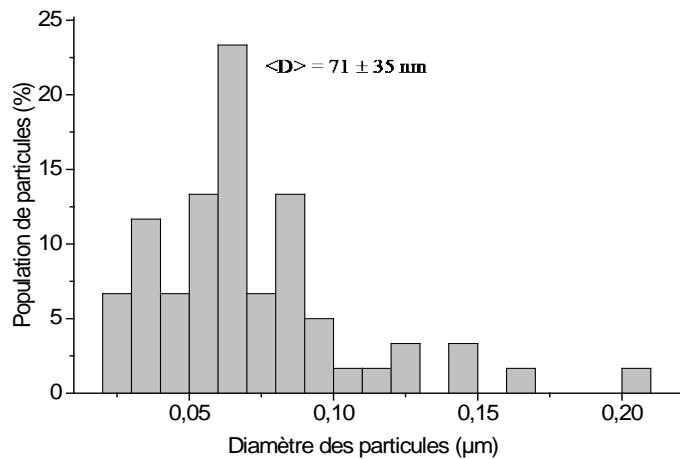
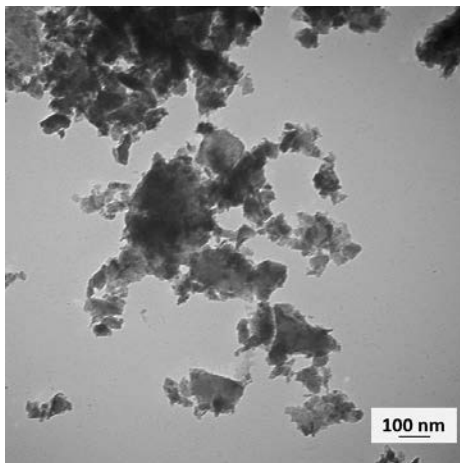
Figure 80 : Cliché MEB de la poudre YAG :Ce³⁺ commerciale avant broyage.

Deux tailles de billes de ZrO₂ ont été utilisées (0,1 et 0,5 mm) et la durée de broyage a varié entre 15 et 45 minutes tandis que la vitesse de rotation des bols a été maintenue à 1800 tr.min⁻¹ (vitesse de rotation maximale autorisée pour l'appareil). Pour chaque broyage, la poudre commerciale a été mélangée avec de l'éthanol absolu selon un protocole défini au sein du groupe ML (les ratios massique et volumique (poudre/billes) sont constants pour tous les essais de broyage) et en contrôlant avec précision le taux de remplissage du bol de mélange (le volume de remplissage (billes, liquide, vide) est de (1/3,1/3,1/3)). A la fin de l'étape de broyage, le luminophore est soigneusement séparé des billes grâce à un tamis adapté à leur taille (par exemple 350 μm pour les billes de 0,5 mm) et les billes sont lavées avec de l'éthanol absolu. Afin de procéder à certaines analyses, une petite partie de chaque suspension est séchée dans une étuve à 80°C durant une nuit tandis que le reste des suspensions est conservé dans des flacons hermétiques à température ambiante et à l'abri de la lumière.

Intéressons-nous tout d'abord à l'influence du diamètre des billes de broyage utilisées sur la taille et la distribution de taille des particules obtenues. Pour ce faire, une étude par microscopie électronique en transmission (MET) a été réalisée sur les poudres broyées pendant 30 minutes, soit avec les billes de 0,5 mm de diamètre, soit avec les billes de 0,1 mm de diamètre. Dans tous les cas, le bol de mélange était rempli à 70% de son volume total. Les clichés MET correspondants sont présentés sur la Figure 81.

D'après ces clichés, on peut remarquer que, dans les deux cas, on aboutit à des particules de YAG : Ce³⁺ nanométriques. Leur taille diminue quand le diamètre des billes diminue pour un même temps de broyage, comme l'attestent les distributions de taille enregistrées. Avec des billes de 0,5 mm de diamètre (Figure 81(a)), la suspension est constituée de particules de formes irrégulières formant des agrégats de plusieurs centaines de nanomètres. La taille moyenne des particules individuelles est de l'ordre de 70 nm avec une distribution de taille relativement large. En utilisant des billes plus petites de 0,1 mm de diamètre (Figure 81(b)), la suspension est majoritairement formée de nanoparticules d'environ 50 nm de diamètre et l'on peut noter une distribution de taille plus étroite. Ces particules de YAG :Ce présentent donc une taille moyenne potentiellement compatible avec l'espacement entre les NFs.

(a) Billes de 0,5 mm



(b) Billes de 0,1 mm

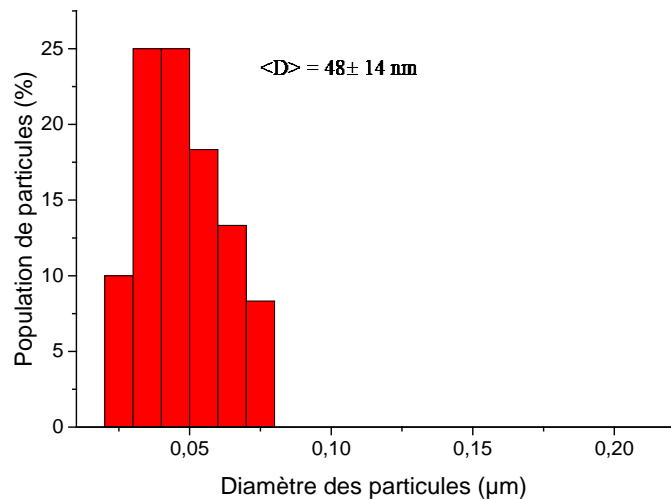
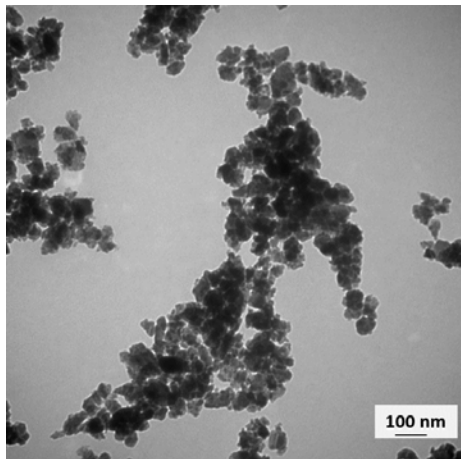


Figure 81 : Clichés MET du YAG :Ce³⁺ broyé pendant 30 min avec des billes de (a) 0,5 mm ou (b) 0,1 mm de diamètre (X10000) et distributions de taille correspondantes.

Pour optimiser encore les conditions de broyage, nous avons étudié l'influence de la durée de broyage sur la taille des particules obtenues. Le broyage du YAG : Ce a été effectué dans les conditions précédemment citées (1800 tr.min⁻¹, 70% volumique de remplissage du bol) avec une taille de billes de 0,1 mm car ce diamètre conduit à des distributions de taille plus étroites comme nous venons de le voir. Sur un même échantillon, des prélèvements ont été réalisés après des durées de broyage déterminées et les suspensions prélevées ont été caractérisées par MET. Les clichés enregistrés ainsi que les distributions de taille des particules mesurées sur ces clichés sont présentés à la Figure 82.

Ces clichés et les distributions de taille associées montrent que la taille des particules de YAG: Ce diminue quand la durée de broyage augmente. En effet, les NPs obtenues sont caractérisées par des tailles moyennes de 62±16 nm, 48±14 nm, et 41±12 nm après 15, 30 et 45 min de broyage respectivement. De plus, les distributions sont de plus en plus étroites.

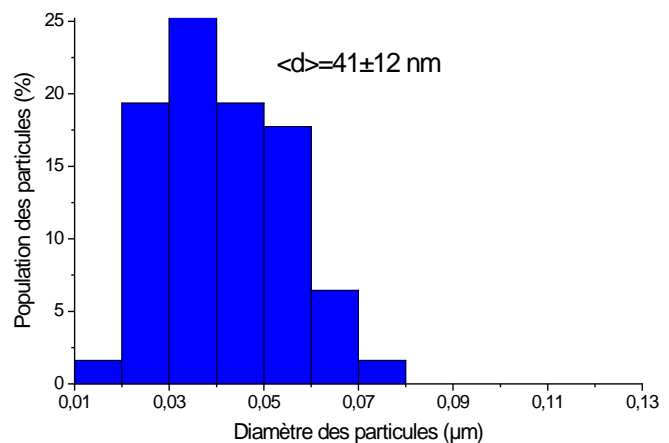
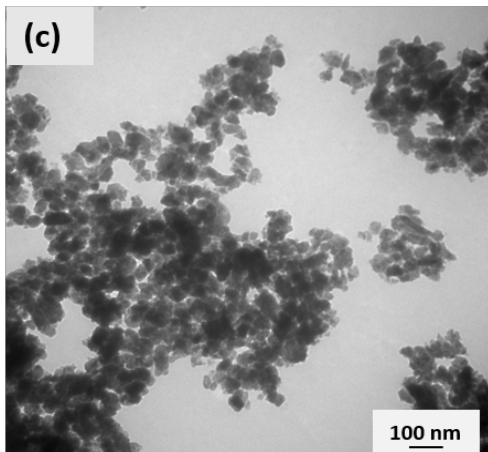
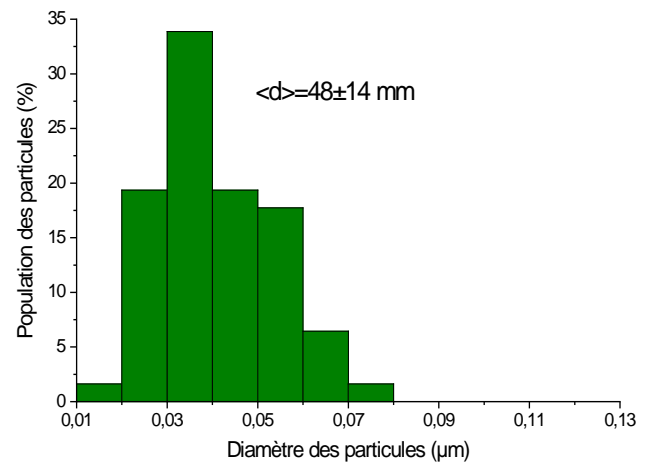
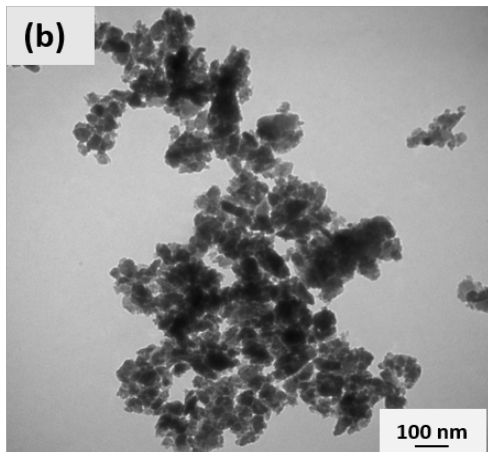
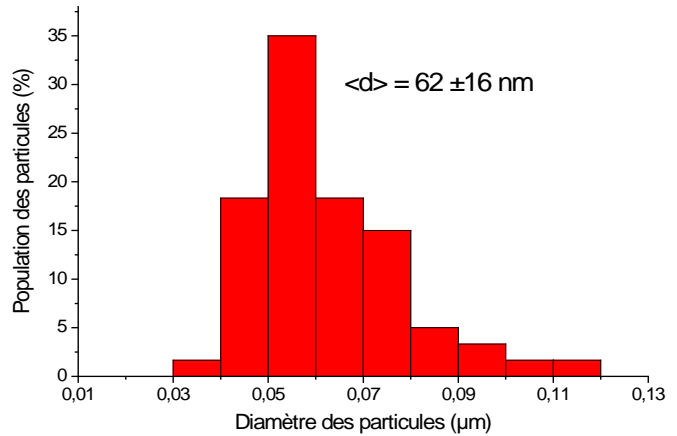
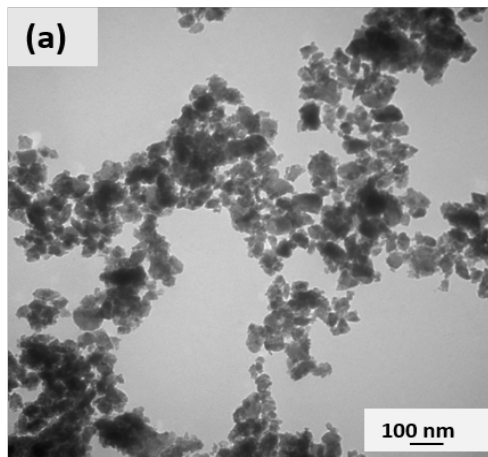


Figure 82 : Clichés MET des poudres de YAG:Ce broyé en suspension dans l'éthanol (taille des billes de broyage =0,1 mm) après différents temps de broyage (a) 15 min (b) 30 min (c) 45min et distributions de taille correspondantes.

L'étude des différents clichés MET nous a permis de tracer l'évolution de la taille moyenne des particules de YAG:Ce issues du broyage dans les différentes conditions évoquées précédemment (Figure 83) et de situer cette taille par rapport à la zone cible définie d'après l'étude MEB des NFs de ZnO (Figure 79). Cette figure récapitulative présente également l'écart-type de cette taille moyenne : cet écart-type diminue fortement quand les billes utilisées sont de plus petit diamètre.

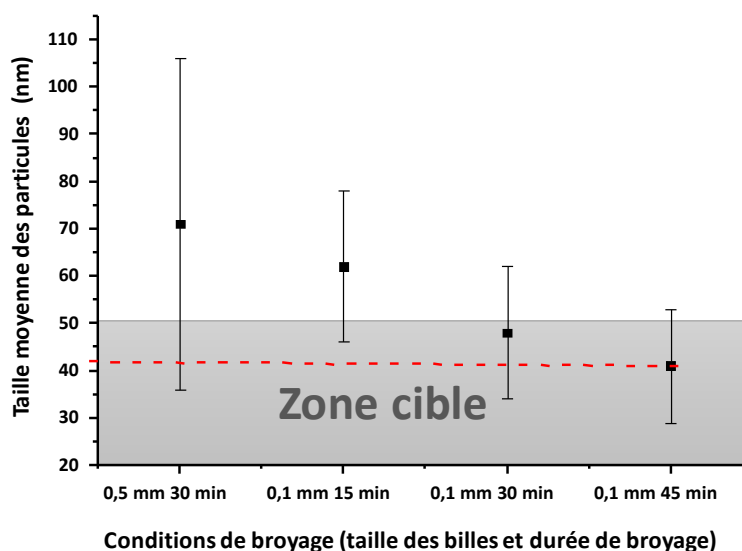


Figure 83 : Evolution de la taille des particules du YAG :Ce après broyage en fonction de la taille des billes et du temps de broyage.

En résumé, les résultats de l'étude morphologique des poudres broyées indiquent qu'un broyage d'une durée minimale de 30 minutes avec des billes de 0,1 mm est nécessaire pour obtenir des particules dont la taille et la distribution de taille soient compatibles avec une imprégnation efficace des NFs de ZnO dont l'espacement moyen est compris entre 50 et 150 nm.

A ce stade, nous avons évalué la concentration massique des suspensions de NPs issues du broyage. Pour ce faire, nous avons pesé le résidu sec obtenu après séchage à 100°C pendant 12H d'un volume connu de suspension. Cette opération a été répétée sur différents échantillons et nous avons déterminé des concentrations massiques élevées, de l'ordre de 1000 g/L.

B. 2/ a) ii. Etude des suspensions par zétamétrie

Après avoir étudié les suspensions obtenues par MET, nous avons également analysé leur stabilité par zétamétrie (mesure du potentiel zêta ainsi que de la taille des particules par Diffusion Dynamique de la Lumière DDL – voir principe en annexes). D'une part, l'obtention de revêtements luminescents homogènes nécessite une suspension colloïdale de nanoluminophores bien dispersés. D'autre part, la stabilisation d'une suspension est une étape clé pour maîtriser ses performances sur le long terme car les nanoparticules en suspension ont tendance à s'agglomérer lors du stockage et à former des agrégats de tailles micrométriques. La valeur du potentiel zêta, indiquant la charge électrique à la surface des particules, donne une indication de la stabilité du système colloïdal. En effet, la dispersion et la stabilité dans le temps d'une suspension ou d'une émulsion sont régies par un équilibre entre les forces attractives de Van Der Waals et les forces électrostatiques répulsives. Il est souvent considéré que, plus le potentiel zêta est élevé en valeur absolue, plus on se rapproche des conditions de stabilité des dispersions et

inversement, plus le potentiel zêta est faible, plus on tend vers l'agrégation des particules²⁴⁸. Une valeur typique du potentiel zêta de $\pm 30\text{mV}$ est représentative d'une suspension stable (cf. résultats présentés au chapitre III, page 113).

Ces mesures de potentiel ζ /DDL avaient un double objectif : confirmer ou infirmer notre choix concernant les meilleures conditions de broyage et vérifier que les suspensions de NPs de YAG :Ce obtenues étaient suffisamment homogènes et stables pour une imprégnation optimale des NFs en évitant les phénomènes d'agrégation des NPs.

Comme au chapitre III, nous avons utilisé les ultrasons comme outil de dispersion des NPs dans l'éthanol. En effet, une simple agitation mécanique, bien que souvent utilisée pour améliorer l'homogénéité des suspensions ne suffit pas à fragmenter les éventuels agrégats. Comme mentionné précédemment, les concentrations massiques des suspensions issues directement du broyage ont été déterminées à 1000g/L ce qui est beaucoup trop concentré à la fois pour des études de zétamétrie et pour prétendre à une imprégnation entre les NFs de ZnO. Nous avons donc fixé de manière arbitraire la concentration massique de référence à 10 g/L comme concentration utilisée pour la caractérisation par zétamétrie. Les suspensions mères issues directement du broyage ont été diluées 100 fois avant de mettre en œuvre les US et de réaliser les mesures de taille et de potentiel ζ . A cette étape comme à l'étape de broyage humide, aucun dispersant n'a été ajouté pour éviter tout vieillissement de la suspension lié à la dégradation de cet additif.

En premier lieu, les suspensions obtenues aux différentes conditions de broyage (taille de billes utilisées et durées de broyage) puis diluées ont été mises dans un bain à ultrasons pendant 15 min. Les mesures faites suite à cette étape ont montré que le bain à ultrasons n'était pas assez efficace pour désagréger les amas de NPs de YAG :Ce. C'est pourquoi les suspensions ont ensuite été sonifiées à l'aide d'une sonde de sonification (« doigt à ultrasons » - VIBRA-CELL 130 W-réf 75185). Les essais ont été réalisés sur de petits volumes (quelques mL) pour lesquels la taille de la sonde a été choisie de manière adéquate.

Une première série d'essais en faisant varier le temps et l'intensité de la sonde à ultrasons a permis de fixer les conditions optimales de la sonification à 30 s avec une puissance (amplitude) à 40% de la puissance maximale de la sonde. En dessous de cette durée et de cette puissance, les agrégats sont moins bien éliminés et pour des durées et puissances supérieures nous avons observé, soit très peu de changements, soit un phénomène de réagrégation des NPs. Cette agrégation a été observée visuellement puisque, après traitement aux US, la solution contient des particules au fond du pilulier.

Une fois ces paramètres optimisés, nous avons réalisé des essais à la fois sur des suspensions de NPs de YAG :Ce issues directement du broyage humide puis diluées et sur des suspensions obtenues à

²⁴⁸ Lu, G.W., and Gao, P. (2010). CHAPTER 3 - Emulsions and Microemulsions for Topical and Transdermal Drug Delivery. In Handbook of Non-Invasive Drug Delivery Systems, V.S. Kulkarni, ed. (Boston: William Andrew Publishing), pp. 59–94.

partir des nanopoudres de YAG :Ce broyées, séchées et redispersées dans l'éthanol. Les essais réalisés sur ces dernières ont montré qu'il était difficile d'obtenir une suspension stable à partir de nanopoudres même après plusieurs cycles d'US ; la floculation y est en effet rapide ce qui représente un obstacle majeur pour leur imprégnation entre les NFs de ZnO. Nous nous sommes donc uniquement orientés vers l'utilisation de suspensions directement issues du broyage puis diluées.

Pour illustrer le bénéfice apporté par l'utilisation des US, nous avons superposé dans la Figure 84 les distributions de taille avant et après traitement avec la sonde à ultrasons sur une suspension issue d'un broyage avec des billes de 0,1 mm de diamètre pendant 45 min. Après US, on voit clairement une diminution de la taille moyenne des particules (on passe d'environ 700 nm à 140 nm) mais également une distribution de taille plus étroite. Le potentiel Zêta de la suspension a quant à lui augmenté, passant de 0 mV environ à 20 mV après US. Cela implique que le degré de répulsion entre deux particules/agrégats adjacent(e)s a augmenté. Bien que ce potentiel soit limite pour considérer les suspensions comme très stables, ces dernières se révèlent homogènes et ne présentent pas de sédimentation au cours des premiers jours. Ces conditions de broyage/dispersion nous ont donc permis d'obtenir des suspensions suffisamment stables pour être utilisées lors de l'imprégnation des NFs, étape que nous verrons dans la partie 3.C.2/ de ce chapitre.

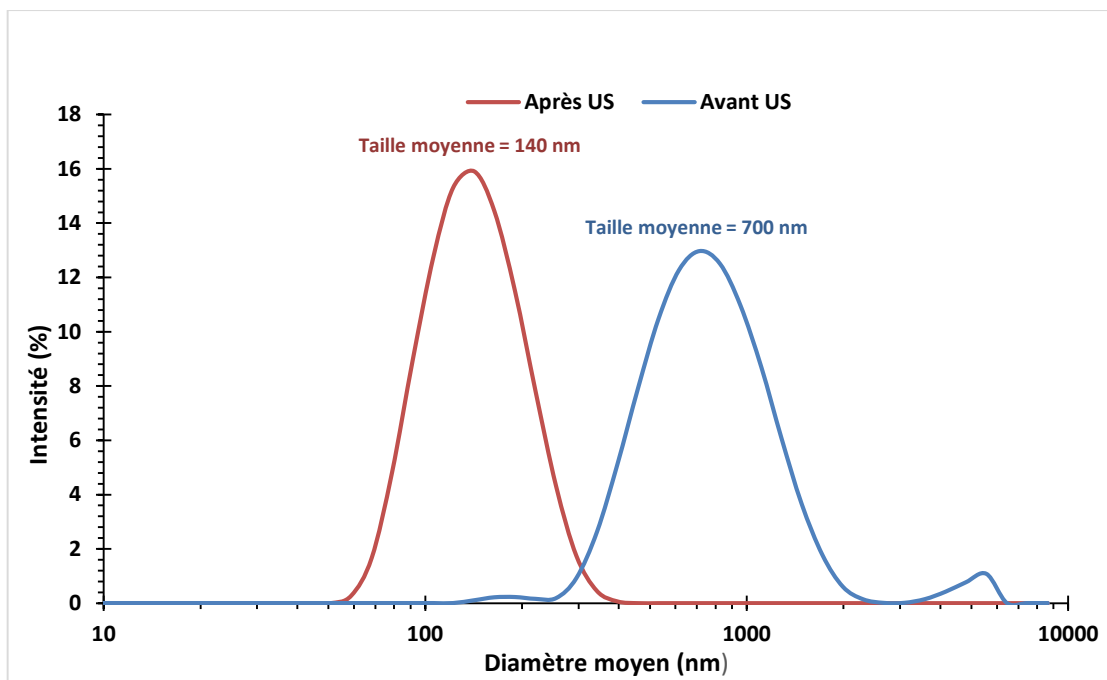


Figure 84 : Distribution en intensité de la taille des particules de YAG :Ce issues du broyage humide du YAG commercial avec des billes de 0,1 mm pendant 45 min.

Le broyage pendant 45 min avec des billes de 0,1 mm de diamètre permet donc d'obtenir des NPs d'une taille moyenne de l'ordre de 140 nm avec un potentiel Zêta de 20 mV. Ces résultats ne sont pas tout à fait en accord avec ceux présentés par analyse MET (41 ± 12 nm) puisque, dans le cas de la DDL, on a mesuré la taille des agrégats constitués de quelques NPs individuelles et non la taille de la particule unitaire. Afin de diminuer davantage la taille des agrégats en suspension dans l'éthanol, nous avons

ajouté une ultrasonification avec la sonde à ultrasons pendant 15 s avec une intensité de 40%. Les mesures réalisées à la suite de cette étape de sonification supplémentaire montrent que celle-ci n'apporte quasiment aucun bénéfice en termes de taille. En termes de stabilité des suspensions, elle peut même entraîner une diminution de la valeur absolue du potentiel ζ ce qui correspond à une suspension moins stable.

En conclusion, une étape de dispersion *via* la sonde ultrasonique de 30 s à 40% d'amplitude est suffisante pour obtenir des nanoparticules stables dans l'éthanol absolu et dont la taille est en adéquation avec l'écartement entre les NFs de ZnO.

Les propriétés structurales et optiques des poudres broyées ont également été étudiées et sont détaillées dans la partie suivante.

B. 2/ b) Caractérisations structurales et optiques

B. 2/ b) i. DRX

L'influence des conditions de broyage sur les propriétés structurales de la poudre YAG :Ce a été suivie par DRX. Dans un premier temps, le diffractogramme de rayons X de la poudre YAG :Ce³⁺ commerciale a été enregistré. Présenté à la Figure 85, il montre que les pics de diffraction les plus intenses correspondent à la phase YAG. D'autres pics d'intensité plus faible marqués par un astérisque correspondent à une phase parasite que nous n'avons pas réussi à identifier. Il ne s'agit pas d'une autre phase du système Y₂O₃-Al₂O₃ (YAlO₃, Y₄Al₂O₉) ni des oxydes simples Y₂O₃ ou Al₂O₃ dont la présence serait synonyme de réaction incomplète. Il est fort possible que cette phase soit en lien avec un fondant utilisé lors de la synthèse du luminophore commercial. En effet, dans l'industrie, les luminophores sont généralement synthétisés par voie solide à haute température (céramisation) et l'utilisation d'un fondant de type BaF₂ par exemple permet l'amélioration de la cristallinité de la poudre à une température donnée.

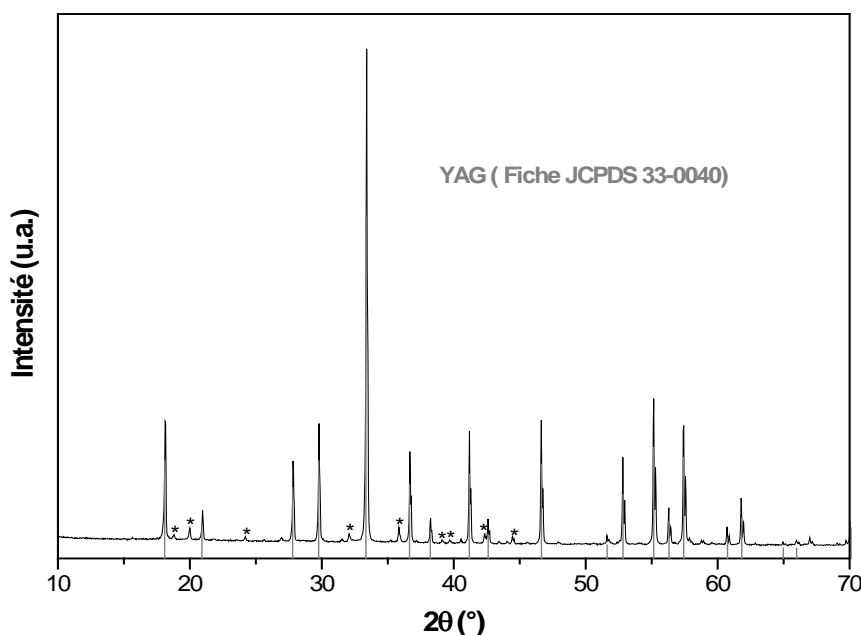


Figure 85 : Diffractogramme de rayons X de la poudre YAG : Ce commerciale.

La poudre commerciale est caractérisée par des pics de diffraction très intenses et très étroits ce qui témoigne à la fois d'une grande cristallinité et d'un faible taux de contraintes résiduelles (responsables de l'élargissement des pics de diffraction – théorie de Williamson-Hall)²⁴⁹. On peut également imaginer que le protocole de synthèse utilisé (voie solide haute température) a conduit à des tailles de cristallites importantes ce qui contribue à l'étroitesse des pics de diffraction.

La Figure 86 présente les diffractogrammes de rayons X enregistrés pour les deux tailles de billes utilisées (0,5 mm et 0,1 mm) et pour les différents temps de broyage. Après broyage, on note une diminution significative de l'intensité des pics, cette diminution étant d'autant plus forte que les billes sont petites. Elle témoigne d'une amorphisation des poudres broyées²⁴⁹. Pour les billes de 0,1 mm, la durée du broyage ne semble pas avoir un impact significatif sur l'intensité des pics de diffraction. De plus, on note un élargissement des pics mis en évidence sur la Figure 87, sans doute lié à une augmentation du taux de contraintes résiduelles et à une diminution de la taille des cristallites. Ces phénomènes (diminution de l'intensité des pics associée à leur élargissement) sont bien connus pour accompagner les étapes de broyage et ont été observés sur différentes céramiques : Al_2O_3 ²⁵⁰, Si_3N_4 ²⁵¹ ou

²⁴⁹ Ungár, T., Ott, S., Sanders, P.G., Borbély, A., and Weertman, J.R. (1998). Dislocations, grain size and planar faults in nanostructured copper determined by high resolution X-ray diffraction and a new procedure of peak profile analysis. *Acta Materialia* 46, 3693–3699.

²⁵⁰ Ekström, T., Chatfield, C., Wruss, W., and Maly-Schreiber, M. (1985). The use of X-ray diffraction peak-broadening analysis to characterize ground Al_2O_3 powders. *Journal of Materials Science* 20, 1266–1274.

²⁵¹ Lönnberg, B. (1994). Characterization of milled Si_3N_4 powder using X-ray peak broadening and surface area analysis. *Journal of Materials Science* 29, 3224–3230.

encore des luminophores tels que $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} ²⁴⁶ ou $\text{SrS}:\text{Ce}^{3+}$ ²⁵². Il est à noter que très peu d'études rapportent l'approche top-down que nous avons envisagée en partant directement d'un luminophore commercial²⁴⁶.

On peut également ajouter qu'aucune trace de ZrO_2 ou toute phase liée aux billes de broyage n'est observée ce qui témoigne de la bonne qualité de ces dernières qui n'ont pas pollué le luminophore durant le broyage.

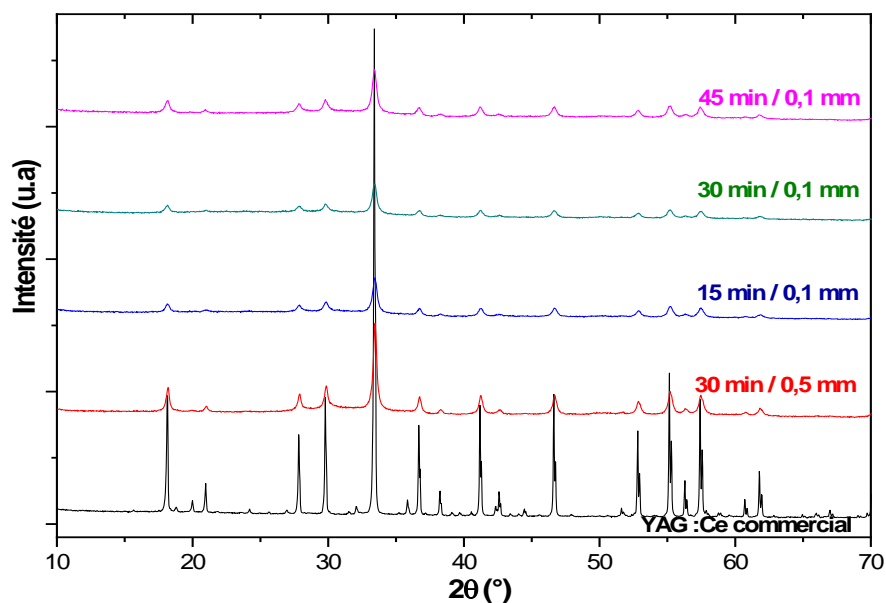


Figure 86 : Diffractogrammes de rayons X des nanopoudres de YAG : Ce³⁺ en fonction des conditions de broyage.

²⁵² Mishra, S., Khare, A., Tiwari, S., and Kshatri, D.S. (2017). Diminution in photoluminescent intensity of SrS: Ce³⁺ phosphor due to increased milling time. Journal of Alloys and Compounds 695, 1956–1965.

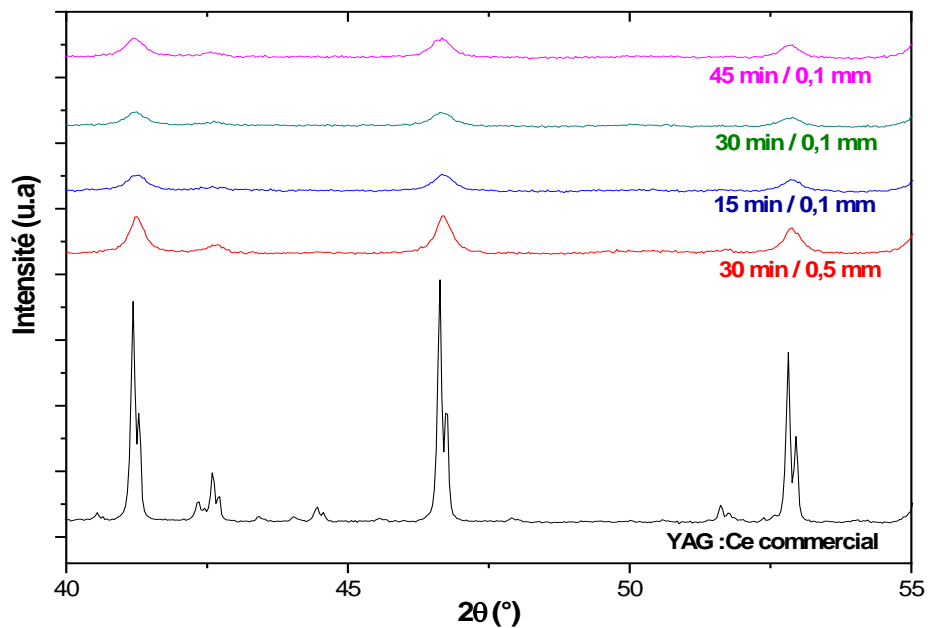


Figure 87 : Mise en évidence de l'élargissement des pics de diffraction après broyage.

En conclusion de cette étude DRX, la phase YAG a été conservée après broyage mais les poudres présentent une cristallinité plus faible et un fort taux de contrainte ce qui a des conséquences sur leurs performances optiques comme nous allons le voir dans la partie suivante.

B. 2/ b) ii. Photoluminescence

Nous avons déterminé l'évolution des rendements quantiques de photoluminescence externes (ou absolus) EQY des poudres broyées et nous les avons comparés à ceux de la poudre commerciale non broyée. Pour ce faire, nous avons employé la sphère d'intégration précédemment présentée (voir description du dispositif en annexes). L'absorbance et les rendements quantiques de photoluminescence interne IQY et externe de la poudre YAG :Ce³⁺ commerciale sont représentés à la Figure 88 tandis que la Figure 89 représente l'évolution des rendements quantiques externes des poudres initiales et broyées dans différentes conditions.

Comme expliqué précédemment, le EQY a été calculé en multipliant le IQY par l'absorbance du matériau. Si l'on s'intéresse aux courbes représentant les rendements quantiques, on observe les deux bandes localisées aux alentours de 340 nm et 460 nm précédemment identifiées comme associées aux transitions énergétiques du niveau ²F_{5/2} des ions Ce³⁺ vers les niveaux excités 5d (voir Figure 74 page 137). Le maximum de rendement quantique externe est obtenu pour une longueur d'onde de 457 nm (EQY = 68%) qui correspond à la longueur d'onde d'émission d'une LED bleue commerciale.

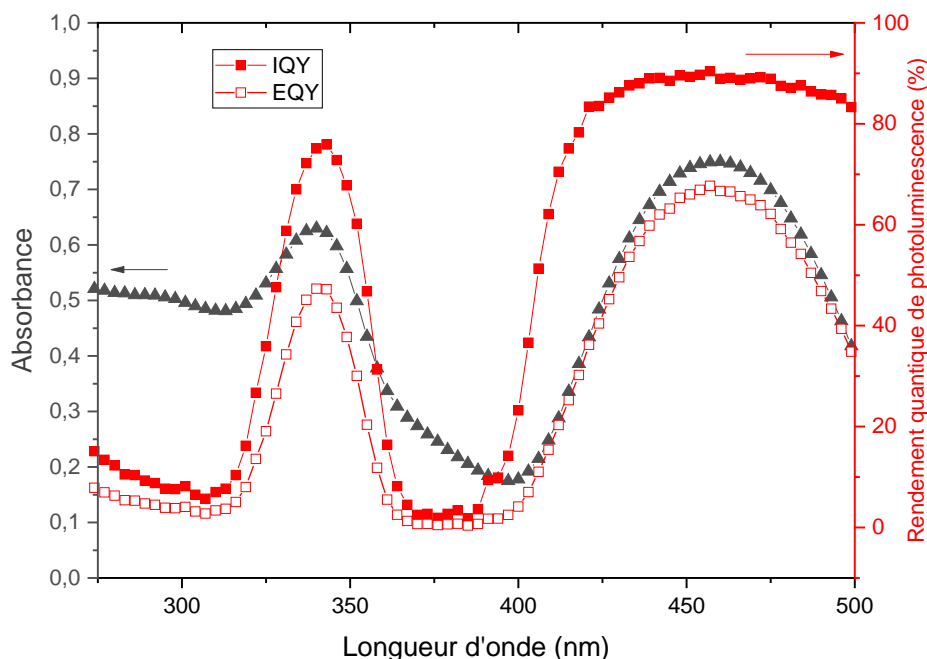


Figure 88 : Evolution de l'absorbance, des rendements quantiques interne et externe de la poudre commerciale non broyée en fonction de la longueur d'onde d'excitation.

Si l'on s'intéresse à la Figure 89, on remarque que les poudres broyées présentent globalement le même profil spectral que la poudre commerciale : on observe des maxima de rendement quantiques dans les zones mentionnées précédemment (vers 340 et 460 nm). On remarque que l'intensité de ces signaux diminue fortement après broyage. On passe en effet d'un rendement quantique externe maximal de 68% à 457 nm pour la poudre non broyée à un rendement inférieur à 20% pour la poudre correspondant aux conditions de broyage les plus drastiques (45 min avec des billes de 0.1 mm). Cette diminution d'efficacité lumineuse est cohérente avec la littérature^{246,253} et avec les précédentes études menées au laboratoire. En effet, outre la diminution du caractère cristallin mise en évidence par la DRX, nous avons également augmenté le nombre de défauts de surface (lié au taux de contraintes résiduelles évoqué lors de l'analyse DRX) des particules. Ces défauts agissent comme des « quenchers » de luminescence ce qui conduit logiquement à une diminution du rendement quantique absolu^{246,253,254}.

Pour une même durée, une réduction du diamètre des billes conduit à une diminution significative du rendement quantique mise en évidence en comparant la Figure 89(b) et la Figure 89(d). Pour une même taille de billes, le rendement quantique évolue peu entre l'échantillon broyé pendant 15 min (Figure 89(c) – EQY= 23%) et l'échantillon broyé 45 min (Figure 89(e) – EQY= 19%). Après 45 min, le rendement obtenu reste correct pour travailler avec les poudres broyées et réaliser les combinaisons

²⁵³ Mishra, S., Khare, A., Tiwari, S., and Kshatri, D.S. (2017). Diminution in photoluminescent intensity of SrS: Ce³⁺ phosphor due to increased milling time. *Journal of Alloys and Compounds* 695, 1956–1965.

²⁵⁴ Abrams, B.L., and Holloway, P.H. (2004). Role of the Surface in Luminescent Processes. *Chemical Reviews* 104, 5783–5802.

NFs ZnO + YAG :Ce broyé pour lesquelles les performances optiques seront suffisantes pour analyser les propriétés de luminescence.

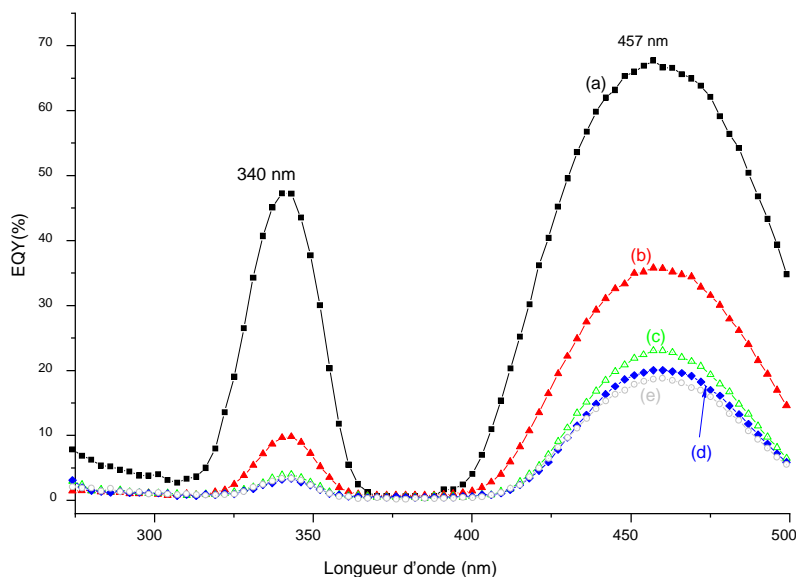


Figure 89 : Evolution des rendements quantiques absolus des poudres YAG :Ce³⁺ avant (a) et après broyage dans différentes conditions taille des billes/durée : (b) 0,5 mm/30 min, (c) 0,1 mm/15 min, (d) 0,1 mm/30 min and (e) 0,1 mm/45 min.

Notons toutefois qu'il est possible d'améliorer significativement le rendement quantique des poudres broyées en réalisant une fonctionnalisation de surface²⁵⁵. Dans un souci de gain de temps et du fait que cet aspect n'était pas au cœur de cette thèse, nous avons considéré les propriétés de luminescence des poudres broyées comme étant suffisantes pour établir une preuve de concept sur l'association NFs ZnO + NPs YAG :Ce³⁺.

Comme précédemment pour la poudre sol-gel, nous avons également enregistré les spectres d'émission sous une excitation à 457 nm de la poudre commerciale non broyée et des poudres nanométriques obtenues par broyage. Certains des spectres obtenus sont rassemblés à la Figure 90.

Ces échantillons présentent tous le même profil spectral caractérisé par une large bande asymétrique qui s'étale de 475 à 700 nm et dont le maximum se situe aux alentours de 550 nm. Comme vu précédemment, cette bande correspond aux transitions $^2D_{3/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ et $^2D_{3/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ de l'ion Ce³⁺ au sein de la matrice YAG. Un léger décalage du maximum d'intensité vers les courtes longueurs d'onde est observé si l'on compare la poudre initiale, dont le maximum d'émission est autour de 550 nm et les poudres broyées, dont l'émission est maximale autour de 545 nm. Ce décalage vers le bleu a déjà été observé dans la littérature²⁵⁶ et attribué au confinement quantique et à l'influence de l'état de surface des particules broyées.

²⁵⁵ Aboulaich, A., Chadeyron, G., and Mahiou, R. (2018). Procédé de fabrication de particules photoluminescentes.

²⁵⁶ Terraschke, H., and Wickleder, C. (2015). UV, Blue, Green, Yellow, Red, and Small: Newest Developments on Eu²⁺-Doped Nanophosphors. *Chem. Rev.* 115, 11352–11378.

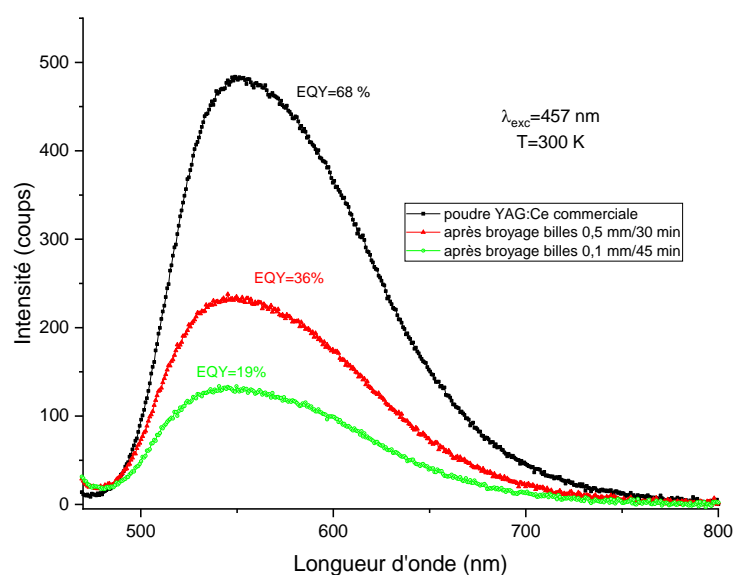


Figure 90 : Spectres d'émission des poudres YAG :Ce³⁺ issues du broyage humide sous excitation bleue ($\lambda_{exc}=457$ nm).

Nous avons opté pour les conditions de broyage qui nous semblaient conduire au meilleur compromis taille des particules/performances optiques : une taille de billes de 0,1 mm et une durée de broyage de 45 min. Les particules de YAG :Ce³⁺ résultantes, caractérisées par un diamètre moyen de 41 nm, présentent en effet des caractéristiques morphologiques garantissant une imprégnation efficace entre les NFs de ZnO. Des temps de broyage plus longs n'ont pas été considérés car ils auraient résulté en des poudres encore moins performantes et dont la taille n'aurait pas été significativement plus faible que 41 nm.

3. Elaboration des composites YAG :Ce/ZnO dans le cadre de la stratégie A

La stratégie A consiste à imprégner les revêtements ou les réseaux de NFs de ZnO soit avec le sol précurseur de YAG :Ce³⁺ (voie sol-gel), soit avec les suspensions de YAG :Ce broyé. Dans les deux cas, deux méthodes d'imprégnation ont été envisagées : le spin-coating et le drop-casting appelé aussi « méthode de la goutte étalée » qui consiste à déposer sur l'échantillon immobile un volume V de la solution d'imprégnation et à laisser le solvant s'évaporer naturellement à température ambiante pendant une dizaine de minutes (car nous travaillons avec des alcools à bas point d'ébullition).

C.1/ Tests avec le sol²⁵⁷

Lors de deux stages de M2 réalisés en partenariat entre le LMGP et l'ICCF, différents paramètres d'imprégnation des revêtements de NFs de ZnO avec un sol précurseur de YAG :Ce³⁺ ont été étudiés.

²⁵⁷ Les résultats présentés brièvement ici sont extraits des travaux de M2 Recherche de Mme O. THILI – LMGP – janvier-juillet 2017 et ont conditionné certains choix stratégiques opérés lors des présents travaux de thèse.

Parmi ces paramètres, on peut citer le taux de dilution du sol dans l'isopropanol anhydre, le nombre d'imprégnations ainsi que la température de recuit après imprégnation pour les deux techniques (drop-casting et spin-coating). Cette procédure nécessite un traitement thermique post-imprégnation afin de faire cristalliser la matrice YAG :Ce. D'après de précédentes études menées au sein du groupe ML, une température minimale de 800°C doit être utilisée afin de conduire à la matrice YAG cristallisée.

Les tests d'imprégnation par drop-casting ont montré que :

➤ L'uniformité des revêtements composites YAG :Ce³⁺ / NFs de ZnO augmente en augmentant le taux de dilution du sol YAG :Ce³⁺ (dilution supérieure à 4 fois) mais la quantité de sol imprégné diminue du fait d'une concentration réduite du sol (Figure 91 (a)). Par conséquent, on aboutit à une luminescence insuffisante. En contrepartie, si on imprègne avec un sol concentré, ce dernier se dépose préférentiellement en surface des NFs de ZnO et conduit à la formation d'une "croûte" de surface (Figure 91 (b)). Dans ce cas, l'effet antenne recherché des NFs de ZnO n'existe plus.

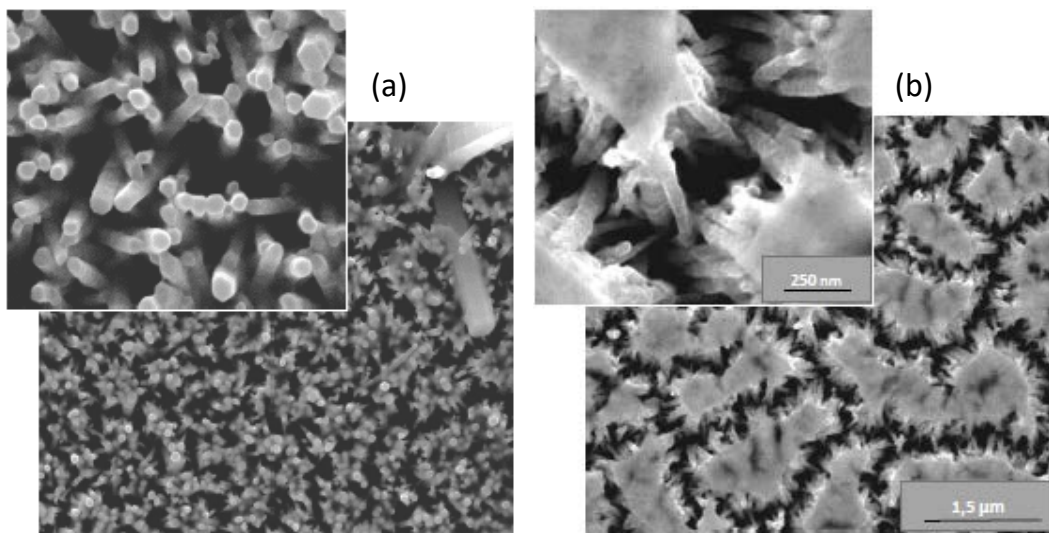
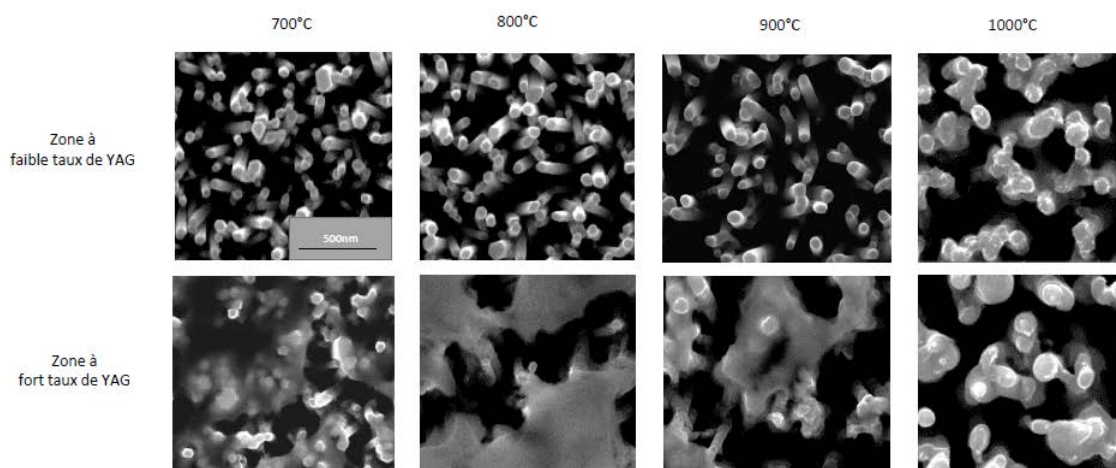


Figure 91 : Images MEB de composites NFs ZnO/YAG :Ce obtenus après imprégnation avec un sol en utilisant des taux de dilution différents : (a) dilution par 8 et (b) sans dilution. Les échelles sont identiques entre les images principales ou inserts (a) et (b). Le traitement thermique post-imprégnation a été de 800°C pendant 4h.

➤ La multi-imprégnation des NFs conduit à des revêtements inhomogènes même avec un taux de dilution élevé du sol. La Figure 92 illustre cette inhomogénéité par les images MEB d'échantillons réalisés avec 4 imprégnations par un sol précurseur de YAG :Ce³⁺ dilué 10 fois et post-traités thermiquement à différentes températures. Quel que soit l'échantillon, on a observé des zones à faible taux de YAG :Ce³⁺ et des zones à fort taux de YAG :Ce³⁺.

➤ Le traitement à 1000°C post-imprégnation semble améliorer l'uniformité des revêtements composites YAG :Ce³⁺ / NFs de ZnO comme le montre la Figure 92 où les zones à faible et fort taux de YAG :Ce³⁺ sont similaires mais cette température de traitement conduit également à une modification de l'aspect des NFs de ZnO. En effet, ils présentent à partir de cette température de post-calcination un aspect "fondu".



➤ **Figure 92 : Images MEB des échantillons imprégnés 4 fois avec un sol précurseur de YAG :Ce³⁺ dilué par 10 avec un recuit final à différentes températures.**

Ces tests d'imprégnation ont montré qu'il est difficile d'imprégner efficacement les NFs de ZnO par la technique de drop-casting et c'est la raison pour laquelle les travaux se sont dirigés vers l'imprégnation par spin-coating pour évaluer en quoi un étalement centrifuge du sol YAG :Ce³⁺ pourrait améliorer l'imprégnation. L'utilisation de la technique de spin-coating a conduit à des taux d'imprégnation très faibles pour une quantité de sol dilué similaire à celle déposée par drop-casting (100 µL). De plus, une croûte épaisse de YAG :Ce³⁺ apparaît si on procède à une imprégnation par un sol plus concentré suivie du traitement thermique nécessaire à la cristallisation de la phase YAG :Ce. Par conséquent, on perd la structuration voulue pour ces architectures.

Ces résultats préliminaires nous ont poussés à nous diriger, dans le cadre de cette thèse, vers l'imprégnation de nos NFs de ZnO (revêtements ou réseaux) par une suspension de NPs de YAG :Ce³⁺ déjà cristallisées issues du broyage humide de la matrice YAG :Ce commerciale. Pour rappel, nous avons choisi de broyer une poudre commerciale plutôt qu'une poudre sol-gel car la poudre commerciale présente un rendement quantique de base plus important que la poudre sol-gel calcinée à 1100°C, rendement qui, comme nous l'avons vu précédemment, diminue fortement après broyage.

C.2/ Imprégnations avec les suspensions de poudre broyée

Les imprégnations ont été réalisées avec les suspensions optimisées présentées à la partie B. 2/ a) à savoir des suspensions de NPs de YAG :Ce obtenues à la suite des étapes suivantes :

- Broyage dans l'éthanol de la poudre commerciale avec des billes de 0,1 mm pendant 45 minutes.
- Dilution des suspensions pour travailler avec des suspensions dont la concentration massique est soit de 10 g/L, soit de 20 g/L. La concentration massique optimale a ensuite été déterminée à l'issue de l'étape d'optimisation des conditions de dépôt, selon les résultats obtenus en termes d'homogénéité et de luminescence.
- Utilisation de la sonde à ultrasons pendant 30 s à 40% de sa puissance maximale.

C. 2/ a) Tests préliminaires : dépôts de la suspension de NPs de YAG :Ce sur verre

Pour cette étude, nous avons réalisé des tests préliminaires de dépôt sur des substrats en verre et en silicium afin d'adopter un protocole optimisé pour l'imprégnation des NPs de YAG :Ce dans les NFs de ZnO. Deux méthodes ont été envisagées comme dans le cas du sol : le drop-casting et le spin-coating.

Pour les tests préliminaires de dépôt par drop-casting, nous avons étudié l'influence de la distance entre micropipette et substrat pour un volume de suspension optimisée fixé à environ $10 \mu\text{L}/\text{cm}^2$ selon des travaux antérieurs réalisés dans le cadre des stages M2 mentionnés précédemment. Les distances étudiées ont été 1, 3, 5 et 10 cm. Quelle que soit la distance, les dépôts obtenus n'étaient pas très homogènes à l'œil. Nous avons donc rapidement abandonné cette procédure.

Nous nous sommes donc focalisés sur l'imprégnation par spin-coating qui a conduit à la réalisation de dépôts homogènes à l'œil. Nous avons étudié différents paramètres afin de définir les conditions optimales de dépôt : la concentration massique de la suspension de NPs de YAG :Ce, le nombre de couches déposées, la quantité de suspension déposée à chaque couche ainsi que la durée de séchage pour une vitesse de rotation fixée à 3000 rpm. L'ensemble des tests effectués est présenté dans le Tableau 5.

Tableau 5 : Tests préliminaires d'imprégnation de YAG:Ce seul en suspension issue des conditions de broyage optimisées.

Type d'échantillon	Durée de séchage	Nombre de dépôts	Concentration massique (g/L)	Quantité déposée ($\mu\text{L}/\text{cm}^2$)
Substrat en verre	30 s	1 dépôt	10 g/L	$33 \mu\text{L}/\text{cm}^2$
Substrat en verre	30 s	1 dépôt	10 g/L	$48 \mu\text{L}/\text{cm}^2$
Substrat en verre	1 min	10 dépôts	10 g/L	$33 \mu\text{L}/\text{cm}^2$
Substrat en verre	1 min	10 dépôts	10 g/L	$48 \mu\text{L}/\text{cm}^2$
Substrat en verre	1 min	10 dépôts	20 g/L	$48 \mu\text{L}/\text{cm}^2$
Substrat en silicium	1 min	10 dépôts	10 g/L	$33 \mu\text{L}/\text{cm}^2$
Substrat en silicium	1 min	10 dépôts	10 g/L	$48 \mu\text{L}/\text{cm}^2$
Substrat en silicium	1 min	10 dépôts	20 g/L	$33 \mu\text{L}/\text{cm}^2$
Substrat en silicium	1 min	10 dépôts	20 g/L	$48 \mu\text{L}/\text{cm}^2$

Les conditions optimales de dépôt ont été définies à la fois grâce à la qualité des couches « à l'œil nu » (homogénéité) mais également grâce à l'étude de leurs propriétés d'émission. Il faut en effet définir le meilleur compromis entre la simplicité du protocole d'obtention du revêtement (notamment le nombre de couches à déposer) et ses performances optiques. En premier lieu, la durée de séchage a été fixée à 1 min en se basant sur les résultats obtenus pour un dépôt de YAG :Ce sur verre.

➤ Photoluminescence des dépôts réalisés

Les spectres d'émission des différents échantillons ont donc été enregistrés à température ambiante sous excitation à 458 nm (dispositif utilisant la lampe Xe comme source d'excitation). Dans un premier

temps, nous avons étudié l'influence de la concentration massique de la suspension ainsi que celle de la quantité déposée à chaque couche réalisée par spin-coating pour des revêtements 10 couches. Les spectres d'émission correspondants sont présentés dans la Figure 93.

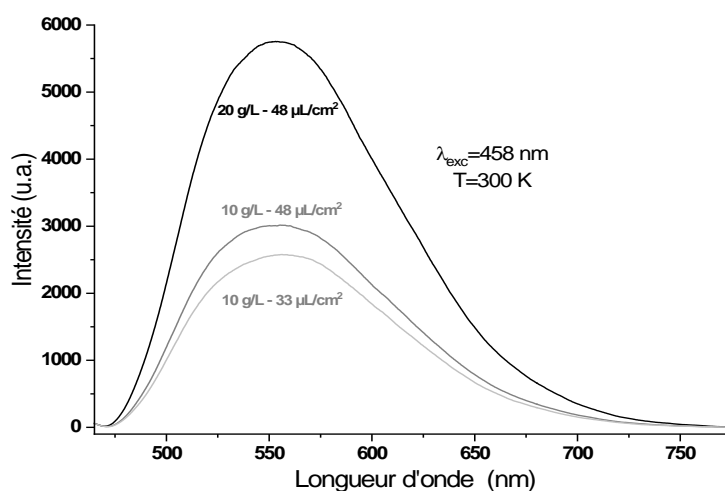


Figure 93 : Spectres d'émission enregistrés sur des revêtements réalisés à partir de suspensions de NPs de YAG :Ce (10 couches).

Ces spectres montrent un profil d'émission caractéristique du luminophore YAG :Ce avec une très large bande d'émission dont le maximum se situe aux alentours de 560 nm (similaire à ceux obtenus précédemment pour le YAG :Ce issue de la voie sol-gel sous forme de poudres ou revêtements par dip-coating). De plus, on remarque que, pour une concentration fixée à 10 g/L, l'intensité d'émission augmente si on augmente la quantité de suspension déposée ; la quantité de 33 $\mu\text{L}/\text{cm}^2$ (soit 210 μL pour un substrat $2,5 \times 2,5 \text{ cm}^2$) n'était donc pas suffisante pour « saturer » le substrat en suspension. De plus, pour une même quantité déposée (48 $\mu\text{L}/\text{cm}^2$ soit 300 μL pour un substrat de $2,5 \times 2,5 \text{ cm}^2$), l'augmentation de la concentration massique conduit logiquement à une augmentation proportionnelle de l'intensité du signal (elle double quand on passe de 10 à 20 g/L) tout en maintenant une bonne qualité visuelle au revêtement. Notons que nous n'avons pas réalisé de tests avec des suspensions de concentrations massiques supérieures à 20 g/L car celles-ci nous paraissaient trop concentrées pour garantir une imprégnation correcte *entre* les NFs de ZnO, les NPs ayant tendance à former de petits agrégats si la concentration est trop élevée. Nous avons donc arbitrairement fixé la **concentration optimale du dépôt à 20 g/L et la quantité à déposer à chaque cycle à 48 $\mu\text{L} / \text{cm}^2$** .

C. 2/ b) Imprégnation des NFs de ZnO par la suspension de NPs de YAG :Ce

Afin d'imprégner les NFs de ZnO, une suspension à 20 g/L de NPs de YAG :Ce a donc été préparée à partir de la suspension mère filtrée issue directement du broyage L'imprégnation a été réalisée par spin-coating à 3000 rpm avec une durée de séchage de 1 min et une quantité de 48 $\mu\text{L}/\text{cm}^2$, ces conditions étant celles optimisées précédemment.

Notons que les NFs de ZnO imprégnés avaient tous été élaborés sur substrat silicium. Les travaux de recherche réalisés dans le cadre de cette stratégie seront transposés dans le futur à des substrats d'intérêt pour les domaines d'application visés, à savoir du verre par exemple.

Le Tableau 6 présente l'ensemble des échantillons YAG :Ce/NFs de ZnO étudiés dans le cadre de la stratégie A ainsi que les échantillons servant de références (NFs ZnO seuls ou YAG :Ce seul).

Tableau 6 : Liste des échantillons élaborés dans le cadre de la stratégie A.

Références
Revêtement pleine plaque de NFs de ZnO sur silicium (30 min de croissance)
Réseaux de NFs de ZnO sur silicium (30 min de croissance)
10 couches de YAG :Ce en suspension sur silicium (20 g/L - 48 μ L / cm ²)
NFs de ZnO + YAG :Ce
Revêtement pleine plaque/Réseaux de NFs de ZnO + 5 imprégnations
Revêtement pleine plaque/Réseaux de NFs de ZnO + 10 imprégnations
Revêtement pleine plaque/Réseaux de NFs de ZnO + 15 imprégnations
Revêtement pleine plaque/Réseaux de NFs de ZnO + 20 imprégnations

C. 2/ b) i. **Note préliminaire**

Les échantillons de NFs de ZnO étudiés dans le cadre de cette stratégie ont été réalisés en suivant les protocoles décrits au Chapitre II de ce manuscrit. Le protocole d'élaboration des NFs ayant démontré sa robustesse, ces échantillons n'ont pas été étudiés de manière approfondie avant imprégnation. Malheureusement, l'étude MEB menée après imprégnation a montré que les réseaux de NFs obtenus n'étaient pas conformes, c'est-à-dire que les NFs couvraient l'ensemble des substrats silicium avec très peu de différences entre zones insolées et non insolées comme le montre la Figure 94.

Cette non-conformité, qui n'avait pas été observée jusqu'à ce batch d'échantillons, est sans doute due à un problème lors du lavage des revêtements pleine plaque. Par manque de temps, nous n'avons pas été en mesure de refaire une série d'échantillons conformes. La plus-value des réseaux sur les propriétés optiques et en particulier sur la distribution angulaire de la photoluminescence des composites n'a donc pas pu être étudiée ici.

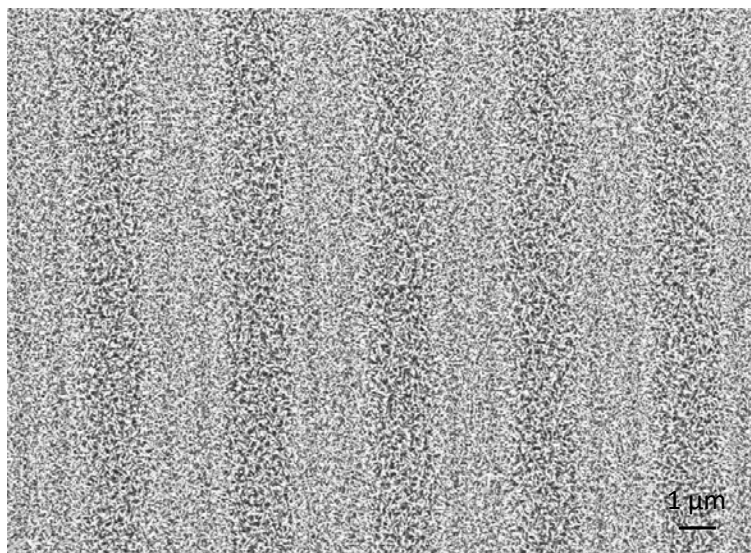


Figure 94 : Cliché MEB de réseaux de NFs de ZnO non conformes ayant servi à l'imprégnation des NPs sur les NFs

C. 2/ b) ii. **Etude structurale, optique et morphologique**

Les propriétés structurales, morphologiques et optiques des architectures composites NFs ZnO/NPs YAG :Ce réalisées ont été étudiées. Les principaux résultats obtenus sont présentés dans les paragraphes suivants.

➤ DRX

Les diffractogrammes de rayons X obtenus (Figure 95 – partie gauche) suggèrent un changement dans l'orientation des NFs de ZnO lorsque ces derniers sont imprégnés par les NPs de YAG :Ce. En effet, on remarque, en présence des NPs de YAG :Ce, une diminution significative de l'intensité du pic relatif au plan (002) de ZnO ($2\theta=34,8^\circ$) si on le compare à celui lié au plan (101). Cette décroissance est déjà observable après 5 revêtements (Figure 95(b)) et elle est amplifiée après 20 imprégnations (Figure 95(c)). De plus, certains plans de diffraction de ZnO, qui sont difficilement observables en l'absence des NPs, voient leur intensité fortement progresser après 20 dépôts de NPs de YAG :Ce, en particulier le plan (100) situé à $2\theta=31,8^\circ$ (Figure 95(c) – partie de droite). Ceci peut être relié à une perte de verticalité des NFs de ZnO.

En parallèle, les signaux de diffraction relatifs au substrat silicium ont presque disparu après 20 imprégnations. Pour ce même échantillon (Figure 95(c) – partie de droite), deux des principales raies de diffraction de la matrice YAG sont observables à $2\theta=18,1^\circ$ et $2\theta=33,3^\circ$. Leur intensité est très faible en raison de la très petite quantité de NPs de YAG :Ce déposée et de leur faible cristallinité comparée à celle des NFs de ZnO. Pour l'échantillon imprégné 5 fois (Figure 95(b)), la quantité de YAG:Ce déposée est probablement trop faible pour être détectée en DRX et aucun signal lié à la phase YAG n'est observé.

Une étude morphologique de ces mêmes échantillons a ensuite été menée afin de comprendre ces résultats et de vérifier nos hypothèses. Les échantillons élaborés avec 10 et 15 imprégnations de suspension de NPs de YAG :Ce ont également été analysés.

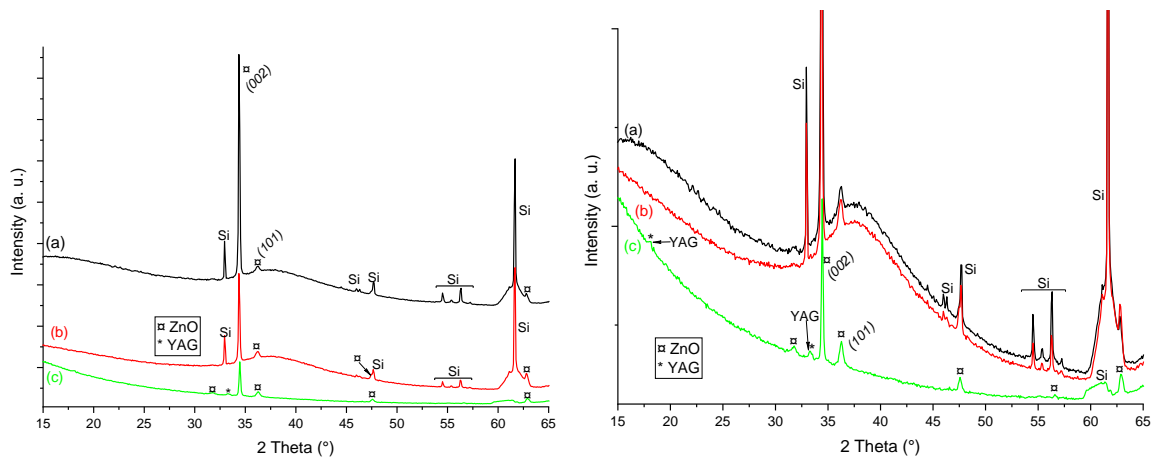


Figure 95 : Gauche: diffractogrammes de rayons X de (a) NFs de ZnO seuls et de revêtements composites ZnO/YAG:Ce élaborés en réalisant (b) 5 et (c) 20 imprégnations de la suspension de NPs de YAG:Ce (un décalage en Y a été utilisé afin de mieux voir le haut du pic de diffraction le plus intense pour chaque échantillon) ; Droite: Zoom réalisé sur les précédents diffractogrammes X (pas de décalage en Y). Les pics liés au substrat silicium et à la phase YAG sont indiqués dans la figure tandis que ceux relatifs à la phase ZnO sont indexés *via* leurs indices de Miller.

➤ MEB

Les clichés MEB enregistrés en vue de dessus et en coupe sont regroupés respectivement dans la Figure 96 et la Figure 97. Ils sont comparés aux échantillons références, à savoir les NFs seuls (Figure 96(a)) et les NPs de YAG :Ce seules (10 revêtements) (Figure 96(b)).

Sur les images enregistrées en vue de dessus, on peut voir que les NPs de YAG :Ce remplissent bien les espaces situés entre les NFs après 5 (Figure 96(c)) et 10 imprégnations (Figure 96(d)). Pour 15 imprégnations (Figure 96(e)), une partie des NFs de ZnO commence à disparaître sous des agrégats de NPs de YAG :Ce se formant à leur surface et donnant naissance à une croûte de surface. Ce phénomène s'accroît lorsque le nombre d'imprégnations augmente (Figure 96(f)). Notons que cette croûte de surface n'empêche pas l'enregistrement des pics de diffraction liés au ZnO mais est sans doute à l'origine de la quasi-disparition des pics relatifs au substrat silicium ((Figure 95(c)).

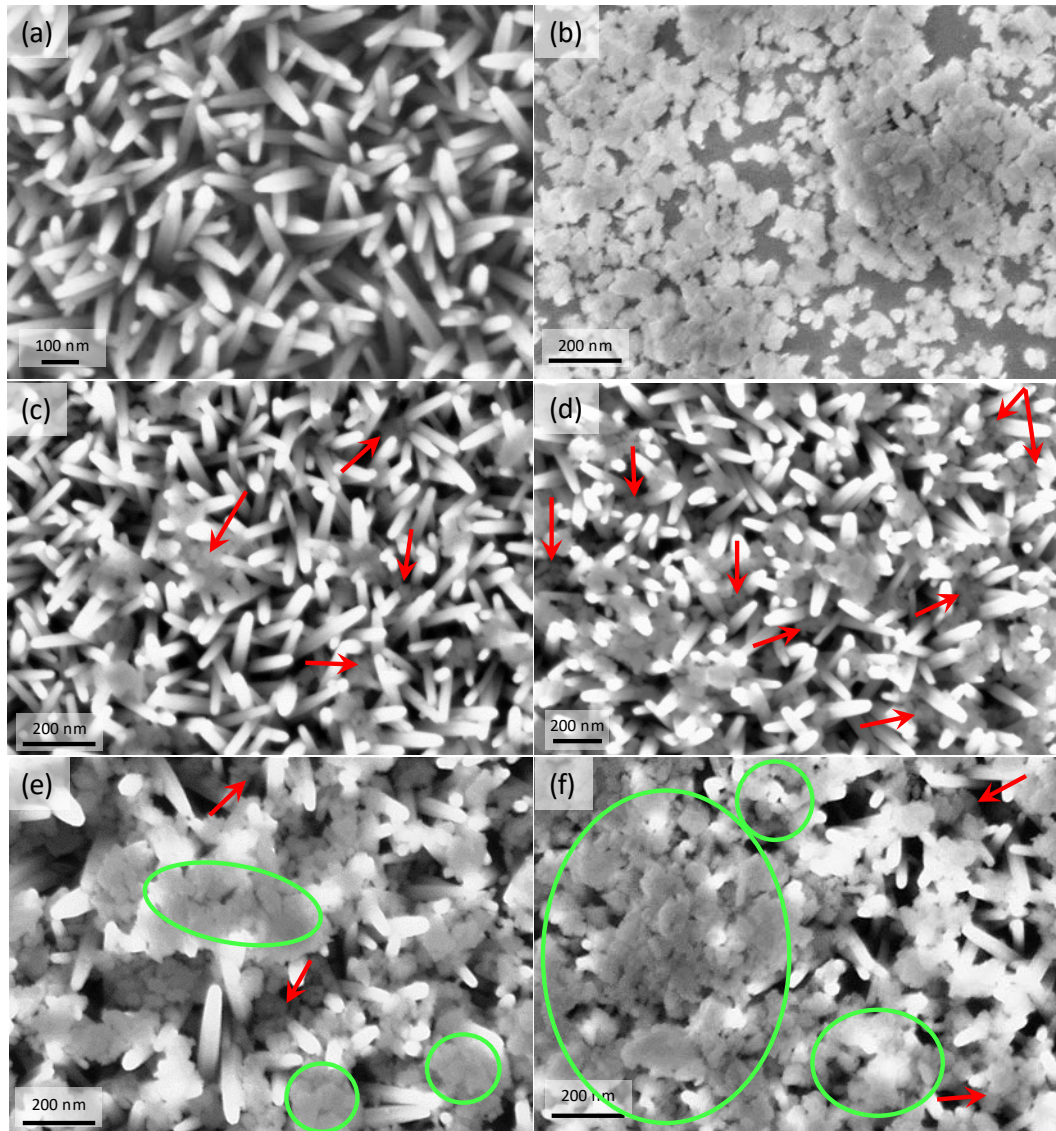


Figure 96 : Clichés MEB de (a) NFs de ZnO seuls, (b) NPs de YAG:Ce seules (10 revêtements de la suspension à 20 g/L) et revêtements composites ZnO/YAG:Ce élaborés avec (c) 5, (d) 10, (e) 15 et (f) 20 imprégnations de la suspension de NPs de YAG :Ce. Pour les clichés (c) à (f), les flèches rouges indiquent les NPs de YAG:Ce se trouvant entre les NFs de ZnO tandis que les cercles verts mettent en évidence la croûte de surface.

L'analyse des clichés MEB enregistrés en coupe vient confirmer les différentes observations faites à la fois en DRX et sur les clichés en vue de dessus. Si l'on compare les échantillons imprégnés (Figure 97) aux NFs seuls (Figure 79(a) et (b) page 141), on peut observer dès 5 imprégnations (Figure 97(a)) l'apparition de quelques NPs, notamment proches du substrat, ce qui confirme leur imprégnation entre les NFs de ZnO. La base des NFs est alors un peu moins bien discernable que lorsqu'ils sont seuls. Ce phénomène est fortement amplifié quand on passe à 20 imprégnations (Figure 97(b)). On retrouve également la formation de la croûte de surface mise en évidence sur la Figure 96. D'autre part, on peut voir que, sous l'effet de l'imprégnation, les NFs ont perdu progressivement leur verticalité dès 5 cycles. Ce phénomène, qui est concordant avec l'analyse DRX (Figure 95) n'a pas encore été clairement expliqué.

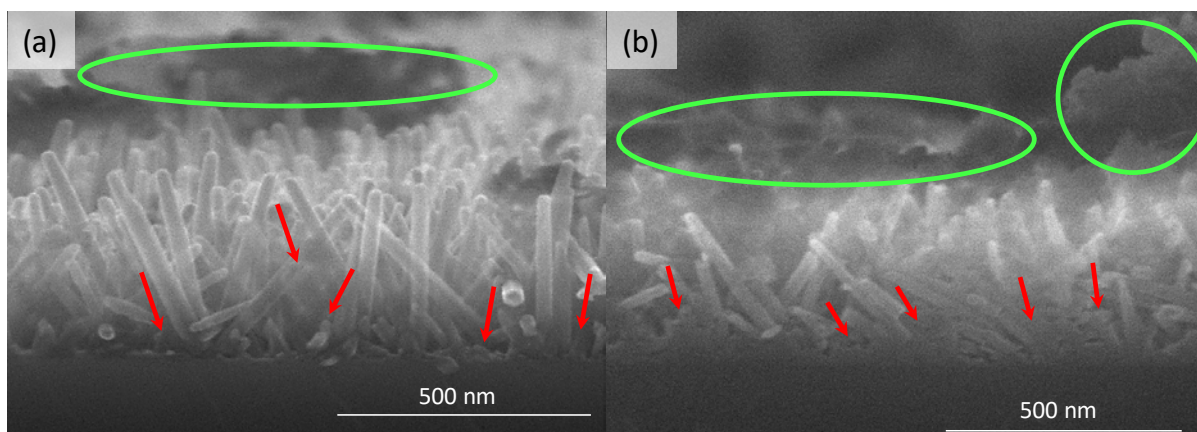


Figure 97 : Clichés MEB réalisés en coupe sur des revêtements composites élaborés avec (a) 5 et (b) 20 imprégnations de la suspension de NPs de YAG :Ce³⁺. Les flèches rouges indiquent les NPs de YAG:Ce se trouvant entre les NFs de ZnO tandis que les cercles verts mettent en évidence la croûte de surface.

Enfin, les propriétés optiques des composites ont été analysées, en gardant toujours comme références les NFs seuls et le revêtement de NPs de YAG :Ce seules.

➤ Photoluminescence : spectres d'excitation

Des spectres d'excitation ont été enregistrés sur les échantillons suivants : revêtements YAG :Ce seul (10 dépôts), NFs seuls et structures composites YAG :Ce/NFs ZnO. Certains de ces spectres sont présentés à la Figure 98. Ils ont été enregistrés en fixant $\lambda_{ém}=610$ nm ($\sim 2,03$ eV), ce qui correspond au maximum d'intensité de la bande d'émission des NFs de ZnO seuls (voir chapitre II). En fixant cette longueur d'onde, on monitore également la transition ${}^2D_{3/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ de l'ion Ce³⁺ au sein de la matrice YAG. Pour le revêtement YAG :Ce seul (Figure 98(b)), on retrouve la bande d'excitation large centrée autour de 460 nm ainsi qu'une bande de plus faible intensité autour de 338 nm. Les conditions d'enregistrement ne nous ont pas permis d'avoir une meilleure résolution sur cette bande. Concernant les NFs de ZnO (Figure 98(a)), on retrouve une bande d'excitation dont le maximum se situe vers 369 nm (3,37 eV). Cette bande correspond à l'absorption de la bande interdite du ZnO. Aucune bande d'excitation n'est observable dans le domaine du visible. Ce profil d'excitation du ZnO est en accord avec ceux reportés dans la littérature et monitorant l'émission orange du ZnO^{258,259,260}. L'architecture composite YAG :Ce/NFs de ZnO présente logiquement les 3 bandes d'excitation précédemment citées. Elle peut être à la fois excitée par une LED UV (autour de 375 nm) et une LED bleue (autour de 460 nm)

²⁵⁸ Chao, K.F., Xiao, Z.G., Zhang, H.W., Niu, W.B., Xia, W., Sang, S.Y., Xin, Y., Li, Q., Wu, S.L., and Zhang, S.F. (2011). The Surface Coating of YAG:Ce Phosphors with ZnO Nanoparticles for White LED. *Materials Science Forum* 675–677, 1283–1286.

²⁵⁹ Barbagioanni, E.G., Reitano, R., Franzò, G., Strano, V., Terrasi, A., and Mirabella, S. (2016). Radiative mechanism and surface modification of four visible deep level defect states in ZnO nanorods. *Nanoscale* 8, 995–1006.

²⁶⁰ Camarda, P., Messina, F., Vaccaro, L., Agnello, S., Buscarino, G., Schneider, R., Popescu, R., Gerthsen, D., Lorenzi, R., Gelardi, F.M., et al. (2016). Luminescence mechanisms of defective ZnO nanoparticles. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18, 16237–16244.

commerciales. Ce sont donc ces longueurs d'onde d'excitation que nous avons choisies pour enregistrer les spectres d'émission.

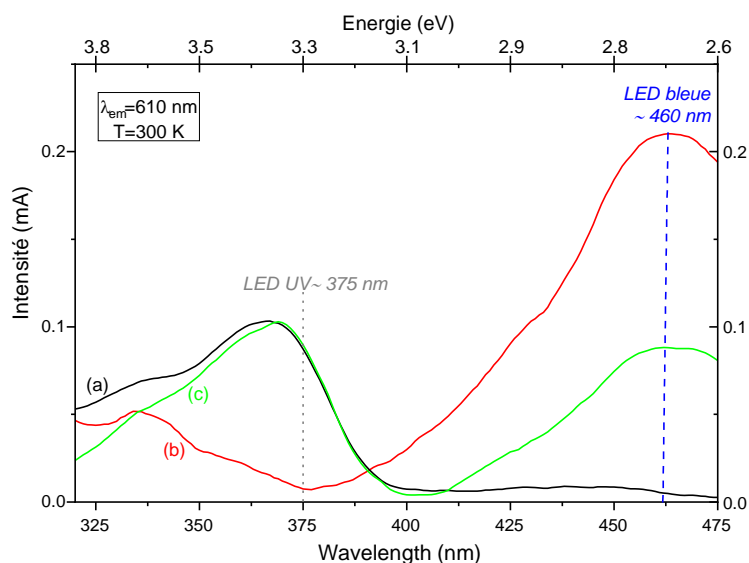


Figure 98 : Spectres d'excitation de revêtements de (a) NFs de ZnO seuls, (b) YAG :Ce seul et (c) composite YAG :Ce/NFs ZnO

➤ Photoluminescence : spectres d'émission

Nous avons en particulier étudié l'influence du nombre d'imprégnations des NFs de ZnO par la suspension de NPs de YAG :Ce ainsi que l'apport des NFs de ZnO en termes d'intensité lumineuse et de distribution spectrale. Dans le cadre de cette stratégie, nous n'avons pas évalué l'impact de l'utilisation des NFs sur la distribution angulaire de la luminescence. Cette étude aurait été très intéressante dans le cas des réseaux de NFs mais, comme nous l'avons mentionné précédemment, les réseaux obtenus ici se sont révélés non conformes et nous avons donc choisi de ne pas étudier la photoluminescence résolue en angle de ces échantillons.

Les spectres d'émission obtenus sous excitation à 458 nm et 375 nm (dispositif lampe Xe) sont rassemblés à la Figure 99 et à la Figure 101 respectivement. Sous excitation bleue (Figure 99), on peut noter que les NFs de ZnO ne présentent pas de contribution puisque l'on ne retrouve pas le profil spectral présenté au chapitre II et lié à la luminescence des défauts présents au sein des NFs. Le seul signal observé autour de 480 nm, de faible intensité, est attribué à la source d'excitation (signal de la source filtré jusqu'à 475 nm). Cette absence de luminescence est conforme aux travaux de Liu *et al.*²⁶¹ qui ont publié les spectres d'émission sous excitation bleue de nanofeuillets de ZnO seuls ou contenant un faible % massique de poudres de YAG :Ce élaborées par coprécipitation.

²⁶¹ Liu, X., Wang, X., Li, H., Pan, L., Lv, T., Sun, Z., and Sun, C. (2012). Microwave-assisted synthesis of ZnO–Y3Al5O12:Ce3+ composites with enhanced visible light photocatalysis. *J. Mater. Chem.* 22, 16293–16298.

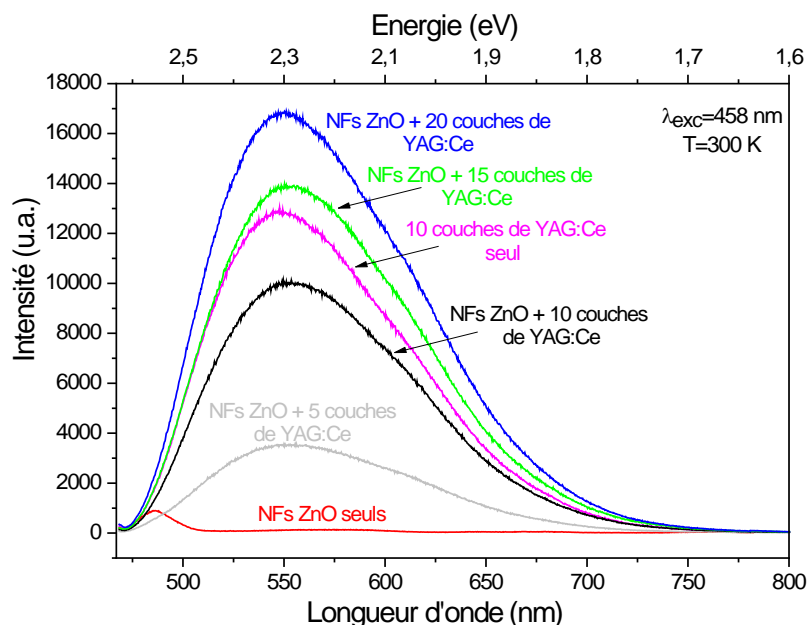


Figure 99 : Spectres d'émission sous excitation bleue des échantillons étudiés dans le cadre de la stratégie A.

Le revêtement de NPs de YAG :Ce seules composé de 10 dépôts (courbe rose) présente un profil d'émission caractéristique de la matrice YAG :Ce. Nous constatons également que l'imprégnation des NFs de ZnO par le YAG :Ce conduit à des profils d'émission similaires dont l'intensité augmente logiquement avec le nombre d'imprégnations. Une analyse plus détaillée des spectres d'émission, notamment la comparaison du spectre d'émission correspondant au revêtement avec 10 dépôts de NPs de YAG :Ce seules avec le revêtement composite élaboré avec 10 imprégnations, conduit aux remarques suivantes :

- Une diminution de l'intensité d'émission qui peut s'expliquer par le fait que la quantité de luminophores déposée en présence des NFs de ZnO n'est sans doute pas la même que celle déposée en leur absence. Les NFs de ZnO n'absorbant pas à des longueurs d'onde supérieures à 400 nm, il est peu probable que la diminution d'intensité soit liée à un phénomène de réabsorption. Les propriétés de surface des deux types d'échantillons, en termes de tension de surface et de rugosité notamment, sont significativement différentes, ce qui peut expliquer, au moins en partie, le fait que la quantité de sol déposé ne soit pas identique alors que le même protocole a été suivi pour tous les échantillons.

- Un faible élargissement (une dizaine de nm) de la bande d'émission vers le rouge en présence des NFs de ZnO, comme nous avons pu le mettre en évidence sur la Figure 100, tracée en normalisant les intensités des deux spectres d'émission. Cet élargissement est présent pour tous les spectres enregistrés sur les architectures composites. Il induit un décalage du maximum d'émission de 548 nm pour le YAG :Ce seul à 552-554 nm pour les échantillons imprégnés. Si l'on s'intéresse aux spectres d'excitation (Figure 98) et au spectre d'émission du YAG :Ce seul, on constate qu'aucun transfert énergétique des ions Ce^{3+} vers les NFs de ZnO ne semble possible. D'autre part, peu

d'articles²⁶² existent sur l'association YAG :Ce/ZnO et ils présentent généralement des spectres d'émission sous excitation UV, à une longueur d'onde où les deux matrices (ZnO et YAG :Ce) sont excitables (autour de 325 nm). Seuls Liu et ses collaborateurs²⁶¹ ont étudié l'émission de composites ZnO/YAG :Ce sous excitation bleue mais uniquement pour confirmer la présence de la phase YAG :Ce à la surface de leurs NPs de ZnO. Par conséquent, cet élargissement n'a jamais été rapporté dans la littérature et nécessite de nouvelles expérimentations pour être totalement compris et notamment l'enregistrement de déclin sous excitation bleue, qui n'ont pu être réalisés dans le cadre de cette thèse.

Il serait également intéressant de pouvoir comparer les coordonnées trichromatiques des deux types d'échantillons afin de voir si cet élargissement a un impact sur cette caractéristique photométrique, bien que le décalage vers les grandes longueurs d'onde soit faible. Malheureusement, les essais de mesures réalisés avec notre sphère d'intégration n'ont pas été concluants, sans doute à cause du type d'échantillons (substrats silicium). Ce léger changement de profil spectral reste néanmoins intéressant car il vient apporter une contribution supplémentaire dans le domaine du rouge-orangé (au-delà de 600 nm), domaine où, comme nous l'avons vu précédemment, le YAG :Ce manque de signal.

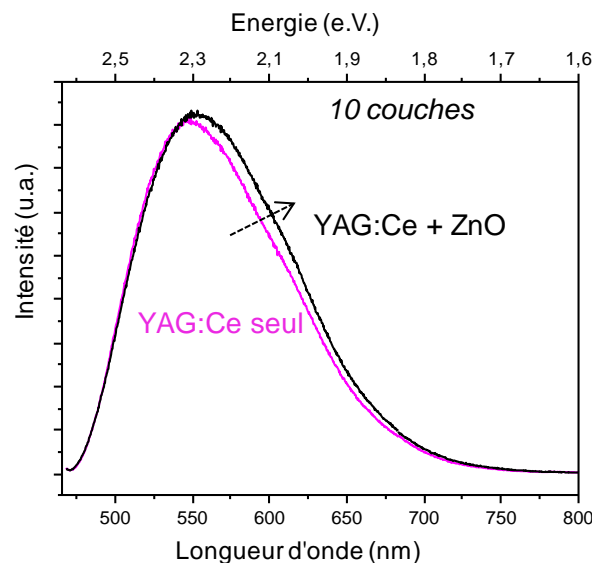


Figure 100 : Spectres d'émission (sous excitation bleue) normalisés de revêtements YAG :Ce et YAG :Ce/NFs de ZnO (10 dépôts de suspension)

La Figure 101(a) présente les spectres d'émission des mêmes échantillons sous excitation UV à 375 nm. On remarque que le YAG :Ce seul (Figure 101(a) – courbe rose) ne présente pas de luminescence, ce qui est concordant avec le spectre d'excitation présenté à la Figure 98. Les échantillons contenant des NFs de ZnO présentent quant à eux une très large bande d'émission dans le visible entre

²⁶² Chen, L.-C., and Huang, C.-C. (2012). Optoelectronic characteristics of YAG phosphor-incorporated ZnO films deposited by ultrasonic spray pyrolysis. *Nanoscale Research Letters* 7, 627.

450 et 900 nm dont le maximum se situe autour de 615 nm. Cette large bande d'émission fournit une lumière proche du blanc puisque couvrant l'ensemble du domaine du visible. Cette émission dans le visible, comme nous l'avons vu au chapitre II, page 90, est connue pour être liée aux défauts présents dans le ZnO²⁶³. Ce signal peut être déconvolué en trois composantes Gaussiennes centrées autour de 557 nm/2,23 eV (20±1% de l'aire totale), 626nm/1,98 eV (58±4%) and 697 nm/1,78 eV (22±5%) comme l'illustre la Figure 101(b). Même s'il existe un consensus sur le fait que ces bandes d'émission sont dues à des recombinaisons radiatives liées aux défauts structuraux du ZnO, leur origine exacte reste controversée. Le profil spectral de ZnO dépend de nombreux paramètres parmi lesquels on peut citer la dimensionnalité du ZnO ainsi que ses conditions de synthèse. En nous basant sur des articles ayant trait à des NFs de ZnO élaborés par des procédés similaires au nôtre^{263,264,265}, nous avons relié chacune des contributions du spectre d'émission à des transitions soit entre défauts, soit entre la bande de conduction (BC) et un défaut : BC→V_O⁺⁺ (557 nm), Zn_i→V_O⁺⁺ (626 nm) et Zn_i*→V_O⁺⁺ ou Zn_i→O_i (697 nm) avec Zn_i : Zn interstitiel, Zn_i* : Zn interstitiel correspondant à un niveau d'énergie plus bas que Zn_i ; V_O⁺⁺: vacances en oxygène doublement ionisées et O_i : O interstitiel. Les défauts V_O⁺⁺ sont connus pour se former préférentiellement à la surface du ZnO ; le fait que le rapport surface/volume soit élevé pour les NFs de ZnO explique que l'on ait une forte contribution de ce type de défauts (Figure 101(b)).

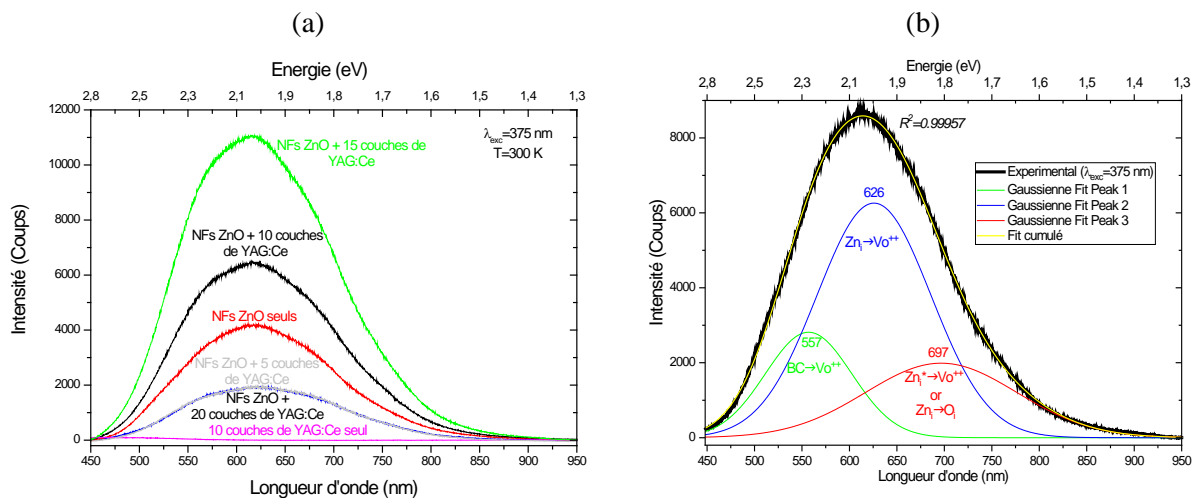


Figure 101 : (a) Spectres d'émission des échantillons étudiés dans le cadre de la stratégie A enregistrés sous excitation UV ; (b) Spectre d'émission des NFs de ZnO seuls associé à sa décomposition en 3 Gaussiennes et à leur signal cumulé.

On remarque que l'ajout de NPs de YAG :Ce ne modifie pas l'allure spectrale de l'émission des NFs de ZnO mais entraîne des changements significatifs de son intensité qui dépendent de la quantité de NPs

²⁶³ Djurišić, A.B., and Leung, Y.H. (2006). Optical Properties of ZnO Nanostructures. *Small* 2, 944–961.

²⁶⁴ Barbagioanni, E.G., Reitano, R., Franzò, G., Strano, V., Terrasi, A., and Mirabella, S. (2016). Radiative mechanism and surface modification of four visible deep level defect states in ZnO nanorods. *Nanoscale* 8, 995–1006.

²⁶⁵ Bandopadhyay, K., and Mitra, J. (2015). Zn interstitials and O vacancies responsible for n-type ZnO: what do the emission spectra reveal? *RSC Adv.* 5, 23540–23547.

imprégnées (Figure 101(a)). En effet, tandis que 5 imprégnations (Figure 101(a) – courbe grise) conduisent à une diminution de la luminescence (divisée par 2) si l'on compare avec les NFs de ZnO seuls (Figure 101(a) – courbe rouge), les échantillons présentant 10 et 15 couches de YAG :Ce (Figure 101(a) – courbes noire et verte) se caractérisent par une émission bien plus intense (x1.6 et x2.6 respectivement). Enfin, 20 imprégnations (Figure 101(a) – courbe bleue) entraînent une forte diminution de l'intensité d'émission puisque l'on revient au même niveau que l'échantillon imprégné 5 fois. Ces résultats peuvent être corrélés aux propriétés morphologiques des échantillons (Figure 96). On peut en effet à ce stade émettre plusieurs hypothèses :

- la diminution de l'intensité d'émission après les 5 premières imprégnations serait corrélée à une diminution du nombre de défauts excitables car les NFs sont alors couverts en partie par les NPs de YAG :Ce.
- l'augmentation significative pour 10 et 15 imprégnations pourrait être liée soit à un phénomène de réabsorption des photons par la matrice YAG :Ce, cette dernière pouvant être excitée par les photons émis par les NFs de ZnO dans le domaine 450-500 nm, soit à une amélioration de l'extraction des photons émis par les NFs par effet de diffusion de ces derniers par les NPs de YAG :Ce (changement des cônes de fuite des photons émis). Ces effets de diffusion seraient facilités par l'indice de réfraction effectif des NPs de YAG :Ce qui serait localement intermédiaire entre celui des NFs de ZnO et celui de l'air.
- la diminution de l'émission pour l'échantillon imprégné 20 fois serait liée à la formation de la croûte de surface qui empêche alors une majorité de NFs de ZnO d'être excités par la source UV (l'excitation s'opérant par la face avant de l'échantillon, recouverte de NFs imprégnés), limitant ainsi directement le nombre de photons émis par ces derniers.

Ces hypothèses nécessitent des études plus approfondies pour être confirmées ou infirmées. Nous avons cependant enregistré des déclin de luminescence sous excitation à 375 nm afin de savoir si des transferts énergétiques pouvaient survenir entre les NFs de ZnO et le YAG :Ce.

➤ *Photoluminescence : déclin de fluorescence*

Ces déclin ont été enregistrés en collaboration avec l'Institut Pascal de l'UCA. C'est avec François Réveret, IR à l'IP, que nous avons principalement travaillé. Les résultats obtenus pour les NFs seuls et le composite NFs ZnO/YAG :Ce élaboré avec 10 imprégnations sont présentés à la Figure 102.

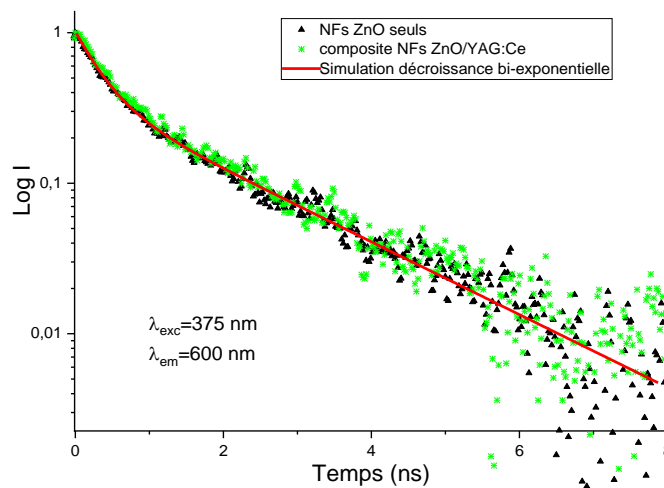


Figure 102 : Déclins de fluorescences mesurés à température ambiante pour $\lambda_{em}=600$ nm sous excitation à 375 nm pour les NFs de ZnO seuls et un composite ZnO/YAG :Ce. Les deux simulations étant quasiment superposées, seule la simulation réalisée sur les NFs seuls est présentée par souci de clarté.

Les deux types d'échantillons sont caractérisés par un déclin bi-exponentiel qui peut être exprimé selon l'équation :

$$y = A_1 \times \exp\left(-x/\tau_1\right) + A_2 \times \exp\left(-x/\tau_2\right)$$

Où A_1 et A_2 sont des constantes représentant le poids de chaque contribution de τ_1 et τ_2 (constantes de temps). Les paramètres de simulation sont rassemblés dans le Tableau 7.

Tableau 7 : Constantes de temps et leurs contributions relatives issues de la simulation par une fonction bi-exponentielle des déclins de fluorescence des NFs de ZnO et d'un composite NFs de ZnO/YAG :Ce

Echantillon	A_1	τ_1 (ns)	A_2	τ_2 (ns)
NFs ZnO seuls	0.67	0.40 ± 0.02	0.33	1.90 ± 0.01
Composite NFs ZnO/YAG:Ce	0.68	0.38 ± 0.01	0.38	1.86 ± 0.05

D'après ces données, on voit que les déclins sont similaires et qu'aucun temps de montée n'est observé en présence de YAG :Ce, ce qui suggère qu'aucun transfert énergétique n'a lieu entre les NFs de ZnO et les ions Ce^{3+} . Cette piste peut donc être écartée pour expliquer l'amélioration de l'intensité d'émission des NFs de ZnO en présence de NPs de YAG :Ce.

➤ *Applications dans les dispositifs à LEDs*

Un point clé de ce travail consacré aux architectures NFs de ZnO/NPs de YAG :Ce et à leur intégration dans des dispositifs à LEDs est de constater qu'elles peuvent être très utiles pour moduler les paramètres photométriques (IRC et température de couleur principalement) de ces derniers. En effet, en associant LED bleues et UV comme sources d'excitation nous pouvons jouer sur le profil spectral global obtenu pour les architectures composites comme le montre la Figure 103. Sur cette figure, nous combinons les spectres d'émission de l'architecture composite NFs de ZnO/NPs de YAG :Ce (10 imprégnations) obtenus sous excitation bleue et sous excitation UV pour obtenir une lumière blanche chaude.

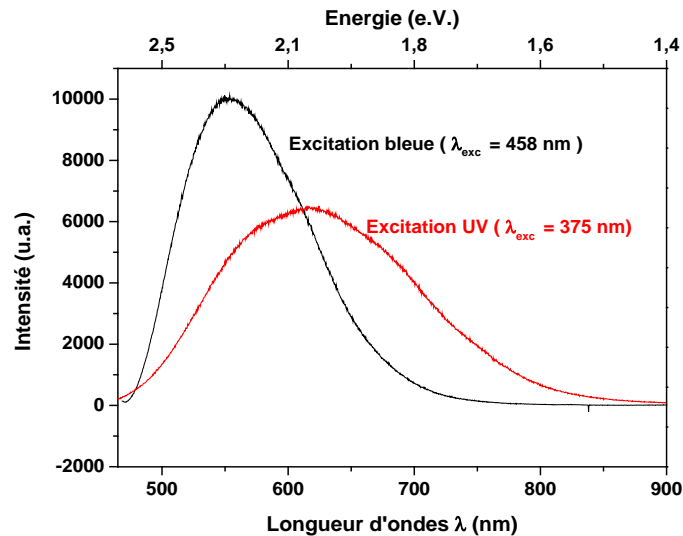


Figure 103: Spectres d'émission des NFs de ZnO imprégnés avec 10 couches de YAG:Ce en suspension.

Cette modulation de l'IRC et de la température de couleur sans avoir recours à un luminophore rouge dopé par des ions de terres-rares se révélerait très intéressante. Nous n'avons malheureusement pas pu démontrer cette possibilité dans le cadre de cette thèse mais les résultats obtenus pourront servir de base dans le cadre des travaux qui se poursuivront sur l'association NFs de ZnO/YAG :Ce.

➤ Bilan

Dans le cadre de cette stratégie A, un certain nombre d'hypothèses restent en suspens pour expliquer les propriétés optiques des composites et nécessitent de nouvelles expérimentations telles que les mesures de déclin de fluorescence sous excitation bleue. Nous avons cependant pu établir que l'association NFs ZnO/YAG :Ce conduit à des propriétés de luminescence améliorées, que ce soit en termes de profil spectral ou d'intensité d'émission, sous excitation bleue ou UV. Nous avons également établi un lien entre propriétés optiques et qualité de l'imprégnation. D'autre part, la réalisation de ce même type de composites sur des substrats transparents permettra de réaliser leur couplage avec des LEDs bleues et/ou proche UV et ainsi d'enregistrer les paramètres photométriques des dispositifs résultants. Ces expérimentations valideront la possibilité d'utiliser ce genre d'architectures dans des dispositifs à LEDs et fourniront une évaluation de leur plus-value. Enfin, l'utilisation de réseaux de NFs au lieu des revêtements pleine plaque devrait amener de nouvelles propriétés en jouant sur la distribution spatiale de la luminescence globale. Cet aspect, initialement prévu dans le cadre de cette thèse, n'a finalement pas pu être exploité ici pour les raisons évoquées précédemment. L'ensemble de ces travaux de recherche seront poursuivis dans le cadre d'une thèse financée sur un projet ANR (projet SMARTLEDs).

Après avoir présenté l'approche top-down, la dernière partie de ce chapitre sera consacrée aux principaux résultats obtenus par l'approche bottom-up (stratégie B).

D. Elaboration des composites YAG :Ce/ZnO dans le cadre de la stratégie B

D.1/ Elaboration des NFs sur sous-couches de YAG

Dans le cadre de la stratégie B, nous nous sommes intéressés à la croissance des NFs de ZnO non plus sur le substrat vierge directement mais sur une sous-couche du sol précurseur de YAG :Ce obtenue par dip-coating. La sous-couche était soit traitée thermiquement à 400°C (cf. protocole de réalisation des revêtements présenté dans le paragraphe B. 1/ b) de ce chapitre) donc amorphe et lisse, soit traitée à 1100°C pendant 4H donc cristallisée mais plus rugueuse (voir Figure 77 page 140). Pour ce faire, la couche d'amorce de ZnO a été directement déposée sur les 20 couches de YAG :Ce élaborées par dip-coating à partir du sol précurseur de YAG :Ce puis on a fait croître des NFs de ZnO en pleine plaque ou en réseaux diffractants. Les protocoles de croissance des NFs ont été identiques à ceux utilisés en l'absence de sous-couche de YAG (voir chapitre II). Pour cette stratégie, les substrats utilisés ont été principalement en quartz ce qui nous permettait de travailler avec un substrat transparent que nous pouvions traiter thermiquement à des températures suffisamment élevées pour faire cristalliser la matrice YAG, que ce soit avant ou après croissance des NFs. Notons que notre étude est plutôt fondamentale et destinée à démontrer une preuve de concept quant à l'utilité de ce type d'architectures composites pour des applications dans des dispositifs à LEDs.

Pour tous les échantillons élaborés, la durée de croissance des NFs a été fixée à 30 min. Les échantillons élaborés correspondants sont présentés dans le Tableau 8. Rappelons que les échantillons pour lesquels la croissance a été réalisée sur sous-couche amorphe ont été post-calcinés après croissance des NFs de façon à faire cristalliser la phase YAG. Les échantillons ne présentant pas de NFs ont servi de référence.

Tableau 8 : Liste des échantillons élaborés correspondants à la stratégie B.

Type de substrat	Nombre de couches	Temps de séchage à 80°C	Temps et T° de recuit intermédiaire	Temps et T° des recuits finaux	Croissance de NFs de ZnO
Silicium	20 couches de YAG : Ce	5 min	2 min à 400°C	1 h à 400°C	Réseaux (croissance sélective)
	20 couches de YAG : Ce	5 min	2 min à 400°C	1 h à 400°C + 1100°C (4h-5°C/min)	Réseaux (croissance sélective)
Quartz	20 couches de YAG : Ce	5 min	2 min à 400°C	1 h à 400°C + 1100°C (4h-5°C/min)	Sans NFs
	20 couches de YAG : Ce	5 min	2 min à 400°C	1 h à 400°C + 1100°C (4h-5°C/min)	Revêtement pleine plaque
	20 couches de YAG : Ce	5 min	2 min à 400°C	1 h à 400°C + 1100°C (4h-5°C/min)	Réseaux (croissance sélective)
	20 couches de YAG : Ce	5 min	2 min à 400°C	1 h à 400°C	Sans NFs
	20 couches de YAG : Ce	5 min	2 min à 400°C	1 h à 400°C	Revêtement pleine plaque
	20 couches de YAG : Ce	5 min	2 min à 400°C	1 h à 400°C	Réseaux (croissance sélective)

Les parties suivantes sont consacrées à l'étude de ces échantillons. Les résultats relatifs aux échantillons post-calcinés sont présentés en premier avant de détailler les résultats les plus intéressants obtenus sur les échantillons « pré-calcinés ».

D.2/ Etude structurale, morphologique et optique des architectures composites élaborées

D. 2/ a) Composites obtenus à partir des revêtements amorphes précurseurs de YAG :Ce (post-calcinés)

Selon les études préalablement réalisées au sein du groupe ML^{236,240}, la température minimale à laquelle les échantillons issus de la voie sol-gel doivent être calcinés pour opérer la cristallisation de la phase YAG est 700°C. Cette température conduit cependant à une faible cristallinité et donc à des propriétés de luminescence assez médiocres. Une température minimale de 800°C est à utiliser pour que les propriétés d'émissions soient correctes. Nous avons donc réalisé les post-calcinations à 3 températures : 800, 950 et 1100°C, cette dernière ayant été établie comme un bon compromis entre une dépense énergétique modérée et des propriétés optiques de bonne qualité, mais risquant de dégrader la matrice de ZnO.

D. 2/ a) i. DRX

Les propriétés structurales de ces échantillons ont été analysées par DRX. Les résultats obtenus sur les croissances sélectives (réseaux) et les revêtements pleine plaque étant sensiblement identiques, nous avons choisi de ne présenter ici que les diffractogrammes de rayons X enregistrés sur les revêtements pleine plaque. La Figure 104 présente les diffractogrammes des composites traités thermiquement à différentes températures. Rappelons que 540°C est la température utilisée à la fin du protocole de croissance des NFs de ZnO pour faire cristalliser la matrice ZnO. L'échantillon calciné à 540°C n'a donc pas subi de post-calcination contrairement aux autres échantillons calcinés pendant 4h à 800, 950 ou 1100°C.

Pour l'échantillon non post-calciné (courbe verte), on observe bien des raies relatives à la phase ZnO. Cependant, la raie (002) généralement située vers 2 θ ~34° est presque éteinte et, comparées à la raie (101) (2 θ ~36°) théoriquement la plus intense, les raies (100) à 2 θ ~32° et (110) à 2 θ ~57° sont particulièrement amplifiées. Ces résultats sont très différents de ceux obtenus sur les NFs dont la croissance a été réalisée directement sur substrat vierge (voir DRX Figure 95 page 162). Ils semblent indiquer une orientation tout à fait différente des structures de ZnO, sans véritable orientation préférentielle. Par ailleurs, on observe des raies supplémentaires (repérées par des astérisques) qui ne correspondent pas à la phase ZnO, *i.e.* une raie bien définie positionnée à 2 θ ~12° et deux raies de très faible intensité vers 2 θ ~23° et 2 θ ~39°.

D'après des études menées au sein du groupe ML, la couche amorphe précurseur de la phase YAG est constituée d'alcoxydes doubles d'Y et d'Al en présence d'acétylacétonates^{237,240}. Elle est donc supposée encore instable chimiquement et thermiquement. Elle peut alors réagir avec la couche de germination de ZnO lors du traitement de cristallisation de cette dernière à 540°C, ceci conduisant à une

couche dont la composition pourrait contenir Zn, O, Al et/ou Y. La raie présente à faible angle (12°) est similaire à celle que nous avons déjà observée pour de la boehmite sur des NPs de YAG obtenues par voie solvothermale²⁴⁵. Cependant, une analyse rapide des fiches JCPDS ne nous a pas permis d'identifier une phase connue, simple ou mixte, correspondant aux raies supplémentaires observées. Il faudrait donc approfondir l'analyse structurale de cet échantillon et la bibliographie pour identifier de façon précise le composé mixte formé ici. La matrice YAG :Ce n'étant pas cristallisé à cette température, nous avons préféré nous focaliser sur les échantillons post-calcinés.

Le traitement thermique à 800°C conduit à l'apparition de la phase YAG : coexistant avec la phase ZnO dont la cristallinité s'est améliorée comparée à celle de l'échantillon non post-calciné, tandis que la phase mixte précédemment évoquée semble avoir disparu puisque plus aucune des raies lui correspondant n'est observable. La post-calcination à 950°C permet une augmentation de la cristallinité de la phase YAG puisque les pics de diffraction qui y sont relatifs voient leur intensité augmenter. A première vue, il ne semble pas y avoir d'autres phases. Cependant, quand on s'intéresse à l'échantillon post-calciné à 1100°C , on voit clairement que la phase ZnO a disparu et que l'intensité des raies relatives à la phase YAG a diminué au détriment de nouveaux pics de diffraction, indiqués par des flèches. Si l'on observe plus attentivement l'échantillon calciné à 950°C on peut noter que 2 de ces pics de diffraction commençaient déjà à apparaître à cette température-là (indiqué par des flèches).

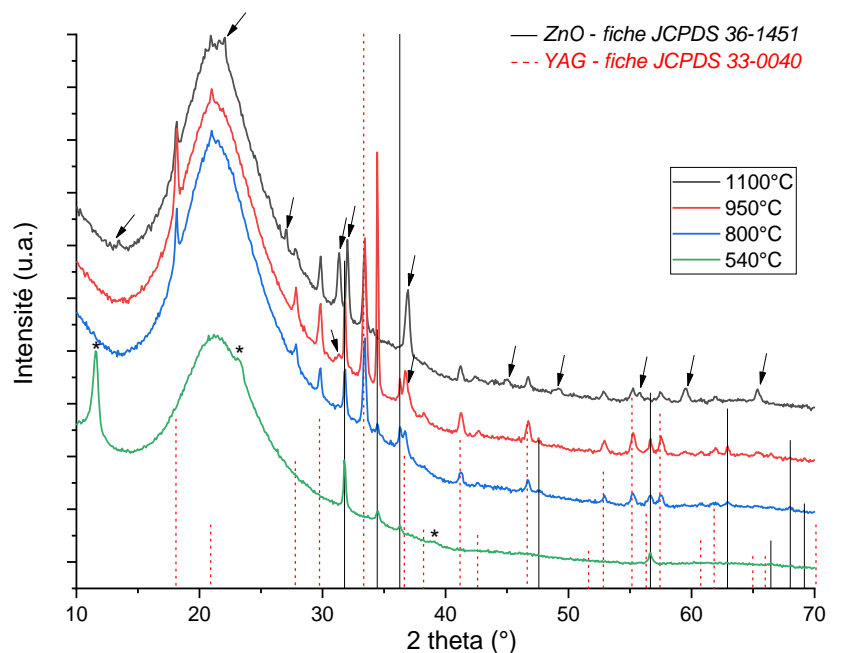


Figure 104 : Diffractogrammes de rayons X obtenus sur les revêtements pleine plaque élaborés sur sous-couche amorphe de YAG :Ce et post-calcinés à différentes températures.

Afin de mettre en évidence ces pics de diffraction et d'identifier la ou les phases en présence, le diffractogramme correspondant à la post-calcination à 1100°C a été retracé et comparé à celui enregistré pour le revêtement YAG :Ce seul (sans NFs) calciné dans les mêmes conditions à 1100°C (échantillon de référence). Ces diffractogrammes sont présentés à la Figure 105.

D'après cette figure, on peut confirmer l'absence de la phase ZnO après calcination du revêtement composite à 1100°C. On note également que les pics relatifs à la phase YAG sont plus intenses sur le revêtement YAG :Ce seul que sur le composite. Enfin, l'analyse de la DRX du composite a permis d'identifier au moins deux phases en plus de la phase YAG : on trouve principalement la phase $ZnAl_2O_4$ associée à au moins une autre phase que nous n'avons pas réussi à identifier. Il ne s'agit vraisemblablement pas des autres phases du système Al_2O_3 - Y_2O_3 classiquement rencontrées ($YAlO_3$ ou $Y_4Al_2O_9$) ni d'oxyde d'yttrium, phases qui auraient logiquement pu se former en raison du déficit en Al, consommé par la phase $ZnAl_2O_4$. Nous n'avons pas poursuivi nos investigations sur ce point.

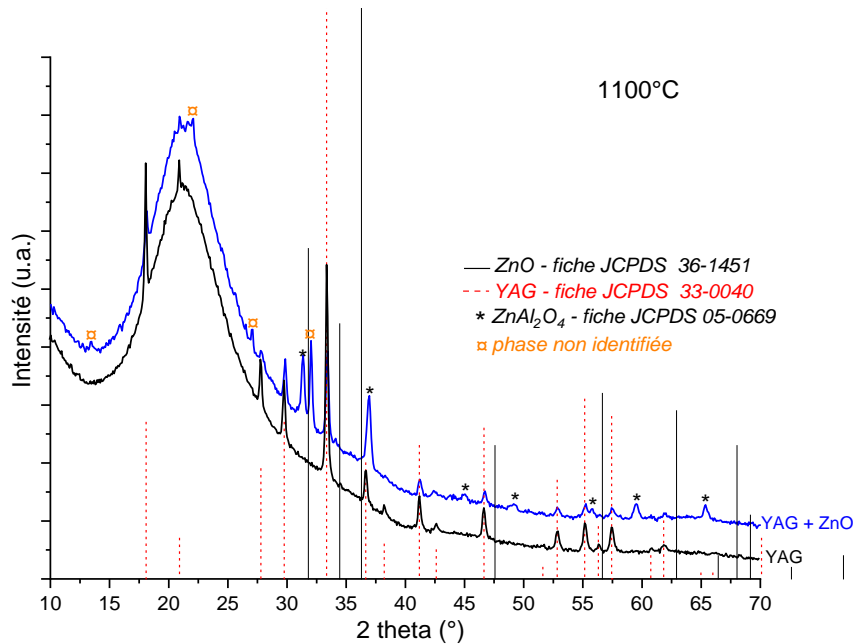


Figure 105 : Diffractogrammes de rayons X d'un revêtement YAG :Ce seul et d'un revêtement composite YAG :Ce/NFs de ZnO, tous deux calcinés 4h à 1100°C.

D. 2/ a) ii. MEB

Les revêtements composites ont également été étudiés par MEB afin de vérifier la formation des NFs à la surface de la sous-couche amorphe précurseur de YAG :Ce. Intéressons-nous tout d'abord à l'aspect des composites pleine plaque avant post-calcination, c'est-à-dire n'ayant subi que le traitement thermique à 540°C effectué à la fin de la croissance de ZnO. Plusieurs clichés MEB sont rassemblés à la Figure 106.

Cet échantillon est caractérisé par différentes morphologies réparties de façon assez anarchique comme le montre la Figure 106(a). Trois types de morphologies ont été répertoriées et elles sont présentées dans les zooms de la Figure 106 (images (b), (c) et (d)). La morphologie la plus répandue sur ces échantillons consiste en un revêtement de nanofeuilles qui forment des structures semblables à des roses des sables comme l'illustre la Figure 106(b). On retrouve également des NFs de ZnO qui apparaissent soit verticaux entre les nanofeuilles (Figure 106(b)), soit couchés sur ces nanofeuilles (Figure 106(c)). Enfin, on trouve des zones où on a une majorité de NFs de ZnO, soit perpendiculaires au substrat (partie droite de la Figure 106(d)), soit allongés parallèlement au substrat. Ces NFs sont

caractérisés par des diamètres de l'ordre de 100 nm et des longueurs d'environ 1 μm . Cette topographie de surface explique que nous n'ayons pas retrouvé dans les diffractogrammes de rayons X des pics intenses liés à une orientation préférentielle verticale selon l'axe c comme ceux obtenus pour les NFs dont la croissance a eu lieu à partir d'une couche d'amorce directement déposée sur substrat nu. MEB et DRX fournissent donc des résultats concordants.

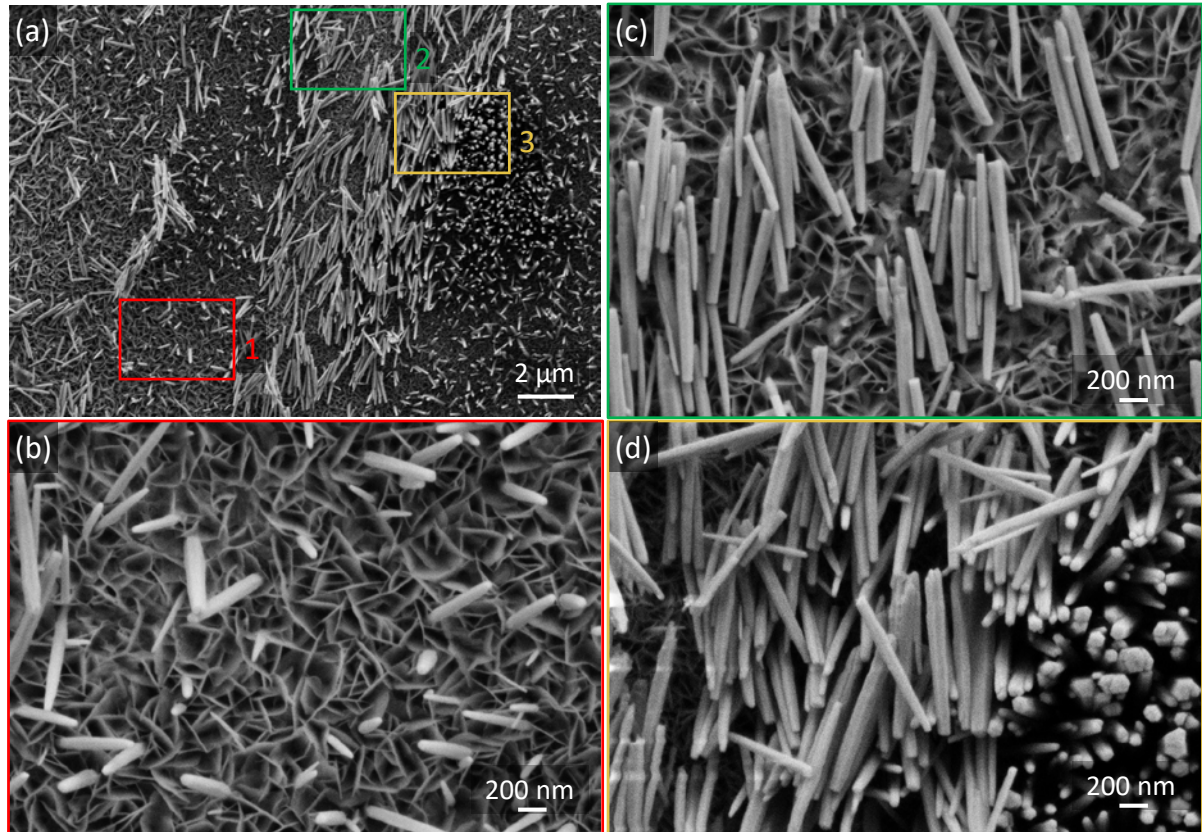


Figure 106 : Clichés MEB en vue de dessus d'un revêtement composite YAG :Ce/ZnO obtenu après croissance hydrothermale de la phase ZnO sur sous-couche de précurseur de YAG :Ce – traitement thermique à 540°C (pas de post-calcination)

Les essais de croissance sélective (réseaux), bien que donnant lieu à des réseaux diffractants à l'œil nu, sont caractérisés par le même type de morphologies et on n'observe pas clairement de réseaux à l'échelle microscopique. Ceci est probablement dû à l'interaction entre Zn, Al, Y et O, mise en évidence par la phase inconnue non identifiée et observée en DRX (Figure 104 – courbe verte). Cette interaction a sans doute empêché des réactions chimiques de se produire durant l'insolation de certaines zones et a par conséquent rendu le lavage inefficace.

L'étude morphologique a également été menée sur les échantillons post-calcinés. Quelques clichés sont présentés à la Figure 107. Sur ces clichés, on retrouve certaines morphologies observées sur la Figure 106, en particulier les nanofeuilles qui constituent la morphologie principale de ce type de revêtements. On peut noter que, dès 800°C (Figure 107(a)), les nanofeuilles présentent quelques nanoporosités (zones plus foncées) ou voient leur bordure commencer à se denteler. Ce phénomène s'accroît aux températures supérieures (Figure 107(b) et (d)). Après traitement thermique à 1100°C

(Figure 107(d)), on trouve une structure très dentelée et qui semble friable. Concernant les NFs, après un traitement à 800°C, ils semblent intacts (Figure 107(a)) mais, post-calcinés à 950°C, ils présentent un aspect fondu (Figure 107(c)). L'échantillon calciné à 1100°C ne présente quant à lui plus aucune zone où l'on trouve des NFs. On y trouve cependant des zones entières à l'aspect fondu comme le montre la Figure 108.

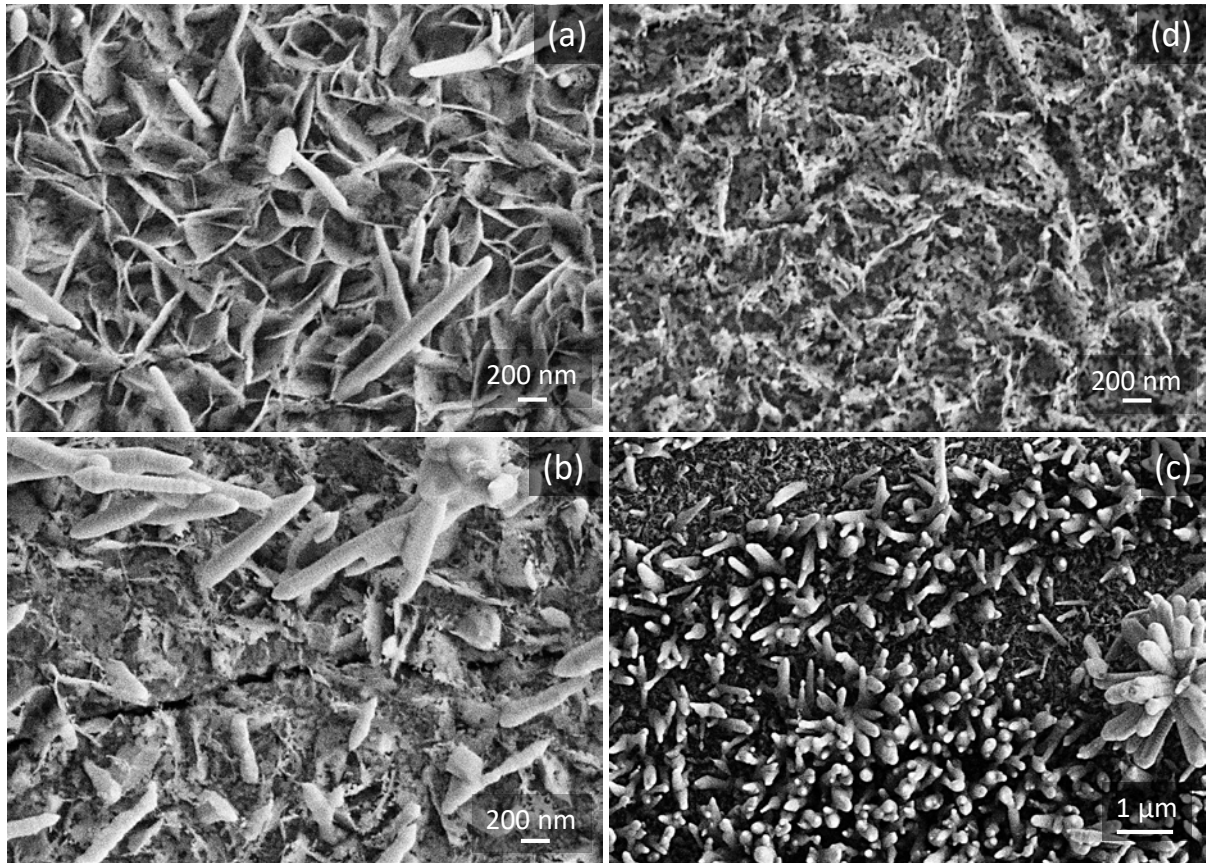


Figure 107 : Clichés MEB en vue de dessus de revêtements composites YAG :Ce/ZnO obtenus après croissance hydrothermale de la phase ZnO sur sous-couche de précurseur de YAG :Ce et post-calcinés à (a) 800°C, (b)/(c) 950°C et (d) 1100°C pendant 4h.

Ces observations sont à mettre en parallèle de l'étude structurale et on peut relier la disparition des NFs avec la disparition des pics de diffraction relatifs à la phase ZnO pour les échantillons post-calcinés à 1100°C. Par manque de temps et parce que nous avons préféré nous focaliser sur des échantillons présentant l'aspect NFs recherché (voir partie D. 2/ b), nous n'avons pas poursuivi nos investigations sur ces échantillons. Pour approfondir l'étude, il faudrait entre autres analyser ces échantillons avec un MEB couplé à une sonde EDX afin d'essayer d'identifier la composition de chaque morphologie.



Figure 108 : Cliché MEB en vue de dessus d'un revêtement composite YAG :Ce/ZnO obtenu après croissance hydrothermale de la phase ZnO sur sous-couche de précurseur de YAG :Ce et post-calciné à 1100°C pendant 4h.

L'analyse des propriétés optiques de ces échantillons a également été réalisée mais en l'absence de certitudes concernant les phases en présence et pour les raisons évoquées ci-dessus, elles ne sont pas présentées dans ce manuscrit.

D. 2/ a) iii. **Bilan**

Les études structurales et morphologiques menées sur les échantillons obtenus par cette procédure (croissance à partir d'une couche d'amorce déposée sur sous-couche amorphe) ont montré que la phase YAG ne peut être obtenue que faiblement cristallisée puisque des traitements thermiques à des températures supérieures à 1000°C conduisent à sa disparition progressive au profit d'autres phases dont ZnAl_2O_4 , mais également à la disparition de la phase ZnO. D'autre part, d'après les données de la littérature, l'obtention de nanofeuilles au lieu des nanofils recherchés n'est pas forcément favorable à la photoluminescence de la phase ZnO dans le visible. En effet, il apparaît que²⁶⁶, dans des conditions de synthèse identiques, les nanofeuilles présentent une PL dans le visible à plus faible longueur d'onde que les NFs, ce qui ne va pas dans le sens recherché dans nos travaux. Par ailleurs, des études²⁶⁷ ont montré que, contrairement à des NFs (ou nanoplots), des nanofeuilles de ZnO formées à la surface de puces semi-conductrices (LEDs) conduisent à une extraction lumineuse réduite en raison de pertes par réflexions internes inhérentes à leur morphologie. Ceci justifie encore une fois que nous nous soyons focalisés par la suite sur la croissance des NFs de ZnO à la surface de la couche de YAG pré-cristallisée.

C'est à l'étude de ces échantillons que sera consacrée la dernière partie de ce chapitre.

D. 2/ b) **Composites obtenus à partir des revêtements cristallisés de YAG :Ce**

Les propriétés structurales, morphologiques et optiques des architectures composites ont été étudiées. Les principaux résultats sont présentés dans les paragraphes qui suivent. Rappelons qu'un revêtement de YAG :Ce seul identique à ceux sur lesquels les NFs de ZnO ont été élaborés sert de référence.

²⁶⁶ Chen, K., Thang, D.D., Ishii, S., Sugavaneshwa, R.P., and Nagao, T. (2015). Selective patterned growth of ZnO nanowires/nanosheets and their photoluminescence properties. *Opt. Mater. Express* 5, 353–360.

²⁶⁷ Park, Y.J., Song, H., Ko, K.B., Ryu, B., Cuong, T., and Hong, C. (2016). Nanostructural Effect of ZnO on Light Extraction Efficiency of Near-Ultraviolet Light-Emitting Diodes. *Journal of Nanomaterials* 2016, 1–6.

D. 2/ b) i. DRX

La Figure 109 montre les diffractogrammes de rayons X enregistrés sur le substrat nu (Figure 109(a)), le revêtement de YAG :Ce sans ZnO ((Figure 109(b)) et un revêtement composite YAG :Ce/NFs de ZnO pleine plaque (Figure 109(c)). Comme pour la partie précédente, les résultats obtenus sur les échantillons élaborés en utilisant des masques (croissance sélective) sont similaires à ceux présentés pour les plines plaques. Par conséquent, seuls ces derniers ont été intégrés dans ce manuscrit. Tous les échantillons présentent une bande large autour de 21° (2θ) correspondant au signal du substrat. Les raies de diffraction du revêtement YAG :Ce seul sont toutes attribuables à la phase YAG (fiche 33-0040). La sous-couche est donc bien cristallisée avant le dépôt de la couche d'amorce des NFs de ZnO. Ces raies restent présentes sur le diffractogramme du composite et elles y sont associées aux principaux signaux de diffraction de la phase hexagonale wurtzite de ZnO (fiche 36-1451). En particulier, le pic autour de $2\theta=34,8^\circ$, relatif au plan de diffraction (002), est de loin le plus intense alors que c'est traditionnellement le pic du plan (101) qui l'est pour les particules de ZnO²⁶⁸. Cela suggère, comme nous l'avons vu au chapitre II ou encore dans la partie C. 2/ b) ii de ce chapitre, que les NFs de ZnO présentent l'orientation préférentielle selon l'axe *c* (perpendiculairement au substrat) généralement obtenue lors de la synthèse hydrothermale de NFs ou de nanoplots de ZnO^{269,270}, bien qu'il aient été élaborés sur sous-couche de YAG :Ce. On note cependant la présence de raies de diffraction secondaires indiquant une certaine dispersion dans l'orientation selon l'axe *c*.

²⁶⁸ Kodama, K., and Uchino, T. (2014). Variations in Decay Rate of Green Photoluminescence in ZnO under Above- and Below-Band-Gap Excitation. *J. Phys. Chem. C* *118*, 23977–23985.

²⁶⁹ Willander, M., Nur, O., Zaman, S., Zainelabdin, A., Bano, N., and Hussain, I. (2011). Zinc oxide nanorods/polymer hybrid heterojunctions for white light emitting diodes. *Journal of Physics D: Applied Physics* *44*, 224017.

²⁷⁰ Ren, Y., Yuan, Z., Fan, J., Huang, W., and Shuai, C. (2018). Annealing temperature-dependent morphology, structure, and optical properties of well-aligned ZnO nanowire arrays. *Applied Physics A* *124*, 655.

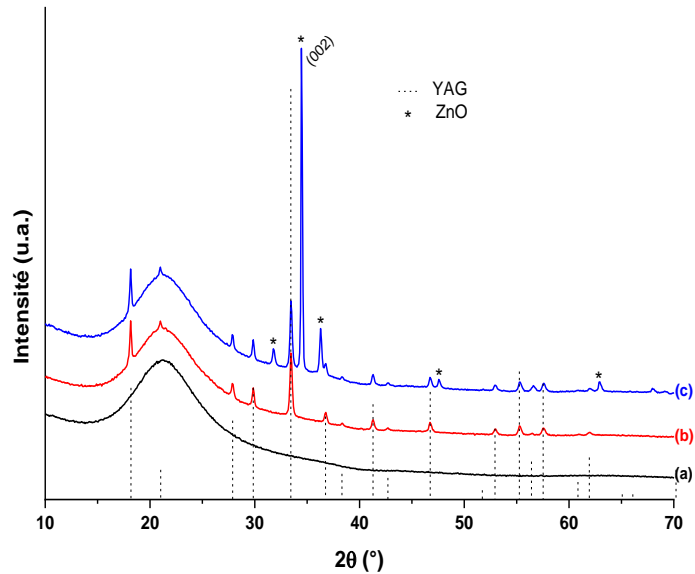


Figure 109 : Diffractogrammes de rayons X (a) du substrat quartz seul, (b) du YAG seul et (c) du composite YAG :Ce/NFs de ZnO.

D. 2/ b) ii. MEB

La morphologie des architectures composites a été étudiée par MEB. Pour rappel, des clichés MEB enregistrés sur les échantillons références YAG :Ce seul et NFs de ZnO élaborés sur substrat nu sont présentés à la Figure 110. On retrouve la surface craquelée de la matrice YAG:Ce cristallisée (Figure 110(a)) présentée page 140 ainsi qu'un revêtement de NFs de ZnO similaire à celui observé sur la Figure 96 page 163 (Figure 110(b)) bien que le substrat diffère ici puisque nous avons utilisé du quartz au lieu du silicium. Sur ce cliché (Figure 110(b)), les NFs apparents sont caractérisés par des diamètres allant de 30 à 50 nm et des longueurs de 400 à 500 nm (selon des images MEB enregistrées en coupe analogues à celles présentées à la Figure 79(a) page 141).

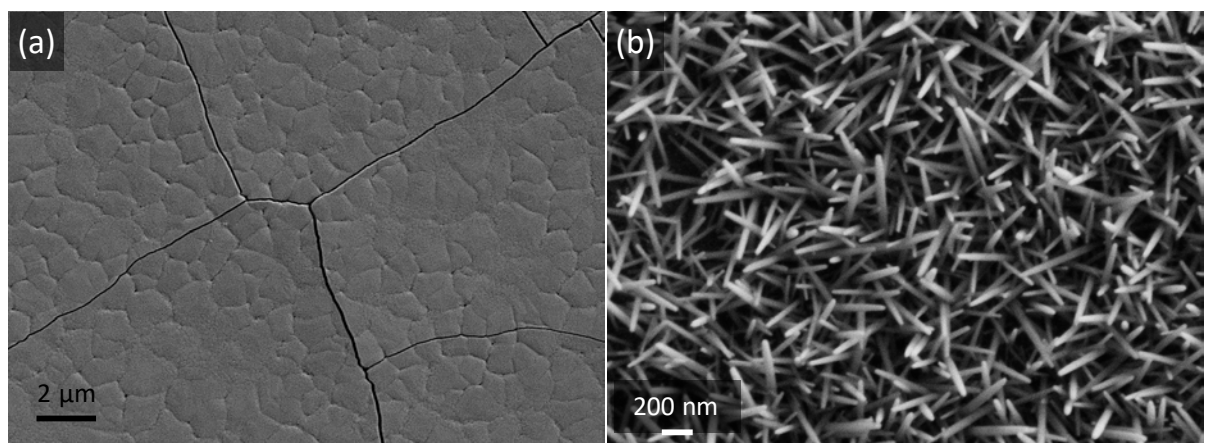


Figure 110 : Images MEB (a) du revêtement de YAG :Ce seul et (b) des NFs de ZnO élaborés à partir d'une couche d'amorce déposée directement sur le substrat quartz.

La Figure 111 rassemble des images MEB d'un composite YAG :Ce/NFs de ZnO à différents grossissements. Grâce au faible grossissement présenté à la Figure 111(a), on peut voir la grande

homogénéité du revêtement de NFs de ZnO, en dépit des craquelures observées sur le revêtement de YAG :Ce seul (Figure 110(a)) utilisé comme support. La couche d'amorce a probablement comblé les fissures, conduisant à l'obtention d'une surface relativement lisse avant croissance des NFs. D'autre part, si l'on compare la Figure 110(b) avec la Figure 111(b), on note une densité de NFs de ZnO bien plus importante dans le cas de la croissance sur YAG :Ce cristallisé, ainsi qu'une verticalité améliorée, ces deux paramètres étant sans aucun doute liés. Grâce à des clichés enregistrés sur l'une des rares zones où les NFs s'étaient « effondrés » (Figure 111(c) ou (d)), leurs dimensions ont pu être mesurées : ils sont caractérisés par des diamètres autour de 30 nm et des longueurs de l'ordre de 300 à 400 nm. Ils sont donc légèrement plus fins et plus courts que ceux obtenus en l'absence de YAG :Ce (Figure 110(b)).

Ces observations démontrent que la présence du revêtement de YAG :Ce influence de manière significative la croissance des NFs. Les conditions de croissance de NFs ou nanoplots de ZnO ont été largement étudiées ces dernières décennies^{271,272} et certains paramètres sont apparus comme essentiels. La plupart d'entre eux sont liés au protocole de croissance (durée, pH, utilisation d'agent chélatant, etc...). Ici, toutes les conditions de croissance étant égales par ailleurs, le seul paramètre variable qui apparaît comme étant responsable des différences observées est la présence de la sous-couche de YAG :Ce qui induit très probablement des variations sur la morphologie de la couche d'amorce ou sur son épaisseur. Cela a déjà été observé dans la littérature ; Ding et ses collaborateurs²⁷³, par exemple, ont montré dans leur étude que l'aspect des revêtements de NFs de ZnO était radicalement différent selon le substrat sur lequel ils déposaient la couche d'amorce. Ce substrat détermine en effet la rugosité et l'épaisseur de cette couche d'amorce, ce qui a un impact important sur l'alignement des NFs de ZnO et sur leur densité. Dans notre cas, la couche d'amorce elle-même n'a pas été étudiée de façon spécifique mais on peut supposer que la couche déposée sur le revêtement de YAG :Ce est plus rugueuse que celle déposée directement sur le substrat. Par conséquent, elle offre plus de sites de nucléation pour les NFs de ZnO²⁷⁴ qu'en l'absence de YAG :Ce, ce qui conduit à une plus forte densité de NFs, qui croissent donc de manière plus verticale et sont plus fins qu'en l'absence de YAG :Ce. Cette hypothèse sera à confirmer lors des travaux de recherche qui se poursuivent sur l'association YAG :Ce/NFs de ZnO.

Nous nous sommes également intéressés à l'étude morphologique des architectures élaborées dans le but de réaliser des réseaux. La Figure 112 présente deux clichés MEB enregistrés à différents

²⁷¹ Greene, L.E., Law, M., Tan, D.H., Montano, M., Goldberger, J., Somorjai, G., and Yang, P. (2005). General Route to Vertical ZnO Nanowire Arrays Using Textured ZnO Seeds. *Nano Lett.* 5, 1231–1236.

²⁷² Basinova, N., Cernohorsky, O., Grym, J., Kucerova, S., Faitova, H., Yatskiv, R., Vanis, J., Vesely, J., and Maixner, J. (2019). Highly Textured Seed Layers for the Growth of Vertically Oriented ZnO Nanorods. *Crystals* 9, .

²⁷³ Ding, J., Liu, Y., Tan, C., and Yuan, N. (2012). Investigations into the impact of various substrates and ZnO ultra thin seed layers prepared by atomic layer deposition on growth of ZnO nanowire array. *Nanoscale Res Lett* 7, 368–368.

²⁷⁴ Syrokostas, G., Govatsi, K., and Yannopoulos, S.N. (2016). High-Quality, Reproducible ZnO Nanowire Arrays Obtained by a Multiparameter Optimization of Chemical Bath Deposition Growth. *Crystal Growth & Design* 16, 2140–2150.

grossissements sur l'une de ces architectures. A faible grossissement, on devine le réseau (Figure 112(a)) mis en évidence par l'alternance de zones plus claires et plus sombres. Si l'on regarde de plus près ((Figure 112(b)), on peut voir que les NFs sont malheureusement présents sur l'ensemble du revêtement mais en alternant des zones où les NFs sont plus longs (zones claires observées précédemment) avec d'autres où ils sont plus courts (zones foncées). La période entre ces deux types de zones est de l'ordre de 3,5 à 4 μm ce qui correspond bien à la période des masques utilisés lors du protocole de croissance sélective présenté au chapitre II.

Nous n'avons donc pas réussi à obtenir de réseaux clairement définis alternant des zones avec et des zones sans NFs. Ceci est très probablement lié à des propriétés différentes de la couche d'amorce et à une interaction couche d'amorce/sous-couche de YAG modifiée par rapport à celle obtenue entre la couche d'amorce et le substrat nu. Les conditions d'insolation et de lavage nécessaires à la croissance sélective sont sans aucun doute à adapter à ces nouveaux paramètres. Dans le cadre de cette thèse, nous n'avons pas eu le temps de réaliser ces optimisations, le temps passé dans chaque laboratoire étant très contraint.

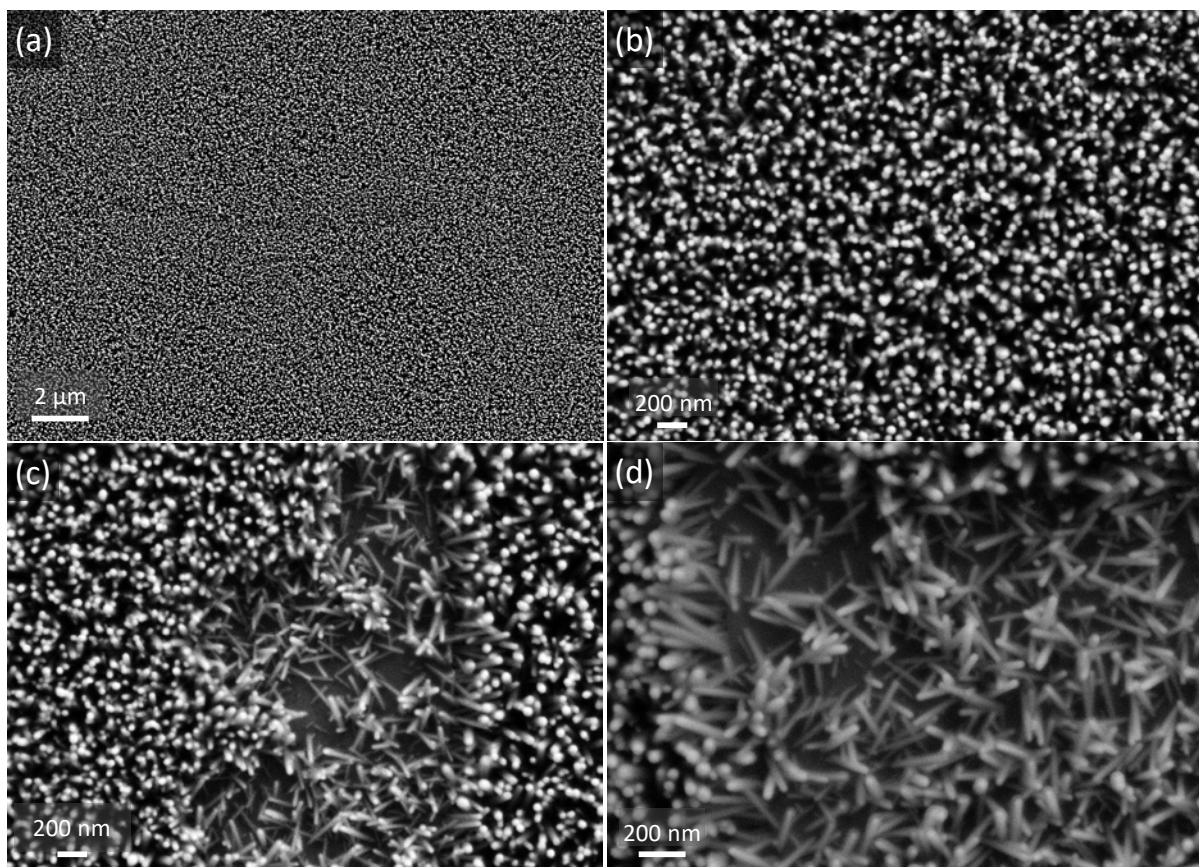


Figure 111 : Images MEB de composites YAG :Ce/NFs de ZnO pleine plaque enregistrées à différents grossissements. L'image (c) et son zoom (d) ne sont pas représentatifs de l'échantillon mais elles ont été enregistrées pour permettre la mesure des dimensions des NFs.

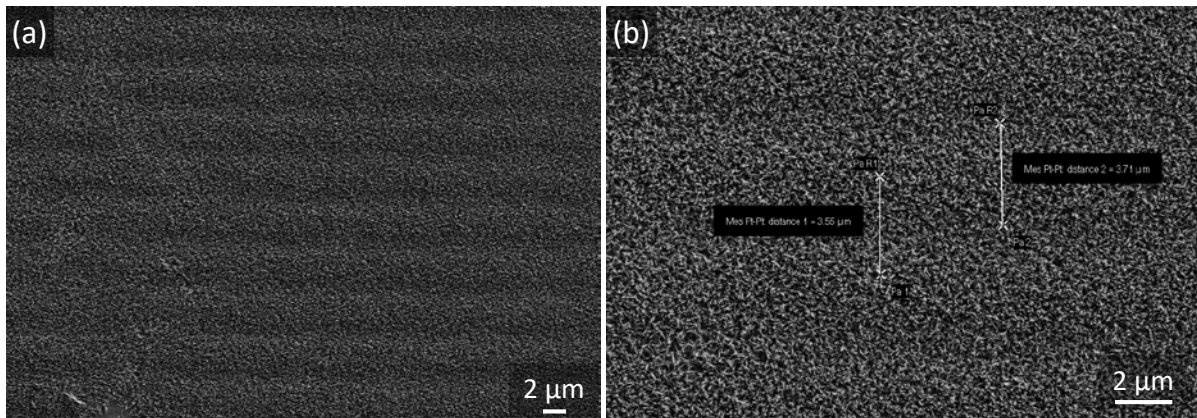


Figure 112 : Images MEB enregistrées à différents grossissements d'un composite YAG :Ce/NFs de ZnO élaboré en suivant le protocole de croissance sélective.

Par conséquent, les propriétés optiques présentées dans le dernier paragraphe concernent uniquement les composites présentant des revêtements de NFs de ZnO (pleine plaque).

D. 2/ b) iii. PL

Nous nous sommes focalisés sur les propriétés d'émission des architectures réalisées. Elles ont été étudiées grâce à plusieurs montages : le dispositif utilisant la lampe Xe comme source d'excitation déjà mentionné dans ce chapitre et un dispositif de photoluminescence résolue en angles mis au point à l'IP et adapté à nos échantillons dans le cadre de la collaboration avec François Réveret. La différence la plus importante entre les deux dispositifs est la position de l'échantillon par rapport à la source d'excitation: dans le cas de la lampe Xe, la source d'excitation arrive par la face de l'échantillon présentant les NFs avec un angle de 45° et la détection se fait à angle droit par rapport à la source d'excitation (donc à 45° par rapport à l'échantillon) tandis que dans le cas de la photoluminescence résolue en angles, la source (LED bleue de puissance) vient frapper l'échantillon à 90° par la face arrière (sans NFs) et le signal d'émission est récupéré en face avant avec un angle variant entre -90° et $+90^\circ$ par rapport à la source d'excitation (voir annexes page 205).

Seuls les principaux résultats obtenus sont présentés ici. La Figure 113 illustre les spectres d'émission enregistrés sous excitation bleue avec la lampe Xe. On voit clairement que les NFs de ZnO seuls ne présentent qu'un signal extrêmement faible, ce qui est en accord avec le spectre d'excitation de la Figure 98 page 165. Les deux autres échantillons présentent des profils spectraux similaires et caractéristiques de la phase YAG :Ce c'est-à-dire une bande d'émission large entre 475 et 750 nm.

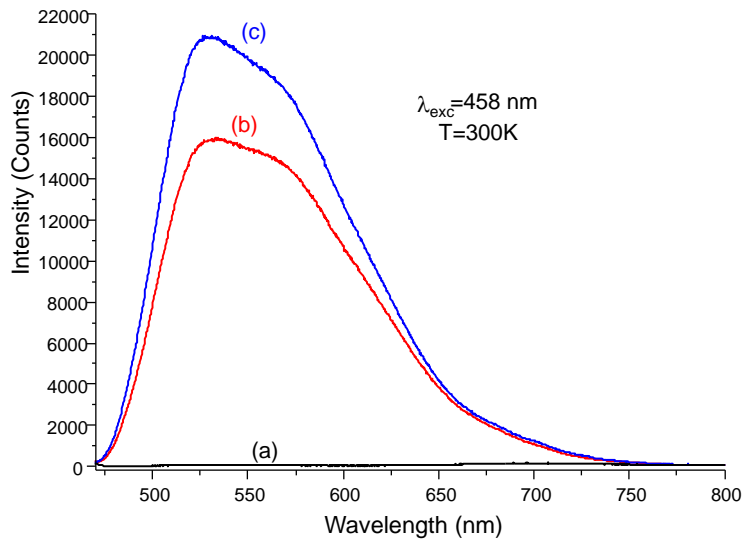


Figure 113 : Spectres d'émission enregistrés en utilisant le dispositif de la lampe Xe : (a) revêtement NFs de ZnO seuls, (b) revêtement YAG :Ce seul et (c) composite YAG :Ce/NFs de ZnO (pleine plaque). La source d'excitation frappe l'échantillon par l'avant.

Si la présence des NFs ne semble pas modifier la distribution spectrale du YAG :Ce, elle en améliore cependant l'intensité d'émission de manière significative. En effet, en présence des NFs, l'émission jaune du YAG :Ce est 1,3 fois plus intense pour la même quantité de luminophores.

On peut trouver deux causes principales à cette amélioration :

- La première est la rugosité de surface amenée par les NFs de ZnO qui permet la multiplication des cônes de fuite, augmentant ainsi fortement la probabilité d'extraction des photons et réduisant donc les phénomènes de réflexion interne au sein du luminophore. A l'œil nu, cette rugosité rend le revêtement composite beaucoup plus diffusant que le revêtement de YAG :Ce seul. Pour quantifier cet effet, il faudrait enregistrer les spectres d'absorption en transmission de ces échantillons, ce qui n'a pu être fait dans le cadre de cette thèse.
- La deuxième est la différence d'indices de réfraction. En effet, les NFs de ZnO sont caractérisés par un indice de réfraction effectif bien plus faible que le ZnO massif. On peut considérer cet indice effectif comme étant globalement intermédiaire entre celui du YAG :Ce (1,85) et celui de l'air (1,00). Ceci a pour conséquence d'augmenter l'angle solide des cônes de fuite et par conséquent d'augmenter l'efficacité d'extraction des photons. Des mesures par ellipsométrie sur des revêtements de NFs permettraient d'évaluer leur indice de réfraction effectif et donc d'évaluer l'angle solide des cônes de fuite.

Ces hypothèses nécessitent donc de nouvelles expérimentations pour être vérifiées mais semblent des pistes solides, au regard des données de la littérature ^{275,276}.

L'influence de la présence des NFs de ZnO sur la distribution spatiale de l'émission du YAG :Ce a été étudiée grâce aux mesures de photoluminescence résolue en angle. Les courbes (a) et (b) de la Figure 114 représentent l'évolution de l'intensité d'émission à 550 nm en fonction de l'angle d'enregistrement du signal par rapport à la source d'excitation (0° correspond donc au signal émis perpendiculairement au substrat). Pour tracer ces courbes, les spectres d'émission ont été corrigés de façon à pouvoir comparer les intensités obtenues pour les deux types d'échantillons. La Figure 114(c) présente quant à elle les spectres d'émission enregistrés aux différents angles pour le revêtement composite.

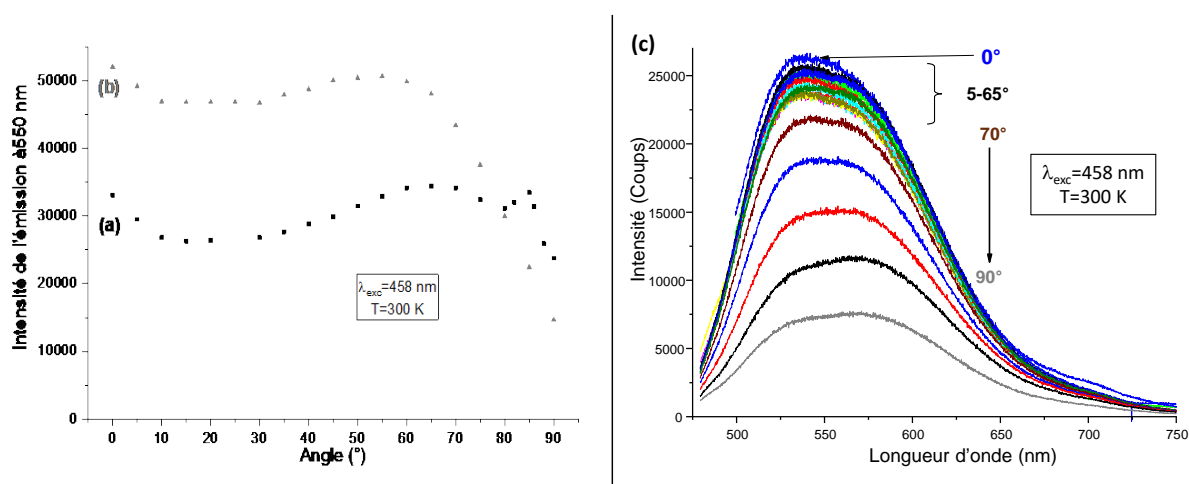


Figure 114 : Evolution de l'intensité d'émission (a) du revêtement YAG :Ce seul et (b) du revêtement composite YAG :Ce/NFs de ZnO ; (c) spectres d'émission enregistrés à différents angles sur le revêtement composite.

On observe clairement, en comparant la courbe (a) et la courbe (b) de la Figure 114, que l'intensité d'émission du composite est significativement plus importante que celle du YAG :Ce seul. Pour les angles compris entre 0 et 50° on a une amélioration de l'intensité d'émission comprise entre 50 et 60% avec des courbes qui évoluent de manière similaire. Les hypothèses présentées lors de l'analyse de la Figure 113 demeurent valables pour expliquer cette augmentation d'efficacité en présence des NFs de ZnO. Pour les grands angles (supérieurs à 70°), on voit des évolutions très différentes selon la présence ou non des NFs. Cette évolution sera rediscutée par la suite.

Le fait que l'intensité d'émission soit plus fortement améliorée dans le cas de la Figure 114, comparée à la Figure 113, est très certainement lié au fait que l'excitation s'opère dans ce cas par la face arrière de l'échantillon. Cette configuration est d'autant plus intéressante que c'est celle qui s'apparente le plus à ce qui se passe dans les dispositifs à LEDs. Toutefois, nous n'avons pas pu approfondir les

²⁷⁵ Jeong, H., Park, D.J., Lee, H.S., Ko, Y.H., Yu, J.S., Choi, S.-B., Lee, D.-S., Suh, E.-K., and Jeong, M.S. (2014). Light-extraction enhancement of a GaN-based LED covered with ZnO nanorod arrays. *Nanoscale* 6, 4371–4378.

²⁷⁶ Zhmakin, A.I. (2011). Enhancement of light extraction from light emitting diodes. *Physics Reports* 498, 189–241.

expérimentations pour essayer de comprendre quels mécanismes rentrent en jeu et quelles sont leurs différences selon que l'excitation se fasse par la face avant (NFs de ZnO excités avant le YAG :Ce) ou arrière (YAG :Ce excité avant les NFs de ZnO).

L'analyse de la Figure 114(c) montre que la distribution spectrale de l'émission reste la même entre 0 et 75° pour le composite. Aux angles supérieurs à 75°, on voit une évolution avec une contribution aux grandes longueurs d'onde (entre 550 et 600 nm) un peu plus importante. Nous n'avons à ce stade, pas d'explication à ce phénomène.

Enfin, afin de mettre en évidence l'impact des NFs de ZnO sur la distribution spatiale de la photoluminescence du YAG :Ce, nous avons tracé les spectres d'émission à 0, 45 et 90° pour les deux types d'échantillons. Ces spectres, présentés à la Figure 115, montrent que :

- En l'absence des NFs (Figure 115(a)), l'intensité d'émission semble décroître de manière progressive entre 0 et 90°. Aux grands angles, on trouve encore beaucoup de signal, ce qui témoigne de la présence de nombreux modes guidés au sein du revêtement.
- En présence des NFs (Figure 115(b)), l'intensité d'émission est relativement stable entre 0 et 45° et on observe une forte décroissance aux grands angles, à partir de 70° si l'on observe la Figure 114(b). A 90°, le signal est beaucoup plus faible, ce qui semble indiquer une diminution du nombre de modes guidés.

Ces observations sont en accord avec les hypothèses réalisées précédemment, à savoir l'amélioration de l'extraction des photons par diminution du phénomène de réflexion totale interne. Elles semblent indiquer que les NFs permettent une redistribution spatiale de la photoluminescence avec un maximum d'émission dans le domaine -65/+65°, en considérant la distribution de lumière symétrique par rapport à l'angle 0°.

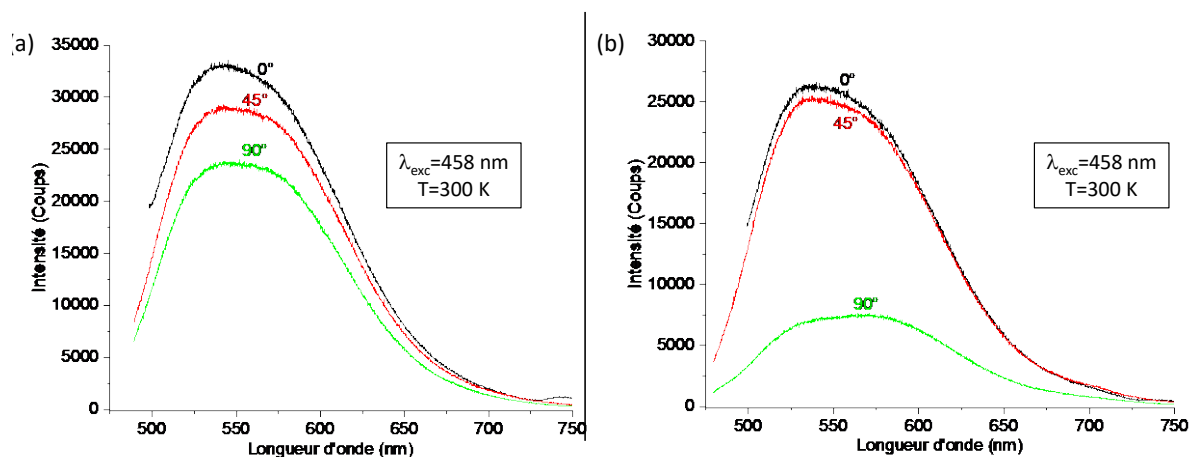


Figure 115 : Spectres d'émission enregistrés à différents angles sur (a) le revêtement YAG :Ce seul et (b) le revêtement composite YAG :Ce/NFs de ZnO

D. 2/ b) iv. Bilan

La croissance des NFs de ZnO sur sous-couche de YAG :Ce déjà cristallisée s'est révélée très prometteuse puisque l'on obtient un revêtement homogène de NFs verticaux et bien cristallisés.

L'obtention de réseaux s'est avérée plus compliquée et nécessite un travail d'adaptation du protocole à ce nouveau « substrat ».

L'étude des propriétés optiques des architectures obtenues a révélé que la présence des NFs entraîne une augmentation significative de l'intensité d'émission du YAG :Ce pour une même quantité de luminophores. D'autre part, les NFs modifient la distribution spatiale de la lumière émise par le YAG :Ce et permettent d'émettre un maximum de photons dans un domaine angulaire réduit par rapport au YAG :Ce seul.

Ces résultats sont très prometteurs quant à la possibilité d'utiliser ce genre d'architectures dans les dispositifs à LEDs. Les prochaines étapes à franchir dans la poursuite de ces travaux seront :

- L'élaboration de ce type de composites avec des réseaux de NFs de ZnO
- L'association de ces architectures composites avec des LEDs de façon à former des prototypes dont les paramètres photométriques (IRC, Température de couleur) et l'efficacité seront évalués.

E. Conclusion générale du chapitre

L'objectif principal de ce chapitre était l'élaboration d'architectures composites combinant la matrice YAG :Ce avec des NFs de ZnO et leur caractérisation afin d'évaluer leur potentiel pour des applications dans des dispositifs à LEDs.

Les deux stratégies envisagées ont été mises en place avec un succès relatif puisque dans les deux cas (bottom-up et top-down) nous n'avons malheureusement pas pu obtenir des réseaux de NFs et étudier leur impact sur les propriétés des composites obtenus. Cependant, les deux approches ont permis l'élaboration d'architectures composites YAG :Ce/NFs de ZnO dont les propriétés se révèlent fort intéressantes.

Dans le cas des NFs de ZnO imprégnés par les NPs de YAG :Ce (approche top-down), les composites obtenus sont combinables avec des LEDs bleues et UV et présentent une émission dont le profil spectral dépend de la longueur d'onde d'excitation. L'émission très large des NFs de ZnO sous excitation UV permet en effet d'apporter une contribution dans le domaine du rouge-orangé très intéressante pour les LEDs puisque c'est un domaine de longueurs d'onde où le YAG :Ce émet peu de signal. En combinant ces composites avec des LEDs bleues et UV, on peut alors jouer sur la distribution spectrale de l'émission globale et contrôler, à priori, les paramètres photométriques du dispositif résultant. Dans le cadre de cette étude, une quantité optimale de NPs de YAG :Ce a été définie. Les mécanismes mis en jeu dans les propriétés optiques n'ont pas été clairement identifiés mais des hypothèses ont été émises, qui nécessitent des études plus poussées.

Dans le cas de la croissance des NFs de ZnO sur sous-couche de YAG :Ce (approche bottom-up), les expériences ont montré que la sous-couche de luminophore devait être cristallisée préalablement à la croissance des NFs, sous peine notamment de ne pas obtenir la bonne morphologie pour la matrice ZnO (par exemple nanofeuilles au lieu de NFs). Les échantillons réalisés sur sous-couche de YAG :Ce cristallisée se sont révélés plus performants sous excitation bleue que le YAG :Ce seul pour une même

quantité de luminophore. Une amélioration de 30 à 60% selon le dispositif utilisé a été observée. De plus, les NFs modifient de manière significative la distribution spatiale de la photoluminescence du YAG :Ce, en permettant notamment l'émission d'un maximum de photons dans un domaine angulaire réduit par rapport au revêtement YAG :Ce seul. Là encore, des hypothèses ont été avancées pour expliquer ces phénomènes mais elles doivent être confirmées par de nouvelles analyses.

Cette première étude, très en amont sur l'application, a permis de démontrer la faisabilité de ces architectures complexes et leur potentialité d'applications dans des dispositifs à LEDs. Les travaux se poursuivent sur les deux approches développées au cours de ce travail de thèse, dont les résultats serviront de socle de connaissances.

Conclusion générale

Ce travail de thèse avait pour objectif de répondre à deux problématiques environnementales bien distinctes :

- L'amélioration des propriétés de photocatalyse des nanoparticules de TiO_2 tout en limitant les étapes de traitement supplémentaire des eaux usées.
- L'amélioration des propriétés optiques des dispositifs à LEDs en termes de distributions spectrale et spatiale ainsi qu'en termes d'efficacité.

Pour ce faire, nous avons mis à profit les spécificités des NFs de ZnO (surface spécifique, facteur de forme...) pour réaliser des revêtements nanocomposites $\text{YAG}:\text{Ce}/\text{NFs ZnO}$ et $\text{TiO}_2/\text{NFs ZnO}$ présentant des propriétés respectivement optiques et photocatalytiques améliorées par rapport à celles des matrices $\text{YAG}:\text{Ce}$ et TiO_2 seules.

La première partie de ce travail, réalisée au LMGP, a consisté à optimiser les protocoles d'élaboration par voie hydrothermale de NFs de ZnO pleine plaque sur des substrats de silicium *via* l'optimisation de plusieurs conditions telles que la durée de rotation par spin-coating ou encore la durée de croissance. Un point original de ce travail été la mise au point d'un protocole complet répondant à la croissance sélective de NFs de ZnO de façon à obtenir des réseaux auto-organisés. Ce protocole multi-étapes et multi-paramètres (durée de lavage, durée de prétraitement...) conduit dorénavant à l'obtention de réseaux micrométriques auto-organisés, linéaires et uniformes de NFs. Leur largeur et leur périodicité sont contrôlables selon le masque au chrome utilisé. La longueur des NFs de ZnO dépend de leur architecture (revêtements pleine plaque ou réseaux) et de la durée de croissance. Toutefois, le protocole de croissance sélective des NFs nécessitera encore des optimisations en termes de robustesse et reproductibilité. Par la suite, les protocoles ont été transposés sur des substrats transparents mais également sur des revêtements de $\text{YAG}:\text{Ce}$ réalisés à l'ICCF. Notons que ces NFS seuls présentent une activité photocatalytique non négligeable ainsi qu'une très large bande d'émission dans le visible (450-900 nm) sous excitation UV. Ces propriétés intrinsèques aux NFs de ZnO ont été mises à profit pour répondre aux deux problématiques mentionnées ci-dessus et chacune de ces études a fourni des résultats prometteurs.

Concernant l'application photocatalyse, un protocole original d'élaboration de suspensions liquides stables à base de NPs de TiO_2 pur ou dopé avec des cations Ag^+ et Fe^{3+} a tout d'abord été mis au point au LCI (Sfax). Le dopage cationique a été étudié afin d'améliorer les propriétés photocatalytiques en termes de couverture spectrale. Toutes les caractérisations démontrent que le dopage par les ions Ag^+ ou Fe^{3+} influence les propriétés optiques et structurales des NPs. On peut donc en conclure que ce dopage est effectif, *i.e.* que le dopant a bien été incorporé au moins partiellement dans la structure TiO_2 . Elles ne permettent cependant pas de déterminer si ce dopage se fait par substitution ou insertion, ni de conclure précisément jusqu'à quel taux le dopage est réellement effectif. Des mesures photocatalytiques réalisées sous lampe UVA et lampe halogène ont ensuite mis tout particulièrement en évidence l'efficacité d'un dopage au fer en vue d'étendre l'activité photocatalytique des NPs de TiO_2 au domaine

du visible. Le taux de dopage (entre 0,1 et 1%) reste à affiner afin d'optimiser l'activité sous rayonnement UVA et visible. Par ailleurs, des premiers essais d'imprégnation de revêtements de NFs de ZnO avec des NPs de TiO₂ ont été réalisés à partir d'un sol polymérique. Ces essais ont mis en évidence à la fois l'intérêt d'utiliser le photocatalyseur ZnO sous la forme d'un revêtement de NFs, du fait de sa grande surface spécifique, et la synergie entre les deux photocatalyseurs ZnO et TiO₂, puisqu'on aboutit à une nette amélioration de la décomposition photocatalytique du BM en milieu basique comparée à celle obtenue pour ZnO ou TiO₂ seuls.

Cette association fera donc l'objet de futurs travaux au sein du LCI. Les conditions d'imprégnation du sol polymérique seront alors à optimiser, en lien avec les performances photocatalytiques sous UVA. Les travaux pourront ensuite se poursuivre sur l'utilisation de NPs de TiO₂, dopées ou non par Fe³⁺, pour réaliser ces imprégnations.

Concernant l'application optique (intégration dans des dispositifs à LEDs), deux stratégies ont été appliquées pour combiner NFs de ZnO et YAG :Ce : (A) imprégnation des NFs par une suspension de NPs de YAG :Ce obtenues par broyage humide d'un luminophore commercial ou (B) croissance de NFs sur un revêtement de YAG :Ce. Ces deux stratégies ont nécessité de travailler sur deux aspects bien distincts : l'optimisation des conditions de broyage du luminophore commercial pour garantir une imprégnation efficace des NFs (A) et l'élaboration par voie sol-gel de revêtements de YAG :Ce homogènes (B). Sur ce dernier point, nous avons pu nous appuyer sur des protocoles déjà en place au sein de l'ICCF ce qui nous a permis de nous focaliser sur l'élaboration et la caractérisation des composites YAG :Ce/NFs de ZnO.

L'optimisation des conditions de broyage telles que la taille des billes de broyage ainsi que la durée de broyage a conduit à l'obtention de suspensions relativement stables de particules nanométriques de YAG :Ce d'une taille moyenne d'environ 40 nm. Ces suspensions optimisées se sont révélées compatibles pour l'imprégnation efficace entre les NFs de ZnO par la technique de spin-coating (stratégie A). En étudiant l'influence de la quantité de NPs de YAG :Ce imprégnées, une quantité optimale de NPs a été définie. Les mécanismes mis en jeu dans les propriétés optiques n'ont pas été clairement identifiés mais des hypothèses ont été émises, qui nécessitent de nouvelles expérimentations telles que les mesures de déclin de fluorescence sous excitation bleue. Nous avons cependant pu établir que l'association NFs ZnO/YAG :Ce conduit à des propriétés de luminescence améliorées, que ce soit en termes de profil spectral ou d'intensité d'émission, sous excitation bleue ou UV. Ainsi, les composites obtenus sont combinables avec des LEDs bleues et UV et présentent une émission dont le profil spectral dépend de la longueur d'onde d'excitation. L'émission très large des NFs de ZnO sous excitation UV permet en effet d'apporter une contribution dans le domaine du rouge-orangé très intéressante pour les LEDs puisque c'est un domaine de longueurs d'onde où le YAG :Ce émet peu de signal. En combinant ces composites avec des LEDs bleues et UV, les paramètres photométriques du dispositif résultant pourraient être ajustables selon l'application visée (éclairage alimentaire, éclairage industriel, éclairage

domestique) ou selon le besoin de l'utilisateur (respect du cycle circadien par exemple). Les travaux doivent s'orienter vers la réalisation de ce même type de composites sur des substrats transparents afin de réaliser leur couplage avec des LEDs bleues et/ou proche UV. Les paramètres photométriques des dispositifs réalisés pourront alors être évalués, validant la possibilité d'utiliser ce genre d'architectures dans des dispositifs à LEDs. Enfin, l'utilisation de réseaux de NFs au lieu des revêtements pleine plaque, qui n'a finalement pas pu être effectuée dans le cadre de cette thèse, devrait conduire à de nouvelles propriétés en jouant sur la distribution spatiale de la luminescence globale.

Dans le cas de la croissance des NFs de ZnO sur sous-couche de YAG :Ce (stratégie B), il a été établi que la sous-couche de YAG :Ce devait être cristallisée avant élaboration des NFs. L'étude des propriétés optiques des architectures obtenues a révélé que la présence des NFs entraîne une augmentation pouvant atteindre 60% de l'intensité d'émission du YAG :Ce pour une même quantité de luminophores. De plus, les NFs modifient la distribution spatiale de la lumière émise par le YAG :Ce et permet d'émettre un maximum de photons dans un domaine angulaire réduit par rapport au YAG :Ce seul. Comme dans le cadre de la stratégie A, des hypothèses ont été émises pour expliquer ces phénomènes : amélioration de l'extraction de lumière par des effets de diffusion, élargissement des cônes de fuite... Elles nécessiteront de nouvelles expérimentations afin d'être validées.

Bien que nous n'ayons pas pu exploité des réseaux de NFs et étudier leur impact sur les propriétés des composites obtenus, les deux stratégies envisagées ont été mises en place avec succès. Elles ont en effet permis l'élaboration d'architectures composites YAG :Ce/NFs de ZnO dont les propriétés se révèlent fort prometteuses, démontrant leur potentiel d'applications dans des dispositifs à LEDs. Les travaux sur les deux approches A et B se poursuivent dorénavant dans le cadre d'une thèse financée sur un projet ANR (projet SMARTLEDs) pour lequel le LMGP et l'ICCF sont partenaires.

ANNEXES

A. ANNEXE 1 : Quelques définitions utiles

A.1/ Notion de luminescence d'un matériau :

Avant de présenter les propriétés de luminescence d'un matériau, il convient de définir, la notion de luminescence. La luminescence, décrite en 1888 par Eilhard Wiedemann, est une émission de lumière dite froide contrairement à l'incandescence. Elle correspond à l'émission de photons par relaxation du système après excitation. Selon la méthode d'excitation utilisée, plusieurs catégories de luminescence sont distinguées. En particulier, la photoluminescence est l'émission de lumière par absorption de photons.

La luminescence regroupe deux phénomènes différents : la fluorescence et la phosphorescence (voir Figure 116). Concernant la fluorescence, l'émission de lumière cesse avec l'arrêt de la source d'excitation. Inversement pour la phosphorescence, cette émission dure un certain temps après la fin de l'excitation.

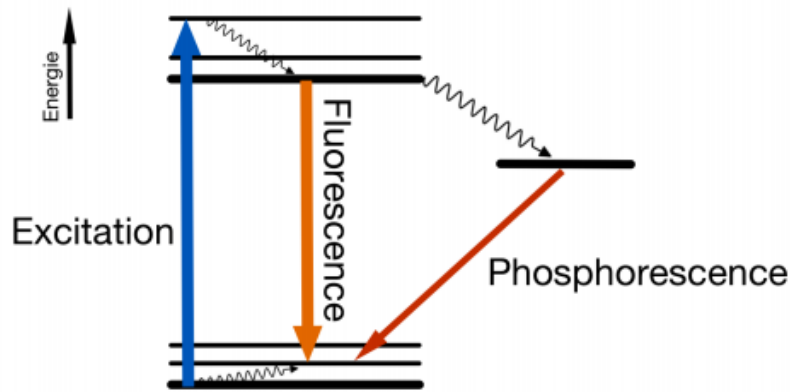


Figure 116: Principe de luminescence.

A.2/ Spectres d'émission et d'excitation :

Dans le cas général, l'intensité "I" émise par un luminophore dépend à la fois de la longueur d'onde d'excitation λ_{exc} et de la longueur d'onde d'émission λ_{em} . Il est cependant courant de représenter le spectre d'émission $I(\lambda_{em})$ pour une valeur de λ_{exc} donnée. De la même manière, on peut représenter le spectre d'excitation $I(\lambda_{exc})$ pour une seule longueur d'onde d'émission.

Notons que le spectre d'excitation n'est pas nécessairement similaire au spectre d'absorption du matériau (cf. Figure 117 (a)). En effet, une fois le photon exciteur absorbé, celui-ci n'a qu'une certaine probabilité de produire un photon émis.

A.3/ Rendement quantique absolu ou interne : Efficacité d'un luminophore :

Le rendement quantique interne est un rendement quantique de luminescence caractéristique de l'efficacité d'un luminophore et intrinsèque au matériau. Ce rendement noté IQY (pour Internal Quantum Yield) et correspondant au rapport du nombre de photons émis par rapport au nombre de photons absorbés est défini par la formule suivante :

$$IQY = \frac{N_{photons\ émis}}{N_{photons\ absorbés}} = \frac{Kr}{Kr+K_{nr}}$$

Où

Kr est le taux de recombinaisons radiatives ;

Knr est le taux de recombinaisons non radiatives ;

Cette notion de rendement interne n'est pas suffisante pour les applications d'éclairage vu qu'elle ne prend pas en compte la capacité d'un matériau à absorber la lumière incidente. En effet, un matériau peut avoir un rendement interne élevé tout en ayant un faible coefficient d'absorption c'est-à-dire qu'il convertit efficacement la lumière absorbée mais laisse passer ou réfléchit une grande partie de la lumière incidente excitatrice. On définit alors le rendement quantique externe EQY (pour External Quantum Yield) qui correspond au produit du rendement interne par son coefficient d'absorption Abs (en fait c'est le rapport entre le nombre de photons émis sur le nombre de photons incidents).

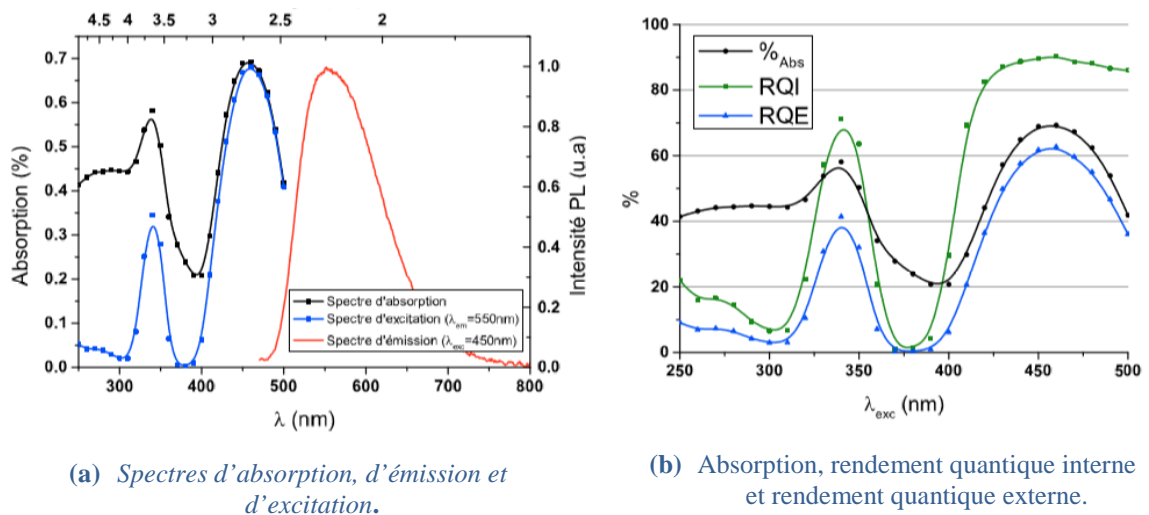


Figure 117: Propriétés de photoluminescence du YAG :Ce commercial (PhosphorTech).

Dans le domaine de l'éclairage, la qualité d'une source lumineuse est jugée par des paramètres photométriques. Parmi ces derniers, on trouve l'efficacité lumineuse, l'indice de rendu des couleurs (IRC), la température de couleur (T(K)) ou encore les coordonnées trichromatiques.

A.4/ Efficacité lumineuse :

L'efficacité lumineuse appelée aussi « rendement lumineux » est un paramètre majeur qui caractérise l'aptitude d'une source à transformer l'énergie électrique en énergie lumineuse. Elle correspond à ce que l'œil voit (lumen) par rapport à ce que la source lumineuse consomme (Watt). D'où l'efficacité est exprimée en lumen/Watt (lm/W). Cette caractéristique est utilisée aujourd'hui judicieusement pour le choix des lampes. En effet, plus cette efficacité est importante, plus on a émission de lumière pour la même consommation électrique. Le Tableau 9 clarifie ce concept.

Tableau 9 : Efficacité lumineuse des différents types de lampe de puissance équivalente à une lampe incandescente de 100 W

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

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

A.5/ Indice de Rendu de couleurs (IRC)

Cet indice est une grandeur caractéristique de la capacité d'une source à restituer les différentes couleurs des objets qu'elle éclaire. Cette notion est illustrée sur la Figure 118. L'indice maximum, IRC = 100, correspond à une lumière blanche avec un spectre complet et continu de longueurs d'onde et qui restitue donc toutes les nuances de couleur ; c'est l'IRC de la lumière du jour. Une source lumineuse « intérieure » doit toujours présenter un IRC supérieur à 80.

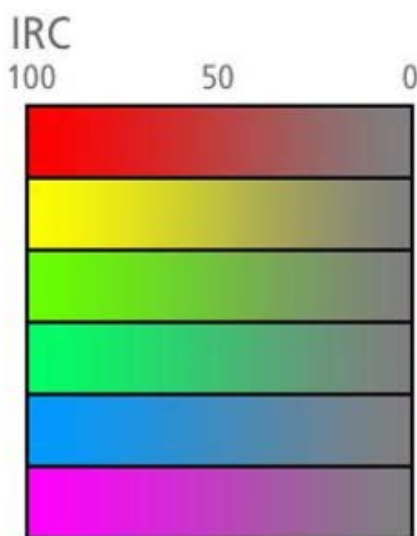


Figure 118: Illustration de la notion d'indice de rendu des couleurs.

A.6/ Température de couleur T_c (K)

Cette grandeur désigne la teinte du blanc d'une source lumineuse. Elle décrit la couleur apparente émise et s'exprime en degrés Kelvin par référence au corps noir de Planck. Une teinte bleutée sera dite « froide » tandis qu'une teinte jaunâtre sera dite « chaude ». La Figure 118 montre l'allure de sources lumineuses de différentes températures de couleur. La lumière du jour par temps clair présente une température de couleur de l'ordre de 5000K.



Figure 119 : Teintes de différentes sources lumineuses blanches.

A.7/ Coordonnées trichromatiques :

Les coordonnées trichromatiques permettent de définir les couleurs par les proportions de couleurs primaires (rouge, vert ou bleu) qu'elles contiennent en les plaçant sur le diagramme de chromaticité défini en 1931 par la Commission Internationale de l'Eclairage (C.I.E) (Figure 120). Les couleurs pures (radiations monochromatiques) sont disposées sur la périphérie courbe de l'espace tandis que les couleurs issues de mélanges sont placées à l'intérieur du diagramme. Le point de coordonnées (1/3 ; 1/3) représente le blanc de référence. Le rayonnement émis par un corps noir est décrit par la loi de Planck dont l'appellation anglaise est « blackbody radiation curve ». Cette courbe permet le positionnement des températures de couleur sur le diagramme trichromatique.

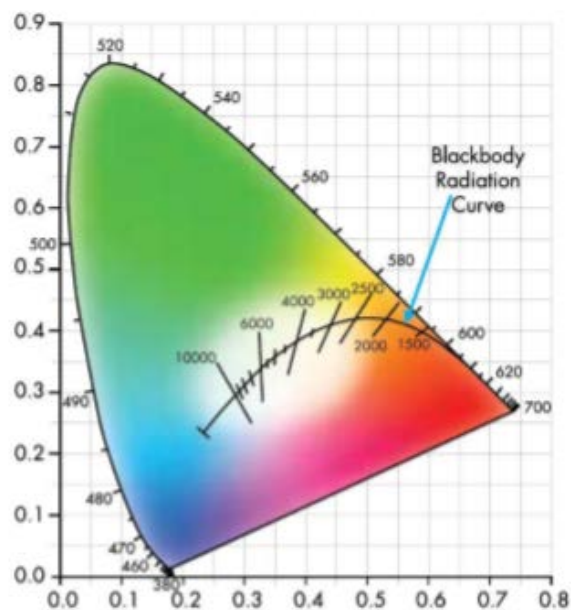


Figure 120: Diagramme de chromaticité 1931.

B. ANNEXE 2 : Techniques expérimentales de caractérisation

B.1/ Diffraction des Rayons X (DRX)

La diffraction de rayons X (DRX) est une technique fondamentale pour l'étude des matériaux cristallisés. Elle permet de déterminer la structure cristallographique d'un échantillon ainsi que l'identification des phases présentes. La procédure d'identification se fait en deux étapes, la première consiste à comparer les pics obtenus avec ceux contenus dans une base de données qui comprend plusieurs milliers de fiches. Cette étape est suivie par une étape de validation selon la composition

chimique attendue. La validation est effectuée par l'utilisateur qui doit avoir une bonne connaissance de l'échantillon, afin de lever les ambiguïtés et les confusions.

La diffraction des rayons X nous permet donc d'étudier des matériaux constitués d'une multitude de cristaux d'orientation quelconque. Ces cristaux sont répartis de façons ordonnées en familles de plans parallèles et équidistants que l'on appelle les plans réticulaires (hkl). Lorsque le faisceau de rayons X monochromatiques et parallèles irradie l'échantillon, les rayons sont diffractés dans une direction donnée par chacune des familles des plans réticulaires à chaque fois que la condition de Bragg est vérifiée.

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda$$

où

d_{hkl} est la distance inter réticulaire du réseau cristallin ;

λ est la longueur d'onde de la radiation utilisée ;

θ est l'angle d'incidence des RX par rapport à la surface de l'échantillon ;

n est un nombre entier représentant l'ordre de diffraction (généralement $n = 1$).

La diffraction X permet l'analyse qualitative et quantitative de la matière à l'état condensé. La forme des pics de diffraction peut être reliée à la microstructure cristalline. La connaissance des positions des pics de diffraction et leur intensité permet la détermination des phases présentes, des contraintes résiduelles, du paramètre de maille et de la taille des grains.

En plus de l'étude structurale, le spectre de diffraction permet d'estimer la taille de cristallite (L) à partir de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction (FWHM) en utilisant l'équation de Scherrer :

$$D = \frac{0,89 \times \lambda \times 180}{\cos \theta \times FWHM \times \pi}$$

Où

D est la taille moyenne des cristallites (en nm),

λ est la longueur d'onde d'excitation (nm) ,

θ est l'angle de diffraction du pic analysé (en degré),

FWHM est la largeur du pic de diffraction à mi-hauteur (en degré).

Les caractérisations par DRX ont été effectuées à l'aide d'un diffractogramme de type Diffractometer system XPERT PRO (Philips). Les diffractogrammes X ont été enregistrés avec une anticathode de cuivre en utilisant la radiation $K\alpha$ de longueur d'onde $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$. Le balayage a été fait entre $10^\circ < 2\theta < 90^\circ$ avec un pas de déplacement de $0,033^\circ$.

B.2/ Techniques de microscopie

B. 2/ a) Microscopie électronique en transmission (MET)

Lors de ces travaux de recherche, la microscopie électronique en transmission (MET) a été employée pour visualiser la morphologie des nanopoudres de YAG : Ce en suspensions issues du broyage et

déterminer la distribution de la taille. Le principe de cette technique repose sur l'interaction d'un flux d'électrons accélérés par une différence de potentiel avec un échantillon, cette interaction conduit à la formation d'une image. L'échantillon doit être préparé selon un protocole précis, qui doit à la fois conserver sa structure et être conducteur pour laisser passer le faisceau d'électrons.

L'échantillon préalablement dilué dans l'éthanol, est déposé sur la surface d'une grille de microscopie en cuivre recouverte d'une membrane en carbone que l'on laisse sécher à l'air. La distribution de taille des particules a été déterminée en utilisant le logiciel ORIGIN8 et cela en comptant la moyenne d'environ 30 NPs sur les images de microscopie.

B. 2/ b) Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) ou SEM pour Scanning Electron Microscopy en anglais, est l'une des techniques les plus couramment employés en raison des images extrêmement détaillées qu'elle peut donner rapidement avec une résolution de l'ordre de nanomètre. Elle consiste, en général, à faire correspondre le déplacement d'un faisceau d'électrons engendré par un canon à électrons sur un échantillon de façon synchrone avec le déplacement d'un faisceau d'électrons sur un écran. Le faisceau d'électrons est accéléré par un champ électrique créé par une haute tension. Le faisceau d'électrons secondaires ou celui des électrons rétrodiffusés quittant la surface sous l'impact de la sonde électronique est attiré par le collecteur. L'intensité lumineuse des pixels est alors modulée par le courant provenant d'un détecteur spécifique de l'un des signaux résultant de l'interaction du faisceau primaire avec le matériau.

Le contrôle du diamètre, l'alignement ou la trajectoire du faisceau est assuré par une succession de diaphragmes, de lentilles et de bobines électromagnétiques situés dans la colonne du MEB. Cette dernière fonctionne sous vide secondaire afin d'assurer un libre parcours moyen des électrons suffisant pour atteindre l'échantillon.

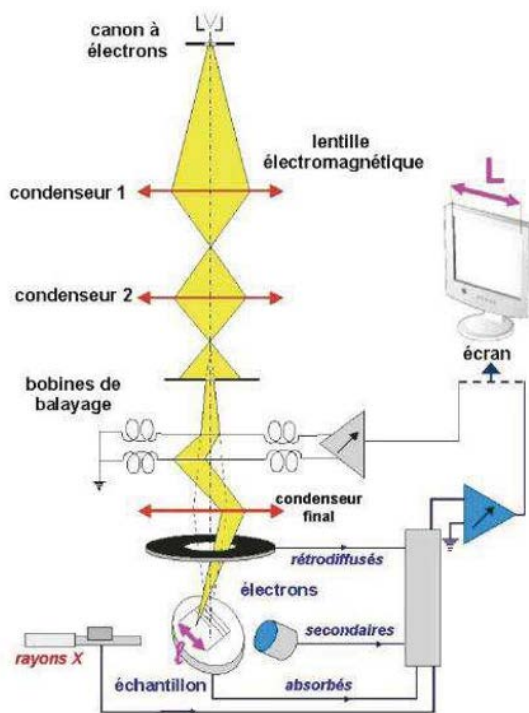


Figure 121 : Principe de fonctionnement d'un MEB.

L'interaction entre les électrons incidents ou « primaires » et les atomes de l'échantillon produit des signaux qui donnent des informations sur la composition et la morphologie de l'échantillon. Par exemple, les électrons primaires peuvent être rétrodiffusés par les atomes mais peuvent aussi leur arracher des électrons dits « secondaires » ou provoquer l'émission de rayons X. La détection des électrons rétrodiffusés ou secondaires à l'aide de détecteurs spécifiques permet d'obtenir une image en niveaux de gris de la surface de l'échantillon. Chaque pixel de l'image correspond à un point de la surface balayée par le faisceau et le niveau de gris du pixel est associé à l'intensité du signal généré par les électrons rétrodiffusés ou secondaires.

Dans le cas des électrons rétrodiffusés, l'intensité du signal détecté dépend principalement de la composition de l'échantillon, les atomes les plus lourds induisant une rétrodiffusion plus importante des électrons. L'image obtenue fournit donc plutôt un contraste chimique. Dans le cas des électrons secondaires, du fait de leur faible énergie, l'intensité du signal détecté est fortement influencée par la morphologie de l'échantillon. L'image obtenue fournit donc plutôt un contraste topographique.

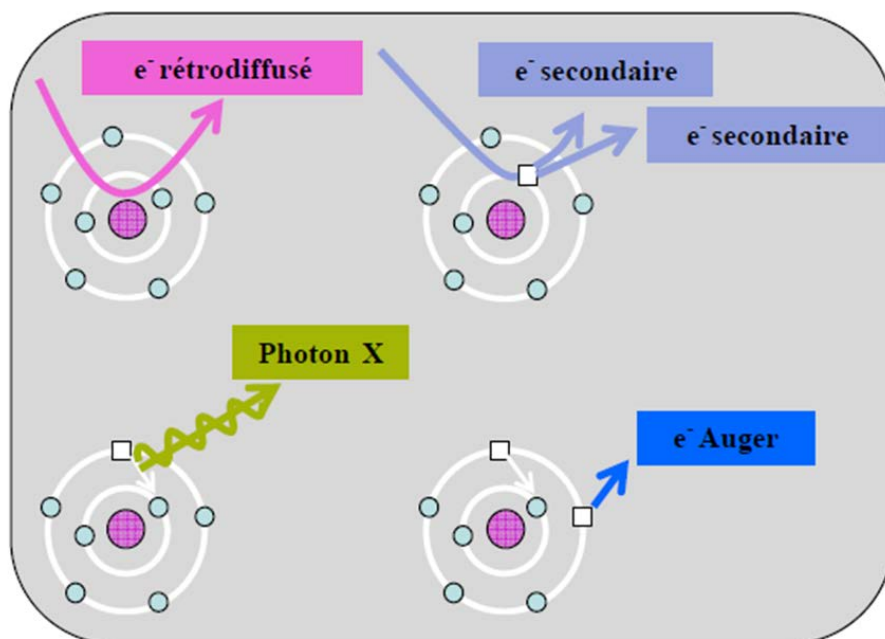


Figure 122 : Schéma des phénomènes qui se produisent durant la caractérisation MEB.

Le microscope, est équipé d'un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS pour Energy Dispersive Spectrometer) pour une caractérisation qualitative et semi-quantitative des éléments de l'échantillon par l'énergie des photons X provenant de la désexcitation des atomes après impact du faisceau électronique incident.

B.3/ La photoluminescence

La photoluminescence (PL) est une technique de spectroscopie utilisée en science des matériaux pour analyser les matériaux semi-conducteurs ou isolants en fournissant des renseignements sur les propriétés optiques du matériau, les défauts superficiels radiatifs tels que les accepteurs et les donneurs, et les impuretés qui présentent des transitions internes. Ce processus est basé sur l'absorption des photons puis leur émission. La lumière émise peut en effet être collectée et analysée, spectralement, spatialement et temporellement. Cette forme particulière de luminescence repose sur l'excitation des électrons de la bande de valence à l'aide d'un laser avec un photon d'une énergie supérieure à l'énergie de gap du composé, de telle sorte qu'ils passent à la bande de conduction. L'excitation fait donc passer les électrons vers un état d'énergie supérieure avant qu'ils ne reviennent vers un niveau énergétique plus bas avec émission d'un photon. Après un temps donné (de quelques nanosecondes à plusieurs minutes), l'électron se recombine et retourne dans la bande de valence avec émission d'un phonon (lorsque le matériau est à gap indirect), d'un photon ou dans certains cas d'un électron Auger.

Lors d'une mesure de PL, on place l'échantillon sur un porte-échantillon adapté. Le laser (source d'excitation) envoie un faisceau lumineux focalisé sur cet échantillon à l'aide de plusieurs lentilles. Après désexcitation, le matériau émet des photons récupérés par un détecteur relié à un monochromateur qui

sélectionne la(les) longueur(s) d'onde pertinentes. Ainsi on trace le spectre d'émission ou d'excitation de l'échantillon.

B. 3/ a) Dispositif expérimental avec la lampe xénon

La source excitatrice est une lampe xénon de 400W dont on sélectionne la longueur d'onde à l'aide d'un monochromateur TRIAX 180 Jobin-Yvon équipé de deux réseaux 600 tr.mm⁻¹ et 1800 tr.mm⁻¹. La fluorescence émise par l'échantillon est focalisée sur un faisceau de fibres optiques relié à un monochromateur TRIAX 550 Jobin-Yvon équipé de trois réseaux (150 tr.mm⁻¹, 1200 tr.mm⁻¹ et 2400 tr.mm⁻¹) et d'une caméra CCD SYMPHONY 1024 × 256 pixels refroidie à l'azote liquide. L'ensemble du dispositif est donc adapté pour l'excitation entre 200 et 800 nm et pour la détection en émission entre 250 et 1000 nm. La résolution spectrale en excitation est de l'ordre de 0,1 nm et elle est de 0,01 nm en émission.

B. 3/ b) Dispositif avec sphère d'intégration

L'appareil utilisé, commercialisé par Hamamatsu sous la référence C9920-02G, est équipé d'une source d'excitation monochromatique Xénon (150 W, 250-950 nm, avec une résolution de bande spectrale < 5 nm), d'une sphère d'intégration (Spectralon Coating, Ø = 3,3 pouces) et d'un analyseur multicanaux photonique permettant des mesures sur la plage 200-950 nm avec une résolution < 2 nm. La Figure 123 présente le schéma du montage utilisé.

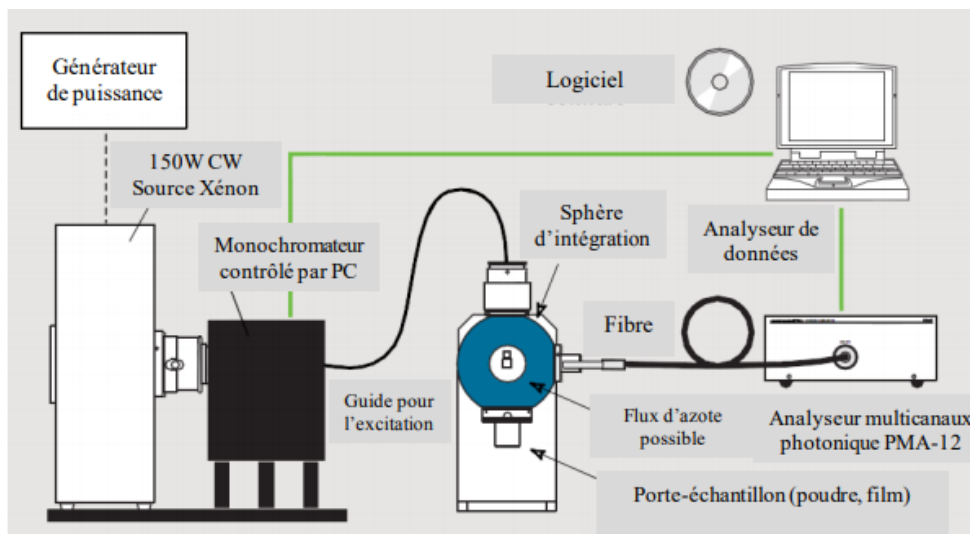


Figure 123 : Schéma du montage utilisé pour les mesures réalisées avec le dispositif C9920-02G de chez Hamamatsu.

En ce qui concerne la détermination du rendement quantique (Φ), les intensités, relatives à la source d'excitation et à l'émission de l'échantillon, sont corrigées de la contribution du porte-échantillon de référence. Le rendement quantique est ainsi calculé au moyen des intensités corrigées selon les formules suivantes :

$$I_R^{T-corr}(\lambda) = \frac{I^R(\lambda)}{T(\lambda)} \quad I_S^{T-corr}(\lambda) = \frac{I^S(\lambda)}{T(\lambda)}$$

$$\Phi_{PL}^{T-corr} = \frac{PN(Em)}{PN(Abs)} = \frac{\int_{\lambda_3}^{\lambda_4} \frac{\lambda}{hc} \{I_S^{T-corr}(\lambda) - I_R^{T-corr}(\lambda)\} d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \frac{\lambda}{hc} \{I_R^{T-corr}(\lambda) - I_S^{T-corr}(\lambda)\} d\lambda}$$

Avec :

Φ_{PL}^{T-corr} le rendement quantique corrigé du spectre de transmission du porte échantillon,

PN(Em) le nombre de photons émis par l'échantillon

PN(Abs) le nombre de photons absorbés par l'échantillon,

λ la longueur d'onde,

h la constante de Planck,

c la célérité de la lumière,

$T(\lambda)$ la transmission du porte échantillon à λ ,

$I^R(\lambda)$ l'intensité de la référence (source d'excitation) à λ ,

$I^S(\lambda)$ l'intensité de l'échantillon (source d'excitation+émission de l'échantillon) à λ ,

$I_R^{T-corr}(\lambda)$ l'intensité corrigée par $T(\lambda)$ pour la référence à λ ,

$I_S^{T-corr}(\lambda)$ l'intensité corrigée par $T(\lambda)$ pour l'échantillon à λ ,

$\lambda_1 - \lambda_2$ le domaine de longueur d'onde de la source d'excitation,

$\lambda_3 - \lambda_4$ le domaine de longueur d'onde de l'émission considérée de l'échantillon.

B. 3/ c) Dispositif de photoluminescence résolue en angles

Le dispositif utilisé dans le cadre de la collaboration avec l'IP est schématisé à la Figure 124.

La source d'excitation (LED bleue de puissance) frappe l'échantillon par l'arrière, perpendiculairement à sa surface. L'émission de luminescence est collectée par la face avant, à l'aide d'une fibre optique reliée à un goniomètre pour connaître l'angle de collection.

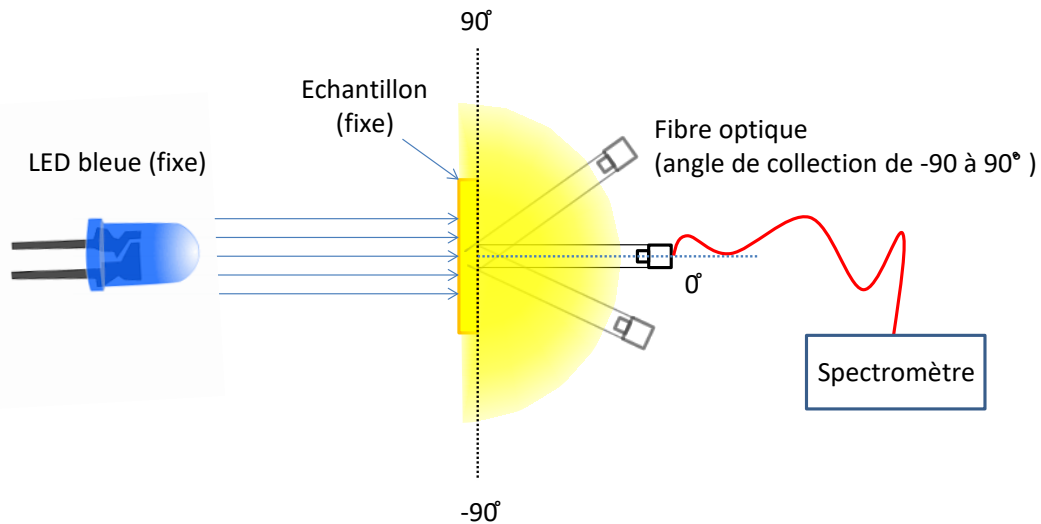


Figure 124 : Schéma du dispositif d'enregistrement de la photoluminescence résolue en angles.

B.4/ Diffusion Dynamique de la lumière et Zétamétrie

Le potentiel Zêta ζ ainsi que la taille des nanoparticules contenues dans les suspensions issues du broyage de la poudre YAG :Ce commerciale ont été déterminés à l'aide d'un zétamètre Zetasizer de Malvern à température ambiante, à l'aide de cellules spécialisées.

B. 4/ a) Diffusion Dynamique de la lumière

La Diffusion Dynamique de Lumière (DLS: Dynamic Light Scattering), aussi connue sous le nom de Spectroscopie à Corrélation de Photons (PCS: Photon Corrélation Spectroscopy) est une technique de mesures de taille de particules .

Le principe repose sur la mesure, à un angle donné, de l'intensité de la lumière diffusée par les particules dispersées dans un liquide, soumises au seul mouvement brownien. Plus la particule est grosse, plus son mouvement brownien est lent, et par conséquent, plus les fluctuations de l'intensité sont lentes. L'instrument comporte un corrélateur digital qui mesure le degré de similarité du signal d'intensité sur une période de temps donnée et fournit une corrélation en fonction du temps. Le logiciel DTS du Zetasizer se sert d'Algorithme pour extraire les coefficients de diffusion pour un certain nombre de classes de taille et les convertit en distribution de tailles à l'aide de l'équation de Stokes-Einstein. La taille de la particule obtenue est le diamètre de la sphère qui diffuse à la même vitesse que celle de la particule que l'on mesure. La distribution de taille obtenue par DLS est une distribution en intensité qui peut être ensuite convertie en une distribution en volume grâce à la théorie de Mie, puis en une distribution en nombre, ceci à condition de travailler avec des particules sphériques.

Cette mesure implique par ailleurs un contraste d'indices de réfraction entre le solvant et les particules. L'appareil fonctionne en rétrodiffusion, par observation de la lumière diffusée à un angle de 173° , ce qui permet de limiter les risques de diffusion multiple et de minimiser la présence de poussière.

B. 4/ b) Zétamétrie

Le potentiel Zêta ζ est le potentiel associé à la double couche électronique entre une particule chargée et la solution dans laquelle elle se trouve. Un schéma de cette double couche est présenté sur la Figure 125.

La détermination du potentiel ζ est basée sur l'électrophorèse. En effet, sous l'effet du champ électrique créé entre les deux électrodes (+) et (-) d'une cellule fermée contenant l'échantillon à analyser, les particules chargées vont migrer vers l'électrode de charge opposée.

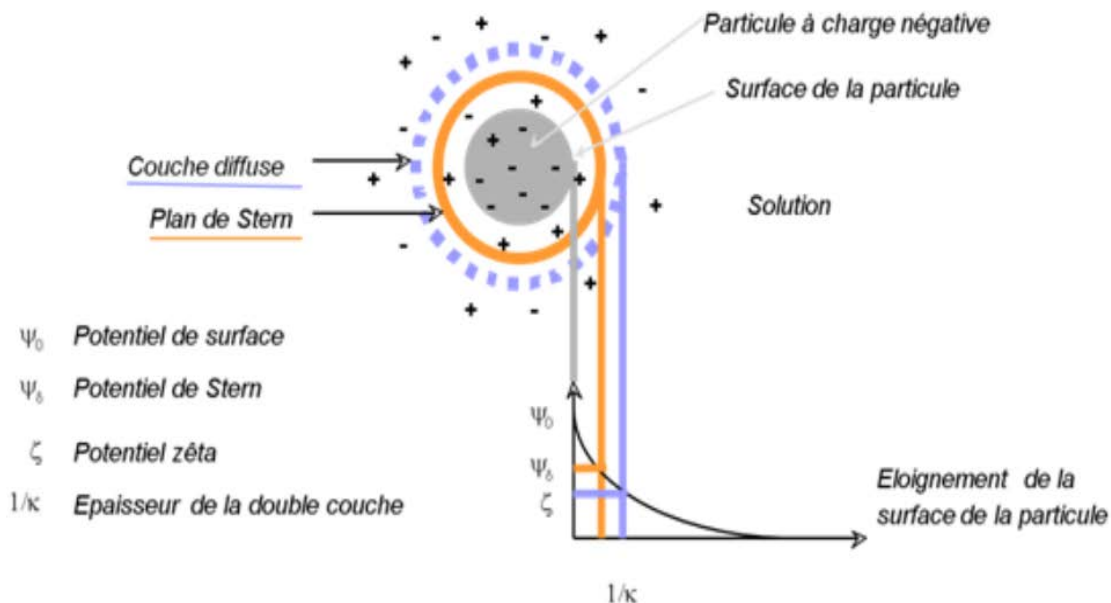


Figure 125 : Double couche électronique entourant une particule en solution.

Lorsqu'on applique un champ électrique dans une suspension contenant des particules chargées, les particules acquièrent une certaine mobilité dépendant de leur charge et de leur cortège ionique. Il existe alors au sein de la double couche un plan délimitant deux comportements d'ions différents. Les ions présentant une affinité spécifique pour la surface accompagnent la particule dans son mouvement, alors que les ions ayant une attirance plus faible se séparent progressivement de la surface. Ce plan, appelé plan de cisaillement, est défini à partir de considérations hydrodynamiques. Cependant, il est possible de le relier à la description chimique de la double couche. En effet, il est généralement très proche du plan délimitant la couche compacte de la couche diffuse, dit plan externe de Helmholtz.

Le potentiel au plan de cisaillement est couramment noté potentiel zêta ou ζ . Il dépend principalement de deux paramètres : le potentiel au plan interne de Helmholtz, qui peut être du signe opposé au potentiel de surface dans le cas d'une adsorption spécifique, et la force ionique de la solution, comprimant plus ou moins la double couche électrique. Le potentiel zêta est accessible expérimentalement par des mesures électrocinétiques.

La valeur du potentiel zêta donne une indication de la stabilité potentielle du système colloïdal. Il est souvent considéré que, plus le potentiel zêta est élevé en valeur absolue, plus on se rapproche des conditions de stabilité des dispersions et inversement, plus le potentiel zêta est faible, plus on tend vers l'agrégation des particules. Le potentiel électrostatique décroît de manière exponentielle lorsque l'on s'éloigne de la surface de la particule, jusqu'à atteindre parfois une valeur nulle au cœur de la solution.

Le IEP correspond au pH pour lequel le potentiel zêta s'annule c'est-à-dire lorsque la particule d'oxyde avec des espèces adsorbées n'est pas affectée par un champ électrique externe.

Résumé

Dans ce travail de thèse, nous avons mis à profit les spécificités de nanofils (NFs) de ZnO (surface spécifique, facteur de forme...) pour réaliser des revêtements nanocomposites $Y_3Al_5O_{12} : Ce$ (YAG :Ce)/NFs ZnO et TiO_2 /NFs ZnO présentant des propriétés respectivement optiques et photocatalytiques améliorées par rapport à celles des matrices YAG :Ce et TiO_2 seules.

Ces NFs de ZnO ont été synthétisés selon un protocole optimisé par voie hydrothermale sous forme de revêtements pleine plaque ou sous forme de réseaux micrométriques auto-organisés obtenus par photogravure. Par ailleurs, des protocoles soit de synthèse, soit de broyage, ont permis d'élaborer des suspensions de nanoparticules (NPs) de TiO_2 dopées ou non par les ions Ag^+ et Fe^{3+} et de YAG :Ce afin de les coupler avec les NFs de ZnO.

Les *mesures photocatalytiques* réalisées sur les composites TiO_2/ZnO ont mis en évidence la synergie entre les deux photocatalyseurs ZnO et TiO_2 puisqu'on aboutit à une nette amélioration de la décomposition photocatalytique du bleu de méthylène en milieu basique comparée à celle obtenue pour ZnO ou TiO_2 seuls. L'association NFs ZnO/YAG :Ce conduit quant à elle à des propriétés de luminescence améliorées par rapport au YAG :Ce seul, que ce soit en termes de profil spectral ou d'intensité d'émission, sous excitation bleue ou UV, ce qui permet d'envisager de nouvelles orientations applicatives dans le domaine de *l'éclairage à LED*.

Mots-clés : nanofils de ZnO, TiO_2 , revêtements fonctionnels, éclairage à LEDs, YAG :Ce, structuration de surface, activité photocatalytique.

Abstract

In this work, the peculiar features (high specific surface, aspect ratio...) of ZnO nanowires (NWs) have been exploited to elaborate nanocomposite coatings combining them either with YAG:Ce or with TiO_2 . These composites exhibit improved optical or photocatalytic properties respectively compared to the neat YAG:Ce or TiO_2 compounds. *Via* an optimized hydrothermal method, NWs have been synthesized as coatings on the full substrate or photoetched micrometric diffracting gratings. Besides, synthesis or grinding processes have led to suspensions/solutions made of undoped or Ag^+/Fe^{3+} -doped TiO_2 nanoparticles on one hand and YAG:Ce on the other hand, in order to perform the composites.

Photocatalytic measurements carried out on TiO_2/ZnO composites have highlighted the synergy between the two photocatalysts ZnO and TiO_2 since a significant improvement of the photocatalytic decomposition of methylene blue in basic medium in comparison with that obtained for TiO_2 and ZnO alone has been observed. Meanwhile, the association ZnO/YAG:Ce provides enhanced photoluminescence properties when compared with those of YAG:Ce alone, whether it is in terms of spectral profile or emission intensity, which allows foreseeing new applicative directions in the field of *LED-based lighting*.

Keywords : ZnO nanowires, TiO_2 , functional coatings, LEDs lighting, phosphors photocatalytic activity.